



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

VALORIZACIÓN DE MATERIAL BIOESTABILIZADO
MEDIANTE LA RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES DE
INTERÉS AGRONÓMICO.

Autor: D. Sandra Pastor Gutiérrez

Tutor: D. Mónica Coca Sanz

Tutor: Susana Lucas Yagüe

Valladolid, Julio, 2018



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

VALORIZACIÓN DE MATERIAL BIOESTABILIZADO
MEDIANTE LA RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES DE
INTERÉS AGRONÓMICO.

Autor: D. Sandra Pastor Gutiérrez

Tutor: D. Mónica Coca Sanz

Tutor: Susana Lucas Yagüe

Valladolid, Julio, 2018

RESUMEN

El presente trabajo analiza la valorización de material bioestabilizado procedente de una planta de tratamiento mecánico-biológico de residuos domésticos de recogida no selectiva, mediante la extracción de nutrientes de interés agronómico. En el Trabajo Final de Máster se presenta, en primer lugar, una revisión bibliográfica para establecer la situación actual y la normativa vigente en materia de residuos. En cuanto a la extracción de nutrientes, se ha empleado agua como solvente y se han establecido los parámetros de operación para los cuales se logran las concentraciones de nutrientes más elevadas en los extractos: relación sólido: líquido 1:2,5; temperatura 60 °C; tiempo 24h y agitación 300 rpm. Del análisis del extracto acuoso se deduce que no cumple con los requisitos mínimos legislados y por tanto se precisa una siguiente etapa de concentración. Para ello se realizó una destilación a vacío que permitió doblar la concentración de nutrientes; el carbono orgánico pasó de 17,16 g/L hasta 177,92 g/L y el nitrógeno que partía de 2,38 g/L alcanzó los 20,51 g/L después de concentrarlo, cumpliéndose la normativa europea. Se consigue de esta forma dar un valor añadido a los residuos domésticos contribuyendo así a la economía circular.

Palabras Clave: Fertilizante orgánico líquido, material bioestabilizado, nutrientes, residuos domésticos.

ABSTRACT

The present work analyzes the valorisation of biostabilized material from a mechanical-biological treatment plant of non-selective domestic waste, by extracting nutrients of agronomic interest. In the Final Master's Project, a bibliographic review is presented, in the first place, to establish the current situation and the regulations in force regarding waste. About the extraction of nutrients, water has been used as solvent and the operating parameters have been established for which the highest concentrations of nutrients in the extracts are achieved: ratio solid: liquid 1: 2.5; temperature 60 °C; time 24h and agitation 300 rpm. From the analysis of the aqueous extract, it is deduced that it does not meet the minimum legislated requirements and therefore a subsequent concentration stage is required. For this, a vacuum distillation was carried out, which allowed to double the concentration of nutrients, the organic carbon went from 17,16 g / L to 177,92 g / L and the nitrogen which started from 2,38 g / L reached 20, 51 g / L after concentrating it; complying with European regulations. In this way, it is possible to add value to domestic waste, contributing to the circular economy.

Key words: Organic liquid fertilizer, bio-stabilized material, nutrients, household waste.

A mis tutoras, Mónica Coca y Susana Lucas; por su paciencia, ayuda y dedicación.

A Marina Fernández; por haber sido excelente compañera y ante todo amiga.

A Juan y Mariu; que han sido mi suerte en esta etapa.

A mi familia.

A mi madre; por compartir su fuerza conmigo.
Y especialmente a mi hermano; por hacerme feliz.

ÍNDICE

RESUMEN

1.INTRODUCCIÓN	1
1.1 RESIDUO DOMÉSTICO.....	1
1.1.1 Producción y composición de los residuos domésticos.....	2
1.1.2 Economía circular.....	6
1.2 GESTIÓN DE RESIDUOS DOMÉSTICOS.	6
1.2.1 Recogida selectiva.....	9
1.2.2 Recogida no selectiva.....	10
1.3 INSTALACIONES DE TRATAMIENTO MECÁNICO Y BIOLÓGICO.....	11
1.4 COMPOSTAJE.....	12
1.4.1 Compost	13
1.4.2 Material bioestabilizado	16
2.OBJETIVOS	17
3. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1 MATERIAL BIOESTABILIZADO	19
3.2 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN	19
3.3 CONCENTRACIÓN DE NUTRIENTES.....	20
3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	20
3.4.1 Caracterización de las muestras sólidas	21
3.4.2 Caracterización de los extractos	23
3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 COMPOSICIÓN DEL MATERIAL BIOESTABILIZADO	27
4.1.1 Humedad y materia seca	27
4.1.2 Materia orgánica, cenizas y carbono orgánico	27
4.1.3 Nutrientes	28
4.1.4 Metales	30
4.1.5 Granulometría.....	31
4.2 RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN.....	31
4.2.1 Influencia de la relación sólido: líquido	32
4.2.2 Influencia del tiempo de extracción	33

4.2.3 Influencia de la temperatura de extracción	35
4.2.4 Velocidad de agitación.....	36
4.2.5 Comparativa con la normativa de fertilizantes.....	38
4.3 CONCENTRACIÓN DE NUTRIENTES.....	39
5.CONCLUSIONES.....	43
6.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	45
ANEXO I. ANALISIS ESTADÍSTICO	49
1. RELACIÓN SÓLIDO: LÍQUIDO	49
2. TIEMPO DE EXTRACCIÓN.....	51
3. TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN	53
4. VELOCIDAD DE AGITACIÓN	54

1. INTRODUCCIÓN

La explotación intensiva de los recursos naturales genera una cantidad de residuos que no puede ser absorbida por los ciclos biológicos naturales. La acumulación de residuos es consecuencia de la sobrepoblación, las actividades humanas modernas y el modelo de desarrollo actual. Todo esto genera problemas a nivel económico, social y ambiental.

Las actividades antrópicas son causantes del elevado volumen de residuos producidos, así como de la heterogeneidad de los mismos. El tratamiento adecuado de cada tipo de residuo está condicionado por su naturaleza, el objetivo del tratamiento, la adecuación técnica de las alternativas y las consideraciones económicas (Castells, 2012).

1.1 RESIDUO DOMÉSTICO

El concepto de residuo presenta una gran subjetividad, dependerá para quién, que una sustancia u objeto sea oportunidad o residuo. La Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados define **residuo** como:

“Cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar”.

Se identifican cómo **residuos domésticos**, de acuerdo a la Ley 22/2011, de 28 de julio:

“Residuos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos los similares a los anteriores generados en servicios e industrias. Se incluyen también en esta categoría los residuos que se generan en los hogares de aparatos eléctricos y electrónicos, ropa, pilas, acumuladores, muebles y enseres así como los residuos y escombros procedentes de obras menores de construcción y reparación domiciliaria. Tendrán la consideración de residuos domésticos los residuos procedentes de limpieza de vías públicas, zonas verdes, áreas recreativas y playas, los animales domésticos muertos y los vehículos abandonados”.

Los residuos domésticos se componen de varias fracciones, entre las que se encuentra la fracción orgánica que representa aquellos residuos con naturaleza biodegradable. El Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero define **residuo biodegradable** como:

“Todos los residuos que, en condiciones de vertido, pueden descomponerse de forma aerobia o anaerobia, tales como residuos de alimentos y de jardín, el papel y el cartón”.

El concepto de **biorresiduo** se recoge por primera vez en la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. Actualmente, la Directiva 2018/851 del Parlamento Europeo y del Consejo del 30 de mayo de 2018, por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE lo define como:

“Residuo biodegradable de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de consumo al por menor, y residuos comparables procedentes de plantas de transformación de alimentos”.

Las características de la fracción orgánica condicionan su separación en el origen, recogida y posterior tratamiento.

Atendiendo a MAPAMA (2018a) los biorresiduos domésticos, según su naturaleza, pueden clasificarse en (Figura 1):

1. Residuos orgánicos de origen alimentario y de cocina (FORS).
2. Residuos vegetales o fracción vegetal (FV).

Según la gestión posterior de los mismos, se encuentran clasificados como:

1. Fracción orgánica. Cuando esta fracción se deriva de recogida selectiva, el término empleado es FORS, es decir, fracción orgánica de recogida separada. A su vez, se divide en:
 - a. Restos o productos alimentarios.
 - b. Restos de vegetales no leñosos.
2. Poda: Fracción vegetal de mayor tamaño y tipo leñoso.

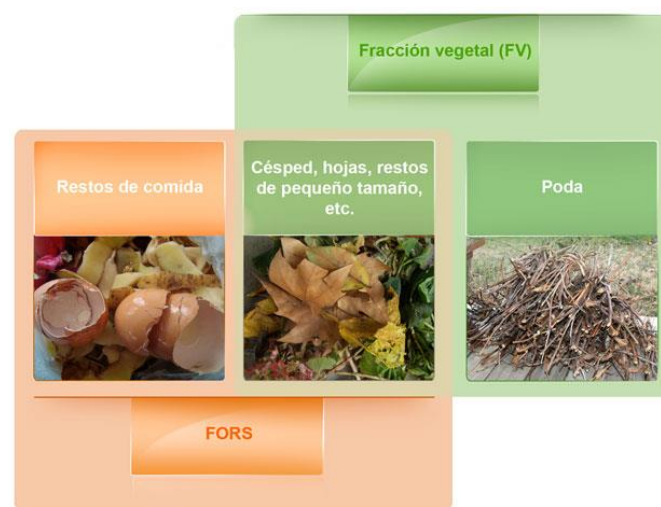


Figura 1. Clasificación de los biorresiduos en función de su gestión. Fuente: MAPAMA (2018a)

1.1.1 Producción y composición de los residuos domésticos

Tras la Segunda Guerra Mundial se producen cambios en los sistemas de producción que multiplican exponencialmente la generación de residuos domésticos. Hubo además una importante transformación en la composición de éstos que pasaron de estar constituidos, de forma casi exclusiva por materia orgánica, a aparecer en su composición otros elementos de características más contaminantes (Izquierdo, 2015).

La generación de residuos domésticos en Europa (EU-28) presentó una tendencia decreciente entre los años 2010-2016 (Figura 2). Sin embargo, se ha observado un leve incremento en el año 2015 que continúa en 2016 respecto a los años anteriores. Cuando se expresan los datos en kilogramos de residuos per cápita (Figura 2b), para el mismo periodo de tiempo definido anteriormente, la situación mantiene la misma tendencia (Eurostat, 2018). La media que se deriva de los kilogramos de residuos domésticos per cápita, en el periodo definido, es de 486,71 kg/per cápita año.

Evolución de la generación de RD en Europa

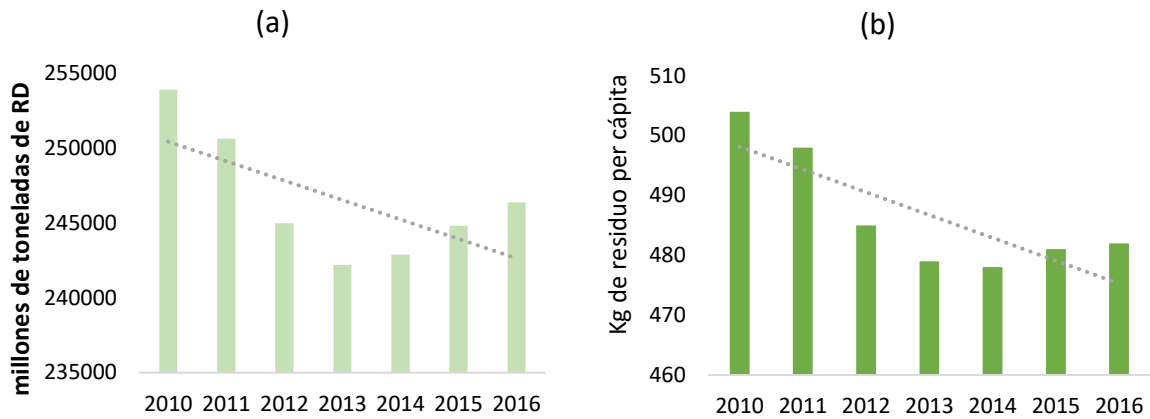


Figura 2. Evolución de la generación de residuos domésticos en Europa. (a): Millones de toneladas de residuos domésticos generados anualmente. (b): Kilogramos de residuos per cápita producidos anualmente. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por Eurostat, (2018).

La evolución de la recogida de residuos domésticos indica para el año 2016, últimos datos registrados, que en España se recogieron 20.585 millones de toneladas de residuos domésticos. La Figura 3 muestra la evolución de la producción de residuos domésticos en España a partir de las estadísticas proporcionadas por Eurostat (2018). Al igual que a nivel europeo, se advierte en 2015 un incremento en la generación de estos residuos que volvió a disminuir en 2016 (Figura 3a). En términos de producción per cápita (Figura 3b), la media de residuos domésticos generados por persona en el periodo comprendido entre 2010-2016, fue de 466,28 kg, un 4,2% menos que en Europa.

Evolución de la generación de RD en España

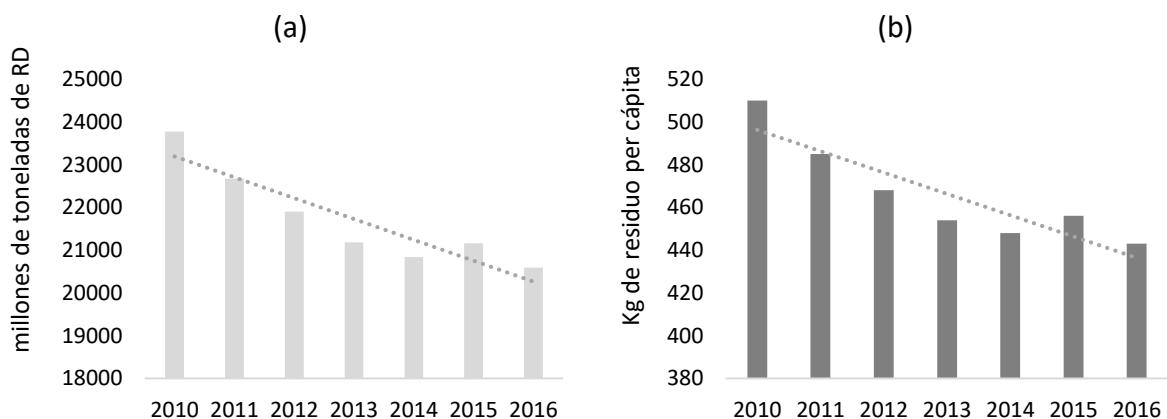


Figura 3. Evolución de la generación de residuos domésticos en España. (a): Millones de toneladas de residuos domésticos generados anualmente. (b): Kilogramos de residuos per cápita producidos anualmente. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por Eurostat, 2018.

A nivel regional (Figura 4) los datos proporcionados por el Instituto Nacional de Estadística (INE) respecto a la generación de residuos domésticos (INE, 2018a) y la densidad poblacional de Castilla y León (INE, 2018b), permiten el estudio de la evolución de la producción de residuos domésticos en nuestra comunidad.

Cuando se trata de la generación de residuos de manera global (Figura 4a) las toneladas producidas van desde 964 mil toneladas en el año 2014 hasta 1249 mil toneladas en el año 2011. Cuando los datos se refieren a kilos de residuos per cápita (Figura 4b) el mínimo se encuentra en el año 2010 cuando se generan 410 kg. Un año después, en 2011, se alcanza el máximo con 488 kg de residuos producidos. Durante el periodo 2012-2014 la generación se mantiene en torno a 450 kg reduciéndose en 2015 a 432 kg de residuos per cápita.

Evolución de la generación de RD en Castilla y León

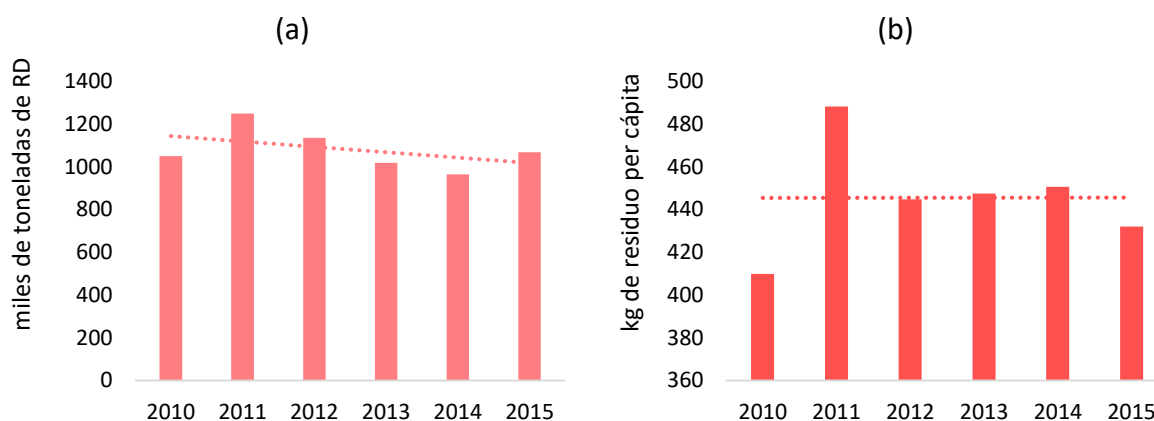


Figura 4. Evolución de la generación de residuos domésticos en Castilla y León. (a): Miles de toneladas de residuos domésticos generados anualmente. (b): Kilogramos de residuos per cápita producidos anualmente. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por INE (2018ab).

Del análisis de la composición de los residuos domésticos se estiman las fracciones que componen una bolsa “tipo”. El nivel de desarrollo de un país determina el porcentaje de sus proporciones, de tal forma que cuanto mayor es su grado de desarrollo, mayor es la tendencia a consumir los bienes elaborados, reduciendo la fracción típicamente orgánica e incrementando las fracciones complementarias de vidrio, papel, cartón y plásticos (Arbuniés y Lekunberri, 2006). Se considera la materia orgánica como una fracción clave teniendo en cuenta el considerable porcentaje de residuos domésticos que representa (Miñón y col., 2012).

Es complejo establecer la comparativa entre la bolsa “tipo” de residuos domésticos a nivel europeo y nacional (Figura 5). Puesto que los datos mostrados se basan en medias, es previsible que existan variaciones significativas entre unos países u otros al igual que entre unas u otras comunidades autónomas. Las realidades económicas, sociológicas y culturales de cada zona condicionan los residuos que generan (Arbuniés y Lekunberri, 2006). En la Figura 5 se observa que la fracción orgánica en España (49%) es superior que en Europa (29%), sin embargo, el porcentaje de papel y cartón es mayor a nivel europeo (26%) que a nivel estatal (18%) siendo éstas las fracciones más significativas.

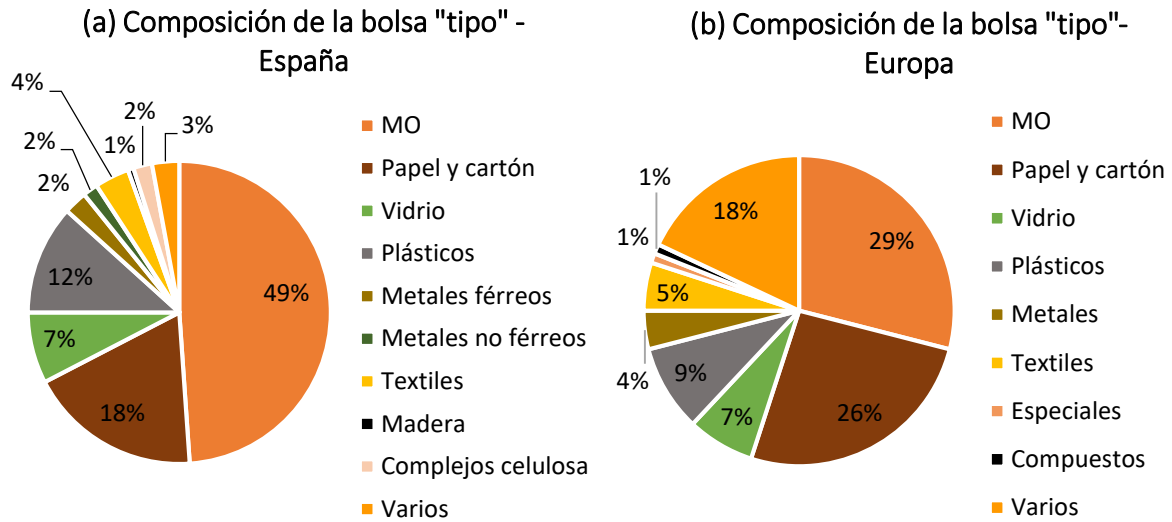


Figura 5. Comparativa en la composición de la bolsa "tipo" de residuos domésticos en 1999. (a): Nivel estatal. (b): Nivel europeo. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por Arbuniés y Lekunberri (2006)

Según el Plan Integral de Residuos de Castilla y León (PIRCyL) (2014) se representa, en la Figura 6, la composición de una bolsa "tipo", de residuos domésticos en la Comunidad Autónoma de Castilla y León. Las fracciones más significativas a este nivel son también la materia orgánica (37%) seguida de la fracción papel y cartón (21%).

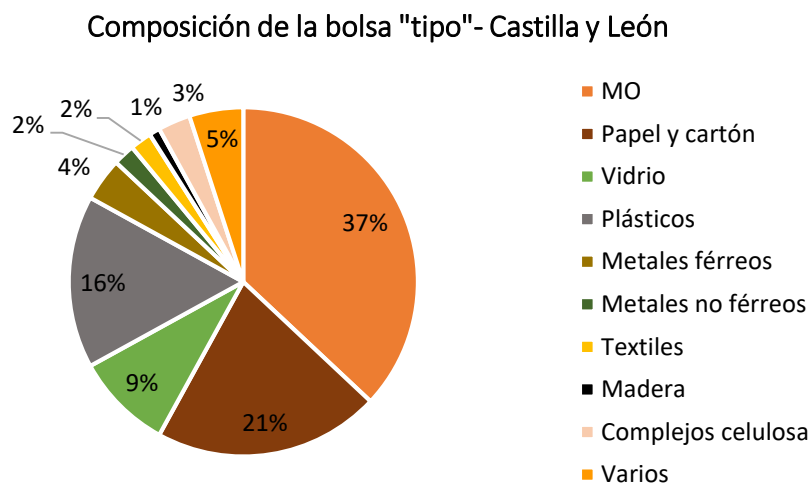


Figura 6. Composición de la bolsa "tipo" de residuos domésticos de Castilla y León. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por el PIRCyL (2014).

La implementación de acciones que favorezcan el aprovechamiento de la fracción orgánica de los residuos domésticos es una alternativa para agregar valor, generar crecimiento económico y lograr un beneficio de los residuos. Además es fundamental para el cumplimiento de los objetivos recogidos en la Directiva 2018/851, del 30 de mayo, de preparación para la reutilización y reciclado para los residuos municipales:

- 55% en 2025, 60% en 2030 y 65% en 2035, sumándose así al objetivo vigente del 50% de residuos municipales en 2020.

1.1.2 Economía circular

El problema de los residuos tiene su origen, como se viene diciendo, en el modelo de gestión actual impuesto, basado en opciones finalistas como es el vertido de la materia considerada residuo. La economía basada en el consumo supone un modelo lineal que se fundamenta en la explotación de los recursos naturales, adquisición y descarte, lo cual conlleva, no solo la acumulación de residuos, sino que además reduce las fuentes de suministro materiales y energéticas. Este modelo económico, agresivo con el medio ambiente, es fuertemente dependiente de la disponibilidad de las materias primas lo que implica un riesgo asociado al suministro: precios elevados, reducción del capital natural y las consecuentes pérdidas económicas (MAPAMA, 2018b).

Fomentar la utilización de residuos en cascada y la eliminación por completo de los remanentes generados son medidas para avanzar hacia un nuevo modelo económico: la economía circular (Báez, 2016). Los sistemas alternativos de tratamiento de residuos permiten evitar la pérdida de recursos y el uso excesivo de materias primas (Miñón y col., 2012). Maximizar los recursos disponibles, tanto materiales como energéticos, es el fundamento de este modelo, de forma que estos permanezcan el mayor tiempo posible en el ciclo productivo (MAPAMA, 2018b).

La Directiva 2018/251, del 30 de mayo, proporciona los elementos que permiten disociar el crecimiento económico y la producción de residuos e incluye disposiciones relativas a la obligatoriedad de la recogida separada de los biorresiduos para su reciclado. El Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) (2015) refleja el avance hacia la economía circular a través de la aplicación del principio de jerarquía (art 8, Ley 22/2011, de 28 de julio) que establece que la prevención debe ser prioridad en relación a la política de residuos. El borrador de anteproyecto de ley por la que se modifica la ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados recoge aquellas medidas destinadas a garantizar la recogida separada de biorresiduos para destinarlos al compostaje o digestión anaerobia promoviendo así el uso del compost en sustitución de otras enmiendas orgánicas y fertilizantes minerales.

En numerosas ocasiones, el destino final de una materia considerada residuo no permite el adecuado aprovechamiento del mismo. Explotar el contenido en nutrientes que los residuos puedan contener permite reincorporar estos materiales al proceso productivo. Es necesario comenzar este cambio desde el modelo lineal hacia el crecimiento económico desvinculado del consumo de recursos no renovables.

1.2 GESTIÓN DE RESIDUOS DOMÉSTICOS.

La Ley 22/2011, de 28 de julio, tiene por objeto regular la gestión de los residuos impulsando medidas que prevengan su generación y mitiguen los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente. A su vez, define **gestión de residuos** como:

“La recogida, el transporte y tratamiento de los residuos, incluida la vigilancia de estas operaciones, así como el mantenimiento posterior al cierre de los vertederos, incluidas las actuaciones realizadas en calidad de negociante o agente”

Es, por tanto, el conjunto de acciones dirigidas a dar a los residuos el destino más adecuado de acuerdo a sus características.

Los sistemas de recogida de residuos se dividen:

1. Recogida separada o selectiva: Los residuos se someten a una clasificación en el origen.

2. Recogida no selectiva: Recogida de la mezcla de fracciones residuales.

La Directiva 2008/98/CE, de 19 de noviembre, recoge la adopción de medidas destinadas a garantizar la separación en origen, la recogida y el reciclado de flujos prioritarios de residuos de manera que se facilite la valorización y fomentar así un reciclado de alta calidad. A su vez, la nueva Directiva 2018/851, de 30 de mayo, por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE, garantiza un mejor cumplimiento de la obligación de recoger los residuos de forma separada.

Según la Ley 22/2011, de 28 de julio, se entiende por **recogida separada**:

“La recogida en la que un flujo de residuos se mantiene por separado, según su tipo y naturaleza, para facilitar un tratamiento específico”

Y tendrá como finalidad, tal y como se recogía en la Directiva 2008/98/CE, de 19 de noviembre, establecer, antes de 2015 una recogida separada para, al menos: papel, metales, plástico y vidrio; y deben introducir una recogida separada de los biorresiduos, residuos peligrosos de origen doméstico y residuos textiles (Directiva 2018/851, de 30 de mayo).

Además el PEMAR (2015) establece objetivos cuantificados del 50% para la preparación para la reutilización y reciclado de las fracciones reciclables procedentes de los residuos domésticos antes de 2020.

Los cambios en las políticas de residuos han derivado en nuevos modelos de gestión que se estructuran a partir de las distintas fracciones recogidas de forma separada y de los tratamientos posteriores, que han de ser acordes a éstas. En España se han configurado seis modelos de separación de residuos (Tabla 1) atendiendo al número y tipo de las distintas fracciones separadas en origen. (MAPAMA, 2018c).

Tabla 1. Modelos de separación de residuos de competencia municipal implantados en España. Fuente: Elaboración propia. MAGRAMA (2018c).

Tipo 1.	Tipo 2.	Tipo 3.	Tipo 4.	Tipo 5.	Tipo 6.
Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Papel/Cartón	Papel/Cartón	Papel/Cartón+ Envases ligeros	Papel/Cartón	Papel/Cartón	Papel/Cartón
Envases ligeros	Envases ligeros + Resto	-	Envases ligeros	Envases ligeros	-
Resto		Resto	Resto+ FO	Resto + FO	Resto+ FO + Envases ligeros
FO	FO	FO	Residuos de jardinería	-	-

*FO: Fracción Orgánica; Resto: fracción indiferenciada no considerada como recogida separada

Estas recogidas se complementan con otras para residuos más específicos aunque su tratamiento será desigual y dependerá del tamaño de los municipios (PIRCyL, 2014).

En 2012, últimos datos conocidos, según el PEMAR (2015), del total de toneladas de residuos que se recogieron de forma separada, el 27 % era papel y cartón, 19 % vidrio, el 20% fracción orgánica, el 16% envases ligeros y el 18% restante otro tipo de residuos recogidos principalmente a través de puntos limpios.

El modelo más habitual a nivel estatal es el Tipo 5, que es además el implantado de manera general en Castilla y León, basado en la separación domiciliar en dos bolsas, con dos opciones (PIRCyL, 2014):

- Materiales orgánicos (y sustancias compatibles) y resto.
- Recogida separada de envases ligeros, papel-cartón y vidrio y fracción resto

La recogida se realiza en áreas de aportación en las que se disponen de los correspondientes contenedores para las fracciones “resto, envases ligeros, papel-cartón y vidrio”. Valladolid, como caso particular, presenta una recogida domiciliar en dos fracciones:

- Materia orgánica y resto.
- Recogida selectiva de papel/cartón y envases y vidrio.

La Figura 7 refleja la evolución de las cantidades de residuos procedentes de recogida selectiva y no selectiva de residuos domésticos, a nivel estatal (Figura 7a) y autonómico (Figura 7b) (INE, 2018c).

Evolución de los sistemas de recogida de RD

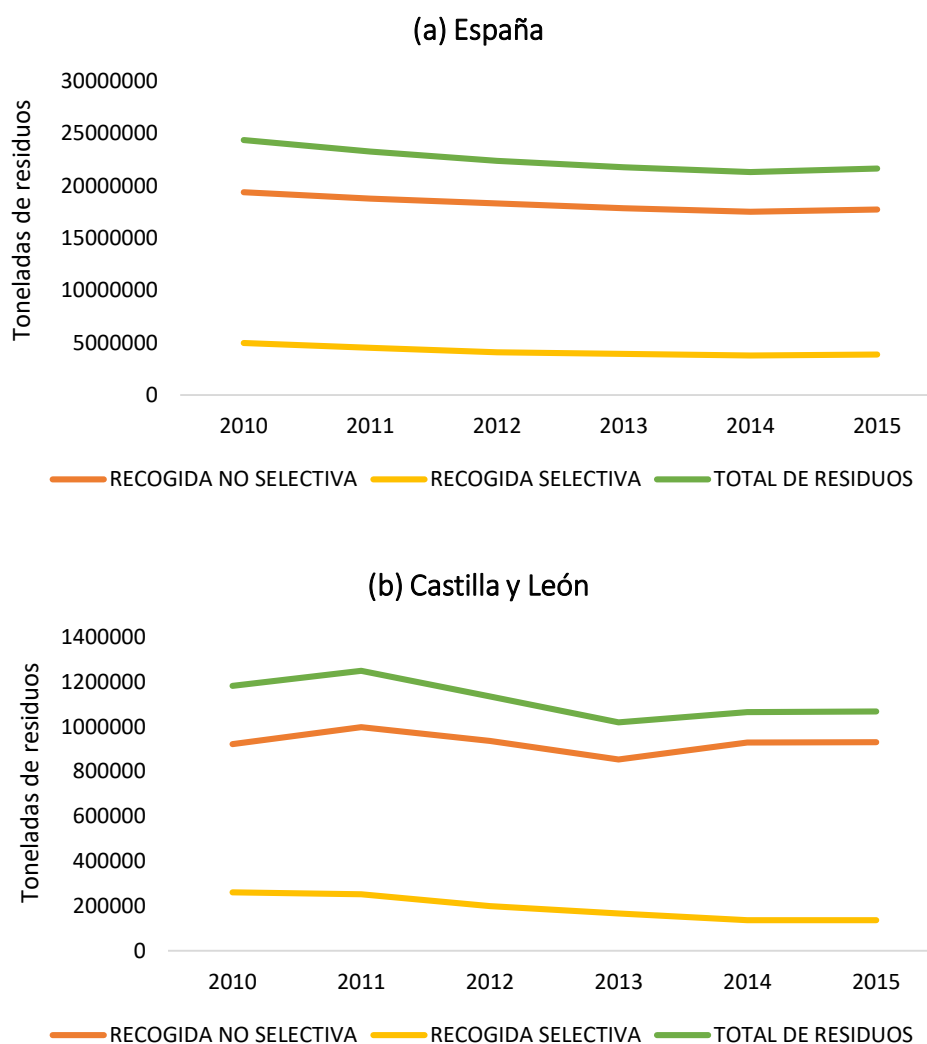


Figura 7. Evolución de los tipos de recogida de los residuos domésticos. (a) Nivel estatal (b) Nivel autonómico. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por INE (2018c)

Como se observa en la Figura 7, las toneladas de residuos que se recogen de manera selectiva están muy por debajo de las que alcanza la recogida no selectiva. Esto justifica el interés de valorizar los residuos domésticos derivados de la misma.

Para el último año con datos conocidos, 2015, las estadísticas en España indican que se recogieron 21,6 millones de toneladas de residuos domésticos, de los cuales, 17,8 millones correspondieron a residuos mezclados y 3,9 millones a residuos de recogida separada. Es decir, sólo el 18% de los residuos domésticos se recogen de forma separada. En Castilla y León se generaron 1,07 millones de toneladas de residuos domésticos, correspondiendo 0,14 millones de toneladas a la recogida no selectiva, lo que representa un 13,1% (INE, 2018c) valor inferior a la media nacional.

1.2.1 Recogida selectiva

Hasta la década de los ochenta, todos los residuos domésticos eran depositados en vertederos. Comenzó, a partir de entonces, a promoverse la recogida selectiva y aprovechamiento de determinados materiales contenidos en los residuos.

En este flujo de residuos domésticos, la fracción orgánica requiere especial atención por el importante porcentaje que supone. Según MAPAMA (2018a) la proporción en peso de materia orgánica contenida en los residuos de competencia municipal en España (1996) era del 44%.

Entre sus efectos secundarios, si la gestión no es adecuada se encuentran los impactos notables en los medios receptores, y pueden provocar contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. Además, esta fracción orgánica es importante por su elevado potencial como fuente de energía renovable (Miñón y col., 2012). Las consecuencias derivadas de la gestión de estos residuos es el motivo de que se hayan establecido en la Unión Europea unos objetivos concretos de mejora para la gestión de los biorresiduos mediante la adopción de medidas tendentes a establecer su recogida separada, su tratamiento biológico in situ o en instalaciones específicas, asegurando la calidad de los materiales obtenidos y garantizando su uso seguro en el suelo (PEMAR, 2015).

La recogida selectiva de la fracción orgánica (FORS) de los residuos domésticos se debe realizar de forma integrada al conjunto de recogidas de residuos. La incorporación de este sistema de recogida busca la optimización de la recogida de fracciones y de esta forma aumentar el porcentaje de biorresiduos clasificados en origen. (MAPAMA, 2018a)

La implantación de este tipo de recogida para los biorresiduos, y su tratamiento posterior, deben adaptarse a las posibilidades de cada entorno. Debe tenerse en cuenta que el éxito o fracaso de los sistemas de recogida separada en origen dependen siempre de la implicación y la participación ciudadana.

El destino de los residuos derivados de recogida selectiva puede ser, según MAPAMA (2018c):

- Instalación de compostaje
- Instalación de biometanización

1.2.2 Recogida no selectiva

La recogida no selectiva se basa en el acopio de residuos mezclados sin ningún tipo de clasificación en origen y que por tanto, incluye porcentajes variables de todas las fracciones que engloban los residuos domésticos.

Esto supone que gran parte de los residuos que entran en las instalaciones de tratamiento, posteriores a su recogida, estén mezclados lo que implica un mayor coste y una reducción de la cantidad de residuos susceptibles de valorizar, así como de la calidad de los materiales reciclados (Dirección General del Medio Ambiente, 2016)

El destino de los bioresiduos (MAPAMA 2018c) derivados de este tipo de recogida es variable al igual que el número de instalaciones y la entrada de residuos a cada una (PEMAR, 2015) (Tabla 2).

Tabla 2. Instalaciones de tratamiento de recogida no selectiva. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos obtenidos de MAPAMA (2018c) y PEMAR (2015)

Tipo de instalación		Número	Toneladas/año
Instalación de triaje y clasificación.		5	971.743
Instalación de tratamiento mecánico-biológico	Triaje + bioestabilización	63	7.245.480
	Triaje + biometanización + bioestabilización	23	3.056.480
Instalación de incineración.		10	2.329.124
Vertederos	Depósito controlado con recuperación energética	134	13.139.045
	Depósito controlado sin recuperación energética.		

* Los residuos de entrada a incineración y vertedero incluyen los rechazos del resto de las instalaciones.

Casi la mitad de las toneladas anuales de residuos derivados de recogida no selectiva, el 49,13 %, se destinan a vertedero. El siguiente tipo de instalación más empleada, que representa el 11,43 % de las toneladas anuales, es aquella destinada al tratamiento mecánico-biológico de los residuos y cuenta con un total de 86 instalaciones en España, 48 menos que aquellas destinadas al depósito de los residuos.

1.3 INSTALACIONES DE TRATAMIENTO MECÁNICO Y BIOLÓGICO

La fracción orgánica de recogida separada o bien aquella correspondiente a la recogida mezclada se destina a instalaciones de tratamiento mecánico-biológico (PNIR, 2009) para separar así la materia orgánica que posteriormente se somete a un proceso de bioestabilización mediante compostaje, o mediante digestión anaerobia, que da lugar al material bioestabilizado o biogás (PEMAR, 2015).

Los tratamientos mecánico-biológicos son la combinación de procesos físicos y biológicos para el tratamiento de los residuos o fracciones de residuos con un contenido significativo de materia orgánica. El objetivo de estas instalaciones es conseguir flujos de salida acondicionados para su destino final (MAPAMA, 2018d). Este tratamiento es de los menos costosos y más empleados para el tratamiento de los residuos domésticos (Zambrana, 2010).

La cantidad de inertes o rechazo obtenida puede alcanzar valores estimados del 58 % cuando la fracción orgánica proviene de recogida no selectiva, frente al 10% que se consigue en las instalaciones de tratamiento de FORS (PNIR, 2009).

La configuración de los procesos de separación mecánica dependerán de los materiales que se deseen obtener como productos finales (Zambrana, 2010) por lo que no existe un modelo único definido para las plantas de tratamiento mecánico-biológico. La Figura 8 muestra el diagrama de bloques general de una instalación de tratamiento mecánico-biológico.

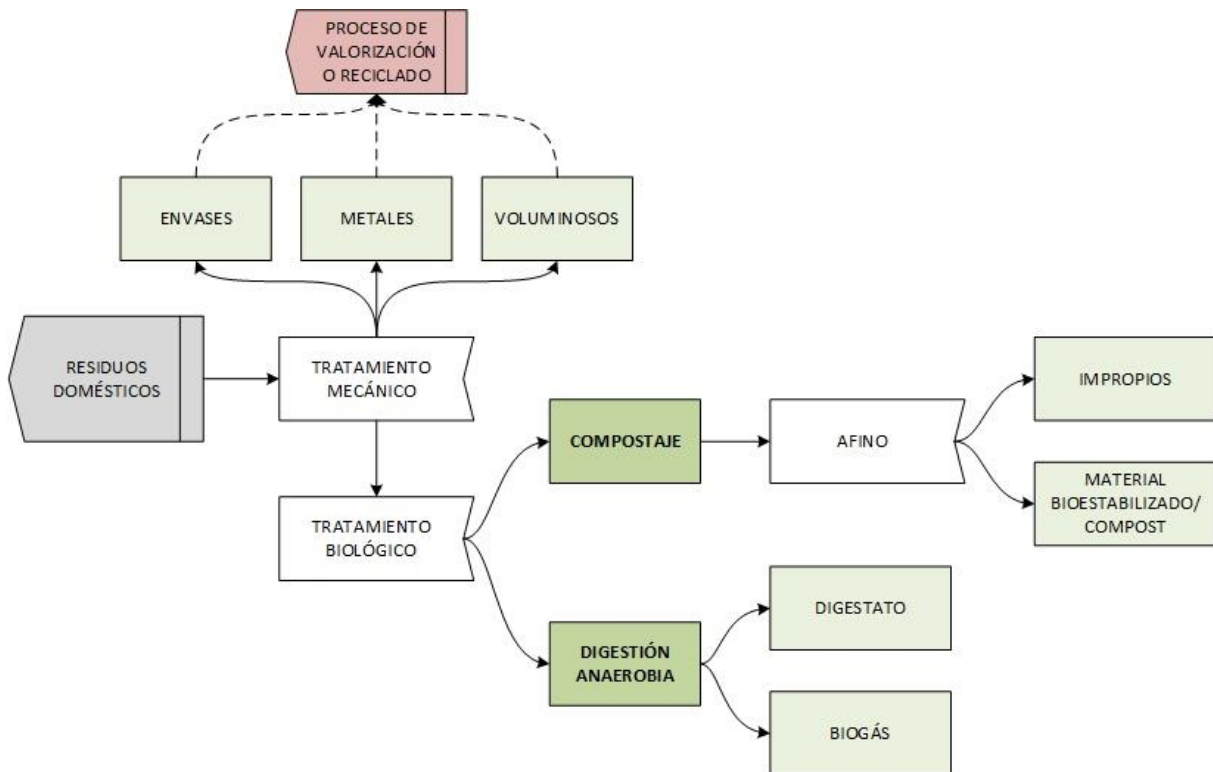


Figura 8. Diagrama de bloques de una planta de tratamiento mecánico-biológico.

Tras la recepción de los residuos domésticos éstos se someten a un tratamiento mecánico que, mediante diversas operaciones, consigue la recuperación de materiales reciclables. La fracción orgánica, por otro lado, se prepara para el tratamiento biológico que puede ser:

- **Aerobio:** El proceso biológico aerobio, conocido como compostaje, se produce bajo condiciones de aireación, humedad y temperatura controladas y consiste en la transformación de los residuos orgánicos en un material estable e higienizado (MAPAMA, 2018d).
- **Anaerobio:** La digestión anaerobia o biometanización se produce en ausencia de oxígeno a lo largo de varias etapas que permiten transformar la materia orgánica en biogás y digestato (MAPAMA, 2018d).

La Tabla 3, recoge el número de plantas de tratamiento mecánico-biológico existentes tanto en el territorio español como en la comunidad autónoma de Castilla y León en el año 2012 (PEMAR, 2015).

Tabla 3. Número de plantas de tratamiento mecánico-biológico (PTMB). Fuente: Elaboración propia a partir de los datos proporcionados por PEMAR (2015).

	Nº PTMB	Compostaje	Digestión Anaerobia
España	85	63	22
Castilla y León	12	7	5

El sistema biológico mayoritario, en ambos casos, es el compostaje donde, dependiendo del flujo de entrada, se obtiene material bioestabilizado o compost como resultado final.

1.4 COMPOSTAJE

El proceso de compostaje imita las transformaciones que sufre la materia orgánica en la naturaleza, (MAPAMA, 2018d). Es una compleja interacción entre restos orgánicos, microorganismos, aireación y producción de calor (Moreno y Moral, 2011) que permite homogenizar los materiales, reducir su masa y volumen e higienizarlos (MAPAMA, 2018d).

En las plantas de compostaje, este proceso natural es optimizado con ayuda de ingeniería (Röben, 2002), favoreciendo el retorno de la materia orgánica al suelo y su inserción en los ciclos naturales (MAPAMA, 2018d).

La valoración biológica mediante el compostaje de desechos domésticos, Figura 9, precisa de un conjunto de operaciones que permiten lograr el producto final deseado.

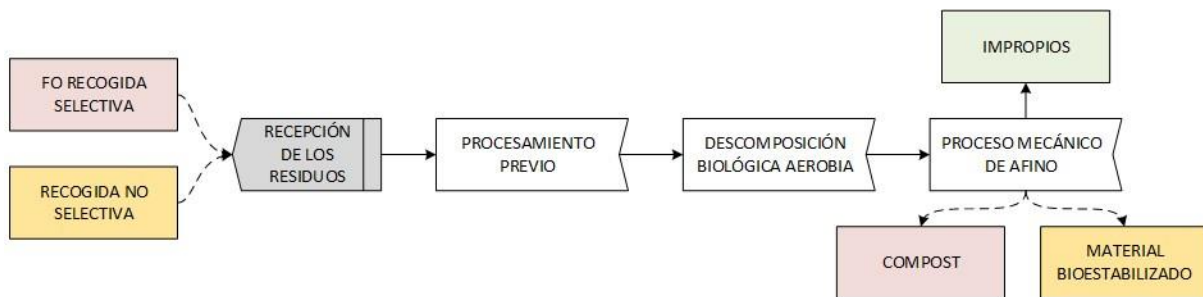


Figura 9. Diagrama de bloques del proceso de compostaje.

Las etapas básicas del proceso de compostaje son:

1. Procesamiento previo: Selección de materiales, reducción de tamaño y ajuste de propiedades (Moreno y Moral, 2011) como humedad, nutrientes y relación C/N.
2. Descomposición biológica aerobia (Röben, 2002)
 - a. Pre-fermentación. Fase mesófila donde se alcanzan temperaturas entre 20-45°C y cuya duración es de varios días.
 - b. Fermentación principal. Fase termófila donde la biodegradación alcanza temperaturas de hasta 75°C. Puede prolongarse entre 2 a 4 semanas.
 - c. Maduración. Reducción de la actividad biológica y estabilización de los productos orgánicos.
3. Proceso mecánico de depuración y afino.
 - a. Reducción de los elementos inertes.
 - b. Obtención de una granulometría adecuada.

Este proceso genera un producto estable que puede ser utilizado como enmienda orgánica, compost, cuando proceda de recogida selectiva, pero no cuando el material sea resultado del tratamiento mecánico-biológico de residuos mezclados. En este caso, se obtiene material bioestabilizado con un uso diferente al del compost. Este material se lleva a vertedero al no estar permitido su uso en agricultura ni presentar salida comercial.

1.4.1 Compost

El compost, obtenido en las plantas de tratamiento de FORS, es un fertilizante natural que no produce sobrecarga química en los suelos, reduce su esterilización y erosión (Röben, 2002). La Ley 21/2011, en su artículo 3, define **compost** como:

“Enmienda orgánica obtenida a partir del tratamiento biológico aerobio y termófilo de residuos biodegradables recogidos separadamente.”

El compost se considera una enmienda orgánica perteneciente al Grupo 6, del Anexo V, del Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes que recoge los criterios aplicables a los productos fertilizantes elaborados con residuos y otros componentes orgánicos.

En función de sus contenidos máximos en metales pesados se diferencian tres clases de producto (A, B o C) según se recoge en el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio (Tabla 4):

Tabla 4. Límites de concentración de metales pesados (mg/kg materia seca). Fuente: Anexo V del Real Decreto 506/2013, de 28 de junio

Metal pesado	Límites de concentración		
	Clase A	Clase B	Clase C
Cadmio	0.7	2	3
Cobre	70	300	400
Niquel	25	90	100
Plomo	45	150	200
Zinc	200	500	1000
Mercurio	0.4	1.5	2.5
Cromo (Total)	70	250	300
Cromo (VI)	No detectable según método oficial	No detectable según método oficial	No detectable según método oficial

A la hora de valorizar el compost se debe establecer cuál es la aplicación que se pretende de ese material (Moreno y Moral, 2011). Entre los usos habituales del compost, se encuentran:

- Hortofruticultura
- Floricultura
- Agricultura
- Silvicultura
- Viveros.
- Control de la erosión.
- Restauraciones
- Reforestaciones
- Mantenimiento paisajístico
- Jardinería.
- Sellado de vertederos.
- Producción de filtros biológicos para el tratamiento del aire usado (Röben, 2002).
- Rehabilitación de rellenos sanitarios.

De acuerdo al Anexo V del Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, los criterios aplicables a los productos fertilizantes elaborados con residuos y otros componentes orgánicos son (Tabla 5):

Tabla 5. Anexo V Real Decreto 506/2013, de 28 de junio. Criterios aplicables a los productos fertilizantes elaborados con residuos y otros componentes orgánicos.

	Criterios aplicados
Porcentaje de nitrógeno orgánico	85% del nitrógeno total
Humedad	14% de humedad
Granulometría	El 90 % del producto fertilizante deberá pasar por una malla de 10 mm
Límite máximo de microorganismos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Salmonella: Ausente en 25 gramos de producto laborado 2. Escherichia coli: < 1000 número más probable (NMP) por gramo de producto elaborado
Límite máximo de metales pesados	<p>Clase A: Productos fertilizantes cuyo contenido en metales pesados no superan ninguno de ellos los valores de la columna A</p> <p>Clase B: Productos fertilizantes cuyo contenido en metales pesados no superan ninguno de ellos los valores de la columna B</p> <p>Clase C: Productos fertilizantes cuyo contenido en metales pesados no superan ninguno de ellos los valores de la columna C</p>
Limitaciones de uso	<ol style="list-style-type: none"> 1. Los productos fertilizantes elaborados con componentes de origen orgánico se aplicarán al suelo siguiendo los códigos de buenas prácticas agrarias 2. Los productos de la clase C no podrán aplicarse sobre suelos agrícolas en dosis superiores a 5 t de materia seca/ ha año
Límite máximo de furfural	En los productos que contengan como materia prima lignosulfonatos: 0,05% p/p
Límite máximo de polifenoles	En los productos que contengan como materia prima subproductos o residuos de almazaras: 0,8% p/p

**Salvo que en la especificación del tipo se fije una cifra diferente.*

Estos parámetros, que se tendrán en cuenta en la caracterización de los productos fertilizantes elaborados, determinan la calidad final del compost que condicionará los usos del mismo (Dapena, 2009).

1.4.2 Material bioestabilizado

La Ley 21/2011, matiza la diferencia entre compost y material bioestabilizado. Puntualizando:

*“(…) no se considerará compost el material orgánico obtenido de las plantas de tratamiento mecánico biológico de residuos mezclados, que se denominará **material bioestabilizado.**”*

De acuerdo al marco normativo vigente, el material bioestabilizado no puede emplearse en usos agrícolas como fertilizante (PEMAR, 2015). Esto es debido a que la legislación solo permite el uso de compost para fines agrícolas, y veta el uso del material bioestabilizado por su origen (materia orgánica de recogida no separada) en vez de por su calidad final (CONAMA, 2016).

La utilización de material bioestabilizado en el suelo tiene la consideración de operación R10: Tratamiento de los suelos que produzca un beneficio a la agricultura o una mejora ecológica de los mismos (Anexo II, Ley 22/2011). Y se exigirá, de acuerdo a esta ley, una serie de requisitos respecto a diferentes parámetros agronómicos (Decálogo para la utilización del material bioestabilizado y del compost no inscrito en el registro de productos fertilizantes mediante la operación R10, 25 de junio de 2013):

- Materia orgánica total: $\geq 25\%$
- Humedad: 20 – 40%
- Corgánico/Norgánico: <20
- Partículas que pasan por la malla de 25mm: $\geq 90\%$
- Piedras y gravas presentes de diámetro $> 5\text{mm}$: $\leq 5\%$
- Cobre: $<400\text{ mg/kg s.MS}$
- Níquel: $<100\text{ mg/ kg s.MS}$
- Plomo: $<200\text{ mg/ kg s.MS}$
- Impurezas presentes de diámetro $> 2\text{ mm}$: $\leq 3\%$
- RotteGrade: Mínimo III
- *Salmonella*: Ausente en 25g
- *Escherichia coli* : $<1000\text{ NMP/g}$
- Cadmio: $<3\text{ mg/ kg s.MS}$
- Zinc: $<1000\text{ mg/kg s.MS}$
- Mercurio: $<2,5\text{ mg/kg s.MS}$
- Cromo total: $<300\text{ mg/kg s.MS}$

El uso principal que se le da a este material es el de restauración de suelos degradados (CONAMA, 2016), en concreto:

- Restauración de canteras y minas.
- Restauración/construcción de carreteras y autopistas.
- En depósitos controlados:
 - Coberturas intermedias en depósitos en activo.
 - Coberturas finales en depósitos clausurados.
 - Restauración paisajística en depósitos clausurados.
- Uso para terrenos forestales:
 - Sustrato para vivero forestal
 - Regeneración de zonas incendiadas
 - Restauración de taludes
- Valorización energética en instalaciones de coincineración.

Los componentes orgánicos de los residuos domésticos contienen un reservorio explotable de nutrientes (N, K, P) que, transformados en nuevos productos darían lugar a aplicaciones comerciales competitivas, por ejemplo, mediante la obtención de concentrados de macronutrientes. Esta solución contribuiría a un modelo económico circular.

2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Máster se enmarca dentro del proyecto **VALORCOMP** “Valorización de compost y otros desechos procedentes de la fracción orgánica de los residuos municipales” financiado por el programa Interreg VA Espanha- Portugal (POCTEP), referencia: 0119_Valorcomp-2-P. El objetivo del proyecto es desarrollar procesos de valorización de residuos generados en el tratamiento de la fracción orgánica de residuos municipales mediante la producción de bioenergía, materiales y productos de interés agronómico.

El **objetivo global** del presente Trabajo Fin de Máster es analizar la valorización de material bioestabilizado procedente de una planta de tratamiento mecánico-biológico mediante la obtención de concentrados de nutrientes de interés agronómico, contribuyendo de esta forma a la economía circular al dar valor a los residuos orgánicos municipales.

Para desarrollar este objetivo global se han planteado los siguientes **objetivos específicos**:

1. **Revisión bibliográfica** correspondiente a la producción de residuos domésticos en España y los modelos de gestión implantados, en el marco de la normativa vigente de residuos.
2. **Caracterización físico-química del material bioestabilizado** resultante del compostaje de la fracción orgánica de residuos municipales procedentes de recogida no selectiva para establecer su composición en cuanto a macronutrientes, micronutrientes y metales pesados.
3. **Análisis experimental del proceso de extracción de nutrientes** usando como solvente agua para estudiar la influencia de variables de operación en la concentración de nutrientes en los extractos, de forma que se pueda obtener fertilizantes líquidos orgánicos a partir del material bioestabilizado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1 MATERIAL BIOESTABILIZADO

Como se ha indicado previamente, el presente Trabajo Fin de Máster pretende obtener nutrientes de interés agronómico a partir de residuos orgánicos de la planta de Tratamiento Mecánico y Biológico de Residuos do Nordeste situada en Mirandela (Portugal). A continuación, se describen los materiales y métodos utilizados en el desarrollo experimental.

Las muestras que se analizan en el Trabajo Final de Máster correspondientes a la **fracción de afino** resultante del compostaje de los residuos municipales recogidos de forma no selectiva.

El muestreo corresponde a la fracción de afino y se realiza a lo largo de 2017 y 2018. Las fechas de recogida de las tres muestras, fueron el 25 de julio de 2017, el 20 de octubre de 2017 y el 31 de enero de 2018. De esta forma, se tiene en cuenta los posibles cambios en la composición como consecuencia de la variación del tipo de residuo que llega a la planta. El tamaño de las muestras recogidas es de aproximadamente 5 kg. Las muestras se conservaron congeladas a -18°C hasta el momento de su análisis.

3.2 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

La extracción de nutrientes de los residuos busca remover selectivamente compuestos de interés y optimizar las condiciones de operación. El objetivo es conseguir la concentración de éstos en etapas posteriores.

En este estudio se ha desarrollado la extracción con agua, con la finalidad de establecer así las bases para extracciones posteriores con otros disolventes alcalinos o ácidos.

Se ha analizado la influencia de diferentes parámetros de operación, tales como:

- Relación sólido/ líquido: 1:2,5, 1:5, 1:10 y 1:20
- Temperatura de extracción: 30, 45 y 60 °C
- Tiempo de extracción: 6, 24, 48 y 72 horas
- Velocidad de agitación: 100, 200 y 300 rpm

Se realiza la mezcla (Figura 10a) de compost (50 g) y agua en matraces sellados de 250 mL en las proporciones requeridas para cada ensayo. La extracción se realiza en un agitador orbital con sistema Comecta Optic Ivymen (E-60 MU-E36-1035) donde se colocan los matraces según los parámetros de operación definidos.

Una vez finalizado el tiempo de extracción se somete la mezcla a centrifugación 12.500 g durante 10 minutos. A continuación, se recupera de forma separada el sobrenadante (Figura 10c) y el sólido centrifugado (Figura 10b) para, posteriormente, analizar los extractos.

Este análisis permite el estudio de las variables de respuesta, es decir:

- Concentración de nutrientes
- Rendimiento de recuperación de nutrientes

Cada ensayo se analiza por duplicado.

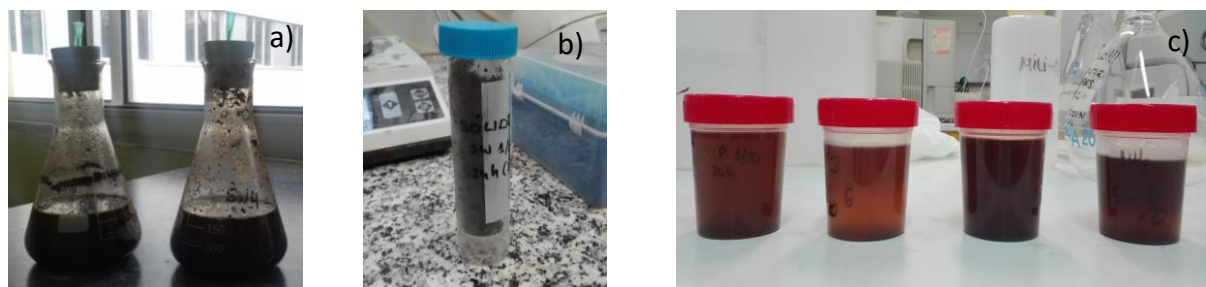


Figura 10. Fotografías tomadas durante la realización del método de extracción con agua. a) Mezcla de compost y agua en matraz de 250 mL. b) Precipitado sólido tras centrifugación. c) Sobrenadante líquido tras centrifugación.

3.3 CONCENTRACIÓN DE NUTRIENTES

Para lograr la concentración de nutrientes en los extractos se realizó una destilación a vacío.

El método se desarrolló colocando el extracto en un matraz de fondo redondo hasta $1/3$ de su volumen total. La destilación en el rotavapor permite la evaporación de parte del disolvente (agua). La bomba de vacío reduce la presión permitiendo que el solvente se evapore, se enfríe en el serpentín de refrigeración y se recoja, posteriormente, en el matraz colector. En un tiempo aproximado de 2 horas se dejó de observar condensación de vapores en el matraz colector y el volumen del matraz de destilación no se redujo, por tanto, el procedimiento se dio por finalizado obteniendo un concentrado de nutrientes que fue posteriormente analizado. El evaporador rotativo (Heidolph vv 2000) permite la evaporación del disolvente (agua) recuperando el soluto concentrado de interés (Figura 11).



Figura 11. Montaje del destilador rotativo para la concentración de nutrientes a partir del extracto

3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Con el objetivo de determinar la composición de los residuos de la fracción de afino obtenida del proceso de compostaje se llevaron a cabo diferentes métodos analíticos para su caracterización tal y como se enumeran a continuación:

1. Caracterización de las muestras sólidas
 - a. Humedad y sólidos totales
 - b. Distribución del tamaño de partícula
 - c. Sólidos volátiles y cenizas
 - d. Análisis elemental de carbono y nitrógeno
 - e. Análisis elemental de metales
2. Caracterización de los extractos
 - a. Contenido en carbono orgánico
 - b. Contenido en NKT
 - c. Contenido en fósforo soluble
 - d. Análisis elemental de metales

3.4.1 Caracterización de las muestras sólidas

a) Humedad y sólidos totales

La determinación de la humedad se realizó por gaviometría según la Orden del 1 de diciembre de 1981 (BOE 20 de enero de 1982) y Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT-1-02) para la Determinación de Sólidos Totales (Humedad).

Se pesaron entre 1,0-4,0 g de muestra, en una bandeja de aluminio de peso conocido, antes y después de someterlas a una temperatura de 105° C en estufa durante un mínimo de 4 horas.

El porcentaje de sólidos totales se calcula según la ecuación (1):

$$\% \text{ Sólidos Totales} = \frac{(\text{Peso}_{\text{Bandeja aluminio+muestra seca}} - \text{Peso}_{\text{Bandeja aluminio}}) \times 100}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} \quad (1)$$

La humedad se calcula en función del contenido en sólidos totales (ecuación 2):

$$\% \text{ Humedad} = 100 - \% \text{ Sólidos Totales} \quad (2)$$

b) Distribución del tamaño de partícula

Para conocer la distribución del tamaño de las partículas se llevó a cabo el tamizado de 100,0 g de las muestras de afino mediante una serie de tamices (CISA ISO-3310.1 y .2.) cuya luz de malla correspondía a 20, 10, 5, 1 mm (Figura 12). Se tamizó durante 5 minutos.

Transcurrido este tiempo se determinó el peso de muestra retenido en cada malla.



Figura 12. Tamices CISA ISO-3310.1 Y .2.

c) Sólidos volátiles y cenizas

Para conocer el contenido en materia orgánica (sólidos volátiles) y cenizas, según el Procedimiento Normalizado de trabajo (PNT-1-03) para la Determinación de las Cenizas, se introdujo un crisol en una mufla a temperatura de 550 °C durante un mínimo de 4 horas y posteriormente, durante 1 hora en estufa (105 °C). A continuación, una vez enfriado, se pesó.

En ese mismo crisol, de peso ya conocido, se añadió entre 0,5-2,0 g de muestra y se introdujo en la mufla (550 °C) durante 24 horas de forma que todo el carbón fue eliminado. Pasado ese tiempo el crisol se sometió 1 hora a calentamiento en estufa (105 °C). Por último, se determinó el peso del crisol y las cenizas.

Se calculó el contenido en sólidos volátiles y cenizas a partir de las ecuaciones 3 y 4:

$$\text{Peso}_{\text{muestra seca } 105\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\text{Peso}_{\text{muestra}} \times \% \text{Sólidos totales}}{100} \quad (3)$$

$$\% \text{Cenizas} = \left(\frac{\text{Peso}_{\text{crisol+cenizas}} - \text{Peso}_{\text{crisol}}}{\text{Peso}_{\text{muestra seca } 105\text{ }^{\circ}\text{C}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

El porcentaje de sólidos volátiles se determinó según la ecuación 5:

$$\% \text{Sólidos Volátiles} = \% \text{Sólidos totales} - \% \text{Cenizas} \quad (5)$$

d) Análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno total

Se realizó mediante calcinación en el analizador LECO CHN-2000 según el procedimiento empleado por Lafuente y col., (2004) diseñado para la completa descomposición del carbonato cálcico en suelos calizos. Se empleó para ello un peso de 0,06 g de muestra (Méndez, 2017).

El análisis elemental del carbono, hidrógeno y nitrógeno se desarrolló en la Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias de Palencia (Universidad de Valladolid).

e) Análisis elemental de metales

La preparación de las muestras para desarrollar el análisis consiste en una digestión ácida con ácido nítrico y agua oxigenada en horno microondas (Ultrawave de Milestone) en condiciones de 25 min a 250 °C, 10 min a 250 °C, 3 + 2 mL HNO₃.

La cuantificación de la concentración de nutrientes (P, K, Ca, Na y Mg) y metales (Zn, Cr, Ni, Fe, Mn) se realizó, sobre el extracto obtenido por espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES).

El análisis cuantitativo del mercurio monoelemental (Hg) se llevó a cabo por espectroscopía de absorción atómica (Analizador directo de Mercurio DMA-80 de Milestone).

El análisis cuantitativo de cadmio (Cd), arsénico (As), plomo (Pb) y Cobre (Cu) se desarrolló por espectrometría de masas (Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo: ICP-MS con Sistema de Reacción Octopolar HP 7500c de Agilent).

El análisis se realizó en la Unidad de Análisis Elemental del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

3.4.2 Caracterización de los extractos

a) Contenido en Carbono Orgánico

El contenido en carbono orgánico total se realizó con el analizador TOC-V 5000. Para la preparación de las muestras se añadió en los tubos del analizador, 3 mL de muestra y 30 mL de agua destilada consiguiendo la dilución adecuada a la curva de calibración del equipo. El detector mediante infrarrojo no dispersivo mide el dióxido de carbono oxidado de la muestra mediante luz infrarroja absorbida en una distancia conocida.

b) Contenido en fósforo soluble

La determinación del fósforo se desarrolló según el método de "Azul de Molibdeno" (Figura 13).

En primer lugar se llevó a cabo la preparación de las muestras en matraces de 50 mL. Se añadió 2,5-5,0 mL del extracto, 2,5 mL de molibdato amónico 5%, 2,5 mL de hidroquinona 0,5%, 2,5 mL de sulfito sódico 10% y 5 gotas de H_2SO_4 puesto que la reacción se desencadena en medio ácido. Por último, se enrasaron los matraces con agua desionizada, se homogenizaron y se dejó reposar para que decantasen las partículas insolubles.

Para la calibración, el procedimiento requiere la preparación de un patrón de 100 mg/L de fósforo elemental que se realizó disolviendo 0,14 g de K_2HPO_4 en 250 mL de agua destilada. El resto de patrones necesarios (1,2, 3, 4, 5, 6 y 8 mg/L de P) se prepararon a partir del anterior diluyendo con agua desionizada hasta 25 mL y añadiendo, al igual que en la preparación de las muestras, 2,5 mL de molibdato amónico 5%, 2,5 mL de hidroquinona 0,5%, 2,5 mL de sulfito sódico 10% y 5 gotas de H_2SO_4 .

Transcurridos 120 minutos se procedió a medir las absorbancias de los patrones y muestras a 720 nm (HITACHI U-2000).

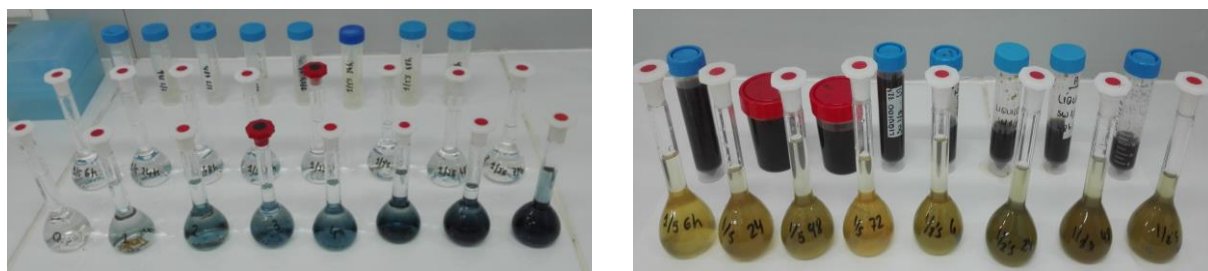


Figura 13. Método de "azul de molibdeno" para la determinación del fósforo total.

c) Contenido en NKT

El nitrógeno se caracterizó siguiendo el Procedimiento Normalizado de Trabajo (PNT-12-01) para la determinación del Nitrógeno Kjeldahl (Figura 14), por digestión ácida de la muestra adecuada mediante el que se determinan de manera conjunta el nitrógeno orgánico y el amoniacal.

En primer lugar, se realizó una digestión ácida en los tubos correspondientes al bloque de digestión adecuado, incorporando 0,5 mL de muestra, 25 mL de agua Tipo II, 3 mL de H₂SO₄ 98% y una pastilla de catalizador. Se conectó el colector de humos, la trompa de vacío y el agua de refrigeración para lograr que, en presencia de ácido sulfúrico y el catalizador, a una temperatura controlada de 370 °C durante 1 hora, el nitrógeno se transforme en sulfato de amonio. Finalizado el proceso de digestión se dejan enfriar los tubos y se procede a la destilación.

La destilación se realizó conforme al manual del equipo (BUCHI KJELFLEX K-360). El amoníaco se destiló en medio alcalino (hidróxido sódico) y se absorbió en ácido bórico (100 mL) que actúa como indicador.

Finalmente, se llevó a cabo la valoración del destilado con ácido sulfúrico 0,01 N hasta cambio de color, de verde a morado brillante.

La concentración de nitrógeno Kjeldahl viene dada por la ecuación 6:

$$\frac{mg}{L} = \frac{(N \times V)14000}{V_m} \quad (6)$$

En cada serie se determinó el valor de un patrón para controlar la exactitud del procedimiento y un duplicado como control de precisión.



Figura 14. Imágenes tomadas durante el desarrollo del método Kjendahl para el análisis del nitrógeno.

d) Análisis elemental de metales

El análisis elemental de metales para la caracterización de los extractos de desarrolló según el procedimiento explicado en el apartado 3.3.1 (d).

El análisis se realizó en la Unidad de Análisis Elemental del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con el fin de conocer si la influencia de los parámetros de operación en la recuperación de los nutrientes es significativa se realizó el análisis estadístico mediante un ANOVA y posteriormente se llevaron a cabo comparaciones entre pares mediante el test de Tukey cuando se detectaban diferencias significativas ($p < 0,05$). Todos los análisis fueron realizados con el software IBM SPSS Statistics 21. Los resultados de los análisis se incluyen en el Anexo I.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 COMPOSICIÓN DEL MATERIAL BIOESTABILIZADO

Como se ha indicado anteriormente, se han analizado tres muestras de material bioestabilizado, en cuanto a su composición en nutrientes de interés agronómico y metales pesados, según los métodos de análisis recogidos en el apartado 3.4.

4.1.1 Humedad y materia seca

Se determinó en primer lugar el contenido en humedad y materia seca del material bioestabilizado (Tabla 6).

Tabla 6. Contenido en humedad y materia seca presente en el material bioestabilizado. Promedio y desviación de los datos obtenidos.

MUESTRA	Humedad %s. MT	Materia seca
25/07/2017	25,28	74,72
20/10/2017	23,45	76,55
31/01/2018	26,16	73,84
PROMEDIO	24,96	75,04
DESVIACIÓN	0,01	1,38

Como puede observarse, el contenido promedio de humedad en las muestras es de 24,96 % sobre la materia total (% s. MT), siendo el porcentaje restante la materia seca del material bioestabilizado, es decir, 75,04 %.

4.1.2 Materia orgánica, cenizas y carbono orgánico

Se determinaron las concentraciones en **materia orgánica, carbono orgánico y cenizas**, (sobre materia seca) que presentan las tres muestras recogidas (Tabla 7).

Tabla 7. Concentraciones de materia orgánica, cenizas y carbono orgánico presente en las muestras recogidas. Promedio y desviación de los datos obtenidos.

MUESTRA	Materia Orgánica % s. MT	Cenizas	Carbono orgánico % s. MS
25/07/2017	34,41	40,31	26,71
20/10/2017	41,58	34,97	31,51
31/01/2018	34,62	39,22	27,20
PROMEDIO	36,87	38,17	28,47
DESVIACIÓN	4,08	2,82	2,64

Las muestras presentan mayor porcentaje de cenizas (38,17%) que de materia orgánica (36,87%) en su composición. El contenido en carbono orgánico se ha estimado según el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes, que estima el contenido en carbono orgánico según la ecuación (7), considerando un factor de 1,724 (coeficiente de Waksman):

$$\% C_{orgánico} = \frac{\text{Materia orgánica}}{1,724} \quad (7)$$

El contenido promedio en carbono orgánico representa un 28,47% del contenido en materia seca de la muestra.

4.1.3 Nutrientes

Se establecieron las concentraciones de **nutrientes** (Tabla 8), carbono y nitrógeno total, P₂O₅ y K₂O presentes en las muestras.

Tabla 8. Concentraciones de nutrientes (carbono total, nitrógeno total, P₂O₅ y K₂O) presentes en las muestras recogidas. Promedio y desviación de los datos obtenidos.

	Carbono Total	Nitrógeno Total	P ₂ O ₅	K ₂ O
MUESTRA	% s. MS			
25/07/2017	26,44	1,73	1,48	2,29
20/10/2017	28,72	2,10	1,15	1,87
31/01/2018	26,54	1,95	1,53	2,15
PROMEDIO	27,23	1,93	1,39	2,10
DESVIACIÓN	1,29	0,17	0,21	0,21

De los promedios estimados se deduce que el carbono presenta los mayores porcentajes frente al resto de macronutrientes analizados, alcanzando un 28,72 % s.MS en la muestra del 20 de octubre de 2017. Para el resto de los parámetros, es el potasio (K₂O) quien presenta la mayor concentración (2,10%), en comparación con el nitrógeno total (1,93%) y el fósforo (1,39%). Los valores de carbono total, determinados mediante análisis elemental (Tabla 8), son del mismo orden que los valores de carbono orgánico estimados a partir del contenido en sólidos volátiles (Tabla 7).

Según el Anexo I (Categorías funcionales de productos (CFP) de los productos fertilizantes con el mercado CE), Parte II (Requisitos relacionados con las categorías funcionales de productos), de la propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) n.º. 1069/2009 y (CE) n.º. 1107/2009; dentro de los requisitos relacionados con las categorías funcionales de productos para **abonos orgánicos sólidos**, establece:

- Materia orgánica sobre materia seca en masa ≥ 40 %

- Carbono orgánico \geq 15 % en masa.
- Contendrá al menos uno de los siguientes nutrientes declarados en las cantidades mínimas indicadas:
 - 2,5 % en masa de nitrógeno (N) total,
 - 2 % en masa de pentóxido de fósforo (P₂O₅) total
 - 2 % en masa de óxido de potasio (K₂O) total.

De la comparativa de las muestras analizadas con los valores establecidos por el Reglamento expuesto anteriormente se deduce que el contenido en materia orgánica no alcanza el límite mínimo que se requiere (36,87% < 40%), en cambio, el carbono orgánico supera los límites que se establecen (28,47 % > 15%).

La muestra de material bioestabilizado, además contiene más de un 2% sobre masa seca de óxido de potasio (2,10% > 2%) cumpliendo con la cantidad mínima declarada por la legislación vigente. Para el resto de los nutrientes declarados, nitrógeno total y pentóxido de fósforo, no se superan las cantidades mínimas indicadas.

No reúne por tanto las condiciones recogidas en el mercado CE. Sin embargo, aunque el material bioestabilizado presentase los requerimientos legales vigentes, este residuo no podría ser usado como abono orgánico sólido al proceder de recogida no selectiva.

Se han tomado muestras del compost que se produce en el Centro de Tratamiento de Residuos (CTR) de Valladolid (Tabla 9) para comparar su composición con la del material bioestabilizado procedente de la planta de Residuos do Nordeste situada en Mirandela.

Tabla 9. Composición de las muestras recogidas en el CTR de Valladolid el 1 de Septiembre de 2017.

PARÁMETRO		Compost CTR
Humedad	% s. MT	15,9
Materia seca	% s. MT	84,1
Materia orgánica	% s. MS	38,0
Cenizas	% s. MS	46,1
Carbono orgánico	% s. MS	22,0
Carbono total	% s. MS	23,8
Nitrógeno total	% s. MS	1,90
P ₂ O ₅	% s. MS	1,06
K ₂ O	% s. MS	1,00
CaO	% s. MS	11,4
MgO	% s. MS	1,44
Na ₂ O	% s. MS	0,90

De los resultados de la caracterización se deduce que el contenido en humedad es superior en las muestras de la planta de Residuos do Nordeste 24,96 % s.MT respecto al 15,9 % s.MT que presentan las muestras del centro de tratamiento de residuos de Valladolid. El contenido en materia orgánica es ligeramente inferior en las muestras recogidas en Portugal (36,87 %

s.MS) que en las muestras de compost de Valladolid (38% s.MS). Las concentraciones en nutrientes, de la fracción afino resultante de la planta de residuos de Mirandela, son del mismo orden que las determinadas en las muestras del CTR de Valladolid.

Se concluye que ambos materiales presentan similares concentraciones para los parámetros analizados no presentando diferencias considerables en su composición.

4.1.4 Metales

Se determinaron las concentraciones de metales de las muestras tomadas (Tabla 10).

Tabla 10. Concentración de metales presente en las muestras recogidas. Promedio y desviación de los datos obtenidos.

		25/07/2017	20/10/2017	31/01/2018	PROMEDIO	DESVIACIÓN
Ca	g/kg	77,6	69,2	89,5	78,8	10,2
Mg	g/kg	9,8	7,1	10,6	9,2	1,9
Mn	g/kg	0,6	0,3	0,5	0,5	0,1
Na	g/kg	5,9	5,8	6,3	6,0	0,3
Fe	g/kg	16,5	17,9	24,1	19,5	4,0

El metal que aparece en mayor concentración en las muestras de afino recogidas es el calcio (78,8 g/kg). En cantidad significativamente menor se encuentra el hierro (19,5 %), seguido del magnesio Mg (9,2%). Las concentraciones de manganeso (Mn) y sodio (Na) son inferiores alcanzando 0,5 g/kg y 6,0 g/kg respectivamente.

La desviación que se obtiene del análisis de los datos es mayor para el caso del calcio, alcanzando 10,2 % pero apenas es significativa en el resto de los metales. Por tanto, aunque la concentración de calcio en las muestras difiera, el contenido medio en metales de éstas es semejante.

Las concentraciones en metales pesados que se analizaron se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11. Concentración de metales pesados presente en las muestras de afino recogidas. Promedio y desviación de los datos obtenidos.

		25/07/2017	20/10/2017	31/01/2018	PROMEDIO	DESVIACIÓN
Zn	mg/kg	416,0	463,0	728,0	535,7	168,2
As	mg/kg	14,6	10,1	9,6	11,4	2,7
Cu	mg/kg	206,0	202,0	395,0	267,7	110,3
Cd	mg/kg	1,0	2,0	1,3	1,4	0,5
Cr	mg/kg	247,5	264,0	245,3	252,3	10,2
Ni	mg/kg	52,6	64,1	77,3	64,7	12,4
Pb	mg/kg	130,0	108,5	197,2	145,2	46,3
Hg	mg/kg	0,3	0,4	0,4	0,4	0,1

Las concentraciones más altas se encuentran en el caso del zinc (535,7 mg/kg) y el cobre (267,7 mg/kg) que a su vez presentan la desviación también más elevada, 168,2 y 110,3 respectivamente, lo que indica la heterogeneidad de estos metales en las muestras. Por el contrario, metales como el cadmio (1,4 mg/kg) o el mercurio (0,4 mg/kg) presentan concentraciones más bajas.

4.1.5 Granulometría

El análisis de la granulometría (Figura 15) permite determinar el tamaño de partícula presente en las muestras de afino.

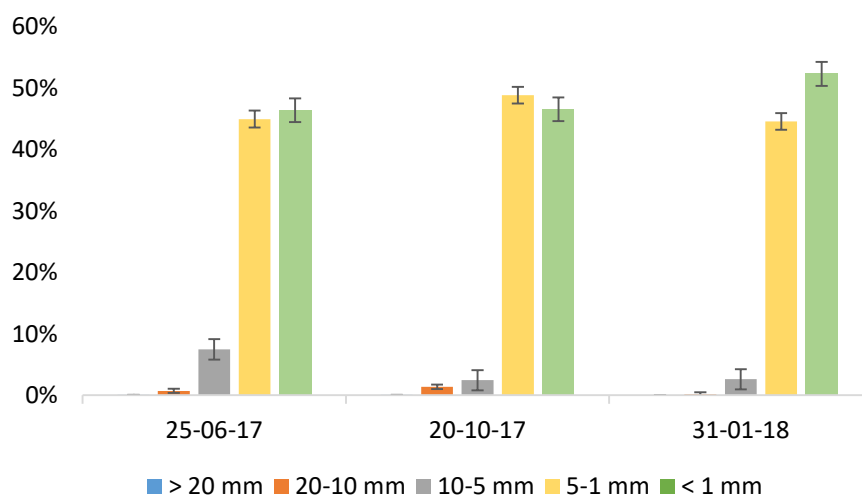


Figura 15. Análisis de la distribución de partículas correspondiente a las tres muestras de material bioestabilizado para la fracción de afino

En las muestras los mayores porcentajes se encuentran en los tamaños de partícula comprendidos entre <1mm y 1-5mm sin haber, entre ambos rangos, diferencias importantes. Se comprueba en la Figura 15 que casi el 100% del material tiene un tamaño inferior a los 20 mm. Por tanto, los resultados muestran que la fracción afino es homogénea en cuanto al tamaño de sus partículas. Esta homogeneidad en su composición es consecuencia del proceso de afino, posterior al compostaje, que se realiza en la planta y del cual se eliminan los impropios, que se quedan en la fracción de rechazo.

4.2 RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN

A continuación se han realizado ensayos de extracción de nutrientes del material bioestabilizado usando agua como solvente. Se analiza la influencia de los siguientes parámetros de operación:

- Relación sólido: líquido: 1:2,5, 1:5, 1:10, 1:20.

- Tiempo de extracción (horas): 6, 24, 48 y 72.
- Temperatura de extracción (°C): 30, 40 y 60.
- Velocidad de agitación (rpm): 100, 200 y 300.

Para cada parámetro de operación se establece el intervalo de trabajo indicado. Como variables de respuesta se han determinado:

- Concentración de nutrientes en el extracto (g/L)
- Rendimientos de recuperación (%)

4.2.1 Influencia de la relación sólido: líquido

Se determinó la influencia en la relación sólido: líquido (1:2,5, 1:5, 1:10, 1:20) manteniendo constante el resto de parámetros:

- Tiempo (h): 24
- Temperatura (°C): 30
- Agitación (rpm): 200

La Tabla 12 resume los resultados de concentración (g/L) y rendimientos de recuperación (%) obtenidos de carbono orgánico, nitrógeno y fósforo, para cada relación.

Tabla 12. Influencia de la relación S:L en la concentración de nutrientes y en el rendimiento de recuperación.

S:L	t (h)	T (°C)	W (rpm)	Concentración (g/L)			Rendimientos (%)		
				Corg	N	P ₂ O ₅	Corg	N	P
RELACIÓN S:L									
1:2,5	24	30	200	9,09	1,11	0,34	15,08	21,29	2,78
1:5				8,10	1,03	0,11	16,80	25,06	2,54
1:10				3,60	0,64	0,06	14,93	30,67	2,61
1:20				1,86	0,40	0,03	15,44	38,19	2,50

La Figura 16 representa la concentración de nutrientes obtenidos para cada una de las relaciones estudiadas.

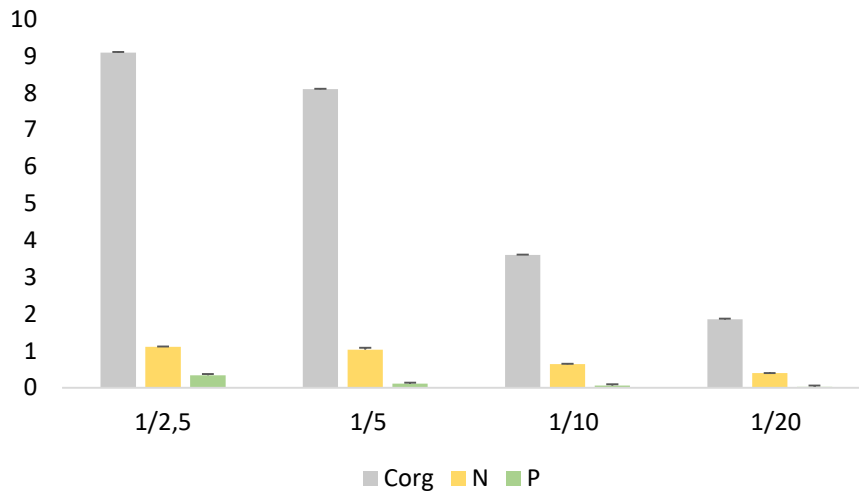


Figura 16. Influencia de la relación sólido: líquido en la concentración de carbono orgánico (Corg), nitrógeno (N) y fósforo (P) obtenidos.

De los resultados experimentales se deduce que la relación 1:2,5 presenta las concentraciones más elevadas para los nutrientes estudiados. El análisis estadístico indica que a medida que aumenta la proporción de agua disminuye de manera significativa ($p < 0,05$), la concentración de carbono orgánico y nitrógeno.

Se deduce del análisis estadístico que la relación sólido:líquido que conduce a mejores resultados en el proceso de extracción es **1:2,5** coincidiendo, además, con la dilución para la cual se consiguen las concentraciones más elevadas de todos los nutrientes analizados.

Los rangos de relación sólido:líquido se seleccionaron de acuerdo a la bibliografía consultada. Garcia y col., (1993) estudiaron el efecto de la relación 1:5, 1:20 y 1:10 en extracción ácida, alcalina y neutra respectivamente para evaluar el efecto según el solvente empleado en las características de un fertilizante húmico. Generalmente, la relación de extracción más utilizada en la obtención de sustancias húmicas de materiales muy ricos en materia orgánica tales como turbas, lignitos, estiércoles y compost es 1:20 (Cegarra y col., 1994).

4.2.2 Influencia del tiempo de extracción

Una vez determinada la relación sólido: líquido que proporciona mayores concentraciones de nutrientes se analizó la influencia del tiempo de extracción en la concentración de nutrientes en el extracto. Se mantuvieron constante el resto de parámetros:

- Sólido: Líquido: 1:2,5
- Temperatura (°C): 30

➤ Agitación (rpm): 200

La Tabla 13 representa los resultados de concentración (g/L) y rendimientos (%) obtenidos de carbono orgánico, nitrógeno y fósforo, para cada tiempo de extracción.

Tabla 13. Influencia del tiempo de extracción en la concentración de nutrientes y en el rendimiento de recuperación.

S:L	t (h)	T (°C)	W (rpm)	Concentración (g/L)			Rendimientos (%)		
				Corg	N	P ₂ O ₅	Corg	N	P
TIEMPO DE EXTRACCIÓN									
1:2,5	6	30	200	9,02	1,00	0,19	14,97	18,94	1,51
	24			9,09	1,11	0,34	15,08	21,29	2,78
	48			9,24	1,13	0,41	15,13	21,49	2,84
	72			9,30	1,13	0,45	15,42	21,63	2,57

La Figura 17 representa la concentración de nutrientes obtenidos para cada uno de los cuatro tiempos de extracción analizados.

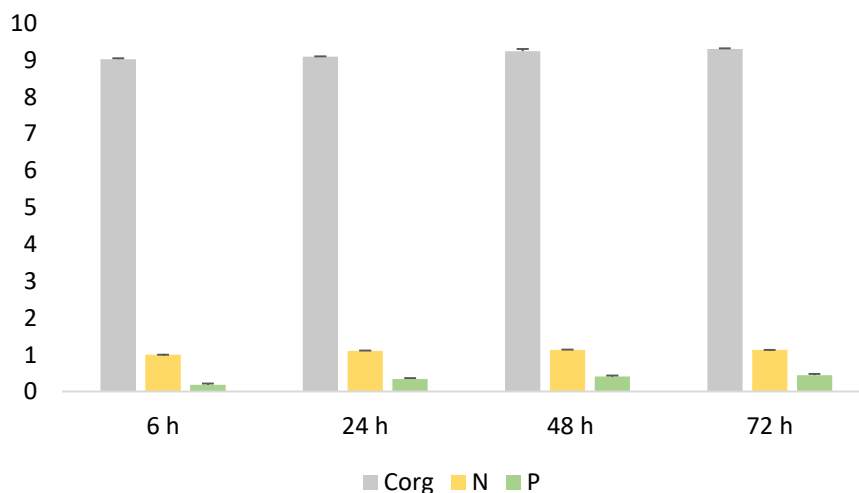


Figura 17. Influencia del tiempo de extracción en la concentración de carbono orgánico (Corg), nitrógeno (N) y fósforo (P) obtenidos.

Se observa que la concentración de carbono orgánico aumenta, aunque no de manera significativa, cuando la extracción se realiza durante 48h. En cambio, el nitrógeno sí que presenta un incremento significativo al superar las 6h de extracción. Asimismo, la concentración de nitrógeno se incrementa a medida que aumenta el tiempo de extracción existiendo diferencias significativas al comparar la concentración obtenida en 6h de extracción con el resto de tiempos estudiados.

Puesto que las diferencias obtenidas para las concentraciones de nutrientes entre 24, 48 y 72 horas no son significativas, se decide que el tiempo de extracción más adecuado, a partir del cual se logra la estabilidad de las concentraciones obtenidas, es **24h**.

Varios estudios analizan la influencia del tiempo de extracción en la solubilización de la materia orgánica. Cegarra (1978) observó que, a medida que aumenta el tiempo de extracción desde 0,5 horas hasta 24 horas, también lo hace el porcentaje de carbono extraído a partir de materia como la turba o estiércol ovino. Otros investigadores como Saito y Seckler (2014) evaluaron el tiempo de extracción para sustancias húmicas desde las 3 horas hasta las 24 horas. De acuerdo a sus resultados, las mayores concentraciones de nutrientes se conseguían cuando el tiempo de extracción aumentaba de 12 a 24 horas.

4.2.3 Influencia de la temperatura de extracción

Con las condiciones seleccionadas para la relación sólido:líquido (1:2,5) y el tiempo de extracción (24 horas), se estudia la influencia de la temperatura de extracción (30, 45, 60 °C) en la concentración de los nutrientes en los extractos. Se mantuvieron constantes los siguientes parámetros:

- Sólido: Líquido: 1:2,5
- Tiempo (h): 24
- Agitación (rpm): 200

La Tabla 14 recoge los resultados de concentración (g/L) y rendimientos (%) obtenidos en cuanto a carbono orgánico, nitrógeno y fósforo, para cada temperatura de extracción

Tabla 14. Influencia de la temperatura de extracción en la concentración de nutrientes y en el rendimiento de recuperación.

S:L	t (h)	T (°C)	W (rpm)	Concentración (g/L)			Rendimientos (%)		
				Corg	N	P ₂ O ₅	Corg	N	P
TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN									
1:2,5	24	30	200	15,38	1,80	0,02	15,95	21,38	0,51
		45		16,80	2,31	0,02	17,37	27,46	0,52
		60		16,97	2,32	0,03	17,59	27,55	0,58

La Figura 18 compara la concentración de nutrientes obtenidos para cada una de las tres temperaturas estudiadas.

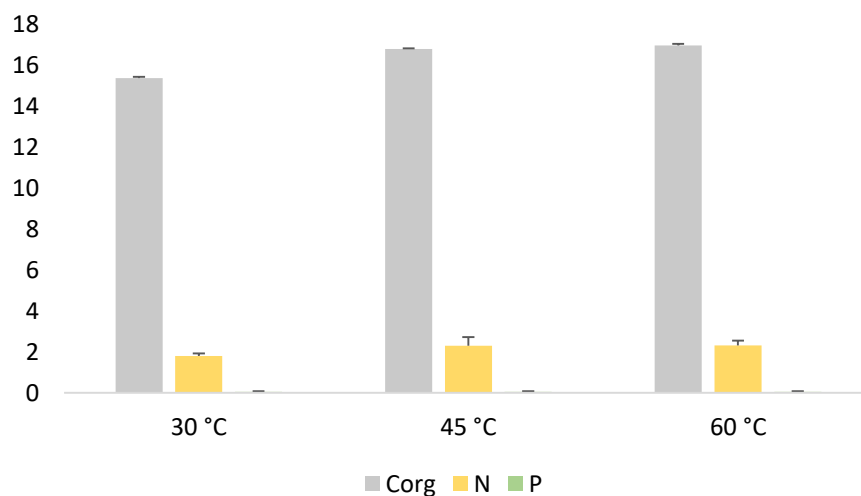


Figura 18. Influencia de la temperatura de extracción en la concentración de carbono orgánico (Corg), nitrógeno (N) y fósforo (P) obtenidos.

Se observa que, aunque no de manera significativa, el incremento de temperatura supone, para el nitrógeno, un incremento en su concentración. En cambio, el incremento de concentración de carbono orgánico para temperaturas de 45°C y 60°C sí es significativo respecto a la concentración obtenida a 30°C. El fósforo, por el contrario, no sufre ninguna variación al aumentar la temperatura de extracción manteniéndose en una concentración de 0,1g/L.

Se determina por tanto, que la temperatura que proporciona los mejores resultados según las diferencias estadísticas detectadas es **45 °C**. La temperatura de **60 °C** es la que conduce a mayores concentraciones de nutrientes en los extractos.

En materiales ricos en materia orgánica como estiércoles, turbas o compost el rendimiento de extracción de nutrientes depende en gran medida de la temperatura a la que se trabaje (Tortosa, 2007). García y col. (1994) evaluaron los efectos de la temperatura sobre la extracción de sustancias húmicas de lignito empleando temperaturas de 20 °C, 50 °C y 80 °C para lograr un fertilizante húmico. Del mismo modo, Cegarra y col. (1974) estudiaron el efecto de este parámetro sobre turba o estiércol ovino, con un intervalo de operación entre 30 °C y 80 °C. Estos estudios concluyeron que el incremento de temperatura durante la extracción, incrementa el rendimiento de extracción.

4.2.4 Velocidad de agitación

La influencia de la velocidad de agitación (100, 200, 300 rpm) se analiza manteniendo constantes los parámetros anteriormente definidos:

- Sólido: Líquido: 1:2,5

- Tiempo (h): 24
- Temperatura (°C): 60

La Tabla 15 muestra los resultados de concentración (g/L) y rendimientos (%) obtenidos de carbono orgánico, nitrógeno y fósforo, para cada velocidad de agitación.

Tabla 15. Influencia de la velocidad de agitación en la concentración de nutrientes y en el rendimiento de recuperación.

S:L	t (h)	T (°C)	W (rpm)	Concentración (g/L)			Rendimientos (%)		
				Corg	N	P ₂ O ₅	Corg	N	P
VELOCIDAD DE AGITACIÓN									
1:2,5	24	60	100	16,45	2,07	0,03	17,09	24,64	0,56
			200	16,97	2,32	0,03	17,59	27,55	0,58
			300	17,16	2,38	0,03	17,80	28,33	0,76

La Figura 19 representa la concentración de nutrientes obtenidos para cada una de las tres velocidades de agitación analizadas.

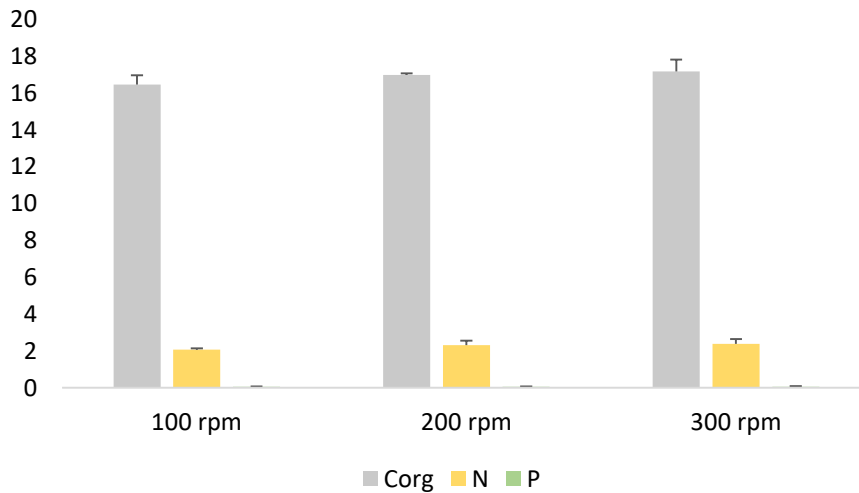


Figura 19. Influencia de la velocidad de agitación en la concentración de carbono orgánico (Corg), nitrógeno (N) y fósforo (P) obtenidos.

Para los tres nutrientes analizados se incrementa la concentración al aumentar la velocidad de agitación. Este incremento no es significativo para el carbono orgánico ni el nitrógeno.

La velocidad de agitación más adecuada son **200 rpm**. Pero es a **300 rpm** cuando se consiguen las concentraciones de nutrientes más elevadas.

La velocidad de agitación es la variable menos analizada en los procesos de extracción de nutrientes. La mayoría de los estudios se desarrollan a 300 rpm, como Saito y Seckler (2014) para la extracción de sustancias húmicas, pero no reflejan el análisis de la velocidad más adecuada para lograr mejores rendimientos.

4.2.5 Comparativa con la normativa de fertilizantes

De acuerdo al Anexo I, Parte II, de la propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) nº. 1069/2009 y (CE) nº. 1107/2009, los **abonos orgánicos líquidos** deberán contener:

- Materia seca < 40 % en masa.
- Contendrá al menos uno de los siguientes nutrientes declarados en las cantidades mínimas indicadas:
 - 2 % en masa de nitrógeno (N) total.
 - 1 % en masa de pentóxido de fósforo (P₂O₅) total.
 - 2 % en masa de óxido de potasio (K₂O) total.
- Carbono orgánico ≥ 5 % en masa.

Se determina que las condiciones que conducen a las concentraciones de nutrientes más elevadas, independientemente de las diferencias estadísticas que existen son:

- 1) Relación sólido: líquido: 1:2,5
- 2) Tiempo de extracción: 24h
- 3) Temperatura de extracción: 60°C
- 4) Velocidad de agitación: 300 rpm

La Tabla 16 presenta las concentraciones de nutrientes (g/L) obtenidas de la muestra sometida a las condiciones anteriormente establecidas y las compara con los valores indicados en el mercado CE.

Tabla 16. Comparativa de las concentraciones mínimas de nutrientes requeridas según el mercado CE y el extracto obtenido en condiciones experimentales: S/L 1:2,5; 24h; 60 °C; 300 rpm

	Unidades	Concentración Mercado CE	Concentración en el extracto
Carbono orgánico	g/L	50	17,16
Nitrógeno total	g/L	20	2,38
P ₂ O ₅	mg/L	10.000	0,078
K ₂ O	g/L	20	5,21

Se observa que no cumple los requisitos necesarios establecidos para abonos orgánicos líquidos y que por tanto el extracto no presenta interés agronómico al encontrarse, en todos los nutrientes analizados, muy por debajo de la concentración mínima requerida.

La Tabla 17 recoge los límites máximos establecidos para metales según el Anexo I, Parte II de la propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) n.º 1069/2009 y (CE) n.º 1107/2009 y se comparan tales límites con la concentración de metales pesados detectados en el extracto.

Tabla 17. Comparativa de las concentraciones de metales requeridas según el mercado CE con la el extracto obtenido en condiciones experimentales: S/L 1:2,5; 24h; 60 °C; 300 rpm

	Unidades	Concentración Mercado CE	Concentración en el extracto
Cd	mg/kg	1,5	0,03
Hg	µg/kg	1000	2,12
Ni	mg/kg	50	1,55
Pb	mg/kg	120	0,30
Cr total	mg/kg	-	0,55
Cr VI	mg/kg	2	nd

* nd: no determinado

Para lograr que el extracto presente las concentraciones adecuadas de nutrientes y de esta forma adquiriera valor agronómico se requiere incrementar las concentraciones de los mismos. Por ello, se realiza posteriormente una concentración a vacío del extracto, tal y como se describe en el siguiente apartado.

4.3 CONCENTRACIÓN DE NUTRIENTES

Una vez determinados aquellos rangos para los que se obtienen las concentraciones más elevadas de nutrientes en los parámetros estudiados, se observa que el extracto obtenido no cumple con los requisitos establecidos para abonos orgánicos líquidos y por ello se requiere una etapa posterior que permita aumentar la concentración de los nutrientes.

En este estudio, la concentración de nutrientes se llevó a cabo por **concentración a vacío mediante rotavapor**. El equipo permite la evaporación de parte del disolvente (agua), de forma que aumenta la concentración de nutrientes en el extracto según se explica en el apartado 3.3 Concentración de nutrientes.

El concentrado obtenido de la destilación a vacío se analizó para determinar su contenido en macronutrientes (Tabla 18).

Tabla 18. Comparativa de las concentraciones mínimas de nutrientes requeridas según el mercado CE con la muestra de extracto concentrado (condiciones de extracción S: L1:2,5; 24h; 60 °C; 300 rpm)

	Unidades	Mercado CE	Extracto concentrado
Carbono orgánico	g/L	50	177,92
Nitrógeno total	g/L	20	20,51
P ₂ O ₅	g/L	10	0,788
K ₂ O	g/L	20	42,06

Los resultados muestran que las concentraciones obtenidas para el carbono orgánico y el nitrógeno son muy superiores después de someter la muestra a destilación a vacío consiguiendo que la concentración de carbono orgánico pase de 17,16 g/L en el extracto inicial a 177,92 g/L en el concentrado y del mismo modo, el nitrógeno total, asciende desde 2,38 g/L hasta 20,51 g/L. Este incremento significativo también se produce para el P₂O₅ y el K₂O analizados, alcanzando concentraciones de 0,788 g/L y 42,06 g/L respectivamente. El concentrado presenta las concentraciones mínimas requeridas por la legislación vigente en materia de abonos orgánicos.

Se analizó también la concentración de metales en el concentrado (Tabla 19).

Tabla 19. Comparativa de las concentraciones de metales requeridas según el marcado CE con la muestra de extracto concentrado (condiciones de extracción S: L 1:2,5 24h 60 °C 300 rpm)

	Unidades	Marcado CE	Extracto Concentrado
Cd	mg/kg	1,5	0,22
Hg	µg/kg	1000	1,27
Ni	mg/kg	50	12,90
Pb	mg/kg	120	0,29
Cr total	mg/kg	-	4,72
Cr VI	mg/kg	2	nd

*nd.: no determinado

Los resultados advierten que las concentraciones de metales se incrementaron significativamente respecto a los valores obtenidos en el extracto inicial. Para el cadmio la concentración pasó de 0,03 mg/kg hasta alcanzar 0,22 mg/kg; el níquel, que presentaba una concentración de 1,55 mg/kg después de la destilación el valor obtenido fue de 12,9 mg/kg y el cromo total, que aunque no está legislado por el marcado CE sufrió un incremento de 4,17 mg/kg. Por el contrario, el resto de metales, mercurio y plomo no incrementaron su concentración manteniéndose en valores del mismo orden antes y después del proceso de concentración del extracto.

Por tanto se concluye que el concentrado obtenido mediante destilación a vacío, del extracto acuoso (relación S:L 1:2,5; 24h; 60°C; 300rpm) de material bioestabilizado, posee las concentraciones mínimas vigentes para macronutrientes y no supera las máximas establecidas en metales pesados reuniendo entonces todos los requisitos para poder considerarlo de interés agronómico.

En otras referencias bibliográficas se describen otros métodos para la recuperación y concentración de nutrientes de los extractos, tal y como se describe a continuación.

Uno de estos métodos corresponde al **proceso de stripping** (Figura 20) por el cual el nitrógeno amoniacal presente en el residuo pasa a una corriente de aire. Este tratamiento combinado con la absorción posterior del amoníaco en una corriente de agua permite obtener agua amoniacal o sal de amonio (Flotats y col., 2015).

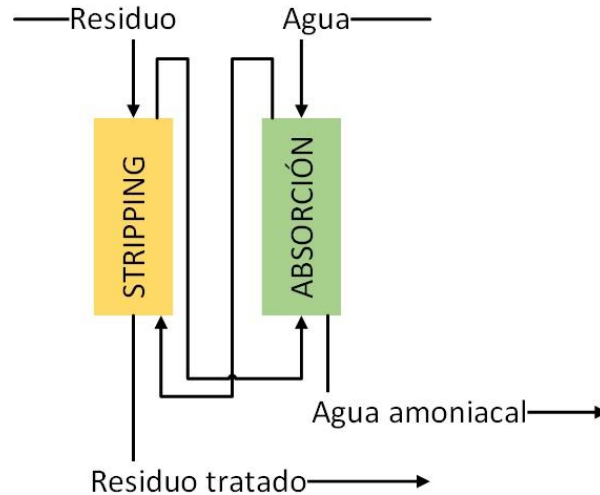


Figura 20. Proceso de stripping-absorción para la recuperación de nutrientes de residuos orgánicos. Fuente: Flotats y col., 2015

Además de lograr la recuperación de nitrógeno de los residuos orgánicos, este método se empleó también por Ksheem y col (2015) para recuperar fósforo y potasio en columnas de PVC. Los lixiviados obtenidos del proceso permiten la determinación de los nutrientes solubles en función del tiempo de contacto entre el agua de percolación y el residuo orgánico (gallinaza) utilizado logrando rendimientos superiores al 90%.

Otro método que posibilita la recuperación de nutrientes de los residuos es el empleo de **membranas permeables**. Consiste en membranas hidrofóbicas permeables a los gases que permiten el intercambio gaseoso del NH_3 para ser capturado por disolución ácida de H_2SO_4 (Daguerre, 2015). Al pasar el gas a través de la membrana entra en contacto con la solución ácida formando iones de amonio (NH_4^+) que a su vez podrán o no reaccionar con el ácido y formar sales. Estas sales se mantendrán retenidas y concentradas en la solución ácida aumentando su pH, mientras se reduce el pH del residuo (Martínez, 2014). Estudios como el de García-González y Vanotti (2015) demostraron que al aumentar la resistencia de los residuos al paso de la membrana y el contenido de NH_3 disponible se aumentaba la captura de nitrógeno logrando recuperaciones de más del 80%.

La cristalización de nitrógeno y fósforo en forma de fosfato de magnesio y amonio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) también conocido como **estruvita**, es otra de las técnicas que pueden emplearse para recuperar nutrientes del digestato (Rivas y col., 2011). El efluente que se obtiene tras la etapa de digestión anaerobia de residuos orgánicos puede contener elevadas cantidades de nutrientes. La combinación de magnesio, fosfato y amonio en iguales cantidades molares provoca la cristalización de estruvita. La precipitación de la estruvita depende de varios factores, como son: la composición química del efluente residual de partida, el pH, la relación molar Mg: N: P, el grado de sobresaturación, la temperatura y la presencia de iones extraños, como el calcio. Estas condiciones determinarán los rendimientos de recuperación pudiéndose alcanzar hasta el 90% (Munir y col., 2017).

Estos métodos representan futuras vías de estudio para proporcionar a los extractos derivados de material bioestabilizado salida comercial en el campo agronómico.

5. CONCLUSIONES

El TFM estudia la valorización de material bioestabilizado mediante la obtención de concentrados de nutrientes de interés agronómico.

En primer lugar, se realizó una revisión bibliográfica en cuanto a la producción y modelos de gestión de residuos domésticos. Actualmente prevalece la recogida no selectiva frente a la selectiva lo que justifica el interés de valorizar los residuos domésticos derivados de la misma. Además se recopiló el marco de la normativa vigente en materia de residuos. El material bioestabilizado procedente del proceso de compostaje es un residuo cuya aplicación como producto fertilizante se ha visto restringida.

La **caracterización físico-química** permitió comprobar que el material bioestabilizado supone un importante reservorio en cuanto a nutrientes. La concentración de carbono total presente en el material es de 27,23 % s. MS; y en menores cantidades se encuentran el nitrógeno (1,93 %s.MS), P₂O₅ (1,39% s.MS) y K₂O (2,10% s. MS). Se evaluó de la misma manera la concentración en metales presentes en los residuos. Este material, al proceder de recogida no selectiva de residuos orgánicos municipales, en ningún caso, independientemente de los resultados de su caracterización, podría ser empleado como abono orgánico sólido.

Respecto a la etapa de **extracción** se trabajó con diferentes parámetros de operación y se compararon los resultados en función de las variables de respuesta. Se observó que las concentraciones más elevadas de nutrientes se conseguían para la relación sólido:líquido 1:2,5; tiempo de extracción 24horas; temperatura de extracción 60°C y velocidad de agitación 300 rpm.

El extracto acuoso derivado de esas condiciones de trabajo no cumple con lo establecido por la legislación europea para abonos orgánicos líquidos y por ello se decidió realizar una etapa de concentración. La **concentración a vacío** mediante rotavapor evapora parte del solvente. El análisis del concentrado permitió comprobar que las concentraciones de nutrientes se incrementaban significativamente. La concentración de carbono orgánico pasó de 17,16 g/L a 177,92 g/L, del mismo modo, el nitrógeno también se incrementó desde 2,38 g/L hasta 20,51 g/L. El óxido de fósforo, que presentaba una concentración de 0,078 g/L, y el óxido de potasio, 5,21g/L, alcanzaron valores de 0,788 g/L y 42,06 g/L respectivamente. Aunque la concentración de metales también se vio incrementada en ningún caso se superó lo establecido legalmente.

De esta forma se logra conseguir un extracto con concentraciones en nutrientes que cumplen según lo legislado y se atribuye valor agronómico al material bioestabilizado de partida contribuyendo así a la economía circular.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, y Water Environment Federation. (1915). Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association.
- Arbuniés y Lekunberri Asociados S.L. (2006) “Los residuos sólidos urbanos” en Material Educativo sobre Residuos Sólidos Urbanos. Navarra: CRANA. Fundación Centro de Recursos Ambientales de Navarra. [Base de datos en línea] http://www.crana.org/es/residuos/documentacion_6/andice-materiales-educativos-sobre-residuos-salidos-urbanos [Consulta: 25 de abril de 2018]
- Báez Alcántara, NM. (2016). Comparación de la gestión de residuos entre varias ciudades europeas (Barcelona, París, Hamburgo y Praga) y propuesta de mejora en la logística de recolección. Tutor: Pérez Vidal, L. Trabajo final de máster. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya. [Base de datos en línea] <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/96594/TFMBaez3.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Consulta: 11 de mayo de 2018]
- Borrador de anteproyecto de ley por la que se modifica la Ley 22/2011, de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Versión 18 de Mayo de 2018. [Base de datos en línea] http://www.mapama.gob.es/images/es/borradoraplmodificacionleyderesiduos20180518_tcm30-449600.pdf [Consultado el 15 de Junio de 2018]
- Castells, X.E. (2012). Reciclaje de residuos industriales: residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora. Ediciones Díaz de Santos. [Base de datos en línea] <http://www.editdiazdesantos.com/wwwdat/pdf/9788479788353.pdf> [Consulta: 11 de mayo de 2018]
- Cegarra, J., L. Reverte, A. Lax, y C. F. (1974). *Factores que influyen en la extracción y fraccionamiento de la materia orgánica del suelo*. Anales de Edafología y Agrobiología 33:575-590
- Cegarra, J. 1978. *Fraccionamiento de fertilizantes orgánicos y de sus productos de humificación*. Tesis Doctoral: CEBAS-CSIC. Murcia.
- Cegarra, J., D. Garcia, A. Navarro, and M.P. Bernal. (1994). *Effects of heat on the alkali extraction of humic substances from peat*. Communications. Soil Science and Plant Analysis 25:2685-2695.
- CONAMA. (2016) “GT-15 El desafío de la gestión de la materia orgánica” en La respuesta es verde. Madrid. Fundación CONAMA.
- Daguerre Martini, S. (2015). *Recuperación de amoníaco mediante membranas semipermeables a partir de residuos ganaderos*. Trabajo Final de Máster. Alicante: Escuela Politécnica Superior de Orihuela. [Base de datos en línea] <http://dspace.umh.es/bitstream/11000/2000/1/TFM%20Daguerre%20Martini,%20Silvana.pdf> [Consulta: 5 de julio de 2018]
- Dapena, E., Miñarro, M., García, G., Marañón, E., Castrillón, L. y González, P. (2009). Aplicaciones del compost obtenido a partir de la recogida selectiva de residuos sólidos orgánicos en Asturias. Estudio de mercado y de posibles usos agroforestales (2006-2008). Programa Fruticultura. Cogersa. [Base de datos en línea] <file:///C:/Users/Sandra/Desktop/Informe%20mercado%20compost%20en%20Asturias%20-%20Universidad%20de%20Oviedo%20y%20SERIDA.pdf> [Consulta: 21 de mayo de 2018]
- Decálogo para la utilización del material bioestabilizado y del compost no inscrito en el registro de productos fertilizantes mediante la operación R10. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 25 de Junio de 2013. [Base de datos en línea]

- http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_wasmun&lang=en
[Consultado el 10 de Junio de 2018]
- Dirección General del Medio Ambiente. (2016). Documento preliminar para la definición de la estrategia de gestión sostenible de los residuos de la comunidad de Madrid (2017 – 2024). Consejería de Medio Ambiente, Administración Local y Ordenación del Territorio.
- Directiva (UE) 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. Diario Oficial de la Unión Europea, 22 de noviembre de 2008, núm. 312, pp. 3 a 30.
- Directiva (UE) 2018/851 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de mayo de 2018, por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos. Diario Oficial de la Unión Europea, 14 de junio de 2018, L. 150/109.
- Flotats, X., Campos, E., Illa, J., Magrí, A., Palatsi, J. y Solé, F. (2004). Guía de los tratamientos de las deyecciones ganaderas. *Generalitat de Catalunya*. [Base de datos en línea] http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_wasmun&lang=en
[Consultado el 7 de Julio de 2018]
- García, D., Cegarra, J., Abad, M., y Fornes, F. (1993). *Effects of the extractants on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite*. *Bioresource Technology*, 43(3), 221-225.
- García, D., Cegarra, J., Roig, A., y Abad, M. (1994). *Effects of the extraction temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite*. *Bioresource technology*, 47(2), 103-106.
- García-González, M. C., y Vanotti, M. B. (2015). *Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: effect of waste strength and pH*. *Waste management*, 38, 455-461.
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2018a). Estadística sobre recogida y tratamiento de residuos. [Base de datos en línea] http://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176844&menu=resultados&idp=1254735976612 [Consultado el 11 de Mayo de 2018]
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2018b). Población por comunidades y ciudades autónomas y tamaño de los municipios. [Base de datos en línea] <http://www.ine.es/jaxiT3/Tabla.htm?t=2915&L=0> [Consultado el 11 de Mayo de 2018]
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2018c). Cantidad de residuos urbanos recogidos clasificados por tipo de residuo. [Base de datos en línea] <http://www.ine.es/jaxi/Datos.htm?path=/t26/e068/p01/serie/I0/&file=02003.px> [Consultado el 13 de Mayo de 2018]
- Izquierdo Escribano, RL. (2015). “Prevención y reutilización” en Guía técnica de la gestión de residuos municipales. Madrid: Fundación Conde del Valle de Salazar. [Base de datos en línea] http://ayto-fuenlabrada.es/recursos/doc/SC/Medio_ambiente/47309_2652652016141950.pdf
[Consultado el 8 de mayo de 2018]
- Ksheem, A. M., Bennett, J. M., Antille, D. L., & Raine, S. R. (2015). *Towards a method for optimized extraction of soluble nutrients from fresh and composted chicken manures*. *Waste management*, 45, 76-90.
- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado, 29 de Julio 2011, núm. 181, pp. 85650 a 85705.
- Lafuente F, M.E. Alonso, C. Ruiperez, M.B. Turrion, O. Lopez, R. Mulas, C. Blanco y J.C. Arranz. (2004). Determinación de carbono orgánico en suelos calizos mediante analizador LECO CHN-2000. Libro de Actas, Tercer Congreso Virtual Iberoamericano sobre Gestión de Calidad en Laboratorios, IBEROLAB. pp. 344- 347.

- Martínez Campesino, L. (2014). *Uso de membranas selectivas para la recuperación de nitrógeno amoniacal durante el proceso de digestión anaerobia*. Trabajo Final de Grado. Universitat Politècnica de Catalunya. [Base de datos en línea] <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/22243/memoria.pdf?sequence=4&isAllowed=y> [Consultado el 4 de Julio de 2018]
- Méndez Fernández, A. (2017). *Cambio en las propiedades químicas de un biochar de sarmientos de vid por adición a pilas de compostaje*. Trabajo Final de Máster. Valladolid: Escuela de Ingenierías Industriales.
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA). (2018a). “Biorresiduos” [Base de datos en línea] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/biorresiduos/Default.aspx> [Consultado el 30 de Abril de 2018]
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA). (2018b). “Economía circular” [Base de datos en línea] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/> [Consultado el 29 de Abril de 2018]
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA). (2018c). “Introducción a los modelos de gestión de residuos” [Base de datos en línea] http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/modelo_gestion/ [Consultado el 2 de Mayo de 2018]
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA). (2018d). “Valorización y reciclaje material” [Base de datos en línea] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Tratamientos-mecanico-biologicos.aspx> [Consultado el 4 de Mayo de 2018]
- Miñón, M. A., Sainz, F. J. F. y Alonso, O. G. (2012) “La gestión de los residuos municipales en España: ¿vamos por el buen camino?” en *Revista Española de Control Externo*, vol. 14 Nº 40, págs. 79-104. [Base de datos en línea] <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3958608> [Consulta: 21 de abril de 2018]
- Moreno Casco, J. y Moral Herrero, R. (2011). *Compostaje*. Madrid: Mundi-Prensa.
- Munir, M. T., Li, B., Boiarkina, I., Baroutian, S., Yu, W., & Young, B. R. (2017). Phosphate recovery from hydrothermally treated sewage sludge using struvite precipitation. *Bioresource technology*, 239, 171-179.
- Nelson, D. W., y Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis part 3—chemical methods*, 961-1010. [Base de datos en línea] http://bcdodata.who.edu/LaurentianGreatLakes_Chemistry/bs116.pdf [Consultado el 7 de Mayo de 2018]
- Oficina Europea de Estadística. Eurostat. (2018). *Municipal waste by waste operation*. [Base de datos en línea] http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_wasmun&lang=en [Consultado el 28 de Abril de 2018]
- Orden de 1 de diciembre de 1981 por la que se establecen métodos oficiales de análisis de aguas, aceites y grasas, carne y productos cárnicos, fertilizantes, productos fitosanitarios, leche y productos lácteos, productos orgánicos, fertilizantes, suelos y productos derivados de la uva y similares. *Boletín Oficial del Estado*, 20 de enero de 1982, núm. 17, pp. 1275 a 1284.
- Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos 2016-2022 (PEMAR). (2015). Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2015.
- Plan Integral de residuos de Castilla y León (PIRCyL). (2014). Junta de Castilla y León, 25 de Marzo de 2014.

- Propuesta de REGLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) n.º 1069/2009 y (CE) n.º 1107/2009. ANNEXES 1-5. COM/2016/0157 final - 2016/084 (COD). Bruselas, 17.3.2016.
- Protocolo Normalizado de Trabajo (PNT-1-02) *Determinación de Sólidos Totales (Humedad)*. Universidad de Valladolid: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.
- Protocolo Normalizado de Trabajo (PNT-1-03) *Determinación de las Cenizas*. Universidad de Valladolid: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.
- Protocolo Normalizado de Trabajo (PNT-12-01) *Determinación de Nitrógeno Kjeldahl*. Universidad de Valladolid: Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.
- Rivas, L. S., Prieto, S. B., Romero, G. G. T., y Fernández, J. M. G. (2011). *Recuperación de fósforo mediante cristalización de estruvita en efluente de industria de productos congelados marinos*. Tecnología del agua, 31(335), 26-35.
- Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. Boletín Oficial del Estado, 29 de enero de 2002, núm. 25, pp. 3507 a 3521.
- Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Boletín Oficial del Estado, 10 de julio de 2013, núm. 164, pp. 51119 a 51207.
- Röben, E. (2002). Manual de compostaje para municipios. DED/Ilustre Municipalidad de Loja, Loja, Ecuador. [Base de datos en línea] <http://www.resol.com.br/Cartilha7/ManualCompostajeparaMunicipios.pdf> [Consultado el 21 de Mayo de 2018]
- Saito, B., y Seckler, M. M. (2014). Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31(3), 675-682.
- Tortosa Muñoz, G. (2007). *Extracción de materia orgánica soluble de un compost de orujo de oliva de dos fases*. Memoria de la Tesis de Licenciatura: Universidad de Murcia.
- Zambrana Vásquez, D.A. (2010). "Estudio de la valorización energética de la "fracción resto" del ecovertedero de Zaragoza" en Acta Nova, 4(4), 447-463. [Base de datos en línea] <http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/ran/v4n4/v4n4a01.pdf> [Consultado el 17 de Mayo de 2018]

ANEXO I. ANALISIS ESTADÍSTICO

Resultados de los análisis de varianza, en aquellos casos en que se observen diferencias significativas ($p < 0,05$ en color rojo) se realizó test de Tukey para determinar esas diferencias.

1. RELACIÓN SÓLIDO: LÍQUIDO

Carbono orgánico

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	72785900,160	3	24261966,720	15668,702	,000
Intra-grupos	6193,740	4	1548,435		
Total	72792093,900	7			

HSD de Tukey

(I) RelaciónSL	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%		
				Límite inferior	Límite superior	
2,50	5,00	990,00000*	39,35016	,000	829,8112	1150,1888
	10,00	5490,00000*	39,35016	,000	5329,8112	5650,1888
	20,00	7228,80000*	39,35016	,000	7068,6112	7388,9888
5,00	2,50	-990,00000*	39,35016	,000	-1150,1888	-829,8112
	10,00	4500,00000*	39,35016	,000	4339,8112	4660,1888
	20,00	6238,80000*	39,35016	,000	6078,6112	6398,9888
10,00	2,50	-5490,00000*	39,35016	,000	-5650,1888	-5329,8112
	5,00	-4500,00000*	39,35016	,000	-4660,1888	-4339,8112
	20,00	1738,80000*	39,35016	,000	1578,6112	1898,9888
20,00	2,50	-7228,80000*	39,35016	,000	-7388,9888	-7068,6112
	5,00	-6238,80000*	39,35016	,000	-6398,9888	-6078,6112
	10,00	-1738,80000*	39,35016	,000	-1898,9888	-1578,6112

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Nitrógeno

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	673554,000	3	224518,000	304,250	,000
Intra-grupos	2951,760	4	737,940		
Total	676505,760	7			

HSD de Tukey

(I) RelaciónSL		Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
2,50	5,00	79,80000	27,16505	,132	-30,7850	190,3850
	10,00	470,40000*	27,16505	,000	359,8150	580,9850
	20,00	712,60000*	27,16505	,000	602,0150	823,1850
5,00	2,50	-79,80000	27,16505	,132	-190,3850	30,7850
	10,00	390,60000*	27,16505	,000	280,0150	501,1850
	20,00	632,80000*	27,16505	,000	522,2150	743,3850
10,00	2,50	-470,40000*	27,16505	,000	-580,9850	-359,8150
	5,00	-390,60000*	27,16505	,000	-501,1850	-280,0150
	20,00	242,20000*	27,16505	,003	131,6150	352,7850
20,00	2,50	-712,60000*	27,16505	,000	-823,1850	-602,0150
	5,00	-632,80000*	27,16505	,000	-743,3850	-522,2150
	10,00	-242,20000*	27,16505	,003	-352,7850	-131,6150

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Fósforo

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,119	3	,040	37,366	,002
Intra-grupos	,004	4	,001		
Total	,123	7			

HSD de Tukey

(I) RelaciónSL	(J) RelaciónSL	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
2,50	5,00	,23000*	,03253	,007	,0976	,3624
	10,00	,28000*	,03253	,003	,1476	,4124
	20,00	,31000*	,03253	,002	,1776	,4424
5,00	2,50	-,23000*	,03253	,007	-,3624	-,0976
	10,00	,05000	,03253	,496	-,0824	,1824
	20,00	,08000	,03253	,207	-,0524	,2124
10,00	2,50	-,28000*	,03253	,003	-,4124	-,1476
	5,00	-,05000	,03253	,496	-,1824	,0824
	20,00	,03000	,03253	,796	-,1024	,1624
20,00	2,50	-,31000*	,03253	,002	-,4424	-,1776
	5,00	-,08000	,03253	,207	-,2124	,0524
	10,00	-,03000	,03253	,796	-,1624	,1024

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

2. TIEMPO DE EXTRACCIÓN

Carbono orgánico

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	100950,000	3	33650,000	7,942	,037
Intra-grupos	16946,840	4	4236,710		
Total	117896,840	7			

Nitrógeno

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	21453,180	3	7151,060	169,698	,000
Intra-grupos	168,560	4	42,140		
Total	21621,740	7			

HSD de Tukey

(I) TIEMPO		Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
6,00	24,00	-110,60000*	6,49153	,000	-137,0261	-84,1739
	48,00	-123,20000*	6,49153	,000	-149,6261	-96,7739
	72,00	-123,20000*	6,49153	,000	-149,6261	-96,7739
24,00	6,00	110,60000*	6,49153	,000	84,1739	137,0261
	48,00	-12,60000	6,49153	,341	-39,0261	13,8261
	72,00	-12,60000	6,49153	,341	-39,0261	13,8261
48,00	6,00	123,20000*	6,49153	,000	96,7739	149,6261
	24,00	12,60000	6,49153	,341	-13,8261	39,0261
	72,00	0,00000	6,49153	1,000	-26,4261	26,4261
72,00	6,00	123,20000*	6,49153	,000	96,7739	149,6261
	24,00	12,60000	6,49153	,341	-13,8261	39,0261
	48,00	0,00000	6,49153	1,000	-26,4261	26,4261

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Fósforo

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,079	3	,026	24,748	,005
Intra-grupos	,004	4	,001		
Total	,083	7			

HSD de Tukey

(I) TIEMPO	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%		
				Límite inferior	Límite superior	
6,00	24,00	-,15000*	,03253	,033	- ,2824	-,0176
	48,00	-,22000*	,03253	,009	-,3524	-,0876
	72,00	-,26000*	,03253	,005	-,3924	-,1276
24,00	6,00	,15000*	,03253	,033	,0176	,2824
	48,00	-,07000	,03253	,278	-,2024	,0624
	72,00	-,11000	,03253	,089	-,2424	,0224
48,00	6,00	,22000*	,03253	,009	,0876	,3524
	24,00	,07000	,03253	,278	-,0624	,2024
	72,00	-,04000	,03253	,643	-,1724	,0924
72,00	6,00	,26000*	,03253	,005	,1276	,3924
	24,00	,11000	,03253	,089	-,0224	,2424
	48,00	,04000	,03253	,643	-,0924	,1724

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

3. TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN

Carbono orgánico

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	3052272,000	2	1526136,000	91,759	,002
Intra-grupos	49896,000	3	16632,000		
Total	3102168,000	5			

HSD de Tukey

(I) TEMPERATURA	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%		
				Límite inferior	Límite superior	
30,00	45,00	-1422,00000*	128,96511	,003	-1960,9088	-883,0912
	60,00	-1590,00000*	128,96511	,002	-2128,9088	-1051,0912
45,00	30,00	1422,00000*	128,96511	,003	883,0912	1960,9088
	60,00	-168,00000	128,96511	,484	-706,9088	370,9088
60,00	30,00	1590,00000*	128,96511	,002	1051,0912	2128,9088
	45,00	168,00000	128,96511	,484	-370,9088	706,9088

Nitrógeno

ANOVA de un factor

Nitrogeno

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	357961,333	2	178980,667	2,183	,260
Intra-grupos	245959,420	3	81986,473		
Total	603920,753	5			

Fósforo

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,000	2	0,000	0,000	1,000
Intra-grupos	,003	3	,001		
Total	,003	5			

4. VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Carbono orgánico

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	551342,333	2	275671,167	1,203	,413
Intra-grupos	687710,500	3	229236,833		
Total	1239052,833	5			

Nitrógeno

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	105661,000	2	52830,500	1,263	,400
Intra-grupos	125469,000	3	41823,000		
Total	231130,000	5			

Fósforo

ANOVA de un factor

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,403	2	,202	190,611	,001
Intra-grupos	,003	3	,001		
Total	,407	5			

HSD de Tukey

(I) AGITACIÓN		Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
100,00	200,00	0,00000	,03253	1,000	-,1359	,1359
	300,00	-,55000*	,03253	,001	-,6859	-,4141
200,00	100,00	0,00000	,03253	1,000	-,1359	,1359
	300,00	-,55000*	,03253	,001	-,6859	-,4141
300,00	100,00	,55000*	,03253	,001	,4141	,6859
	200,00	,55000*	,03253	,001	,4141	,6859

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.