



Universidad de Valladolid



PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL:

**OBTENCIÓN DE FERTILIZANTES LÍQUIDOS A PARTIR
DE MATERIAL BIOESTABILIZADO**

Presentada por Marina Fernández Delgado
para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. Mónica Coca Sanz
Dr. Susana Lucas Yagüe

Valladolid, noviembre 2021



Universidad de Valladolid



PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL:

**OBTENCIÓN DE FERTILIZANTES LÍQUIDOS A PARTIR
DE MATERIAL BIOESTABILIZADO**

Presentada por Marina Fernández Delgado
para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Dr. Mónica Coca Sanz
Dr. Susana Lucas Yagüe

Valladolid, noviembre 2021

*“En el fondo, los científicos somos gente con suerte:
podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.”*

Lee Smolin

*“Todos estos días la vida me ha golpeado duro
Juro que hoy voy a ganar”*

Yo controlo, Lèpoka

“Marina trabaja con caca”

Mi sobrino (5 años)

Agradecimientos

No sé muy bien cómo empezar estos agradecimientos porque son muchas las personas que se me pasan por la cabeza cuando pienso en estos años en los que he estado desarrollando esta tesis doctoral.

Lo primero, sería mencionar a Mónica Coca, Susana Lucas y M^o Teresa García. Mis tutoras y, porque no decirlo, parte de mis referentes de vida. Gracias a ellas, que apostaron por mí, pude empezar mi periplo en el laboratorio con las prácticas de empresa, allá por 2014, para luego hacer el TFG, una beca de colaboración y un TFM, hasta llegar a esta Tesis Doctoral. Gracias por enseñarme una pasión que desconocía.

Supongo que mi familia debe estar presente aquí, sobre todo a mis padres y mi hermano (bueno, y mi perro, por supuesto), los cuales me han aguantado mis enfados, mis llantos, mis largas charlas sobre el reciclaje y los desechos, entre otras cosas. No he recibido más que apoyo incondicional por su parte y buenos consejos de cómo afrontar los problemas que me iban surgiendo.

Mis amigos también han sido una parte importante en estos 5 años. Con ellos he compartido inquietudes, risas, alegrías, tristeza y momentos de desconexión. Aunque algunos se han ido y otros han aparecido, siempre todos estáis en mis pensamientos, porque me habéis ayudado a saber quién soy, y quien quiero ser. Porque vosotros no sois solo amigos, sois hermanos.

Hay que añadir que, sin mis compañeros de laboratorio y mis chicos de prácticas, estos años no habría sido lo mismo. En este punto tengo que recordar, cuando en vez de preparar una disolución 0,25 M de ácido nítrico y me prepararon una 2,5 M. Menudo susto al ver el material naranja fosforito en vez de marrón. Esto te hace pensar en cómo hay que fijarse en todo, en ayudar y que te ayuden. En aprender definitivamente. Ojalá seguir aprendiendo de vosotros, durante mucho tiempo.

No puedo olvidarme de mis tutores y compañeros de Braganza, donde estuve 3 meses de estancia. Gracias por acogerme y hacerme sentir una más en el grupo, aprendiendo a entender y diferenciar entre portugués y el brasileño. Además, en este punto, tengo que decir que uno de mis compañeros de piso fue una bendición caída del cielo. ¡Te echo de menos amigo andaluz! Espero que hayas podido aprender a pronunciar correctamente la palabra efervescente.

Finalmente, no me puedo terminar sin mencionar al proyecto VALORCOMP (0119_VALORCOMP_2_P), proyecto financiado por el programa de cooperación INTERREG V-A España-Portugal (POCTEP) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional. Gracias a este proyecto y a su apoyo financiero, pude empezar el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Esto me lleva agradecer también a la Junta de Castilla y León la concesión de mi contrato predoctoral (E-47-2019-0114592) con el cual me he podido formar, no solo en materia de investigación, sino que también, en docencia.

Gracias a todos. Nos vemos entre matraces y probetas.

Resumen

El uso de fertilizantes minerales en la agricultura se ha visto incrementado para suplir la demanda alimenticia planetaria, que cada vez es mayor. Esto ha provocado que la salinidad del suelo agrícola aumente, la asimilación de nutrientes por parte de las plantas haya disminuido y las materias primas utilizadas se estén mermando de tal manera que la producción de los fertilizantes esté en riesgo. En la actualidad, para superar algunos de los inconvenientes de estos fertilizantes, se están empleando fertilizantes de base orgánica basados en la incorporación de residuos de cultivos, estiércol u otras biomásas. Por tanto, el desarrollo de fertilizantes orgánicos no dependientes de fuentes minerales no renovables o procesos intensivos en energía y basados en el uso de materiales orgánicos renovables es un avance significativo hacia la economía circular que reincorpora los materiales de desecho al ciclo de producción.

Los productos obtenidos a partir del compostaje de la fracción orgánica de los residuos municipales mezclados son una fuente potencial de carbono orgánico y nutrientes. En la Unión Europea se producen aproximadamente 250 Mt de residuos domésticos mezclados anualmente. Las plantas de tratamiento mecánico-biológico recuperan la fracción orgánica de estos residuos y la compostan con el fin de obtener un material bioestabilizado. Dicho material es un producto de baja calidad, debido al alto contenido en impurezas que se pueden encontrar en la fracción orgánica utilizada. Por eso, la Unión Europea está restringiendo su uso en la agricultura como fertilizante orgánico sólido, lo cual ha provocado un importante excedente de este residuo que puede acabar depositado en vertederos. La Unión Europea se ha propuesto como objetivo que, en 2035, la cantidad de residuos domésticos depositados en vertederos sea menor del 10% de los residuos totales generados (Directiva (UE) 2018/580). Esto genera la necesidad de desarrollar procesos de valorización del material bioestabilizado para obtener productos de alto valor añadido. Entre ellas, se incluye el aprovechamiento agronómico de este residuo para la obtención de fertilizantes orgánicos.

Considerando todo lo anterior, el objetivo de la presente Tesis Doctoral es analizar tecnologías viables que permitan recuperar carbono orgánico y nutrientes a partir de los productos del compostaje de la fracción orgánica de los residuos mezclados con el fin de obtener fertilizantes de base orgánica sostenibles. En el desarrollo se tendrán en cuenta (i) criterios técnicos, considerando los parámetros marcados por el Reglamento Europeo (UE) 2019/1009 en cuanto a composición de los productos fertilizantes, (ii) criterios económicos, comprobando si las alternativas cumplen con una relación coste-beneficio competitiva en el mercado actual y (iii) criterios ambientales, analizando las emisiones generadas en el proceso de recuperación de nutrientes y el consumo de recursos materiales y energéticos.

En primer lugar, se realizó la caracterización del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje para determinar si su composición de nutrientes es adecuada y se puede plantear su valorización mediante la recuperación de los estos compuestos de interés agronómico.

A continuación, se planteó la recuperación de nutrientes mediante extracción a partir del material bioestabilizado, usando un método de extracción convencional y asistido con microondas. Para ambas tecnologías se analizaron diferentes tipos de solventes (agua, solvente alcalino y solvente ácido).

El proceso de producción de fertilizantes utilizando agua como solvente necesita de dos etapas, una de extracción y otra de concentración de los extractos líquidos para que el fertilizante líquido obtenido cumpla con la Regulación (UE) 2019/1009 en cuanto a composición de carbono orgánico y nutrientes, sin superar el contenido de metales pesados. Comparando las tecnologías de extracción, se ha podido comprobar que se puede reducir considerablemente el tiempo de operación al utilizar la extracción asistida con microondas frente a la tecnología convencional y que en el caso de la extracción asistida con microondas es necesario reducir el tamaño de la materia prima sólida antes de realizar la extracción para conseguir una mayor homogeneidad de la temperatura dentro del reactor y mejorar el rendimiento de la extracción de nutrientes. En el caso de utilizar la extracción convencional, las condiciones de operación más favorables fueron: relación S/L: 40% m/v, tiempo: 24 h, temperatura: 45 °C, agitación: 200 rpm, relación de concentración: 1/10. Por otra parte, en el caso de la extracción asistida con microondas, las condiciones de operación seleccionadas fueron: relación S/L: 40% m/v, tiempo: 2,5 minutos, temperatura: 80 °C, sólido molido ($d_p < 0,5$ mm), relación de concentración: 1/8.

La extracción de nutrientes con solventes alcalinos no requiere de una etapa posterior de concentración para cumplir con los límites establecidos por el Reglamento 2019/1009 en cuanto a carbono orgánico y nutrientes. Las condiciones de operación de la etapa de extracción fueron optimizadas a través de metodología de diseño de experimentos. En el caso de la extracción convencional, las condiciones óptimas de operación establecidas fueron las siguientes: relación S/L: 40% m/v, concentración del KOH: 1 M, tiempo: 72 h, temperatura: 45 °C y agitación: 200 rpm. En el caso de la extracción asistida con microondas, las condiciones óptimas de operación fueron: relación S/L: 30% m/v, molaridad del KOH: 0,87 M, tiempo: 5 minutos, temperatura: 157 °C y sólido molido ($d_p < 0,5$ mm).

La extracción con solventes ácidos se centró en recuperar fósforo del material bioestabilizado mediante la obtención de extractos que posteriormente pudieran ser precipitado en forma de estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Se emplearon como solventes tanto ácidos inorgánicos (sulfúrico y nítrico) como orgánicos (oxálico y cítrico) y se analizó la influencia de la temperatura, el tiempo y la concentración del solvente en el rendimiento de extracción de fósforo. Los resultados experimentales demuestran que la temperatura de extracción más favorable fue de 30 °C y se demostró que, aunque el uso de ácido sulfúrico 0,5 M proporcionó un mayor rendimiento de extracción (94,2%), el uso de ácido oxálico a 0,1 M es la mejor opción para maximizar la recuperación de fósforo, minimizando, a su vez, la extracción de metales pesados, alcanzado una concentración de 2,5 g/kg de fósforo en el extracto obtenido. Por otra parte, los resultados experimentales de extracción de fósforo se ajustaron a un modelo cinético

de extracción de segundo orden, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación elevados ($R^2 > 0,99$) y alcanzándose la concentración de equilibrio en un tiempo de extracción de 8 h. El estudio económico preliminar del proceso de extracción ácida muestra que el precio de venta estimado de la estruvita que podría obtenerse en el proceso no es competitivo. Los resultados más favorables se obtuvieron utilizando ácido sulfúrico 0,5 M, siendo el coste total de la inversión de 130000 € y un precio mínimo de venta del fertilizante sólido (estruvita) de 4,96 €/kg.

Finalmente, se ha evaluado la viabilidad económica y ambiental de una planta con una capacidad de tratamiento de 300kg/h de material bioestabilizado con un 25% de humedad para la producción de fertilizantes líquidos, comparando los procesos de extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando agua y solventes alcalinos. A través de los balances de materia se ha demostrado que la producción de fertilizantes utilizando solventes alcalinos es diez veces mayor que cuando se emplea agua debido a que esta extracción requiere de una etapa de concentración. Esto repercute directamente en el precio mínimo de venta, ya que los fertilizantes obtenidos en condiciones alcalinas tendrían un precio de venta menor. Por otro lado, respecto a las tecnologías de extracción, el coste total de inversión de la tecnología de microondas es superior en comparación con la tecnología convencional debido a que el coste del reactor microondas es mayor que el coste del tanque de agitación necesario para la extracción convencional, si bien los tiempos de operación requeridos se acortan de forma significativa. Respecto a la evaluación ambiental, los indicadores muestran que cuando la extracción se lleva a cabo con agua el impacto producido por cantidad de fertilizante obtenido es superior que cuando se usa el solvente alcalino, debido, principalmente, a la etapa de concentración del extracto líquido debido a la etapa de concentración necesaria en el proceso que utiliza agua como solvente. Comparando las tecnologías de extracción, se demuestra que la extracción asistida con microondas presenta un consumo de agua menor que la extracción convencional, pero un mayor consumo energético. En vista de los resultados obtenidos en el estudio económico y ambiental, el mejor escenario y, por tanto, el más favorable para realizar el escalado a planta industrial, es el de extracción convencional con solvente alcalino con un coste de la inversión de 1,4 M€ y un precio de venta mínimo del producto fertilizante de 0,7 €/L.

Tabla de contenidos

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Tabla de contenidos.....	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas	xvii
Abreviaturas.....	xxi
Capítulo I Introducción	1
1.1. Uso de fertilizantes en la agricultura	3
1.1.1. Fertilizantes inorgánicos.....	3
1.1.2. Fertilizantes orgánicos.....	7
1.2. Gestión y tratamiento de residuos municipales.....	9
1.2.1. Generación de residuos municipales	10
1.2.2. Gestión de residuos municipales: recogida y valorización.....	13
1.3. Tratamiento de la fracción orgánica de los residuos municipales mediante compostaje.....	20
1.3.1. Proceso de compostaje	20
1.3.2. Diferencia entre compost y material bioestabilizado	21
1.3.3. Alternativas de valorización del material bioestabilizado.....	23
1.3.4. Marco legislativo	28
1.4. Producción de fertilizantes a partir de material bioestabilizado: motivación y retos	32
1.5. Bibliografía	35
Capítulo II Objetivos	43
2.1. Justificación.....	45
2.2. Objetivos	46
2.3. Desarrollo.....	47
Capítulo III Materiales y Métodos	51
3.1. Materia prima	53
3.2. Etapa de extracción de nutrientes.....	53
3.2.1. Extracción convencional	53

3.2.2.	Extracción asistida por microondas.....	54
3.3.	Etapas de concentración de los extractos líquidos	56
3.4.	Métodos analíticos.....	56
3.4.1.	Caracterización de las muestras sólidas	56
3.4.2.	Caracterización de los extractos líquidos	60
3.5.	Ensayos de germinación	63
3.6.	Análisis de datos	63
3.7.	Bibliografía	65
 Capítulo IV Caracterización del material bioestabilizado y el rechazo del compostaje		
.....		67
4.1.	Introducción.....	69
4.2.	Materiales y métodos	71
4.3.	Resultados y discusión	71
4.3.1.	Tamaño de partícula e impurezas	71
4.3.2.	Humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y cenizas	73
4.3.3.	Carbono orgánico y nutrientes principales	74
4.3.4.	Nutrientes secundarios y micronutrientes.....	76
4.3.5.	Metales pesados.....	77
4.3.6.	Comparación con otros residuos orgánicos de interés.....	79
4.4.	Conclusiones	87
4.5.	Bibliografía	89
 Capítulo V Recuperación de nutrientes del material bioestabilizado usando agua como solvente		
.....		93
5.1.	Introducción.....	95
5.2.	Materiales y métodos	100
5.2.1.	Materia prima utilizada	100
5.2.2.	Condiciones de operación	101
5.2.3.	Métodos analíticos	102
5.2.4.	Ensayos de germinación	102
5.3.	Resultados y discusión	103
5.3.1.	Extracción convencional	103
5.3.2.	Extracción asistida con microondas	108

5.3.3.	Comparativa de las tecnologías de extracción	114
5.3.4.	Etapa de concentración	117
5.3.5.	Ensayos de germinación	118
5.3.6.	Aprovechamiento del sólido agotado	122
5.4.	Conclusiones	125
5.5.	Bibliografía	127

Capítulo VI Recuperación de nutrientes del material bioestabilizado usando solventes alcalinos..... 131

6.1.	Introducción.....	133
6.2.	Materiales y métodos	138
6.2.1.	Materia prima utilizada	138
6.2.2.	Condiciones de operación	139
6.2.3.	Métodos analíticos	143
6.2.4.	Ensayos de germinación	143
6.3.	Resultados y discusión	144
6.3.1.	Extracción convencional	144
6.3.2.	Extracción asistida con microondas	151
6.3.3.	Comparativa de las tecnologías de extracción.....	161
6.3.4.	Ensayos de germinación	164
6.3.5.	Aprovechamiento del sólido agotado	166
6.4.	Conclusiones	169
6.5.	Bibliografía	171

Capítulo VII Recuperación de nutrientes del material bioestabilizado usando solventes ácidos..... 175

7.1.	Introducción.....	177
7.2.	Materiales y Métodos.....	179
7.2.1.	Materia prima utilizada	179
7.2.2.	Condiciones de operación	180
7.2.3.	Métodos analíticos	181
7.2.4.	Estudio económico preliminar.....	182
7.2.5.	Análisis estadístico.....	183
7.3.	Resultados y discusión	184

7.3.1.	Caracterización de las fracciones de fósforo en el material bioestabilizado	184
7.3.2.	Influencia de las condiciones de extracción de fósforo	184
7.3.3.	Cinética de la extracción de fósforo	191
7.3.4.	Evaluación económica preliminar	195
7.4.	Conclusiones	199
7.5.	Bibliografía	201
Capítulo VIII Evaluación económica y ambiental de las tecnologías de producción de fertilizantes líquidos		205
8.1.	Introducción	207
8.2.	Materiales y Métodos	209
8.2.1.	Descripción de los escenarios.....	209
8.2.2.	Procedimiento del análisis económico y ambiental.....	211
8.2.3.	Diagramas de flujo y dimensionado de equipos	212
8.2.4.	Evaluación económica: método de los factores de Lang	217
8.2.5.	Evaluación ambiental: Métricas de sostenibilidad IChemE	220
8.3.	Resultados y discusión	223
8.3.1.	Composición de los líquidos fertilizantes obtenidos en los escenarios .	223
8.3.2.	Estudio económico	224
8.3.3.	Estudio ambiental.....	229
8.4.	Conclusiones	233
8.5.	Bibliografía	235
Capítulo IX Conclusiones generales		239
ANEXOS		245
ANEXO I Diseño de los equipos		247
	Escenario 1: Extracción convencional con agua	249
	Escenario 2: Extracción convencional con solvente alcalino.....	253
	Escenario 3: Extracción asistida con microondas con agua.....	256
	Escenario 4: Extracción asistida con microondas con solvente alcalino	260
ANEXO II Aportaciones científicas.....		263

Índice de Figuras

Figura I.1. Sistema Haber-Bosch para producir amoníaco. Fuente: Oficina Española de Patentes y Marcas (2020).	3
Figura I.2. Esquema básico de producción de fertilizantes inorgánicos. Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MMAMRM) (2009).....	4
Figura I.3. Evolución de las ventas realizadas por los fabricantes de fertilizantes inorgánicos en base a los nutrientes básicos. Fuente: ANFFE (2020) y García-Serrano (2019).....	5
Figura I.4. Consumo de fertilizantes entre la campaña de 2013/14 y 2017/18 en España. Fuente: ANFFE (2020).....	5
Figura I.5. Comparativa de la gestión del terreno. Fuente: ONU (2015).	8
Figura I.6. Evolución de la generación de residuos municipales en Europa, España y Castilla y León entre 2009 y 2017. Adaptación de: Eurostat (2019b) e INE (2020).	11
Figura I.7. Comparativa de la economía linear y circular. Fuente: Elaboración propia.	12
Figura I.8. Modelos de recogida de residuos en Europa. Adaptación de MITECO (2020).	13
Figura I.9. Flujo de tratamiento de residuos de competencia municipal en España. Fuente: Méndez-Retamero (2019).....	15
Figura I.10. Tratamiento de los residuos municipales en Europa entre 2008 y 2018. Fuente: Eurostat (2019b).	16
Figura I.11. Esquema de proceso de una planta TMB. Fuente: Elaboración propia.	17
Figura I.12. Ciclo de vida de la materia orgánica. Fuente: Elaboración propia.	18
Figura I.13. Evolución de la temperatura durante el compostaje. Fuente: (Jugos, 2014).	20
Figura I.14. Diagrama de bloques del proceso de compostaje. Fuente: Elaboración propia.	21
Figura I.15. Propiedades físico-químicas de las sustancias húmicas. Fuente: Gara (2008).	24
Figura I.16. Vías de producción de fertilizantes a partir de residuos orgánicos. Fuente: Elaboración propia.	25
Figura II.1. Organización del trabajo de la Tesis Doctoral. Fuente: Elaboración propia.	49
Figura III.1. Izquierda: Afino del compostaje o Material bioestabilizado. Derecha: Rechazo del compostaje.....	53
Figura III.2. Matraces preparados para la extracción S/L convencional.	54
Figura III.3. Proceso de filtración. Izquierda: Líquido antes y después de ser filtrado. Derecha: Residuo sólido tras la filtración.....	54
Figura III.4. Rotor 16HF100 del reactor asistido por microondas Multiwave PRO SOLV (Anton Paar) con los recipientes cerámicos. En la parte izquierda se muestran los tubos antes de ser utilizados, mientras que en la parte derecha aparecen después de su uso.	55
Figura III.5. Rotavapor Heidolph vv 2000.	56
Figura III.6. Patrones de fósforo elemental para elaborar la recta de calibrado.	58

Figura III.7. Recta de calibrado para la obtención de la concentración del fósforo en función de la absorbancia.	58
Figura IV.1. Esquema de planta de tratamiento mecánico-biológico. Fuente: CTR Valladolid (2020) y MITECO (2020).	69
Figura IV.2. Distribución del tamaño de partícula del material bioestabilizado (MB) y del rechazo del compostaje (R). Fuente: Elaboración propia.	72
Figura IV.3. Impurezas encontradas en el rechazo del compostaje. Fuente: Elaboración propia.	72
Figura IV.4. Porcentajes de impurezas en las fracciones de rechazo caracterizadas. Fuente: Elaboración propia.	73
Figura IV.5. Variación de las concentraciones del material bioestabilizado y del rechazo del compostaje en cuanto a: (A) COT y (B) nutrientes principales. Fuente: Elaboración propia.	75
Figura V.1. Esquema de la experimentación llevada a cabo para la extracción con agua. Fuente: Elaboración propia.	101
Figura V.2. Extracción convencional con agua: Influencia de la relación S/L y el tiempo de operación: (A) Concentración de COT (g/L) y (B) concentración de NT (g/L). Las demás condiciones de operación fueron: temperatura: 30 °C, velocidad de agitación: 200 rpm y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	105
Figura V.3. Extracción convencional con agua: Influencia de la temperatura. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 40% m/v, velocidad de agitación: 200 rpm y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	106
Figura V.4. Extracción convencional con agua: Influencia de la velocidad de agitación. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 40% m/v, temperatura: 45 °C y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	108
Figura V.5. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto del tiempo de operación. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 10% m/v, temperatura: 60 °C y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	110
Figura V.6. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto de la molienda del material. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 10% m/v, temperatura: 60 °C y tiempo: 2,5 minutos. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	111
Figura V.7. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto de la temperatura. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 10% m/v, tiempo: 2,5 minutos y el sólido molido ($dp < 0,5$ mm). Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas	

muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	112
Figura V.8. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto de la relación S/L. Las demás condiciones de operación fueron: temperatura: 80 °C, tiempo: 2,5 minutos y el sólido molido ($d_p < 0,5$ mm). Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	114
Figura V.9. Ensayo de viabilidad de las semillas de judía blanca. Muestras antes y después de ser teñidas.....	119
Figura V.10. Embrión de semilla de judía blanca teñido completamente.	119
Figura V.11. Índice de germinación de las alubias blancas. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.	120
Figura V.12. (A) Ensayo de germinación con el extracto sin diluir y (B) con el extracto diluido a 1/100.	120
Figura V.13. Índice de germinación de los berros de jardín. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.	121
Figura V.14. (A) Ensayo de germinación con el extracto sin diluir y (B) con el extracto diluido a 1/10000.	122
Figura VI.1. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas. Adaptación de Gara (2008) y Stevenson (1994).	133
Figura VI.2. Esquema de la experimentación llevada a cabo para la extracción con solventes alcalinos. Fuente: Elaboración propia.	139
Figura VI.3. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo compuesto central 22 + puntos estrella. Fuente: Elaboración propia.....	143
Figura VI.4. Extracción convencional con solventes álcalis: Influencia de la agitación. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 40% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido original, tiempo: 24 h y temperatura 60 °C. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	145
Figura VI.5. Extracción convencional con solventes álcalis: Influencia de la temperatura. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 40% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido original, tiempo: 24 h y velocidad de agitación: 200 rpm. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.	146
Figura VI.6. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (34). Influencia de los parámetros de operación en la concentración de COT y NT. Fuente: Elaboración propia.	148
Figura VI.7. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (34). Gráfico de deseabilidad. Fuente: Elaboración propia.	150
Figura VI.8. Extracción convencional. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en las condiciones óptimas de operación. Las condiciones experimentales fueron: relación S/L: 40%	

m/v; solvente: KOH 1 M; tiempo: 72 h; temperatura: 45 ° y velocidad de agitación: 200 rpm. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia. 151

- Figura VI.9. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Influencia del tiempo. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 10% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido molido y temperatura 80 °C. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia. 153
- Figura VI.10. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Influencia de la temperatura. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 10% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido molido y tiempo: 5 minutos. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia. 154
- Figura VI.11. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Influencia de la molaridad del solvente. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: carga de sólido: 10% m/v, tamaño de sólido molido, tiempo: 5 minutos y temperatura: 150 °C. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia. 155
- Figura VI.12. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: 22 + 2 puntos estrella. Influencia de los parámetros de operación en la concentración de COT y NT. Fuente: Elaboración propia. 158
- Figura VI.13. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: 22 + 2 puntos estrella. Gráfico de deseabilidad. Fuente: Elaboración propia. 160
- Figura VI.14. Extracción asistida con microondas. Estudio de la influencia de la relación S/L en las condiciones óptimas de operación. Las condiciones experimentales fueron: solvente: KOH 0,87 M; tiempo: 5 min; temperatura: 157 °C y sólido molido. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia. 161
- Figura VI.15. Índice de germinación de las alubias blancas. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia. 165
- Figura VI.16. Ensayo de germinación con el extracto sin diluir y todas sus diluciones. 165
- Figura VI.17. Índice de germinación de los berros de jardín. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia. 165
- Figura VI.18. (A) Ensayo de germinación con el extracto diluido 1/10 y (B) con el extracto diluido a 1/100. 166
- Figura VII.1. Esquema de la experimentación llevada a cabo para la extracción con solventes ácidos. Fuente: Elaboración propia. 180
- Figura VII.2. Diagrama de flujo común para todos los escenarios de la extracción ácida. H-10X: Cinta transportadora, P-10X: Bomba centrífuga, R-101: Tanque de extracción, B-101: Tanque pulmón, S-101: Centrífuga, MB: Material bioestabilizado, CWS: Entrada de agua de enfriamiento, CWR: Salida del agua de enfriamiento. Fuente: Elaboración propia. 183

Figura VII.3. Fracciones de fósforo en el material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.	184
Figura VII.4. Cinética de la extracción de fósforo experimental y modelo utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos como solventes: (A) ácido sulfúrico. (B) ácido nítrico. (C) ácido oxálico. (D) ácido cítrico. Las condiciones de operación fueron: 10% m/v. 200 rpm y 30 °C. Fuente: Elaboración propia.....	192
Figura VIII.1. Diagrama del proceso general para la obtención de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.	209
Figura VIII.2. Descripción del proceso de la elaboración del estudio económico y ambiental. Fuente: Elaboración propia.....	211
Figura VIII.3. Diagrama de flujo del escenario 1. Fuente: Elaboración propia.....	213
Figura VIII.4. Diagrama de flujo del escenario 2. Fuente: Elaboración propia.....	214
Figura VIII.5. Diagrama de flujo del escenario 3. Fuente: Elaboración propia.....	215
Figura VIII.6. Diagrama de flujo del escenario 4. Fuente: Elaboración propia.....	216
Figura VIII.7. Análisis de sensibilidad de los precios de las materias primas y del fertilizante para los 4 escenarios. Fuente: Elaboración propia.	228

Índice de Tablas

Tabla I.1. Estrategias y objetivos de la agricultura sostenible. Adaptación de: Verma & Verma (2012).	8
Tabla I.2. Composición media (%) de los residuos de competencia municipal en España y Castilla y León. Adaptación de Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) (2015) y Plan Integral de Residuos de Castilla y León (PIRCyL) (2014).	12
Tabla I.3. Tipos de modelos de recogida implantados en España. Fuente: MITECO (2020).	13
Tabla I.4. Cantidad de residuos de competencia municipal generados en España en 2017. Fuente: MITECO (2017).	14
Tabla I.5. Porcentajes de los residuos de competencia municipal en España tratados. Fuente: MITECO (2017).	15
Tabla I.6. Tipos de instalaciones de tratamiento de los residuos de competencia municipal en España. Adaptación de: MITECO (2020).	16
Tabla I.7. Número de instalaciones en activo en España que trataron residuos de competencia municipal en el año 2017. Fuente: MITECO (2017).	17
Tabla I.8. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de valorización biológica. Fuentes: Agencia de Residuos de Cataluña (2004), Amo-Mateos (2018) y ECOREGA (2013).	18
Tabla I.9. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de valorización térmica. Fuentes: Amo-Mateos (2018), Conserve Energy Future (2020) y Steinvorth & Cegesti (2014).	19
Tabla I.10. Recuperación de nutrientes de residuos orgánicos utilizando distintos agentes de extracción. Fuente: Elaboración propia.	25
Tabla I.11. Límites de metales pesados para los abonos órgano-minerales. Fuente: Reglamento 2019/1009.	29
Tabla I.12. Límite de microorganismos presentes en un abono órgano-mineral. Fuente: Reglamento 2019/1009.	29
Tabla I.13. Valores mínimos de carbono orgánico y nutrientes de los abonos órgano-minerales líquidos. Fuente: Reglamento 2019/1009.	29
Tabla I.14. Concentración mínima (% en masa) para abonos órgano-minerales líquido en función de sus nutrientes declarados. Fuente: RD 506/2013.	30
Tabla I.15. Concentración de metales pesados en función del subgrupo A, B y C. Fuente: RD 506/2013.	31
Tabla IV.1. Código de identificación de las muestras analizadas. Fuente: Elaboración propia. .	71
Tabla IV.2. Composición de humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y cenizas de las fracciones analizadas de material bioestabilizado y rechazo de compostaje. Fuente: Elaboración propia.	73
Tabla IV.3. Concentración de carbono orgánico total (COT) y nutrientes principales del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: g/kg _{MS} . Fuente: Elaboración propia.	74

Tabla IV.4. Concentración de nutrientes secundarios del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: g/kg _{MS} . Fuente: Elaboración propia.	76
Tabla IV.5. Concentración de micronutrientes del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: mg/kg _{MS} . Fuente: Elaboración propia.	77
Tabla IV.6. Concentración de metales pesados del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: mg/kg _{MS} . Fuente: Elaboración propia.	78
Tabla IV.7. Composición promedio de los metales pesados en el material bioestabilizado y en el rechazo del compostaje. Unidades: mg/kg _{MS} . Fuente: Elaboración propia.	78
Tabla IV.8. Comparación de la composición de distintos residuos orgánicos. Fuente: Elaboración propia.	84
Tabla V.1. Ventajas de la extracción asistida con microondas frente a la extracción convencional. Fuente: Arpia et al. (2021).	96
Tabla V.2. Recuperación de nutrientes a partir de distintos residuos orgánicos mediante extracción con agua. Condiciones de operación y rendimientos. Fuente: Elaboración propia.	98
Tabla V.3. Composición de las dos partidas de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.	100
Tabla V.4. Distribución del tamaño de partícula de las dos partidas de material bioestabilizado utilizadas. Fuente: Elaboración propia.	100
Tabla V.5. Resumen de las condiciones de operación en los ensayos de extracción. Fuente: Elaboración propia.	102
Tabla V.6. Extracción convencional con agua: Efecto de la relación S/L, el tiempo, la temperatura y la velocidad de agitación en la recuperación de nutrientes (COT y NT). El tamaño de partícula no fue variado. Fuente: Elaboración propia.	104
Tabla V.7. Extracción con agua asistida con microondas. Efecto de la relación S/L, el tiempo, la temperatura y el tamaño de partícula en la recuperación de nutrientes (COT y NT). Fuente: Elaboración propia.	109
Tabla V.8. Comparativa de la extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando agua como solvente: Caracterización completa de los extractos líquidos en las condiciones de operación más favorables. Fuente: Elaboración propia.	116
Tabla V.9. Concentración de los extractos líquidos. Composición del extracto concentrado de la extracción convencional y del extracto concentrado tras la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.	118
Tabla V.10. Poder calorífico superior e inferior del sólido inicial y tras el proceso de extracción tanto convencional como asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.	122
Tabla V.11. Poder calorífico superior de distintos materiales. Fuente: Boumanchar et al. (2017) y Saidur et al. (2011).	123
Tabla VI.1. Recuperación de nutrientes a partir de distintos residuos orgánicos utilizando diferentes tecnologías. Fuente: Elaboración propia.	136
Tabla VI.2. Composición de las dos partidas de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.	138

Tabla VI.3. Distribución del tamaño de partícula de las partidas de material bioestabilizado utilizadas. Fuente: Elaboración propia.....	139
Tabla VI.4. Extracción convencional: Resumen de las condiciones de operación. Fuente: Elaboración propia.....	140
Tabla VI.5. Extracción convencional: Diseño de experimentos tipo Taguchi (vector ortogonal L9 3 ⁴). Fuente: Elaboración propia.....	141
Tabla VI.6. Extracción asistida con microondas: Resumen de las condiciones de operación. Fuente: Elaboración propia.....	142
Tabla VI.7. Extracción convencional con solventes álcalis: Efecto de la temperatura y la velocidad de agitación en la recuperación de nutrientes (COT y NT). La relación S/L utilizada es del 40% m/v y la molaridad del KOH fue 0,5 M, el tamaño de sólido fue sin moler y el tiempo de operación fue 24 h. Fuente: Elaboración propia.....	144
Tabla VI.8. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (3 ⁴). Concentraciones de COT y NT (g/L). Fuente: Elaboración propia.....	148
Tabla VI.9. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (3 ⁴). Resultados del análisis de varianza (ANOVA) para (A) la concentración de NT y (B) la concentración de COT. Fuente: Elaboración propia.....	149
Tabla VI.10. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Efecto del tiempo, la temperatura Y el tipo de solvente en la recuperación de nutrientes (COT y NT). La relación S/L se mantuvo constante (10% m/v) y el tamaño de partícula fue el original de la muestra. Fuente: Elaboración propia.....	152
Tabla VI.11. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: 2 ² + 2 puntos estrella. Las condiciones de operación constantes fueron: Relación S/L (10% m/v), tamaño de sólido molido y tiempo: 5 minutos. Concentraciones de COT y NT (g/L). Fuente: Elaboración propia.....	157
Tabla VI.12. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: 2 ² + 2 puntos estrella. Resultados del análisis de varianza (ANOVA) para (A) la concentración de NT y (B) la concentración de COT. Fuente: Elaboración propia.....	159
Tabla VI.13. Comparativa de la extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando solventes alcalinos: Caracterización completa de los extractos líquidos en las condiciones de operación óptimas. Fuente: Elaboración propia.....	163
Tabla VI.14. Poder calorífico superior e inferior del sólido inicial y tras el proceso de extracción tanto convencional como asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.....	167
Tabla VII.1. Composición de las dos partidas de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.....	179
Tabla VII.2. Distribución del tamaño de partícula de las partidas de material bioestabilizado utilizadas. Fuente: Elaboración propia.....	180
Tabla VII.3. Extracción convencional: Resumen de las condiciones de operación. Fuente: Elaboración propia.....	180
Tabla VII.4. Concentraciones de fósforo, TOC y TN en los extractos obtenidos usando ácidos orgánicos e inorgánicos como disolventes. Las condiciones de operación fueron: 10% p / v, 200 rpm y 8 h. Fuente: Elaboración propia.....	185

Tabla VII.5. Concentraciones de nutrientes y metales pesados en los extractos utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos como solventes. Condiciones de extracción: 10% m/v, 200 rpm, 30 ° C y 8 h. Fuente: Elaboración propia.	190
Tabla VII.6. Parámetros del modelo cinético de extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado utilizando una ecuación cinética de pseudo segundo orden. Fuente: Elaboración propia.	193
Tabla VII.7. Propiedades físicas y números adimensionales relativos a los solventes utilizados. Fuente: Elaboración propia.	195
Tabla VII.8. Método de los factores de Lang para la estimación de los principales costes de la planta piloto de producción de estruvita con las siguientes condiciones de extracción: 30 °C, 10% m/v, 200 rpm, 100 kg/h material bioestabilizado con un 25% de humedad. Fuente: Elaboración propia.	196
Tabla VIII.1. Escenarios planeados para la producción de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado utilizando las condiciones de operación óptimas obtenidas tras el estudio experimental. Fuente: Elaboración propia.	210
Tabla VIII.2. Características principales de los equipos de los escenarios propuestos. Fuente: Elaboración propia.	217
Tabla VIII.3. Factores típicos para la obtención de los costes de la planta a partir del coste total de los equipos. Fuente: Sinnott (2005).	218
Tabla VIII.4. Resumen de los tipos de costes de producción. Fuente: Sinnott (2005).	219
Tabla VIII.5. Factores de potencia de las sustancias que afectan en la eutrofización. Fuente: Guía IChemE.	222
Tabla VIII.6. Resumen de la composición de cada uno los líquidos obtenidos en cada uno de los escenarios. Fuente: Elaboración propia.	223
Tabla VIII.7. Coste (€) de los equipos individual y total de cada uno de los escenarios. Fuente: Elaboración propia.	224
Tabla VIII.8. Flujos de materias primas y coste total anual de las mismas para cada escenario. Fuente: Elaboración propia.	225
Tabla VIII.9. Evaluación económica de los escenarios planteados. Fuente: Elaboración propia.	226
Tabla VIII.10. Indicadores ambientales referidos a cada uno de los escenarios planteados. Fuente: Elaboración propia.	229

Abreviaturas

ANFFE: Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes

C/N: Relación Carbono/Nitrógeno

CONAMA: Congreso Nacional del Medio Ambiente

CTR: Centro de Tratamiento de Residuos

d_p : diámetro de partícula

DMR: Directiva Marco de Residuos

EPRS: Servicio de Estudios del Parlamento Europeo

FO: Fracción Orgánica

FORS: Fracción Orgánica procedente de la Recogida Selectiva

FORNS: Fracción Orgánica procedente de la Recogida No Selectiva

HPLC: Cromatografía líquida de alta presión

INE: Instituto Nacional de Estadística

IG: Índice de germinación

MITECO: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico

MMAMRM: Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino

MS: Materia seca

MT: Materia total

PEMAR: Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos

PIRCyL: Plan Integral de Residuos de Castilla y León

S/L: Relación Sólido/Líquido

TMB: Tratamiento Mecánico-Biológico

ONU: Organización de las Naciones Unidas

UE: Unión Europea

CI: Carbono inorgánico

COT: Carbono orgánico total

CT: Carbono total

NKT: Nitrógeno Kjeldahl total

NO: Nitrógeno orgánico

NT: Nitrógeno total

N-NO₃⁻: Nitrógeno como nitrato

N-NH₄⁺: Nitrógeno como amonio

CO: Monóxido de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

Ca: Calcio

KNO₃: Nitrato de potasio

K₂HPO₄: Fosfato dipotásico

K₂O: Óxido de dipotasio

K₂SO₄: Sulfato de potasio

Mg: Magnesio

Mn: Manganeso

N: Nitrógeno

NH₃: Amoníaco

NO_x: Óxidos de nitrógeno
contaminantes

N₂: Nitrógeno (gas)

N₂O: Óxido nitroso

Na: Sodio

NaOH: hidróxido de sodio o sosa

Ni: Níquel

O₂: Oxígeno (gas)

P: Fósforo

P₂O₅: pentóxido de difósforo

Pb: Plomo

SO₂: Dióxido de azufre

Zn: Zinc

Capítulo I

Introducción

1.1. Uso de fertilizantes en la agricultura

El conocimiento sobre la agricultura data del Neolítico, cuando los hombres se asentaron en poblados, dejando de ser nómadas, para cultivar su propio alimento. Los primeros cultivos datan de hace entre 12000 y 9500 años a. C. (antes de Cristo), dentro de lo que se conoce como la Revolución Neolítica (History, 2019). Desde entonces la agricultura ha ido mejorando lentamente para suplir las necesidades alimentarias de la población, pero no es hasta después de la Segunda Guerra Mundial (WWII) cuando comenzó la Revolución Verde. Ésta sentó las bases de la agricultura moderna, puesto que consistió en investigaciones, desarrollos y transferencias de tecnología de otros sectores industriales con el fin de modernizar la agricultura y aumentar la producción de alimento. Cabe destacar que dentro de las mejoras que trajo esta revolución estuvo la incorporación de **fertilizantes inorgánicos** (Qampo, 2017) para suplir las necesidades de nutrientes en los suelos que los **fertilizantes orgánicos** no podían aportar.

1.1.1. Fertilizantes inorgánicos

Los fertilizantes inorgánicos, también conocidos como sintéticos, son aquellos que son producidos por vía química en la industria. Principalmente, este tipo de fertilizantes aportan nitrógeno (N), fósforo (P) y/o potasio (K) puesto que cada uno aporta una propiedad distinta a la planta:

- **Nitrógeno:** Ayuda en el crecimiento de la planta.
- **Fósforo:** Estimula el crecimiento de las hojas y las raíces.
- **Potasio:** Favorece el vigor de la planta.

La materia prima necesaria para producir **fertilizantes nitrogenados** es el amoníaco, el cual se obtiene a través del proceso Haber-Bosch (*Figura I.1*), en el que nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2) reaccionan para producir amoníaco (NH_3) (*Eq. I.1*). El amoníaco es la materia prima para obtener ácido nítrico, nitrato amónico y urea, los cuales son la base de los fertilizantes nitrogenados (Ibáñez Estrelles, 2017).

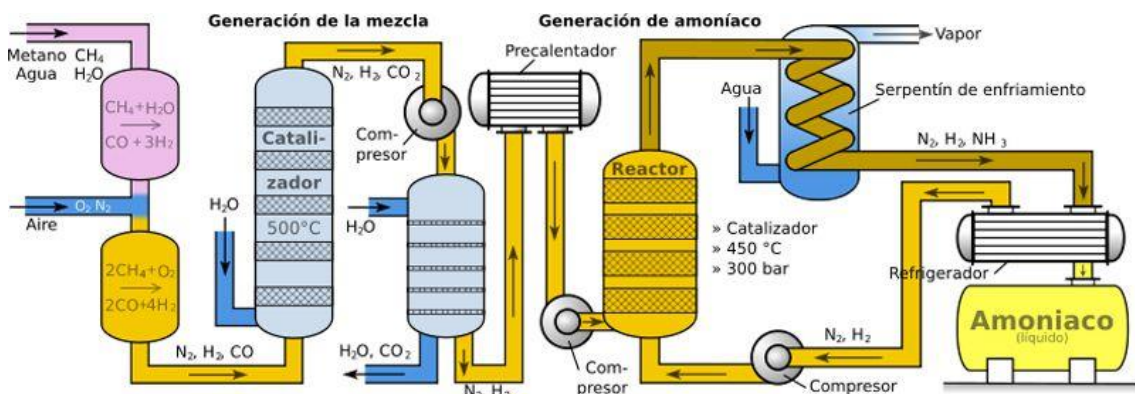
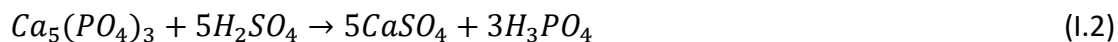


Figura I.1. Sistema Haber-Bosch para producir amoníaco. Fuente: Oficina Española de Patentes y Marcas (2020).

Para poder obtener **fertilizantes con base fosfatada** se necesita extraer el fósforo a partir del apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$), utilizando para ello ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Eq. I.2). En este caso se obtiene ácido fosfórico (H_3PO_4) y residuos derivados de la digestión ácida del apatito (Cardescu, 2017).



Una vez obtenido el ácido fosfórico, se pueden obtener los distintos tipos de fertilizantes fosfatados como son el superfosfato (21% P_2O_5 soluble en agua), el supertriple (46% P_2O_5 soluble en agua), el fosfato monoamónico (52% P_2O_5 soluble en agua) y el fosfato diamónico (46% P_2O_5 soluble en agua) (Casanova, 2008).

La principal fuente para producir **fertilizantes potásicos** se encuentra en yacimientos de sales potásicas como son la silvina (KCl) y carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Para poder obtener estos fertilizantes a partir de las sales, el proceso consiste en la extracción, molienda y purificación del potasio, para su posterior cristalización un función del fertilizante que se quiera obtener (Tavares et al., 2018). Los fertilizantes potásicos más comunes son el cloruro de potasio (KCl), el nitrato de potasio (KNO_3) y el sulfato de potasio (K_2SO_4) (Opazo & Razeto, 2001).

A modo resumen, la *Figura I.2* muestra un esquema de la producción de los distintos fertilizantes inorgánicos que existen en el mercado actual.

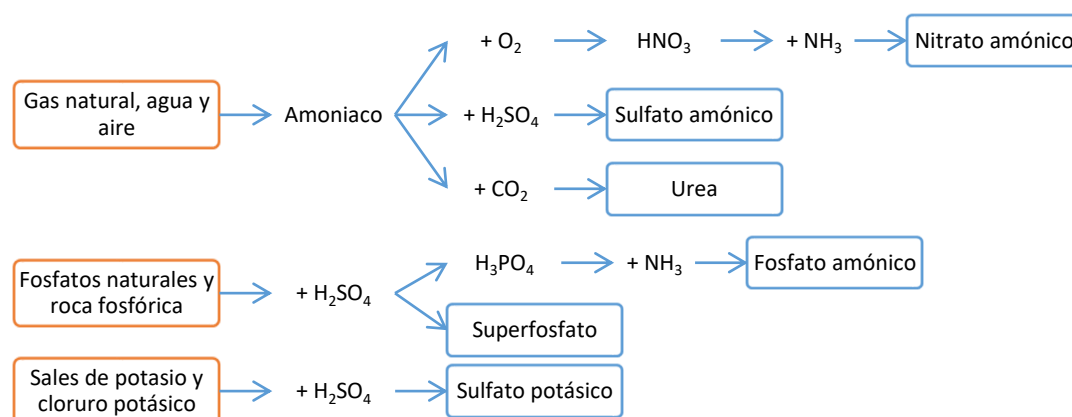


Figura I.2. Esquema básico de producción de fertilizantes inorgánicos. Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MMAMRM) (2009).

A partir de estos fertilizantes, denominados simples, se pueden obtener fertilizantes complejos (si hay reacción química) o de mezcla (sin reacción química), los cuales se componen de dos o tres nutrientes esenciales: nitrógeno, fósforo y potasio, así como de nutrientes secundarios y micronutrientes.

Como se ve en la *Figura I.3*, el consumo individual de los nutrientes esenciales entre la campaña de 2013/14 y 2018/19 en España se ha mantenido constante, con ligeros cambios que están ligados sobre todo a las condiciones climáticas a las que se ha enfrentado la agricultura y también al precio de venta (García-Serrano, 2019). Según la asociación *Fertilizers Europe*, la previsión sobre el consumo de estos nutrientes en

España es que disminuya entre un 5% y un 10% desde 2019 hasta 2029 (Fertilizers Europe, 2019).

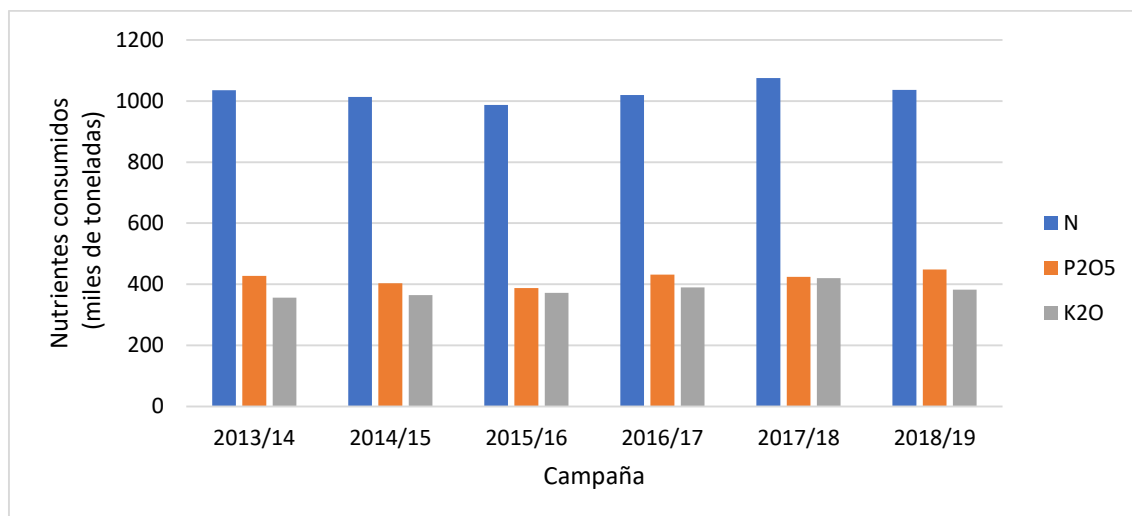


Figura I.3. Evolución de las ventas realizadas por los fabricantes de fertilizantes inorgánicos en base a los nutrientes básicos. Fuente: ANFFE (2020) y García-Serrano (2019).

Por otro lado, en la Figura I.4, se puede ver la variación del consumo de los fertilizantes simples y complejos entre las campañas de 2013/14 y 2017/18. Se puede apreciar, que aunque el consumo de los fertilizantes simples se mantiene en torno a los mismos valores, el consumo de los fertilizantes complejos ha aumentado en las tres últimas campañas agrícolas en detrimento, sobre todo, de los fertilizantes nitrogenados simples (García-Serrano, 2019). Aun así, según el presidente de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes (ANFFE), la previsión es que el consumo de fertilizantes se siga incrementando. Esto se debe a que, según previsiones de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), se espera que la población mundial alcance los 10 millones de personas en el año 2050, lo que implica que la producción de alimento necesita ser suficiente para poder alimentarlas. Con el uso de los fertilizantes de manera eficiente se podría abastecer de alimento a la población sin necesidad de aumentar la superficie agrícola (Euroganadería, 2020).

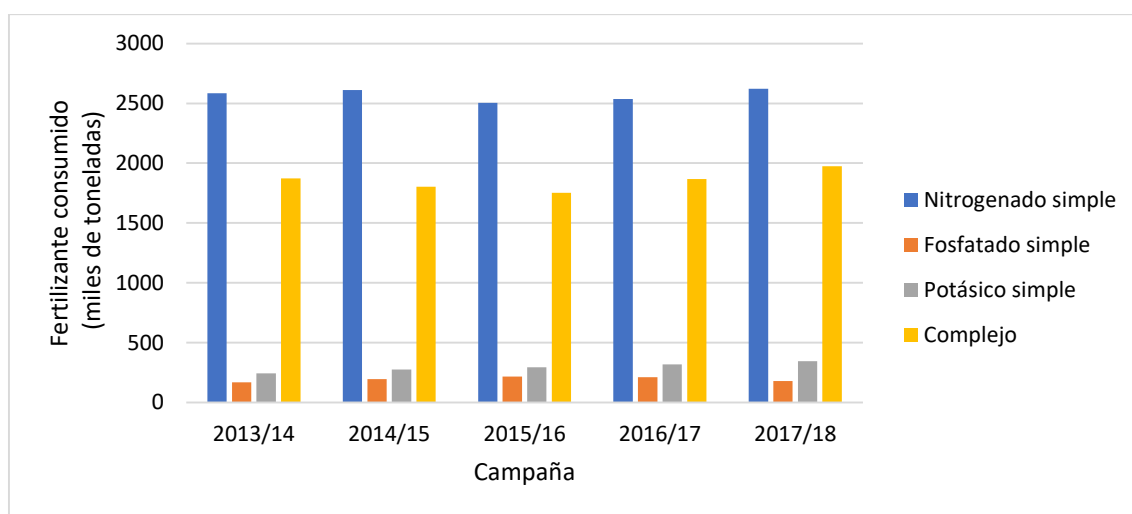


Figura I.4. Consumo de fertilizantes entre la campaña de 2013/14 y 2017/18 en España. Fuente: ANFFE (2020)

Hay que tener en cuenta que, aunque se prevé un aumento en la producción y consumo de los fertilizantes inorgánicos, estos deben estar regulados para no dañar las plantaciones y el terreno de cultivo (MMAMRM, 2009). De forma habitual, la agricultura intensiva ha estado caracterizada por el elevado uso de fertilizantes inorgánicos. Sólo en el año 2017, se usaron más de 13 millones de toneladas en la Unión Europea (Eurostat, 2019a). Esta excesiva fertilización química ha provocado efectos negativos como una asimilación demasiado rápida de nutrientes en las plantas, la contaminación del suelo y los acuíferos y la emisión de gases de efecto invernadero (Liang et al., 2013; Zhu et al., 2019). De igual manera, ha provocado un incremento de la salinidad del suelo reduciendo la actividad microbológica del mismo, provocando su degradación con el tiempo (Daliakopoulos et al., 2016).

Los fertilizantes nitrogenados, tan importantes para el buen crecimiento de la planta, si no se usan de manera adecuada pueden provocar los siguientes problemas (MMAMRM, 2009):

- **Lixiviación:** El ácido nítrico puede contaminar las aguas subterráneas.
- **Volatilización:** El amoníaco y la urea pueden volatilizarse, contaminando la atmósfera. Se estima que el 90% del amoníaco en el aire tiene origen agrario.
- **Emisión de óxidos de nitrógeno:** Se ha estimado que casi el 20% de las emisiones de N₂O proviene de los fertilizantes nitrogenados.

El fósforo, junto con el nitrógeno, puede provocar la **eutrofización** de las aguas estancadas, lagos y embalses si los fertilizantes se usan en exceso debido a la acumulación excesiva de nutrientes. Por otro lado, el uso indiscriminado de fertilizantes fosfatados puede provocar (MMAMRM, 2009):

- **Lixiviación:** Aunque no es relevante debido a la baja concentración de fósforo en el suelo, el fosfato podría llegar a contaminar las aguas subterráneas.
- **Erosión de los suelos:** Se produce por un excesivo aporte de fosfato, lo cual podría llevar a la *eutrofización* de los suelos.

El potasio no tiene casi efectos adversos en el medio ambiente, aunque es cierto que si se usa en exceso puede favorecer la *erosión del suelo* (Savci, 2012).

Para concluir este apartado se resumen las ventajas y desventajas de los fertilizantes inorgánicos (More, 2019):

Ventajas

- Pueden ser usados en suelos pobres en nutrientes para que sean fértiles inmediatamente.
- Su efecto es predecible e inmediato.
- Aportan los nutrientes necesarios a las plantas.
- Son baratos y fáciles de manejar.
- Permiten que se planten los mismos cultivos en la misma zona, eliminando la necesidad de rotar los cultivos.

- Permiten adaptar la concentración de nutrientes en función del suelo agrario para optimizar la cosecha.

Desventajas

- Afectan a los microorganismos del suelo porque pueden acidificarlo debido a que el pH de los fertilizantes es bajo.
- Son muy solubles en agua y pueden llegar a contaminar las aguas subterráneas.
- Debido a su alta asimilación en el suelo pueden llegar a provocar que la planta se muera por exceso de nutrientes.
- Si se usan de manera incontrolada pueden llegar a afectar a los micronutrientes que están presentes en el suelo, llegando a provocar que los cultivos tengan déficit de vitaminas y minerales.
- Forman gases de efecto invernadero como son el óxido nitroso (N₂O).

1.1.2. Fertilizantes orgánicos

De forma general, el fertilizante orgánico se puede entender como aquel fertilizante que aporta carbono y nutrientes a las plantas y que tiene origen orgánico, animal o vegetal. Según la Guía Práctica de la Fertilización (MMAMRM, 2009), existen tres tipos de fertilizantes orgánicos: abono orgánico, abono órgano-mineral y enmienda orgánica.

- **Abono orgánico:** la materia prima utilizada puede ser de origen animal, vegetal o ambas.
- **Abono órgano-mineral:** Este tipo de fertilizantes se compone de una mezcla de abonos inorgánicos que aportan NPK y de materias o abonos orgánicos que aportan el carbono orgánico.
- **Enmienda orgánica:** Este producto se divide en tres subgrupos: compost, enmienda húmica y turba. El origen es mayoritariamente vegetal, aunque en el caso de la enmienda húmica también puede ser animal y el compost puede obtenerse a partir de residuos orgánicos separados y de estiércol.

La composición en cuanto a contenido en carbono orgánico y nutrientes está regulada en España por el Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes (RD 506/2013). Además, se indica la procedencia de las materias primas en cada subgrupo de cada tipo de fertilizante y su forma de presentación (sólido o líquido).

Poder contabilizar la cantidad de toneladas utilizadas de fertilizantes orgánicos es una tarea casi imposible debido a que los consumidores, mayoritariamente agricultores, usan su propio fertilizante orgánico, utilizando para ello, subproductos ganaderos (purines, estiércol, gallinaza, palomina) y/o residuos vegetales (abonos verdes, residuos de cosechas) (MMAMRM, 2009). De esta manera se aporta carbono orgánico al terreno que no está presente en los fertilizantes inorgánicos (Chauhan et al., 2012).

Para poder cuantificar la cantidad de abono orgánico que necesita el terreno, es necesario saber si es un terreno arenoso, franco o arcilloso, puesto que de esto depende la retención de nutrientes, su permeabilidad y, sobre todo, su capacidad para

descomponer la materia orgánica. Las condiciones de temperatura, pH y humedad del terreno son indispensables para una correcta descomposición de dicha materia (MMAMRM, 2009).

Según un informe emitido por la ONU, actualmente, los terrenos agrícolas son pobres en contenido en carbono debido a la mala praxis que ha existido en la agricultura, como ha sido un riego excesivo o dejar el terreno desnudo (sin cultivar nada), lo que ha provocado que el carbono orgánico se pierda ocasionando erosión del suelo (ONU, 2018). Según el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO) (2018), en los suelos españoles, la cantidad de carbono orgánico es menor a las 50 toneladas por hectárea (ONU, 2018). Debido a que sólo 10 países tienen el 60% de las reservas mundiales de carbono orgánico (ONU, 2018), en el año 2015, las Naciones Unidas adoptaron 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible para, entre otras cosas, proteger el carbono orgánico de los suelos y poder restaurarlos (ONU, 2015).

En la *Figura 1.5* se muestra una comparativa de la gestión del uso del terreno. De su análisis es posible concluir que dicha gestión influirá en la salud animal, vegetal y humana. En este sentido, es necesario disminuir la agricultura intensiva en el que el empleo de los fertilizantes inorgánicos estaba descontrolado y aumentar la agricultura sostenible donde exista un balance entre fertilizantes orgánicos e inorgánicos para preservar la biodiversidad, la salud y el medio ambiente (ONU, 2015).

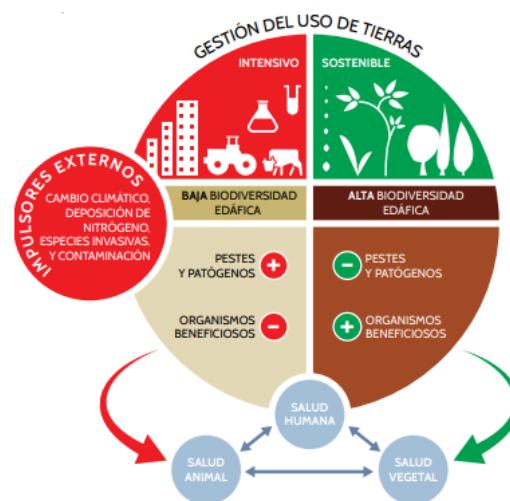


Figura 1.5. Comparativa de la gestión del terreno. Fuente: ONU (2015).

Por tanto, la agricultura sostenible está ligada al uso de fertilizantes orgánicos debido que es capaz de aportar la materia orgánica a los suelos y mantener los nutrientes naturales del mismo, así como mejorar la productividad de los cultivos. En la *Tabla 1.1* se sintetizan los beneficios que presenta este tipo de agricultura.

Tabla 1.1. Estrategias y objetivos de la agricultura sostenible. Adaptación de: Verma & Verma (2012).

Estrategias	Objetivos
<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de fertilizantes químicos • Aumento de fertilizantes orgánicos • Reciclaje de residuos orgánicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento la productividad • Conservación la energía de los cultivos • Mejora del medio ambiente • Viabilidad económica • Conservación de las fuentes naturales • Mejora de la salud y la comida • Incremento de la calidad y salubridad • Mejora del terreno a largo plazo

Como resumen se relatan a continuación las ventajas y desventajas acerca de los fertilizantes orgánicos (Sharma et al., 2019):

Ventajas

- Su proceso de formación es natural, sin necesidad de adicionar químicos.
- Mejoran la calidad del suelo al aportar materia orgánica y, por tanto, carbono orgánico.
- Corrigen el pH del suelo para que el crecimiento de las plantas sea el adecuado.
- Liberan lentamente los nutrientes para que las plantas no absorban dosis altas que pueden llegar a dañarlas o quemarlas.
- El precio de venta es mínimo o, incluso, nulo.

Desventajas

- Pueden no aportar todos los nutrientes que necesita la planta, por lo que se puede ser necesario complementarlo con fertilizantes inorgánicos.
- Su tiempo de producción puede llevar semanas o meses, lo cual hace que sea necesaria una previsión de consumo.
- A largo plazo, sale más caro aportar nutrientes con fertilizantes orgánicos que con inorgánicos debido a que la concentración de nutrientes en los fertilizantes orgánicos es menor que en los fertilizantes inorgánicos.

1.2. Gestión y tratamiento de residuos municipales

El estilo de vida actual provocado por un fuerte desarrollo económico y un crecimiento de la población exponencial ha conllevado a una generación de residuos cada vez mayor (Soobhany, 2019), lo cual genera problemas a nivel social, económico y ambiental. Por tanto, la gestión de estos residuos es fundamental en la sociedad de hoy en día.

La **Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados** (Ley 22/2011) define **residuo** como:

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

Sin embargo, los residuos que son **competencia** únicamente **municipal** son los **residuos domésticos**, los cuales son definidos por la Ley 22/2011 como:

“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.”

Para este tipo de residuos, las entidades locales (y diputaciones forales cuando proceda) deberán gestionar los residuos tal y como establece la Ley 22/2011, la cual define la **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.”

1.2.1. Generación de residuos municipales

La 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, también conocida como la Directiva Marco de Residuos 2018 (DMR 2018), marca los objetivos para la prevención de generación de residuos, los cuales se pueden resumir como sigue:

- Fomentar un modelo de consumo sostenible
- Fomentar un uso eficiente de los recursos
- Fomentar el reciclaje de las materias primas
- Fomentar la reparación y reutilización de los productos
- Fomentar la mejora de procesos industriales
- Fomentar la reducción de residuos alimentarios
- Fomentar la reducción de sustancias peligrosas en materiales y productos
- Fomentar la prevención y reducción de residuos en entornos naturales
- Fomentar el desarrollo de campañas informativas

Como se puede ver en la *Figura 1.6*, la generación de residuos domésticos en Europa durante los últimos 10 años se ha mantenido en torno a 490 kg de residuos per cápita y, aunque se ha mantenido una tendencia de decrecimiento a lo largo de los años, a partir de 2015, la generación de residuos por habitante ha sufrido un leve crecimiento (Eurostat, 2019b).

A nivel nacional, puede observarse que la generación de residuos ha disminuido hasta situarse por debajo de la media europea a partir el año 2011 debido a la aplicación de la Ley 22/2011, la cual tiene como objetivo regular la gestión de residuos para prevenir su generación y, de esta manera, mitigar sus impactos adversos mejorando la eficiencia en el uso de los recursos.

A nivel regional, la generación de residuos ha seguido la tendencia nacional decreciente, aunque, según los datos oficiales del Instituto Nacional de Estadística (INE), la Comunidad de Castilla y León se ha situado siempre por debajo de la media española (450 frente a 480 kg per cápita) (INE, 2020).

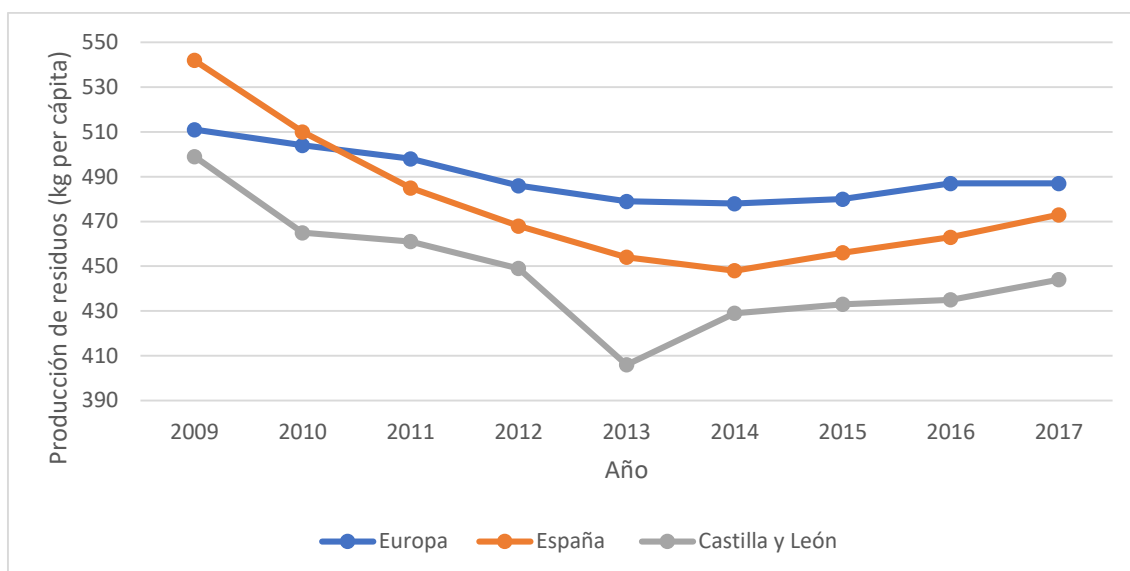


Figura I.6. Evolución de la generación de residuos municipales en Europa, España y Castilla y León entre 2009 y 2017. Adaptación de: Eurostat (2019b) e INE (2020).

Según Rueda (2012) existen diversas causas por las que la generación de residuos está aumentando, pudiendo destacarse las siguientes:

- Un sistema productivo ineficiente, en la que la generación de residuos puede alcanzar una relación 1:25, es decir cada tonelada de productos de bienes de consumo, puede producir hasta 25 toneladas de residuos en su fabricación y uso.
- Un sistema de consumo en el que los bienes de consumo se convierten en residuos con rapidez, especialmente en el sector tecnológico en lo que se conoce como “obsolescencia programada”.
- Sistemas de reparación encarecidos en comparación con la producción de bienes, la cual se hace en masa, abaratando costes. Por tanto, en el modelo de consumo actual, es más barato desechar que reparar.
- La inmensa cantidad de envases y embalajes utilizados en contener y proteger un producto cuando se pone a la venta.

En la *Tabla I.2* se muestran los porcentajes promedio de las distintas fracciones que componen los residuos domésticos a nivel regional y nacional. Se puede ver que la fracción mayoritaria de los residuos municipales en España es la materia orgánica con un 42%, seguida de la fracción de papel y cartón con un 15%. De igual manera ocurre en Castilla y León, puesto que un 37% de los residuos generados en la comunidad son materia orgánica y el 21% son papel y cartón.

Tabla I.2. Composición media (%) de los residuos de competencia municipal en España y Castilla y León. Adaptación de Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) (2015) y Plan Integral de Residuos de Castilla y León (PIRCyL) (2014).

Fracción	España	Castilla y León
Papel y cartón	15	21
Plástico	9	16
Metales	3	6
Materia orgánica	42	37
Vidrio	8	9
Madera	2	1
Textil	5	2
Otros	9	5
Humedad y restos de alimentos	7	3

Las políticas promovidas desde Europa para conseguir reducir la producción de residuos dictan reemplazar la economía lineal de consumo por una economía circular (Figura I.7). El Servicio de Estudios del Parlamento Europeo (EPRS) (2015) define **economía circular** de la siguiente manera:

“Un modelo de producción y consumo que implica compartir, alquilar, reutilizar, reparar, renovar y reciclar materiales y productos existentes todas las veces que sea posible para crear un valor añadido.”

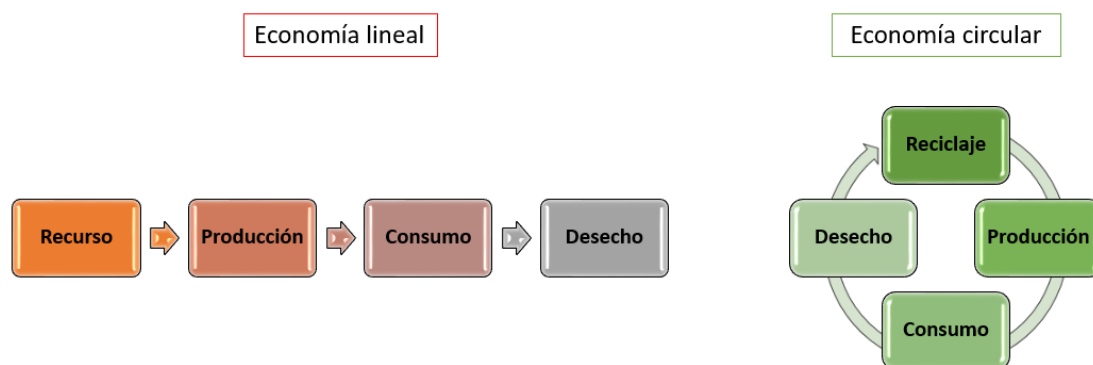


Figura I.7. Comparativa de la economía lineal y circular. Fuente: Elaboración propia.

En el pasado, la generación de residuos se consideró como un mal necesario que no tendría consecuencias negativas en la sociedad. Sin embargo, en la época actual, las políticas europeas han decidido dar un cambio hacia una actitud más responsable de consumo donde la reducción, la reutilización, el reciclaje de los residuos es necesario. De esa manera, los materiales que podrían ser considerados como residuos se reincorporaran como materias primas en la elaboración de nuevos productos (EPRS, 2017).

Actualmente solo el 9% de la economía global puede ser considerada como economía circular, puesto que el modelo de economía lineal está extensamente establecido (Hartley et al., 2020). Por tanto, se necesitan políticas efectivas que impulsen el cambio

hacia un modelo sostenible en el que la generación de residuos decrezca significativamente (Morseletto, 2020).

1.2.2. Gestión de residuos municipales: recogida y valorización

Para poder alcanzar un moderado de economía circular marcado en las directivas europeas en cuanto a residuos, la DMR 2018 establece que se deben cumplir los siguientes objetivos en cuanto a reutilización y reciclado de los residuos municipales:

- En 2025, un mínimo del 55% en peso será reutilizado y reciclado
- En 2030, un mínimo del 60 % en peso será reutilizado y reciclado
- En 2035, un mínimo del 65% en peso será reutilizado y reciclado

En España, se pueden diferenciar hasta 6 tipos de modelos de recogida en función del origen de la fracción (*Tabla 1.3*). Sin embargo, los modelos más implantados a nivel nacional son los tipos 1 (5 fracciones), 4 (4 fracciones + poda) y 5 (4 fracciones) (MITECO, 2020).

Tabla 1.3. Tipos de modelos de recogida implantados en España. Fuente: MITECO (2020).

Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4	Tipo 5	Tipo 6
5 fracciones	Húmedo-Seco	Multiproducto	4 fracciones + poda	4 fracciones	3 fracciones
Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Papel y cartón	Papel y cartón	Papel, cartón y envases	Papel y cartón	Papel y cartón	Papel y cartón
Envases	Resto y envases	--	Envases	Envases	--
Resto	--	Resto	Resto (incluye FO)	Resto (incluye FO)	Resto (incluye FO + envases)
Fracción orgánica	Fracción orgánica	Fracción orgánica	Restos de jardinería	--	--

FO: Fracción orgánica. El resto no se considera dentro de la recogida separada.

Los tres sistemas más extendidos en Europa para la recogida de residuos se muestran en la *Figura 1.8*. Dentro del ámbito nacional, las grandes urbes como Madrid, Barcelona o Valencia tienen implantados estos tres sistemas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el sistema más implantado en los municipios españoles es la recogida mediante contenedores (MITECO, 2020).



Figura 1.8. Modelos de recogida de residuos en Europa. Adaptación de MITECO (2020).

En la *Tabla 1.4* se muestran los datos recogidos por el MITECO (2017) acerca de la producción de residuos de competencia municipal en España en 2017. En dicha tabla se puede ver como el 84% de los residuos se recogieron mezclados, mientras que únicamente un 16% de los mismos se recogieron de manera selectiva.

Tabla 1.4. Cantidad de residuos de competencia municipal generados en España en 2017. Fuente: MITECO (2017).

Tipo de recogida	Tipo de residuo	Generación (t/año)	Residuos (%)
Recogida no selectiva	Residuos municipales mezclados	17 457 709	84
Recogida selectiva	Papel y cartón	1 061 380	16
	Vidrio	13 176	
	Residuos biodegradables	876 822	
	Envases mezclados	660 932	
	Envases de vidrio	802 706	
Total		20 872 724	100

En la *Tabla 1.4* se diferencia entre recogida selectiva y no selectiva, pudiéndose entender cada tipo como se define a continuación:

Recogida selectiva: Se basa en recoger cada fracción de residuos por separado y, de esta manera, fomentar un reciclaje de alta calidad en función del material y poder alcanzar las tasas de reciclaje marcadas por Europa (European Commission, 2015).

Recogida no selectiva: Esta recogida se corresponde a la fracción “resto”, puesto que son residuos municipales que se recogen mezclados sin que hayan sido separados mediante recogida selectiva (MMAMRM, 2010).

Debido a la elevada generación de residuos que existe en la sociedad actual, se necesitan instalaciones de tratamiento que sean capaces de valorizar estos residuos e incorporarlos al sistema de consumo como productos, evitando que acaben depositándose en vertederos. Por tanto, en función del modelo de recogida de residuos que se haya realizado, las necesidades y tipos de tratamiento son diferentes, ya que la fracción mezclada necesita más recursos que las fracciones separadas en origen. Como se ve en la *Figura 1.9*, los residuos mezclados son tratados en plantas mecánico-biológicas o en plantas incineradoras, donde el objetivo último es valorizar el residuo y/u obtener un producto que puede ser reutilizado o reciclado. Sin embargo, la fracción orgánica procedente de la recogida no selectiva (FORNS) puede ser compostada o digerida anaeróbicamente directamente, al igual que otros residuos recogidos separadamente.

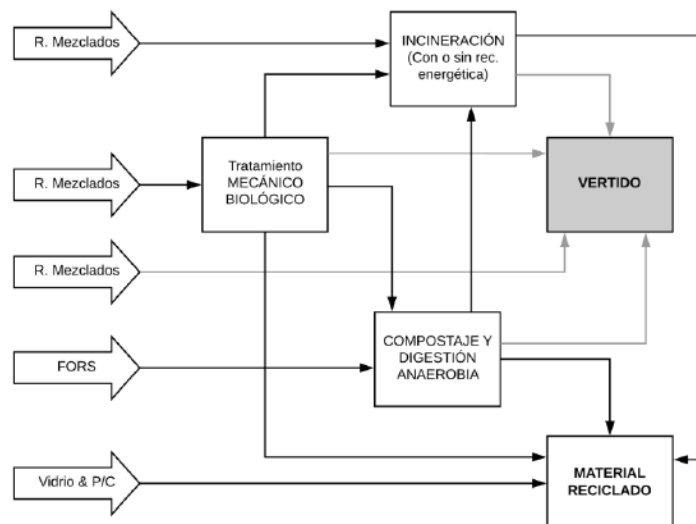


Figura I.9. Flujo de tratamiento de residuos de competencia municipal en España. Fuente: Méndez-Retamero (2019).

En la *Tabla I.5*, se recogen los porcentajes de residuos municipales gestionados en el año 2017 mediante reciclaje, compostaje, incineración o depósito en vertedero. El MITECO (2017) diferencia entre reciclaje y compostaje de forma que los residuos reciclados se refieren a papel y cartón, vidrio y envases y los residuos compostados se refieren a la materia orgánica para los dos tipos de recogida de residuos.

Tabla I.5. Porcentajes de los residuos de competencia municipal en España tratados. Fuente: MITECO (2017).

Tipo de recogida	Reciclaje (%)	Compostaje (%)	Incineración (%)	Vertedero (%)
Recogida selectiva	69	18	3	10
Recogida no selectiva	4	19	15	62

Según el MITECO, en el año 2017 en España, únicamente un 10% de los residuos procedentes de la recogida selectiva fue depositado en vertedero. Estos resultados demuestran que la recogida selectiva favorece claramente el reciclaje y la valorización de los residuos y disminuye su vertido. Por otro lado, respecto a los residuos procedentes de la recogida no selectiva, un 62% acabó siendo depositado en vertedero. Lo que demuestra que la recogida mezclada de los residuos afecta negativamente a su reciclaje, ya que no pueden ser reincorporados al proceso productivo.

Según los datos aportados por Eurostat, la cantidad de residuos en Europa que se han depositado en vertederos ha disminuido un 43% en los últimos 10 años y su aprovechamiento se ha visto incrementado en torno a un 25%, destacando el reciclaje frente a la valorización energética y el compostaje (*Figura I.10*). Aunque estos datos son esperanzadores en el marco de la economía circular, hay que seguir trabajando para cumplir con el objetivo marcado por Europa, en el que sólo se podrá depositar en vertedero un 10% de los residuos generados en el año 2035, tal y como se dicta en la Directiva (UE) 2018/850 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de mayo de 2018, por la que se modifica la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos (Directiva 2018/250).

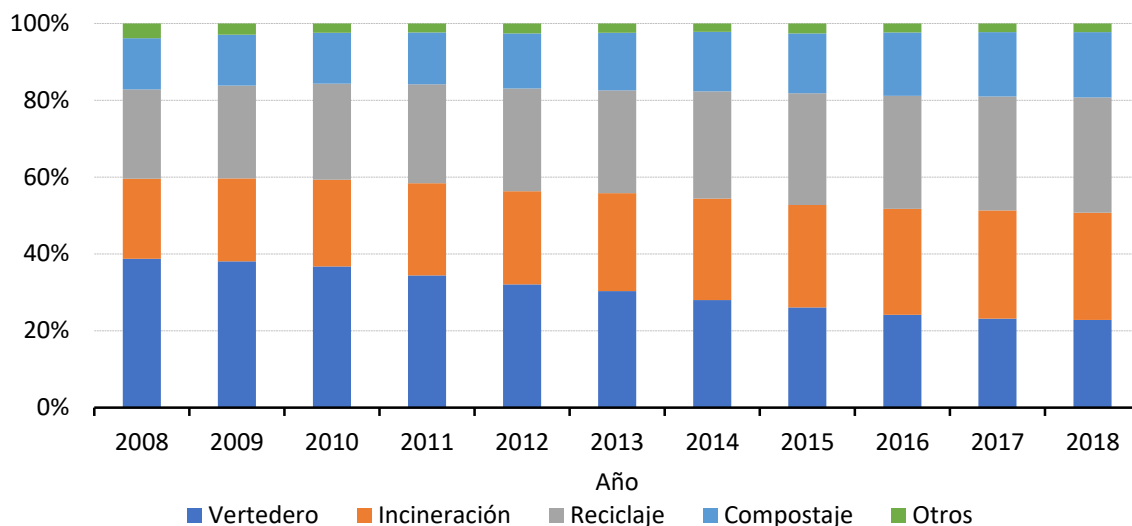


Figura I.10. Tratamiento de los residuos municipales en Europa entre 2008 y 2018. Fuente: Eurostat (2019b).

En la *Tabla I.6* se recogen las distintas instalaciones de tratamiento disponibles para cada una de las fracciones recogidas (MITECO, 2020). Éstas se pueden clasificar en instalaciones térmicas, mecánico-biológicas y biológicas.

Tabla I.6. Tipos de instalaciones de tratamiento de los residuos de competencia municipal en España. Adaptación de: MITECO (2020).

Fracción	Tratamientos
Fracción orgánica	- Instalación de compostaje - Instalación de biometanización
Resto	- Instalación de selección y clasificación - Instalación de tratamiento mecánico-biológico <ul style="list-style-type: none"> ○ Triaje + bioestabilización ○ Triaje + biometanización + bioestabilización
Envases ligeros	Instalación de selección y clasificación de envases
Vidrio	Instalación de separación y preparación de vidrio
Papel y cartón	Instalación de separación y preparación de papel y cartón

El MITECO (2017) ha publicado el número de instalaciones de tratamiento que estuvieron en funcionamiento en el año 2017 (*Tabla I.7*). Cabe destacar que en ese año las instalaciones que trataron los 17,5 millones de toneladas de residuos mezclados fueron 87, frente a las 51 que trataron las 680 mil toneladas de la fracción orgánica procedente de recogida selectiva (FORS). Además, hubo 116 vertederos en activo, necesarios debido a la elevada tasa de residuos mezclados que no pueden ser valorizados.

Tabla I.7. Número de instalaciones en activo en España que trataron residuos de competencia municipal en el año 2017. Fuente: MITECO (2017).

Tipo de instalación	N.º de instalaciones
Clasificación de envases	92
Triaje	6
Compostaje de FORS	43
Triaje, biometanización y compostaje de FORS	8
Triaje y compostaje de FORNS	66
Triaje, biometanización y compostaje de FORNS	21
Incineración	10
Vertedero	116

Instalaciones de tratamiento mecánico-biológico

Las instalaciones de tratamiento mecánico-biológicas (TMB) tienen como objetivo principal separar por fracciones los residuos de recogida mezclada, por lo que se necesita combinar procesos físicos que separen todo aquello que no sea materia orgánica y procesos biológicos para dar valor añadido al residuo (MITECO, 2020). La *Figura I.11* representa de forma esquemática como es el flujo de material de una instalación TMB.

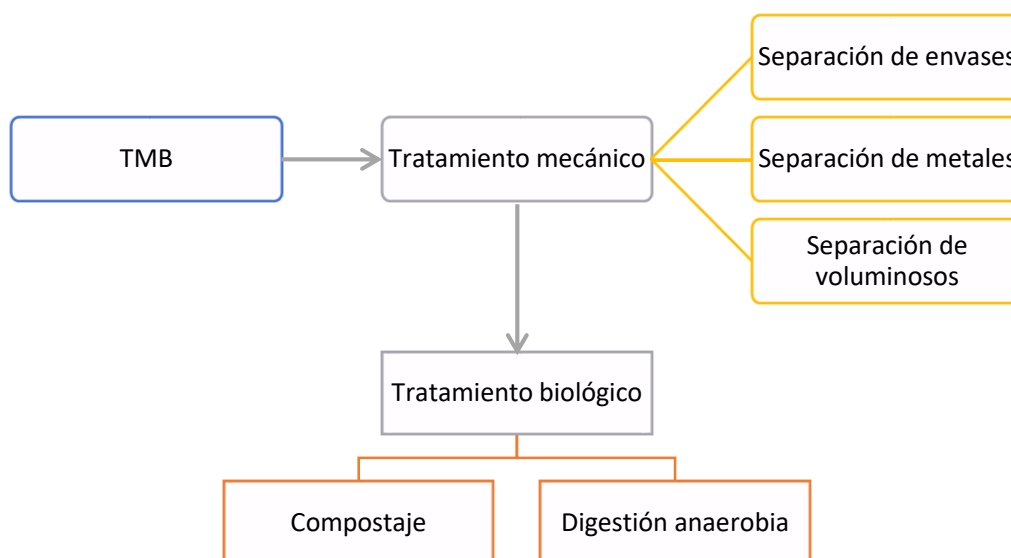


Figura I.11. Esquema de proceso de una planta TMB. Fuente: Elaboración propia.

El tratamiento biológico que se le aplica a la FORNS sirve para proporcionarle un valor añadido a través del compostaje o la digestión anaerobia, al igual que a la FORS.

Instalaciones de tratamiento biológico

El fin de este tipo de instalaciones es aplicar un tratamiento biológico a la materia orgánica, tanto la FORS como la FORNS combinada con procesos mecánicos, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Los procesos biológicos implantados son el

compostaje y la digestión anaerobia. En la *Tabla 1.8* se muestran las ventajas e inconvenientes de cada tecnología.

Digestión anaerobia: También conocida como biometanización, consiste en la degradación de los residuos orgánicos con microorganismos en ausencia de oxígeno para obtener biogás. De esta manera la materia orgánica se estabiliza y se consigue un producto que puede ser utilizado para obtener energía eléctrica y calorífica. (IDAE, 2007).

Compostaje: Es un proceso de degradación en condiciones aeróbicas termófilas, para imitar como se degrada la materia orgánica en la naturaleza. Para optimizar el proceso, es necesario controlar, entre otros parámetros, la humedad, ventilación y temperatura del material. El objetivo es obtener un producto humificado que pueda ser utilizado como fertilizante sólido (Zouitina et al., 2019).

Tabla 1.8. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de valorización biológica. Fuentes: Agencia de Residuos de Cataluña (2004), Amo-Mateos (2018) y ECOREGA (2013).

Técnica	Ventajas	Inconvenientes
Digestión anaerobia	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de biogás - Reducción de malos olores - Reducción de gases de efecto invernadero 	<ul style="list-style-type: none"> - Inversión elevada - Sistema preciso de control - Sensible a patógenos externos y sustancias tóxicas (NH₄⁺, metales pesados, pH) - No se elimina el nitrógeno
Compostaje	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de compost - Reducción de malos olores - Homogenización de la materia orgánica 	<ul style="list-style-type: none"> - Regulación sanitaria - Necesidad de grandes superficies - Pérdida de nitrógeno amoniacal

El proceso de compostaje de la materia orgánica, tanto de recogida selectiva como no selectiva, es de vital importancia. Esto se debe a que al producir compost la materia orgánica se devuelve al suelo, cerrando, de esta manera, su ciclo de vida (*Figura 1.12*).

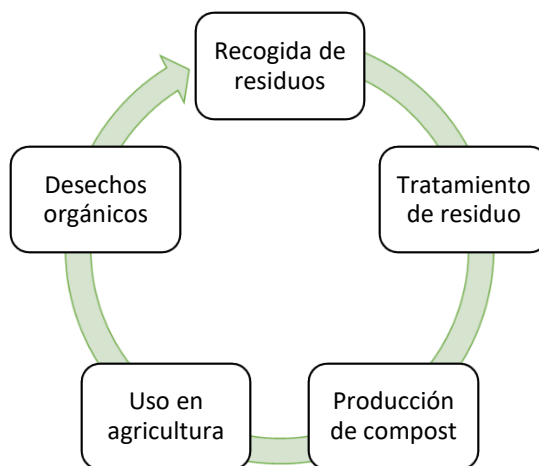


Figura 1.12. Ciclo de vida de la materia orgánica. Fuente: Elaboración propia.

Instalaciones de tratamiento térmico

Según la definición recogida por el MITECO, un tratamiento térmico es cualquier proceso que transforme los residuos utilizando energía calorífica. Las instalaciones térmicas pueden utilizar 3 técnicas distintas: incineración, gasificación y pirólisis, siendo la técnica de incineración la que está implantada en España. En la *Tabla I.9* se recogen las principales ventajas e inconvenientes de esta técnica.

Incineración: Esta técnica de valorización térmica consiste en la combustión total de los residuos con exceso de oxígeno a temperaturas superiores a los 850 °C. Los productos que se obtienen tras la incineración son calor aprovechable y cenizas que hay que tratar como residuo (Brunner & Rechberger, 2015).

Gasificación: Esta técnica consiste en 2 etapas: La primera es una combustión parcial de residuo en defecto de oxígeno con temperaturas que oscilan entre 400 y 600 °C donde el residuo se transforma en coque, el cual es transformado en una segunda etapa en gas de síntesis a temperaturas entre 800 y 1400 °C (Agro Waste, 2014). El gas de síntesis se compone de monóxido de carbono (CO), H₂ y dióxido de carbono (CO₂). Puede contener gases contaminantes como el ácido clorhídrico (HCl) y el amoníaco (NH₃), por lo que, dependiendo de su concentración, el gas de síntesis puede ser purificado para mejorar su capacidad calorífica (Tangri & Wilson, 2017).

Pirólisis: Está técnica opera en ausencia total de oxígeno con una temperatura de trabajo entre 350 y 800 °C (Jahirul et al., 2012). Como resultado de este proceso se pueden generar líquidos de alto valor añadido, como son bio-aceites, ceras o alquitrán (en función de la temperatura de operación) y sólidos como biocarbón (biochar). Todos estos productos necesitarían una segunda etapa de purificación para su reutilización en la industria (Kohmetscher, 2017).

Tabla I.9. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de valorización térmica. Fuentes: Amo-Mateos (2018), Conserve Energy Future (2020) y Steinworth & Cegesti (2014).

Técnica	Ventajas	Inconvenientes
Incineración	<ul style="list-style-type: none"> - Reducción hasta del 90% en volumen del residuo - Esterilización del residuo - Recuperación de energía - Disminución de malos olores 	<ul style="list-style-type: none"> - Generación de gases de efecto invernadero - Coste económico - Generación de residuos (cenizas y agua residual)
Gasificación	<ul style="list-style-type: none"> - Obtención de gas de síntesis - No se generan gases contaminantes (NO_x y SO₂) 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste económico elevado para el mantenimiento de los equipos - Generación de residuos (cenizas y agua residual) - Postratamiento del gas de síntesis
Pirólisis	<ul style="list-style-type: none"> - No se generan gases contaminantes (NO_x y SO₂) - Generación de productos aprovechables en industria - Generación de energía 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste de inversión elevado - Costes energéticos elevados - Necesidad de atmósfera anaerobia - Técnica en desarrollo

1.3. Tratamiento de la fracción orgánica de los residuos municipales mediante compostaje

1.3.1. Proceso de compostaje

El proceso de compostaje consiste en una descomposición biológica controlada de la materia orgánica en presencia de aire (Rudnik, 2019). Como se ve en la *Figura 1.13*, el compostaje se divide en 4 fases en función de la temperatura: fase mesófila, fase termófila o de higienización, fase de enfriamiento y fase de maduración (Román et al., 2013).

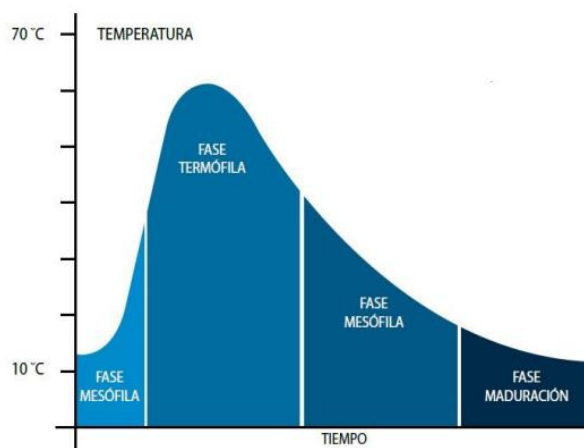


Figura 1.13. Evolución de la temperatura durante el compostaje. Fuente: (Jugos, 2014).

Fase mesófila: Esta fase dura entre dos y ocho días. En esta primera etapa la temperatura aumenta desde condiciones ambientales hasta los 45 °C debido al comienzo de la actividad microbiana (microorganismos mesófilos) degradando las fuentes más sencillas de carbono y nitrógeno, como son azúcares, formando ácidos orgánicos.

Fase termófila o de higienización: Esta fase suele durar entre unos días y varios meses, dependiendo de las condiciones climatológicas y el material de partida, entre otros. Esta fase comienza cuando la temperatura supera los 45 °C. La actividad microbiana (bacterias termófilas) es capaz de degradar las cadenas largas de carbono, como la hemicelulosa y las proteínas. Además, son capaces de degradar el nitrógeno formando amoníaco. Cuando se superan los 60 °C, la actividad microbiana puede producir esporas y actinobacterias, las cuales se encargan de degradar ceras, hemicelulosa y otros complejos del carbono. La temperatura en esta fase es importante porque el calor generado es capaz de destruir bacterias patógenas como *Escherichia coli* y *Salmonella spp.* y otros tipos de contaminantes, obteniendo un producto higienizado.

Fase mesófila II o de enfriamiento: Esta fase dura varias semanas. La temperatura de la pila se reduce hasta temperatura ambiente mientras se degrada la celulosa.

Fase de maduración: Esta fase se prolonga durante meses a temperatura ambiente. En ella se forman ácidos húmicos y fúlvicos a partir de los compuestos de carbono existentes y se producen reacciones secundarias de condensación.

Para poder realizar el compostaje hay que controlar cuatro factores principales: humedad, relación carbono/nitrógeno (C/N), temperatura y aireación (El-Haggar, 2007).

Humedad: El porcentaje inicial de humedad debe estar comprendido entre el 40% y el 60%. Si la humedad es menor del 40%, la actividad microbiana se ralentiza o inactiva. Por el contrario, si la humedad es superior al 60%, la descomposición anaerobia prevalece.

Relación C/N: Los microorganismos que descomponen la materia orgánica se nutren del carbono y el nitrógeno existente para poder crecer y reproducirse. La relación C/N inicial óptima es 30/1 y el compostaje se ralentiza si la relación C/N es menor a 10/1 o superior a 50/1.

Temperatura: La actividad biológica genera calor al descomponerse la materia orgánica. El rango óptimo de temperatura varía entre 32 °C y 70 °C. Al superarse 55 °C durante el compostaje, los patógenos como la *Salmonella* son destruidos, lo que ayuda a reducir el riesgo de enfermedades. Además, el compostaje en pilas al aire libre puede alargar el proceso ya que el compostaje en invierno es más lento que en primavera y verano.

Aireación: Para garantizar una descomposición aerobia se debe controlar la cantidad de oxígeno que hay en las pilas de compost. La aireación se encarga de controlar que las reacciones biológicas alcancen su eficiencia óptima. Dependiendo de si la pila se forma en sistemas abiertos o cerrados, la técnica de aireación es distinta. Si la pila se encuentra en un sistema cerrado, el flujo de aire atraviesa verticalmente el compost. Sin embargo, si la pila se encuentra al aire libre, las pilas son mezcladas y volteadas periódicamente mediante máquinas volteadoras.

1.3.2. Diferencia entre compost y material bioestabilizado

Como se ha indicado en el apartado anterior, la fracción orgánica, tanto de recogida selectiva como de no selectiva, puede ser estabilizada biológicamente. Sin embargo, hay que hacer una diferenciación en el producto final que se obtiene tras el proceso de compostaje. Esto se debe al origen de la materia orgánica. Tal y como se recoge en la *Figura 1.14*, aunque el proceso de compostaje es similar, si el origen es la materia orgánica proviene de la **recogida selectiva** se obtiene como producto final **compost**. Sin embargo, si dicho residuo orgánico tiene como origen la **recogida no selectiva**, el producto final se considera **material bioestabilizado**.

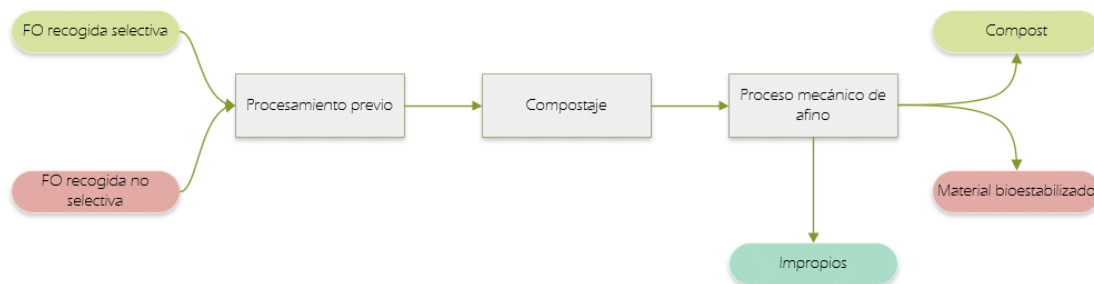


Figura 1.14. Diagrama de bloques del proceso de compostaje. Fuente: Elaboración propia.

Compost

La Ley 22/2011 define **compost** como:

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

Debido al origen de la materia orgánica, el compost puede ser usado en terrenos agrícolas cultivables para consumo humano. Entre sus múltiples beneficios se pueden destacar:

- Aportación de carbono orgánico a los suelos
- Prevención de la desertificación
- Disminución de la degradación de los suelos
- Sustitución de los fertilizantes químicos

Atendiendo a su maduración, el compost se puede considerar como fresco o maduro. El compost fresco es aquel en el que su actividad biológica no ha terminado y la materia orgánica no se ha terminado de descomponer y se puede encontrar en la superficie del terreno. Por el contrario, el compost maduro es estable porque su actividad biológica de descomposición ha terminado y puede ser utilizado tanto en la superficie como enterrado en el suelo.

Material bioestabilizado

La Ley 22/2011 considera como **material bioestabilizado** la fracción orgánica que proviene de las plantas de tratamiento mecánico-biológico de residuos mezclados. La DMR 2018 indica que el material bioestabilizado no puede ser utilizado en terrenos agrícolas. Esto se debe a su baja calidad, la cual depende de la presencia de impropios, concentración de metales pesados, compuestos tóxicos y patógenos perjudiciales para el suelo y otros productos indeseables, según lo recogido en el Congreso Nacional del Medio Ambiente celebrado en 2016 (CONAMA, 2016).

En algunas Comunidades Autónomas, para poder aplicar el material bioestabilizado en suelos se necesita una autorización específica para su gestión mediante la operación de valorización R10 del anexo II de la Ley 22/2011: *Tratamiento de los suelos que produzca un beneficio a la agricultura o una mejora ecológica de los mismos.*

Según MITECO (2013) el material bioestabilizado puede ser usado para:

- Restauración de canteras y minas
- Restauración y construcción de carreteras y autopistas
- En terrenos forestales:
 - Sustrato para viveros
 - Regenerador en zonas incendiadas
 - Restauración de taludes
- En depósitos controlados:
 - Coberturas intermedias en depósitos en activo
 - Coberturas finales en depósitos clausurados

- Restauración paisajística en depósitos clausurados
- Valorización energética en instalaciones de coincineración (si no cumple con la valorización R10)

Para poder considerar que el material bioestabilizado cumple con la valorización R10, cada comunidad autónoma establece los requisitos necesarios que son de obligatorio cumplimiento para su aplicación agrícola.

1.3.3. Alternativas de valorización del material bioestabilizado

El material bioestabilizado es considerado como un residuo, puesto que no puede ser utilizado en las mismas condiciones que el compost en la agricultura tradicional. Esto se debe a que, aunque tiene los nutrientes necesarios para las plantas, también puede contener una alta concentración de metales y fitotóxicos que pueden contaminar los suelos agrícolas, los alimentos y, en última instancia, a los seres vivos (Asensio et al., 2018). Por tanto, se necesitan desarrollar alternativas para producir productos de valor añadido a partir de este residuo.

Estudios recientes han demostrado que a partir de los residuos orgánicos se pueden recuperar nutrientes para producir **fertilizantes líquidos** (Islam et al., 2016; Raposo et al., 2016), se pueden obtener **biomateriales** (Gao & Goldfarb, 2019; Mahato et al., 2020) y se pueden valorizar **energéticamente** (Chen et al., 2016; Munir et al., 2019).

Producción de fertilizantes

La producción de fertilizantes orgánicos que no dependan del consumo de recursos no renovables es necesaria para conseguir una agricultura más sostenible. Este tipo de fertilizantes no solo aporta los nutrientes necesarios, sino que mejora la calidad de los suelos debido a que contiene sustancias húmicas (Borrero, 2020).

Según Hayes et al. (2007), las **sustancias húmicas** se definen como sustancias de color entre marrón y negro de peso molecular relativamente elevado formadas por la degradación de la materia orgánica. En función de su solubilidad las sustancias húmicas se dividen en tres grupos:

- **Ácidos húmicos:** Materia orgánica de color oscuro insoluble en condiciones ácidas ($\text{pH} < 2$).
- **Ácidos fúlvicos:** Materia orgánica de color anaranjado que permanece disuelto a cualquier pH.
- **Huminas:** Es la fracción insoluble de la materia orgánica.

En la *Figura 1.15* se muestra un resumen las principales características de las sustancias húmicas.

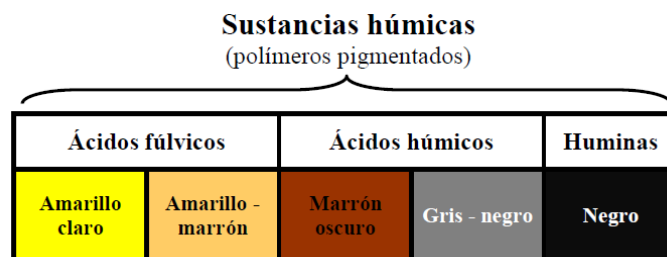


Figura 1.15. Propiedades físico-químicas de las sustancias húmicas. Fuente: Gara (2008).

Tradicionalmente las sustancias húmicas han sido extraídas en **condiciones alcalinas** a partir de residuos orgánicos. Raposo et al. (2016) propusieron la recuperación de estos compuestos a partir de sedimentos estuarinos mediante extracción sólido/líquido (S/L) asistida con ultrasonidos. Se reportó un rendimiento de extracción de ácidos húmicos y fúlvicos del 100% y 60%, respectivamente. Tortosa et al. (2014) obtuvieron un extracto líquido a partir del compost del alperujo con una composición final de 6,3% de carbono orgánico total (COT) mediante una extracción S/L convencional utilizando KOH 1 M a 70 °C. El extracto que se obtiene puede ser utilizado como fertilizante líquido, y si se quieren recuperar los ácidos húmicos para usarlos como fertilizante sólido, habría que bajar el pH de líquido hasta un valor inferior a 2.

Por otro lado, los ácidos húmicos no sólo se pueden recuperar en condiciones alcalinas, sino que se puede obtener un extracto líquido realizando la **extracción con agua**. Özkaynak Kanmaz (2019) recuperó un 68% de ácidos húmicos a partir de subproductos alimentarios aplicando extracción con agua subcrítica a 200 °C y 1500 psi durante 15 min. En este tipo de extracción lo que se obtiene como producto es conocido como “té del compost”. Este líquido es conocido por tener propiedades químicas y biológicas beneficiosas, por lo que puede ser utilizado como bioestimulante para las plantas (Islam et al., 2016).

Hay que tener en cuenta que el uso indiscriminado de fertilizantes inorgánicos en la agricultura ha provocado que los recursos naturales de nutrientes se estén agotando rápidamente.

Señalar que se estima que las reservas de fósforo se agoten en menos de 100 años (Cooper et al., 2011). La extracción de nutrientes en **condiciones ácidas** es un proceso efectivo para recuperar más del 90% del fósforo presente en determinados residuos orgánicos. El fósforo extraído se puede precipitar posteriormente como estruvita, la cual puede ser utilizada directamente como fertilizante sólido. Algunos ejemplos de este tipo de valorización son descritos en diferentes fuentes bibliográficas. Oliveira et al. (2018) recuperaron más de un 40% del fósforo a partir del digestato de la fracción orgánica de los residuos mezclados utilizando ácido nítrico 1,1 M. Por otro lado, Kalmykova & Karlfeldt Fedje (2013) consiguieron recuperar un 70% del fósforo existente en las cenizas procedentes de la incineración de residuos sólidos municipales utilizando ácido clorhídrico (HCl) 2 M. Finalmente, Fang et al. (2018) recuperaron un 94% del fósforo de las cenizas procedentes de la incineración de lodos de depuradora utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,2 M.

En la *Figura I.16* se muestra a modo resumen los diferentes agentes de extracción utilizados para recuperar nutrientes de interés a partir de residuos orgánicos.

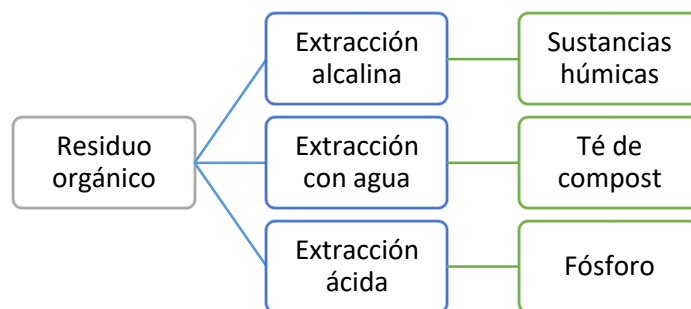


Figura I.16. Vías de producción de fertilizantes a partir de residuos orgánicos. Fuente: Elaboración propia.

En la *Tabla I.11* se resumen las condiciones de extracción de diferentes estudios de recuperación de nutrientes a partir de residuos orgánicos.

Tabla I.10. Recuperación de nutrientes de residuos orgánicos utilizando distintos agentes de extracción. Fuente: Elaboración propia.

Materia prima	Agente de extracción	Temperatura (°C)	Producto	Rendimiento (%)	Referencia
Compost de alperujo	1 M KOH	70	COT	59	Tortosa et al. (2014)
Turba	2 M KOH	25	COT	90	Saito y Seckler (2014)
Compost de alperujo	1 M KOH	70	COT	--	Ait Baddi et al. (2012)
Restos de fruta	Agua	180	N	37	Nurdiawati et al. (2015)
			K	65	
			P	10	
FORNS	Agua	93	Materia orgánica	> 35	Campuzano & González (2017)
Subproductos alimentarios	Agua	200	Ácidos húmicos	68	Özkaynak Kanmaz (2019)
Lodo de depuradora	1 M H ₂ SO ₄	100	P	80	Shiba & Ntuli (2017)
Purines de cerdo	10 mM Ác. cítrico	23	P	> 90	Szögi et al. (2015)
Lodo de depuradora	1 M HCl	25	P	65	Barca et al. (2019)

Producción de biomateriales

Debido a su contenido en carbono, los residuos orgánicos pueden ser utilizados en la producción de materiales de construcción o adsorbentes. De esta manera se pueden suplir las fuentes convencionales mediante la valorización de residuos orgánicos.

La producción de **ladrillos de construcción** supone una alternativa de valorización de este tipo de residuos y, aunque todavía no tiene una aplicación comercial, se espera que en los próximos años el proceso pueda ser implementado a nivel industrial. Según Zhang (2013), este tipo de ladrillos se pueden obtener a través de la cocción, la cementación y la geopolimerización del residuo orgánico. Estas técnicas son conocidas a nivel industrial y pueden llegar a ser implementadas.

Algunos de los residuos orgánicos estudiados para sustituir la arcilla en la elaboración de ladrillos han sido cenizas procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (Lin, 2006), residuos orgánicos obtenidos en la producción de té (Demir, 2006), sedimentos de río estabilizados (Samara et al., 2009), ceniza procedente del bagazo de caña de azúcar (Faria et al., 2012) y residuos del reciclaje de papel (Sutcu & Akkurt, 2009). Comúnmente estos residuos se usan como aditivos en diferentes tipos de suelos, como por ejemplo laterita o suelo aluvial (Goel et al., 2018).

Es evidente que las condiciones de operación deben ser optimizadas en función del tipo de residuo que se utilice. De esta manera, las propiedades estructurales (fuerza de compresión y absorción de agua) de estos ladrillos serán comparables con las de los ladrillos convencionales.

Los parámetros de operación que son estudiados en la elaboración de ladrillos a partir de los distintos residuos son la temperatura de cocción (600 – 1000 °C), el tiempo de cocción (1 – 24 h), la rampa de temperatura (2 – 10 °C/min), el porcentaje de mezcla de residuo y suelo (0% – 40%), el tamaño y tipo del ladrillo.

Hay que tener en cuenta que los residuos estudiados pueden contener una concentración de metales pesados elevada, lo cual puede ser contraproducente para el cumplimiento de los estándares marcados por la normativa vigente (Zhang, 2013). Sin embargo, los estudios como el de Lin (2006) demuestran que, independientemente de la concentración inicial de metales pesados, es potencialmente viable la fabricación este tipo de ladrillos de manera industrial.

Por otro lado, los residuos orgánicos pueden utilizarse como materia prima para producir **biochar**. El biochar es producto sólido cuyo principal componente es el carbón y que se obtiene tras la pirólisis de la materia orgánica.

La materia prima más utilizada en la producción de biochar suele ser biomasa lignocelulósica procedente de los desechos agrícolas y forestales (Pandey et al., 2020). Sin embargo, otros estudios han demostrado que se pueden utilizar algas marinas (Roberts et al., 2015), estiércol (Tsai et al., 2012) y lodos de depuradora (Yuan et al., 2015).

En el estudio de la producción de biochar, el parámetro más importante a optimizar es la temperatura, puesto que de ella dependen las propiedades del producto final. Las principales propiedades que se estudian cuando se obtiene el biochar son la porosidad y su área de superficie, las cuales determinarán la capacidad de absorción del material. Por ejemplo, aumentando la temperatura de 500 a 950 °C, la porosidad puede llegar

variar entre 0,06 y 0,1 cm³/g y el área de superficie entre 25,7 y 68,9 m²/g (Oni et al., 2019). Para poder utilizar el biochar como adsorbente o inmovilizador, éste debe ser activado a través de métodos físicos o químicos (Pandey et al., 2020). De esta manera se alteran las propiedades físico-químicas del biochar, se incrementa su superficie y se añaden grupos funcionales que mejoran su capacidad de sorción (Feng & Zhu, 2018; Pallarés et al., 2018).

Este material puede ser utilizado como adsorbente de metales pesados, inmovilizante de enzimas como lactasas, pero también como soporte para formar compuestos complejos a través de enlaces covalentes entre los grupos funcionales de las enzimas y el material de soporte. El biochar obtenido a partir de residuos no lignocelulósicos todavía no está siendo comercializado porque se necesita un estudio más profundo acerca de sus interacciones con el medio, su eficiencia y si es reutilizable (Pandey et al., 2020).

Aprovechamiento energético

Para evitar que el material bioestabilizado acabe depositado en vertederos, se puede plantear realizar un tratamiento térmico. De esta manera, los residuos pueden ser reincorporados al proceso productivo a través de una conversión de residuo en energía (waste-to-energy) (Munir et al., 2019). En base a esto, existen diversos estudios que demuestran la viabilidad de las técnicas termoquímicas para obtener energía a partir de residuos, siendo estas técnicas la pirólisis (Velghe et al., 2011), la gasificación con vapor (Arena, 2012), la incineración (Abd Kadir et al., 2013) y gasificación por plasma (Changming et al., 2018).

El aprovechamiento energético destaca por ser un proceso rápido, pero implica altos costes de operación que hacen que el proceso pueda no ser económicamente viable (Munir et al., 2019).

Además, hay que tener en cuenta que aplicar un tratamiento térmico al material bioestabilizado puede suponer un riesgo medioambiental debido a su contenido en metales pesados. Al realizar una combustión de este tipo de residuos, hay que controlar la volatilización de los metales pesados. Se ha comprobado que, al aumentar la temperatura de operación, se favorece la volatilización de los metales (Chen et al., 2020). Por lo que se plantea el reto de que si se quiere realizar un aprovechamiento energético del material bioestabilizado hay que encontrar la técnica termoquímica adecuada, cuyos costes de operación no sean elevados y que no ponga en compromiso la salud humana debido a la emisión de metales pesados.

1.3.4. Marco legislativo

Para poder comercializar fertilizantes sólidos y líquidos se debe tener en cuenta la legislación vigente tanto a nivel europeo como a nivel estatal, que se resume a continuación.

Reglamento (UE) 2019/1009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE (Reglamento 2019/1009)

Este reglamento define producto fertilizante como:

“Una sustancia, mezcla, microorganismo o cualquier otro material aplicado o que se destina a ser aplicado en los vegetales o en su rizosfera, en los hongos o en su micosfera, o destinado a constituir la rizosfera o la micosfera, por sí mismo o mezclado con otros materiales, con el fin de proporcionar nutrientes a los vegetales o a los hongos o mejorar su eficiencia nutricional.”

Además, hace una distinción con respecto a un producto fertilizante UE, el cual es definido como:

“Un producto fertilizante que está provisto del marcado CE cuando se pone a disposición en el mercado.”

Los requisitos que deben cumplir los productos fertilizantes UE son los siguientes:

- Cumplir los requisitos establecidos en función de la categoría funcional de productos (CFP) a la que permanezcan.
- Cumplir los requisitos establecidos respecto a la categoría o categorías pertinentes de materiales componentes (CMC).
- Estar etiquetados de acuerdo a los requisitos establecidos.

A parte de estos requisitos, este Reglamento establece que los productos fertilizantes UE no supondrán un riesgo para la salud de los seres vivos, para la seguridad o para el medio ambiente.

Dentro del marco legislativo, el abono órgano-mineral es definido como:

“Una coformulación de uno o varios abonos inorgánicos y uno o más materiales que contengan carbono orgánico y nutrientes.”

El Reglamento 2019/1009 establece los límites de metales pesados para este tipo de fertilizantes (*Tabla I.12*), así como el de patógenos (*Tabla I.13*) con el fin de satisfacer el requisito de salubridad. Los límites de cobre y zinc sólo serán aplicables cuando no hayan sido añadidos para suplir la deficiencia de micronutrientes del suelo.

Tabla I.11. Límites de metales pesados para los abonos órgano-minerales. Fuente: Reglamento 2019/1009.

Metal pesado	Límite (mg/kg)
Cadmio (Cd)	3
Cromo hexavalente (Cr VI)	2
Mercurio (Hg)	1
Níquel (Ni)	50
Plomo (Pb)	120
Arsénico inorgánico (As)	40
Cobre (Cu)	600
Zinc (Zn)	1 500

Tabla I.12. Límite de microorganismos presentes en un abono órgano-mineral. Fuente: Reglamento 2019/1009.

Microorganismos sometidos a ensayo	Plan de muestreo			Límite
	n	c	m	M
<i>Salmonela spp.</i>	5	0	0	Ausencia en 25 g o 25 ml
<i>Escherichia Col</i>	5	5	0	1000 en 1 g o 1 ml

Donde “n” es el número de muestras del ensayo, “c” es el número de muestras en las que el número de bacterias expresado en ufc puede situarse entre m y M, “m” es el valor umbral del número de bacterias expresado en ufc considerado como satisfactorio y “M” es el valor máximo del número de bacterias expresado en ufc.

Respecto a la declaración del contenido de COT y nutrientes existentes en el abono órgano-mineral, el Reglamento 2019/1009 dicta que tendrá declarado al menos uno de los siguientes nutrientes primarios: nitrógeno (N), pentóxido de fósforo (P₂O₅) u óxido de potasio (K₂O) (Tabla I.14). Además, remarca que si hay más de un nutriente declarado la suma total de dichos nutrientes deberá ser superior al 6% en masa.

Tabla I.13. Valores mínimos de carbono orgánico y nutrientes de los abonos órgano-minerales líquidos. Fuente: Reglamento 2019/1009.

Compuesto	Concentración (% en masa)
COT	3
N	2
Nitrógeno orgánico	0,5
P ₂ O ₅	2
K ₂ O	2

Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes actualizado el 25/02/2020 (RD 506/2013)

El RD 506/2013 define producto fertilizante como:

“Un producto utilizado en agricultura o jardinería que, por su contenido en nutrientes, facilita el crecimiento de las plantas, aumenta su rendimiento y mejora la calidad de las cosechas o que, por su acción específica, modifica, según convenga, la fertilidad del suelo o sus características físicas, químicas o biológicas, que cumpla con los requisitos establecidos en el artículo 4.2 y que deberá especificarse como tal en el anexo I de este real decreto. Se incluyen en esta definición los abonos, los productos especiales y las enmiendas.”

Entendiendo abono o fertilizante como aquel producto que tiene como función principal proporcionar nutrientes a las plantas.

De igual manera que en el caso del Reglamento 2019/1009, debe definirse que entiende el RD 506/2013 como abono órgano-mineral para aquellos fertilizantes líquidos obtenidos tras la extracción de sustancias húmicas a partir de material bioestabilizado.

El RD 506/2013 entiende como abono órgano-mineral:

“Un producto cuya función principal es aportar nutrientes para las plantas, los cuales son de origen orgánico y mineral, y se obtiene por mezcla o combinación química de abonos inorgánicos con materiales carbonados de origen animal o vegetal o abonos orgánicos.”

Para poder considerar el producto extraído como fertilizante debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Que proporcione nutrientes a las plantas o mejore las propiedades del suelo.
- Que se disponga de métodos adecuados de toma de muestras, de análisis y de ensayo para poder comprobar sus riquezas y cualidades.
- Que no produzca efectos perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

Los abonos órgano-minerales se dividen en varios subgrupos en función de los nutrientes declarados, tal y como se muestra en la *Tabla I.15*.

Tabla I.14. Concentración mínima (% en masa) para abonos órgano-minerales líquido en función de sus nutrientes declarados. Fuente: RD 506/2013.

NPK Líquido	NP Líquido	NK Líquido	PK Líquido	N Líquido
COT: 4%	COT: 4%	COT: 4%	COT: 4%	COT: 5%
N + P ₂ O ₅ + K ₂ O: 8%	N + P ₂ O ₅ : 6%	N + K ₂ O: 6%	P ₂ O ₅ + K ₂ O: 6%	--
N total: 2%	N total: 2%	N total: 2%	--	N total: 8%
N orgánico: 1%	N orgánico: 1%	N orgánico: 1%	--	N orgánico: 1%
P ₂ O ₅ : 2%	P ₂ O ₅ : 2%	--	P ₂ O ₅ : 2%	--
K ₂ O: 2%	--	K ₂ O: 2%	K ₂ O: 2%	--

Al tener como requisito que los fertilizantes no deben producir efectos negativos en la salud y medio ambiente, el RD 506/2013 ha regulado la concentración máxima de metales pesados en tres subgrupos A, B y C (*Tabla I.16*).

Tabla I.15. Concentración de metales pesados en función del subgrupo A, B y C. Fuente: RD 506/2013.

Metales (mg/kg)	A	B	C
Cd	0,7	2	3
Cu	70	300	400
Ni	25	90	100
Pb	45	150	200
Zn	200	500	1000
Hg	0,4	1,5	2,5
Cr total	70	250	300
Cr VI	No detectable		

Además, el RD 506/2013 también regula la cantidad máxima de microorganismos que debe tener el fertilizante, los cuales coinciden que los límites establecidos por el Reglamento 1009/2019 (*Tabla I.13*).

Finalmente, el RD 506/2013 establece el producto fertilizante será utilizado en función del Código de Buenas Prácticas Agrarias, aprobado en el Decreto 40/2009, de 25 de junio, por el que se designan las zonas vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes de origen agrícola y ganadero, y se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias (Decreto 40/2009). Por otro lado, los productos de clase C solo podrán ser utilizados en suelos agrícolas si no superan las dosis de cinco toneladas de materia seca por hectárea y año, pero las Comunidades Autónomas tendrán disminuir la dosis máxima si el terreno necesita ser protegido.

1.4. Producción de fertilizantes a partir de material bioestabilizado: motivación y retos

La presente tesis aborda la obtención de líquidos que podrían usarse como fertilizantes utilizando como materia prima el material bioestabilizado obtenido tras el proceso de compostaje de la fracción orgánica de los residuos municipales mezclados. A continuación, se resumen las razones que han llevado a plantear el desarrollo de este proceso:

- La incorporación de nuevos fertilizantes que aporten carbono orgánico y nutrientes y que no dependan del uso de recursos no renovables es necesaria para alcanzar una agricultura sostenible.
- El uso del material bioestabilizado en la agricultura está siendo restringido debido a su origen, tal y como se ha explicado en el *apartado 1.3* de la introducción. Con este proceso de valorización se conseguiría incorporar el material bioestabilizado a un proceso productivo y se evitaría el depósito en vertedero del excedente.
- Los procesos necesarios para recuperar nutrientes se conocen porque están implementados en la industria y pueden ser replicados. La producción de fertilizantes a partir de materias orgánicas, como la leonardita, es un proceso que está implementado en la industria y es económicamente viable. Sin embargo, la producción de biomateriales y el aprovechamiento energético del material bioestabilizado están en vías de desarrollo.

Para poder llevar a cabo el proceso de producción se plantean los siguientes retos:

- El material de partida tiene como origen los residuos municipales mezclados, por lo que la cantidad de impurezas que tendrá será variable y habrá que tenerlo en cuenta antes de su valorización, para comprobar su viabilidad como materia prima y diseñar un proceso de producción robusto que produzca un fertilizante que cumpla con la legislación vigente.
- Las concentraciones de carbono orgánico y nutrientes en el material bioestabilizado tienen que ser suficientemente elevadas como para que el producto final que se obtenga cumpla con la normativa vigente. En caso de que la concentración de nutrientes no alcance los límites establecidos se propone una etapa posterior de concentración para cumplir con los requisitos recogidos en la legislación.
- La concentración de metales pesados de la materia prima puede ser un problema ya que, durante la extracción de nutrientes, también se extraen metales pesados y, si se superan los límites establecidos, el extracto líquido no podrá ser utilizado como fertilizante y necesitará una etapa posterior de purificación para eliminar los metales pesados.
- El proceso de producción de fertilizantes debe ser optimizado de tal manera que se cumpla la normativa vigente, pero sin que se incrementen los costes de producción asociados de tal manera que el proceso desarrollado sea inviable económicamente.

- El diseño del proceso de producción de fertilizantes deberá tener en cuenta la capacidad de producción de una planta de tratamiento mecánico-biológico para que los costes económicos se aproximen a la realidad.
- Se deberán tener en cuenta los impactos ambientales del proceso para comprobar que la alternativa propuesta es viable ambientalmente y no pone en riesgo la salud humana, vegetal y animal.

1.5. Bibliografía

- Abd Kadir, S. A. S., Yin, C.-Y., Rosli Sulaiman, M., Chen, X., & El-Harbawi, M.** (2013). Incineration of municipal solid waste in Malaysia: Salient issues, policies and waste-to-energy initiatives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.041>
- Agencia de Residuos de Cataluña.** (2004). Guía de los tratamientos de las deyecciones ganaderas. Disponible en: http://www.arc-cat.net/es/altres/purins/guia/pdf/guia_dejeccions.pdf (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- Agro Waste** (2014). GASIFICACIÓN. Disponible en: <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/GASIFICACIÓN.pdf> (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- Ait Baddi, G., Albuquerque, J. A., Tortosa, G., Winterton, P., Hafidi, M., & Cegarra, J.** (2012). Characterization of Potential Liquid Organic Fertilizers Obtained by Alkaline Extraction from Two-Phase Olive-Mill Waste Composts. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(4), 1170-1178. <https://doi.org/10.1002/ep.11720>
- Amo-Mateos, E.** (2018). Producción de biochar a partir de material bioestabilizado. Universidad de Valladolid. Disponible en: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/31220> (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- ANFFE** (2020). Evolución del consumo de fertilizantes químicos inorgánicos en España. Disponible en: <http://www.anffe.com/informaci%F3n sectorial/evoluci%F3n del consumo/index.html> (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- Arena, U.** (2012). Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 32(4), 625-639. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>
- Asensio, V., Abreu-Junior, C. H., da Silva, F. C., & Chitolina, J. C.** (2018). Evaluation of chemical extractants to assess metals phytoavailability in Brazilian municipal solid waste composts. *Environmental Pollution*, 243, 1235-1241. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.100>
- Barca, C., Martino, M., Hennebert, P., & Roche, N.** (2019). Kinetics and capacity of phosphorus extraction from solid residues obtained from wet air oxidation of sewage sludge. *Waste Management*, 89, 275-283. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.024>
- Borrero, C. A.** (2020). Abonos orgánicos, Infoagro. Disponible en: https://www.infoagro.com/documentos/abonos_organicos.asp (Accedido: 27 de marzo de 2020).
- Brunner, P. H., & Rechberger, H.** (2015). Waste to energy - key element for sustainable waste management. *Waste Management*, 37, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.003>
- Campuzano, R., & González-Martínez, S.** (2017). Influence of process parameters on the extraction of soluble substances from OFMSW and methane production. *Waste Management*, 62, 61-68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.015>
- Cardescu** (2017). La industria del Fósforo y la producción alimentaria. Disponible en: <https://cardescu.es/la-industria-del-fosforo/> (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- Casanova, O.** (2008). Fertilizantes fosfatados. Disponible en: <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/7758/1/st-172-2008-p.1-6.pdf> (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- Changming, D., Chao, S., Gong, X., Ting, W., & Xiange, W.** (2018). Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste. *Waste Management*, 77, 373-387. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.026>

- Chauhan, P. S., Singh, A., Singh, R. P., & Ibrahim, M. H.** (2012). Environmental Impact of organic fertilizers usage in agriculture. En I. Nova Science Publishers (Ed.), *Organic Fertilizers: Types, Production and Environmental Impact* (pp. 63-84). www.researchgate.net/publication/274896698
- Chen, L., Liao, Y., Ma, X., & Lu, S.** (2020). Heavy metals chemical speciation and environmental risk of bottom slag during co-combustion of municipal solid waste and sewage sludge. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121318>
- Chen, P., Xie, Q., Addy, M., Zhou, W., Liu, Y., Wang, Y., Cheng, Y., Li, K., & Ruan, R.** (2016). Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. *Bioresource Technology*, 215, 163-172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.094>
- CONAMA** (2016). El desafío de la gestión de la materia orgánica. Madrid. Disponible en: http://www.conama.org/conama/download/files/conama2016/GTs_2016/15_final.pdf (Accedido: 19 de marzo de 2020).
- Conserve Energy Future** (2020). Advantages and Disadvantages of Waste Incineration - Conserve Energy Future. Disponible en: <https://www.conserve-energy-future.com/advantages-and-disadvantages-incineration.php> (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D., & Carliell-Marquet, C.** (2011). The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 57(January), 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>
- Daliakopoulos, I. N., Tsanis, I. K., Koutroulis, A., Kourgialas, N. N., Varouchakis, A. E., Karatzas, G. P., & Ritsema, C. J.** (2016). The threat of soil salinity: A European scale review. *Science of the Total Environment*, 573, 727-739. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.177>
- Decreto 40/2009, de 25 de junio**, por el que se designan las zonas vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes de origen agrícola y ganadero, y se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias. BOCYL. Disponible en: https://medioambiente.jcyl.es/web/jcyl/binarios/875/65/contaminacion_autonomica.pdf?blobheader=application%2Fpdf%3Bcharset%3DUTF-8&blobnocache=true
- Demir, I.** (2006). An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Building and Environment*, 41(9), 1274-1278. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.05.004>
- Directiva (UE) 2018/850** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de mayo de 2018, por la que se modifica la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L0850&from=EN>
- 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. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L0851&from=ES>
- ECOREGA** (2013). Manual de compostaje. Disponible en: https://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=ECOREGA_Manual_Compostaje.pdf. (Accedido: 31 de marzo de 2020)
- EI-Hagggar, S. M.** (2007). Sustainability of Municipal Solid Waste Management. En *Sustainable Industrial Design and Waste Management* (pp. 149-196). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012373623-9/50007-1>
- EPRS** (2015). Avanzar hacia una economía circular. Bruselas. Disponible en: https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/ATAG/2015/564365/EPRS_ATA%282015%29564365_ES.pdf (Accedido: 25 de marzo de 2020).

- EPRS** (2017). Towards a circular economy-Waste management in the EU STUDY Science and Technology Options Assessment. Bruselas. Disponible en: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2017/581913/EPRS_STU\(2017\)581913_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2017/581913/EPRS_STU(2017)581913_EN.pdf) (Accedido: 29 de enero de 2020).
- Euroganadería** (2020). La reducción de la aplicación de fertilizantes podría provocar un serio perjuicio a las explotaciones agrícolas. Disponible en: http://www.euroganaderia.eu/ganaderia/entrevistas/la-reduccion-de-la-aplicacion-de-fertilizantes-podria-provocar-un-serio-perjuicio-a-las-explotaciones-agricolas_6783_7_9162_0_1_in.html (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- European Commission** (2015). Assessment of separate collection schemes in the 28 capitals of the EU. Disponible en: https://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/Separate_collection_Final_Report.pdf (Accedido: 7 de febrero de 2020).
- Eurostat** (2019a). Consumption of inorganic fertilizers. Disponible en: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=aei_fm_usefert&lang=en (Accedido: 27 de marzo de 2019).
- Eurostat** (2019b). Municipal waste statistics. Disponible en: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics (Accedido: 28 de enero de 2020).
- Fang, L., Li, J. shan, Guo, M. Z., Cheeseman, C. R., Tsang, D. C. W., Donatello, S., & Poon, C. S.** (2018). Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA). *Chemosphere*, 193(2018), 278-287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.023>
- Faria, K. C. P., Gurgel, R. F., & Holanda, J. N. F.** (2012). Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, 101, 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.032>
- Feng, Z., & Zhu, L.** (2018). Sorption of phenanthrene to biochar modified by base. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 12(2), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0978-7>
- Fertilizers Europe** (2019). Forecast of food and farming and fertilizer use. Disponible en: <https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/12/Forecast-of-food-farming-and-fertilizer-use-in-the-European-Union.pdf> (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- Gao, L., & Goldfarb, J. L.** (2019). Solid waste to biofuels and heterogeneous sorbents via pyrolysis of wheat straw in the presence of fly ash as an in situ catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137(2018), 96-105. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.11.014>
- Gara, P.** (2008). Extracción, caracterización de sustancias húmicas y su empleo en procesos fotoquímicos de interés ambiental. Universidad Nacional de la Plata. Disponible en: <https://lear.quimica.unlp.edu.ar/thesis/TesisPedroDG.pdf>. (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- García-Serrano, P.** (2019). Evolución de la demanda de fertilizantes en la campaña agrícola 2018/2019, Fertiberia. Disponible en: <https://www.fertiberia.com/es/blog/2019/diciembre/demanda-de-fertilizantes-en-la-campana-agricola-20182019/> (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- Goel, G., Kalamdhad, A. S., & Agrawal, A.** (2018). Parameter optimisation for producing fired bricks using organic solid wastes. *Journal of Cleaner Production*, 205, 836-844. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.116>
- Hartley, K., van Santen, R., & Kirchherr, J.** (2020). Policies for transitioning towards a circular economy: Expectations from the European Union (EU). *Resources, Conservation and Recycling*, 155, 104634. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104634>
- Hayes, M. H. B., Tseng, T. Y., & Wang, M. K.** (2007). Chemistry of soil organic matter. *Taiwan Journal of Forest Science*, 22(3), 215-226. <https://doi.org/10.1097/00010694-198811000-00016>

- History** (2019). Neolithic Revolution. Disponible en: <https://www.history.com/topics/pre-history/neolithic-revolution> (Accedido: 30 de marzo de 2020).
- Ibáñez Estarellés, D.** (2017). Diseño de una planta de producción de fertilizantes NPK líquidos con una producción de 300 Tm/día situada en el polígono industrial "El Tossalet" de Bèlgida. Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/91209/IBÁÑEZ - Diseño de una planta de producción de fertilizantes NPK por vía de mezcla ácida%2C con u....pdf?sequence=1](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/91209/IBÁÑEZ-Diseño-de-una-planta-de-producción-de-fertilizantes-NPK-por-vía-de-mezcla-ácida%2C-con-u....pdf?sequence=1) (Accedido: 30 de marzo de 2020).
- IDAE** (2007). Biomasa: Digestores anaerobios. Disponible en: https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10737_Biomasa_Digestores_Anaerobios_A2007_0d62926d.pdf (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- INE** (2020). Cantidad per cápita de residuos recogidos por comunidades autónomas, periodo y clase de residuos. Disponible en: <https://www.ine.es/jaxi/Datos.htm?path=/t26/p069/p01/&file=02001.px> (Accedido: 29 de enero de 2020).
- Islam, M. K., Yaseen, T., Traversa, A., Ben Kheder, M., Brunetti, G., & Coccozza, C.** (2016). Effects of the main extraction parameters on chemical and microbial characteristics of compost tea. *Waste Management*, 52, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.042>
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N.** (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. *Energies*, 5(12), 4952-5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
- Jugos** (2014). Compostaje de residuos agroindustriales: Una alternativa sustentable para devolverle a la tierra lo que es de la tierra. Disponible en: <http://www.bioeconomia.mincyt.gob.ar/wp-content/uploads/2014/12/5.-Compostaje-de-residuos-agroindustriales-una-alternativa-sustentable-para-devolverle-a-la-tierra-lo-que-es-de-la-tierra-F.-Iturmendi.pdf> (Accedido: 26 de marzo de 2020).
- Kalmykova, Y., & Karlfeldt Fedje, K.** (2013). Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management*, 33(6), 1403-1410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.040>
- Kohmetscher, A.** (2017). Pyrolysis: Process and Products Pyrolysis. Disponible en: https://farm-energy.extension.org/wp-content/uploads/2019/04/PyrolysisActivity_.pdf (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- Ley 22/2011, de 28 de julio**, de residuos y suelos contaminados. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/l/2011/07/28/22/con>
- Liang, B., Zhao, W., Yang, X., & Zhou, J.** (2013). Fate of nitrogen-15 as influenced by soil and nutrient management history in a 19-year wheat-maize experiment. *Field Crops Research*, 144, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2012.12.007>
- Lin, K. L.** (2006). Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1810-1816. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.027>
- Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., Baral, E. R., Koteswararao, R., Dhyan, A., Hwan Cho, M., & Cho, S.** (2020). Bio-sorbents, industrially important chemicals and novel materials from citrus processing waste as a sustainable and renewable bioresource: A review. *Journal of Advanced Research*, 23, 61-82. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.01.007>
- Méndez-Retamero, C. M.** (2019). Valorización de residuos orgánicos mediante la obtención de fertilizantes. Universidad de Valladolid. Disponible en: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/37774> (Accedido: 17 de marzo de 2020).
- MITECO** (2013). Decálogo para la utilización del material bioestabilizado. Disponible en: <https://cabildo.grancanaria.com/documents/10180/6356570/DECALOGO+MAGRAMA+JUN+2013.pdf/f8f36f4f-869b-4ad3-bcb7-da272db565fb> (Accedido: 5 de abril de 2020).

- MITECO** (2017). Memoria anual de generación y gestión de residuos de competencia municipal 2017. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/memoriaanualdegeneracionygestionderesiduosresiduosdecompetenciamunicipal2017_tcm30-505953.pdf (Accedido: 7 de febrero de 2020).
- MITECO** (2018). Calidad y Evaluación ambiental. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/4a2a4f2-csc-soc-lulucf_tcm30-496177.pdf (Accedido: 2 de abril de 2020).
- MITECO** (2020). Introducción a los Modelos de Gestión de Residuos. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/modelo_gestion/Default.aspx (Accedido: 7 de febrero de 2020).
- MMAMRM** (2009). Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos en España. <https://www.fertiberia.com/media/605187/guía-práctica-de-la-fertilización.pdf> (Accedido: 31 de marzo de 2020).
- MMAMRM** (2010). Nuevo marco para la gestión de los residuos municipales. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/images/es/resmarcogestionresiduosfemp_tcm30-178825.pdf
- More, H.** (2019). Chemical fertilizers: Examples, advantages and disadvantages, The Fact Factor. Disponible en: https://thefactfactor.com/facts/pure_science/biology/chemical-fertilizers/2225/ (Accedido: 1 de abril de 2020).
- Morseletto, P.** (2020). Targets for a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 153, 104553. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104553>
- Munir, M. T., Mardon, I., Al-Zuhair, S., Shawabkeh, A., & Saqib, N. U.** (2019). Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116, 109461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109461>
- Nurdiawati, A., Novianti, S., Zaini, I. N., Nakhshinieva, B., Sumida, H., Takahashi, F., & Yoshikawa, K.** (2015). Evaluation of Hydrothermal Treatment of Empty Fruit Bunch for Solid Fuel and Liquid Organic Fertilizer Co-Production. *Energy Procedia*, 79, 226-232. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.469>
- Oficina Española de Patentes y Marcas** (2020). Grandes Inventores - Museo Virtual. Disponible en: http://historico.oepm.es/museovirtual/galerias_tematicas.php?tipo=INVENTOR&xml=Haber,Fritz.xml (Accedido: 30 de marzo de 2020).
- Oliveira, V., Ottosen, L. M., Labrincha, J., & Dias-Ferreira, C.** (2016). Valorisation of Phosphorus Extracted from Dairy Cattle Slurry and Municipal Solid Wastes Digestates as a Fertilizer. *Waste and Biomass Valorization*, 7(4), 861-869. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9466-0>
- Oni, B. A., Oziegbe, O., & Olawole, O. O.** (2019). Significance of biochar application to the environment and economy. *Annals of Agricultural Sciences*, 64(2), 222-236. <https://doi.org/10.1016/j.aoas.2019.12.006>
- ONU** (2015). Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible. Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (Accedido: 2 de abril de 2020).
- ONU** (2018). Mapa de carbono orgánico en el suelo. Disponible en: <http://www.fao.org/3/I8195ES/i8195es.pdf> (Accedido: 2 de abril de 2020).
- Opazo, J. D., & Razeto, B.** (2001). Efecto de diferentes fertilizantes potásicos en el contenido foliar de nutrientes, producción y calidad de fruta en naranjo cv. Valencia. *Agricultura Técnica*, 61(4), 470-478. <https://doi.org/10.4067/S0365-28072001000400009>

- Özkaynak Kanmaz, E.** (2019). Humic acid formation during subcritical water extraction of food by-products using accelerated solvent extractor. *Food and Bioproducts Processing*, 115, 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.03.008>
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., & Arauzo, I.** (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>
- Pandey, D., Daverey, A., & Arunachalam, K.** (2020). Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120267>
- PEMAR** (2015). PEMAR 2016-2022. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx> (Accedido: 28 de enero de 2020).
- PIRCyL** (2014). Plan Integral de Residuos de Castilla y León. Disponible en: https://medioambiente.jcyl.es/web/jcyl/MedioAmbiente/es/Plantilla100Detalle/1246988359553/_/1284313333241/Comunicacion?plantillaObligatoria=PlantillaContenidoNoticiaHome (Accedido: 30 de enero de 2020).
- Qampo** (2017). Evolución de la agricultura. Disponible en: <https://qampo.es/blog/evolucion-la-agricultura/> (Accedido: 30 de marzo de 2020).
- Raposo, J. C., Villanueva, U., Olivares, M., & Madariaga, J. M.** (2016). Determination of humic substances in sediments by focused ultrasound extraction and ultraviolet visible spectroscopy. *Microchemical Journal*, 128, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.004>
- Real Decreto 506/2013, de 28 de junio**, sobre productos fertilizantes, actualizado el 25/02/2020. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/rd/2013/06/28/506/con>
- Reglamento (UE) 2019/1009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>
- Roberts, D. A., Paul, N. A., Dworjanyn, S. A., Bird, M. I., & De Nys, R.** (2015). Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration. *Scientific Reports*, 5(1), 1-6. <https://doi.org/10.1038/srep09665>
- Román, P., Martínez, M. M. y Pantoja, A.** (2013). Manual de compostaje del agricultor. Santiago de Chile: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura Oficina Regional para América Latina y el Caribe. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-i3388s.pdf> (Accedido: 26 de marzo de 2020).
- Rudnik, E.** (2019). Composting methods and legislation. En *Compostable Polymer Materials* (pp. 127-161). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099438-3.00005-7>
- Rueda, S.** (2012). Libro Verde de Sostenibilidad Urbana y Local en la Era de la Información. Madrid. Disponible en: https://www.mitma.gob.es/recursos_mfom/pdf/9982755F-02CF-47D9-9571-0723387D66F7/130252/Libro_Verde_Final_15012013_tcm7247905.pdf (Accedido: 7 de febrero de 2020).
- Saito, B., & 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. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00002512>
- Samara, M., Lafhaj, Z., & Chapiseau, C.** (2009). Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 701-710. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.153>

- Savci, S.** (2012). Investigation of Effect of Chemical Fertilizers on Environment. *APCBEE Procedia*, 1(January), 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.047>
- Sharma, B., Vaish, B., Monika, Singh, U. K., Singh, P., & Singh, R. P.** (2019). Recycling of Organic Wastes in Agriculture: An Environmental Perspective. En *International Journal of Environmental Research* (Vol. 13, Número 2, pp. 409-429). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00175-y>
- Shiba, N. C., & Ntuli, F.** (2017). Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031>
- Soobhany, N.** (2019). Insight into the recovery of nutrients from organic solid waste through biochemical conversion processes for fertilizer production: A review. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118413. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118413>
- Steinvorth, A. y Cegesti, Á.** (2014). Aprovechamiento energético de residuos sólidos municipales mediante el uso de tratamientos térmicos de avanzada. Disponible en: http://www.cegesti.org/exitoempresarial/publicaciones/publicacion_253_240314_es.pdf (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- Sutcu, M., & Akkurt, S.** (2009). The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International*, 35(7), 2625-2631. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.027>
- Szögi, A. A., Vanotti, M. B., & Hunt, P. G.** (2015). Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. *Journal of Environmental Management*, 157, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.010>
- Tangri, N. y Wilson, M.** (2017). Gasificación y pirólisis de residuos: procedimientos de alto riesgo y baja rentabilidad para el tratamiento de residuos. Disponible en: <https://www.no-burn.org/wp-content/uploads/Gasificación-y-pirólisis-2017-ESP-1.pdf> (Accedido: 18 de marzo de 2020).
- Tavares, J. A., Moura, L. F., Bernardo, A., & Giulietti, M.** (2018). Crystallization and separation of KCl from carnallite ore: process, development, simulation and economic feasibility. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 24(3), 239-249. <https://doi.org/10.2298/CICEQ170119036T>
- Tortosa, G., Albuquerque, J. A., Bedmar, E. J., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J.** (2014). Strategies to produce commercial liquid organic fertilisers from “alperujo” composts. *Journal of Cleaner Production*, 82, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.083>
- Tsai, W.-T., Liu, S.-C., Chen, H.-R., Chang, Y.-M., & Tsai, Y.-L.** (2012). Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. *Chemosphere*, 89(2), 198-203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.085>
- Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., & Schreurs, S.** (2011). Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 366-375. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.011>
- Verma, J. P., & Verma, R.** (2012). Organic fertilizers and their impact on agricultural production system. En *Organic Fertilizers: Types, Production and Environmental Impact* (pp. 217-232). www.researchgate.net/publication/274896698
- Yuan, H., Lu, T., Huang, H., Zhao, D., Kobayashi, N., & Chen, Y.** (2015). Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 284-289. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.010>
- Zhang, L.** (2013). Production of bricks from waste materials - A review. *Construction and Building Materials*, 47, 643-655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>

Zhu, E., Deng, J., Wang, H., Wang, K., Huang, L., Zhu, G., Belete, M., & Shahtahmassebi, A. (2019). Identify the optimization strategy of nitrogen fertilization level based on trade-off analysis between rice production and greenhouse gas emission. *Journal of Cleaner Production*, 239, 118060. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118060>

Zouitina, M., Echarrafi, K., El Hassani, I., & El Haji, M. (2019). Optimization of solid waste composting: A literature review and perspective for fast composting. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 913, 73-83. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11881-5_7

Capítulo II

Objetivos

2.1. Justificación

La presente Tesis Doctoral aborda la valorización agronómica del material orgánico obtenido en las plantas de tratamiento mecánico-biológico de residuos mezclados.

En la Unión Europea se producen aproximadamente 250 Mt de residuos mezclados anualmente, lo que equivale a 490 kg per cápita. Las plantas de tratamiento mecánico-biológico recuperan la fracción orgánica de estos residuos y la compostan con el fin de obtener un material bioestabilizado. Dicho material es un producto de baja calidad, debido al alto contenido en impurezas que se pueden encontrar en la fracción orgánica utilizada. Por eso, la Unión Europea está restringiendo su uso en la agricultura como fertilizante orgánico sólido, lo cual ha provocado un importante excedente de este residuo que puede acabar depositado en vertederos. La Unión Europea se ha propuesto como objetivo que, en 2035, la cantidad de residuos domésticos depositados en vertederos sea menor del 10% de los residuos totales generados (Directiva (UE) 2018/580). Esto provoca la crucial necesidad de desarrollar tecnologías de valorización del material bioestabilizado para obtener productos de alto valor añadido.

La composición de carbono orgánico del material bioestabilizado varía entre 280 y 380 g/kg, por lo que resulta de interés plantear su recuperación para obtener productos como fertilizantes orgánicos y órgano-minerales. Sin embargo, se necesitan desarrollar procesos de recuperación de nutrientes óptimos desde el punto de vista técnico que permitan obtener un fertilizante con una composición de nutrientes que cumpla con los parámetros establecidos en la normativa europea, con bajo impacto ambiental y que tenga un precio de venta competitivo en el mercado de fertilizantes actual.

En las prácticas agrícolas actuales prevalece el uso de fertilizantes químicos. En 2017 se consumieron alrededor de 13 millones de toneladas (Mt) de fertilizantes inorgánicos en la Unión Europea (UE). Sin embargo, hay que tener en cuenta los efectos adversos de la fertilización química excesiva o inapropiada tales como la rápida asimilación de nutrientes de las plantas, la contaminación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos, además de las emisiones de gases de efecto invernadero. Por tanto, es necesario fomentar el uso de fertilizantes orgánicos y órgano-minerales, principalmente obtenidos a partir del reciclaje de residuos de cultivos, estiércol u otras biomásas, para reducir el consumo de los fertilizantes inorgánicos y sus efectos adversos.

El desarrollo de fertilizantes orgánicos que no dependen de la disponibilidad de recursos minerales o procesos intensivos en energía y basados en el uso de materiales renovables es un avance significativo hacia la economía circular que reincorpora los materiales de desecho al ciclo de producción.

Este trabajo de Tesis Doctoral se enmarca dentro del proyecto europeo "*Valorización de compost y otros desechos procedentes de la fracción orgánica de los residuos municipales*" financiado por el programa EP - INTERREG VA España Portugal (POCTEP) (REF: 0119_VALORCOMP_2_P). El objetivo global del proyecto es la valorización integral de los residuos orgánicos obtenidos en plantas de tratamiento mecánico y biológico de residuos domésticos mezclados, desde el punto de vista agronómico, energético y de la

obtención de biomateriales. En este proyecto participan diversas entidades (empresas, universidades y centros tecnológicos), dentro de los cuales se encuentra la Universidad de Valladolid.

2.2. Objetivos

El **objetivo global** del trabajo es *desarrollar tecnologías viables para la recuperación de carbono orgánico y nutrientes de interés agronómico (nitrógeno y fósforo, principalmente) presentes en los desechos sólidos procedentes del compostaje de la fracción orgánica de los residuos municipales recogidos de forma no selectiva con el fin de obtener fertilizantes órgano-minerales líquidos que cumplan con el mercado CE.*

Para poder cumplir con este objetivo global se han fijado los siguientes objetivos específicos:

1. **Caracterizar el material bioestabilizado y el rechazo de la etapa de afino de compost** en cuanto a contenido en humedad, sólidos totales y volátiles, cenizas, macronutrientes, micronutrientes y metales pesados con el objetivo de establecer si estos residuos presentan una cantidad representativa de nutrientes de interés agronómico como para plantear su recuperación mediante procesos de extracción.
2. **Analizar** el proceso de **recuperación de nutrientes** a partir del material bioestabilizado **utilizando agua como solvente**, utilizando, para ello, dos tecnologías de extracción: tecnología convencional y tecnología de microondas. Se analizará la influencia de las principales variables de operación para establecer aquellas que conducen a mayores rendimientos de recuperación. En caso de que el extracto líquido obtenido no cumpliera con los límites considerados en el Reglamento 2019/1009 en relación con los fertilizantes órgano-minerales líquidos, éste sería llevado a una etapa de concentración con el fin de cumplir con los límites establecidos.
3. **Optimizar las condiciones de extracción** de nutrientes utilizando **solventes alcalinos** mediante metodología de diseño de experimentos comparando la eficacia de la extracción convencional y asistida con microondas. Para ello, se seleccionarán los parámetros de operación más influyentes y se establecerán las variables de respuesta que deben ser optimizadas. En el diseño de experimentos se tendrá en cuenta como variable de salida la composición de los extractos, con el fin de que cumplan con los límites establecidos en el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos.
4. **Analizar la recuperación de fósforo** mediante extracción convencional en **condiciones ácidas** a partir de material bioestabilizado. El objetivo es obtener extractos líquidos enriquecidos en fósforo y con un bajo contenido en metales pesados de forma que posteriormente el fósforo pueda ser precipitado en forma de estruvita $((\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, fertilizante sólido de liberación lenta con base fosfatada). Se optimizarán las variables de operación del proceso, utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos con distintas concentraciones. Se determinará la cinética de

extracción para obtener una correlación de transferencia de materia adecuada que pueda ser utilizada en el escalado del proceso de extracción. Además, se realizará un estudio económico preliminar para comparar las estrategias óptimas de extracción de fósforo.

5. **Comparar la viabilidad de las tecnologías de extracción convencional y asistida con microondas, con agua y solventes alcalinos, para la producción de fertilizantes a partir del material bioestabilizado utilizando los datos experimentales previamente obtenidos.** En el análisis se tendrán en cuenta criterios técnicos, económicos y ambientales. El análisis comparativo permitirá seleccionar la alternativa más adecuada desde el punto de vista económico y ambiental para su implementación a escala industrial.

2.3. Desarrollo

La presente Tesis Doctoral se desarrolla en nueve capítulos, tal y como se resume brevemente a continuación.

El **Capítulo I** es una revisión bibliográfica en la que se expone la problemática de los residuos municipales en cuanto a su recogida, gestión y tratamiento y se describen los distintos productos obtenidos en las plantas de tratamiento mecánico-biológico, como es el material bioestabilizado, sus usos actuales y su posible valorización dentro del marco de la economía circular. Además, se resume la regulación vigente en materia de fertilizantes orgánicos y órgano-minerales.

En el **Capítulo II** se expone la justificación de la Tesis Doctoral, así como los objetivos del trabajo y el desarrollo del mismo.

En el **Capítulo III** se describe el origen de las materias primas utilizadas, así como los métodos y equipos de extracción y concentración utilizados en el desarrollo experimental de la Tesis Doctoral. Por otra parte, se explican los métodos utilizados en la caracterización del material bioestabilizado y de los extractos líquidos.

En el **Capítulo IV** se presenta la **caracterización fisicoquímica** del material bioestabilizado y del rechazo del compostaje. Ambos materiales serán comparados con el fin de determinar si es posible su uso como materias primas en el proceso de producción de fertilizantes.

En el **Capítulo V** se presentan los resultados del estudio de **extracción** de carbono orgánico y nutrientes utilizando **agua como solvente**. Se compararán dos técnicas de extracción como son la extracción convencional y la extracción asistida con microondas y se establecerán las condiciones de operación más favorables. A continuación, se planteará una etapa de concentración, tal que los extractos concentrados obtenidos cumplan con la normativa vigente. Finalmente, se realizarán ensayos de germinación con el fin de comprobar el efecto fitotóxico de los extractos concentrados líquidos.

En el **Capítulo VI** se presentan los resultados de la **extracción**, convencional y asistida con microondas, de carbono orgánico y nutrientes a partir a partir del material

bioestabilizado utilizando **solventes alcalinos**, tomando como referencia los resultados previos de la extracción con agua obtenidos en el Capítulo V. Se aplicará la metodología de diseño de experimentos para optimizar las condiciones de operación del proceso. Una vez establecidas las variables de operación óptimas se realizarán ensayos de germinación con el fin de comprobar el efecto fitotóxico de los extractos líquidos.

En el **Capítulo VII** se presentan los resultados del estudio de la **extracción** de fósforo, utilizando **solventes ácidos** empleando un proceso de extracción convencional. En este capítulo se estudiarán las condiciones de operación más influyentes con el fin de obtener un extracto líquido rico en fósforo con un bajo contenido en metales pesados con el fin de que el fósforo recuperado pueda ser precipitado en forma de estruvita. Además, se establecerá la cinética de extracción de fósforo, así como el planteamiento de las ecuaciones que la rigen. En base a la cinética se dimensionará una planta de extracción de fósforo a partir del material bioestabilizado y se evaluará su viabilidad económica considerando el precio de venta de la estruvita que podría ser precipitada a partir del fósforo recuperado.

En el **Capítulo VIII** se presenta un **análisis económico y ambiental** del proceso de producción de fertilizantes líquidos a partir del material bioestabilizado partiendo de los resultados obtenidos en los Capítulos V y VI. Después de seleccionar las condiciones de operación de cada tecnología estudiada (convencional o asistida por microondas), así como el tipo de solvente (agua y KOH), en este Capítulo se presenta un análisis económico y ambiental de cada una de las alternativas propuestas con el fin de compararlas y poder determinar la viabilidad económica y ambiental de cada una de las propuestas y concluir cuál de ellas resulta potencialmente escalable.

En el **Capítulo IX** se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas en la presente Tesis Doctoral.

En la *Figura II.1* se expone, a modo de resumen, la relación entre los distintos capítulos de la presente Tesis Doctoral.

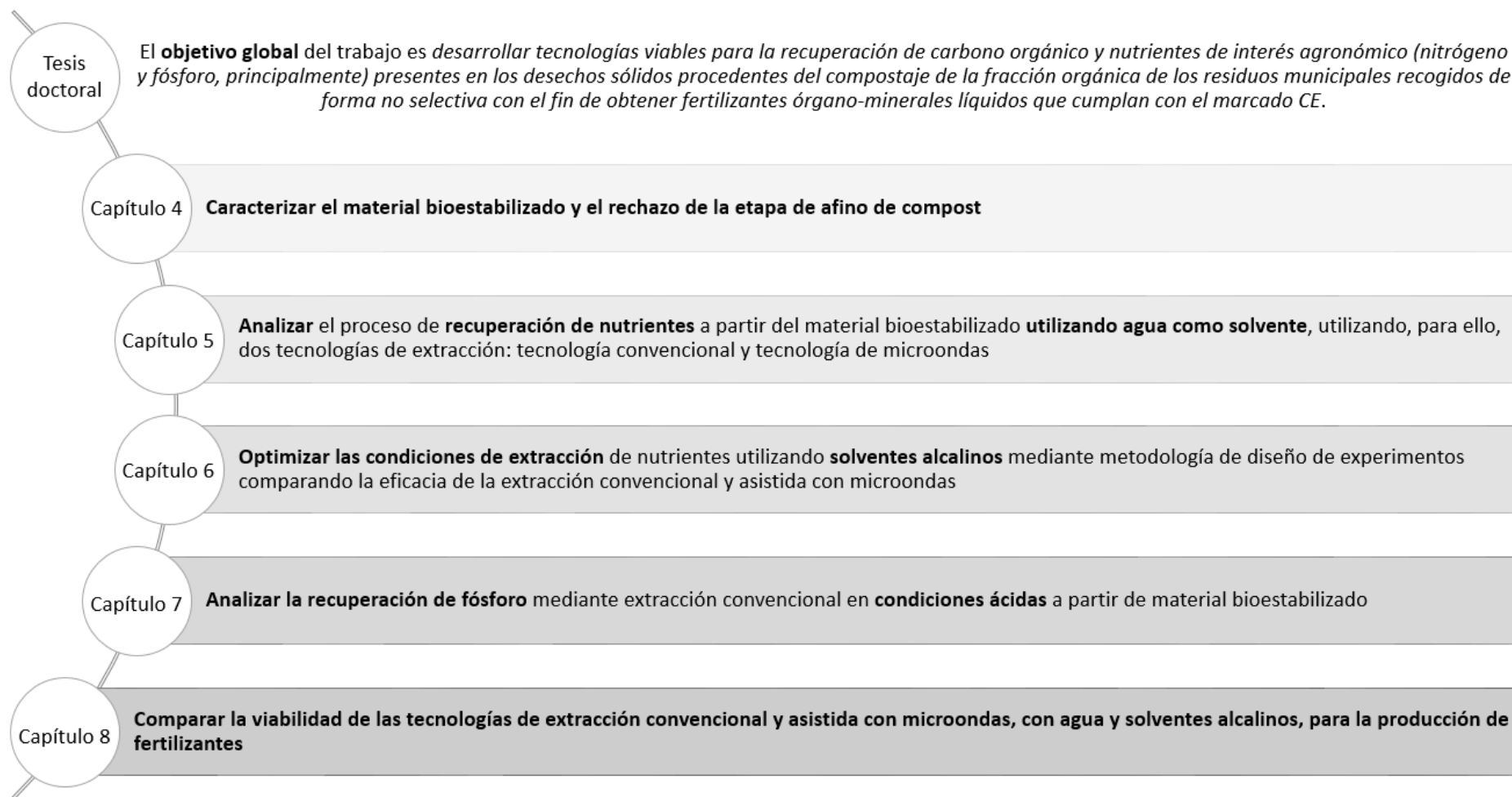


Figura II.1. Organización del trabajo de la Tesis Doctoral. Fuente: Elaboración propia.

Capítulo III

Materiales y Métodos

3.1. Materia prima

En esta Tesis Doctoral se han analizado las características físico-químicas de dos residuos diferentes: fracción de afino de compostaje (material bioestabilizado) y fracción de rechazo de compostaje (*Figura III.1*). Ambos residuos fueron suministrados por la empresa Residuos do Nordeste, que gestiona una planta de tratamiento mecánico-biológico, situada en Mirandela (Portugal). La planta dispone de una etapa de triaje manual seguida de una criba trómel, de forma que la fracción orgánica de los residuos domésticos con un tamaño de partícula entre 40 – 90 mm pasa por una etapa de separación magnética de materiales férricos. A continuación, se realiza una etapa de afino que utiliza una criba vibratoria con una luz de malla de 15 mm y mesas densimétricas. Esta etapa tiene como objetivo la eliminación de inertes e impurezas (rechazo del compostaje) y la obtención de material bioestabilizado. Las dos fracciones se congelaron a – 18 °C hasta ser usadas. Antes de realizar los ensayos experimentales, se secaron para eliminar la humedad del sólido a 70 °C en estufa. Los parámetros analizados para caracterizar las muestras sólidas se encuentran en el subapartado 3.4.1. Caracterización de las muestras sólidas.



Figura III.1. Izquierda: Afino del compostaje o Material bioestabilizado. Derecha: Rechazo del compostaje.

3.2. Etapa de extracción de nutrientes

Para poder extraer los nutrientes a partir de la materia prima, se propone una extracción sólido-líquido para obtener un líquido rico en nutrientes. Para esta etapa se han estudiado dos alternativas en cuanto a la tecnología empleada: extracción convencional y extracción asistida por microondas.

3.2.1. Extracción convencional

La extracción convencional se llevó a cabo en matraces sellados de 250 mL donde se pusieron en contacto 100 mL de líquido y la cantidad de sólido necesario para cumplir con la relación Sólido/Líquido (S/L) establecida (*Figura III.2*). La extracción se llevó a cabo

en un incubador orbital (Conecta Optic Ivymen system y Incubator Shaker E-36) a una temperatura y velocidad de agitación fijados según las condiciones de operación en cada caso. A continuación, la mezcla fue centrifugada (Centrifuge Thermo Scientific Sorvall Legend RT+) a 12500 g durante 15 minutos, el líquido obtenido (*Figura III.3*) fue filtrado (Filter-lab 1300/80 0,45 μm , Filters AOIA S.A., España) y analizado en cuanto a composición en nutrientes y metales pesados.



Figura III.2. Matrices preparados para la extracción S/L convencional.



Figura III.3. Proceso de filtración. Izquierda: Líquido antes y después de ser filtrado. Derecha: Residuo sólido tras la filtración.

Dependiendo del tipo de solvente utilizado, se han realizado tres tipos de extracción: extracción con agua, extracción alcalina y extracción ácida. Todos los ensayos y análisis se realizaron por duplicado. A continuación, se muestran los parámetros de operación que fueron analizados en la extracción convencional:

- Relación S/L (%m/v)
- Tamaño de partícula (mm)
- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- Tiempo (h)
- Agitación (rpm)
- Tipo de solvente

3.2.2. Extracción asistida por microondas

La extracción con microondas se llevó a cabo en un equipo Multiwave PRO SOLV 50 Hz con un rotor tipo 16HF100 (Anton Paar GmbH, Austria, Europa) (*Figura III.4*). El sistema de reacción admite altas temperaturas y presiones (hasta 240°C y 40 bar). El reactor está compuesto por dos magnetrones estándar de 1000 W, siendo 1800 W la potencia máxima de microondas. El rotor tiene capacidad para 16 recipientes

presurizados de cerámica, que favorecen la penetración de las microondas. Dentro de cada recipiente cerámico se introduce un recipiente de politetrafluoroetileno modificado (PTFE-TFM), el cual tiene propiedades mejoradas de impermeabilidad y no porosidad respecto al PTFE original, soportando hasta 260 °C (Polyfluor, 2015). La capacidad de estos recipientes es de 100 mL. Por otra parte, el equipo tiene un sensor de infrarrojo para registrar la temperatura de todos los recipientes de forma continua. Además, permite controlar la temperatura real de uno de los vasos de reacción a través de la inmersión de una sonda de control. De esta manera se puede comparar las temperaturas medidas por el sensor de infrarrojos y comprobar que la temperatura de operación en los recipientes es homogénea.

Para llevar a cabo los ensayos, se mezcló la cantidad apropiada de material bioestabilizado con 50 mL del líquido de extracción de forma que se fija la relación S/L. En cada vaso de reacción se introduce un agitador magnético para que la mezcla sea homogénea. El reactor se calentó con una rampa de temperatura de 7 °C/min hasta alcanzar la temperatura de operación. A continuación, se mantuvo el tiempo fijado de operación. Finalmente, el reactor se enfrió utilizando un sistema integrado de convección forzada con aire hasta que se alcanzan 55 °C. Todos los ensayos y análisis se realizaron por duplicado.



Figura III.4. Rotor 16HF100 del reactor asistido por microondas Multiwave PRO SOLV (Anton Paar) con los recipientes cerámicos. En la parte izquierda se muestran los tubos antes de ser utilizados, mientras que en la parte derecha aparecen después de su uso.

Dependiendo del tipo de solvente se han realizado dos tipos de extracción: extracción con agua y extracción alcalina. Los parámetros de operación optimizados en la extracción asistida por microondas fueron los siguientes:

- Relación S/L (%m/v)
- Tamaño de partícula (mm)
- Temperatura (°C)
- Tiempo (min)
- Tipo de solvente

3.3. Etapa de concentración de los extractos líquidos

Una vez obtenidos los extractos líquidos ricos en nutrientes se plantea una etapa posterior de concentración para que las concentraciones de nutrientes alcancen las fijadas por el Reglamento (UE) 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos. El equipo utilizado para concentrar los extractos fue un evaporador a vacío (Heidolph vv 2000) (Figura III.5). Para realizar estos ensayos se utilizaron 100 mL del extracto obtenido en la etapa de extracción. La relación de concentración se fijó considerando las concentraciones de nutrientes en el extracto.

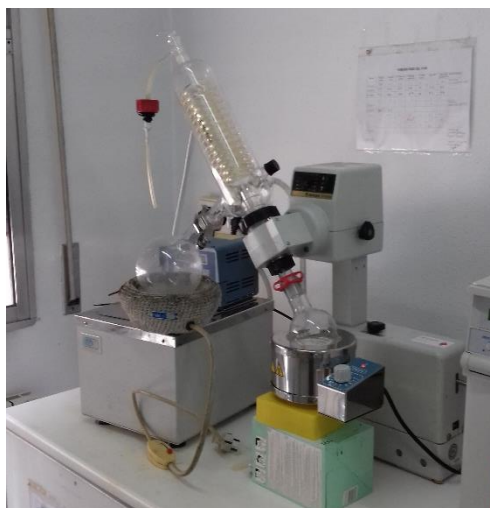


Figura III.5. Rotavapor Heidolph vv 2000.

3.4. Métodos analíticos

3.4.1. Caracterización de las muestras sólidas

pH

Para realizar la medida de pH de las muestras sólidas, éstas fueron diluidas en agua en una proporción 1:20 m/v y se realizó el análisis según el procedimiento normalizado (APHA, 2012).

Impurezas y tamaño de partícula

Para conocer la distribución del tamaño de las partículas se llevó a cabo el tamizado de 100,0 g (por duplicado) de las muestras mediante una serie de tamices (CISA ISO-3310.1 y .2.) cuya luz de malla correspondía a 20, 10, 5, 1 mm. Se tamizó la muestra durante 5 minutos y, a continuación, se pesó la muestra retenida en cada tamiz.

Una vez separadas manualmente las impurezas, se pesaron para su cuantificación y se descontaron del peso de total de la muestra para que no interfieran en la determinación de los parámetros descritos a continuación.

Humedad y sólidos totales

La obtención del contenido en humedad y materia orgánica de la materia prima se realiza a través de un método gravimétrico, según los métodos de National Renewable

Energy Laboratory (NREL, U.S. Department of Energy). La muestra sólida se pesa antes y después de su secado a 105 °C en estufa (JP Selecta, España) durante 24 horas. Para realizar este método se necesitan entre 0,5 y 2 gramos de muestra sólida, por duplicado. Para poder calcular el contenido en sólidos totales se utiliza la eq. III.1 y para el contenido en humedad se utiliza la eq. III.2.

$$\%_{\text{sólidos totales}} = \frac{\text{Peso}_{\text{muestra seca a 105 }^{\circ}\text{C}}}{\text{Peso}_{\text{muestra total}}} \cdot 100 \quad (\text{III.1})$$

$$\%_{\text{humedad}} = 100 - \%_{\text{sólidos totales}} \quad (\text{III.2})$$

Materia orgánica y cenizas

Una vez que se ha determinado el porcentaje en sólidos totales, se puede determinar el contenido en materia orgánica y cenizas del material sólido siguiendo los métodos de NREL. Para ello la muestra seca en estufa (JP Selecta, España) a 105 °C debe ser calcinada en un horno mufla (JP Selecta, España) a 550 °C durante, al menos, 24 horas. Para poder calcular el porcentaje de cenizas y materia orgánica se utilizan las eq. III.3 y III.4, respectivamente.

$$\%_{\text{cenizas}} = \frac{\text{Peso}_{\text{muestra calcinada a 550 }^{\circ}\text{C}}}{\text{Peso}_{\text{muestra seca a 105 }^{\circ}\text{C}}} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

$$\%_{\text{materia orgánica}} = \%_{\text{sólidos totales}} - \%_{\text{cenizas}} \quad (\text{III.4})$$

Carbono y nitrógeno total

Para poder calcular el carbono y el nitrógeno de las muestras se utilizó un analizador LECO CHN-2000 (LECO Instruments, España) siguiendo el método descrito por LaFuente et al. (2004) diseñado para la completa descomposición del carbonato cálcico en suelos calizos. La cantidad de muestra sólida necesaria para el desarrollo de este análisis fue de 0,06 g. Este análisis se realizó en la Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias de Palencia (Universidad de Valladolid).

Antes de llevar a cabo el análisis, la muestra se secó en estufa a 50 °C durante 24 h y se molió hasta alcanzar un tamaño de partícula homogéneo.

Fósforo total

Para poder determinar la concentración de fósforo total en las muestras se puso a punto un método espectrofotométrico basado en azul de molibdeno (APHA, 2012). Este método se basa en medir la absorbancia del extracto líquido por espectrofotometría (HITACHI U 200) a 720 nm.

Para determinar el contenido de fósforo total se necesitan 0,5 g de muestra sólida, molida previamente. Dicha muestra es digerida durante 3 horas a 200 °C en condiciones ácidas utilizando 10 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y 2 mL de ácido nítrico (HNO₃).

Para poder obtener la concentración de fósforo de las muestras líquidas se necesita preparar una línea de calibrado de concentración conocida utilizando patrones de fósforo. Para ello, se prepara una disolución madre de 100 mg/L de fósforo elemental disolviendo fosfato dipotásico (K_2HPO_4) en agua destilada. A continuación, se preparan los patrones que se utilizarán para obtener la línea de calibrado. La concentración de dichos patrones es de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 8 mg/L de fósforo elemental obtenidos a partir de la disolución madre (Figura III.6). Cada patrón contiene un 5% de una solución de molibdato amónico al 5%, un 5% de una solución de hidroquinona al 0,5%, 2,5 mL de una solución de sulfito sódico al 10% y 5 gotas de H_2SO_4 al 96%. Finalmente se espera un tiempo de 120 min antes de medir la absorbancia para que la reacción se estabilice. La Figura III.7 representa de forma gráfica la línea de calibrado del método.

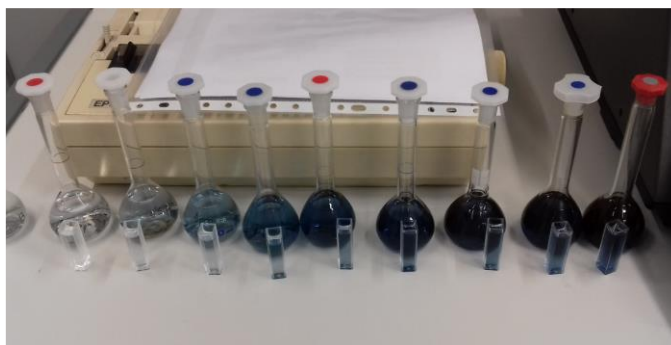


Figura III.6. Patrones de fósforo elemental para elaborar la recta de calibrado.

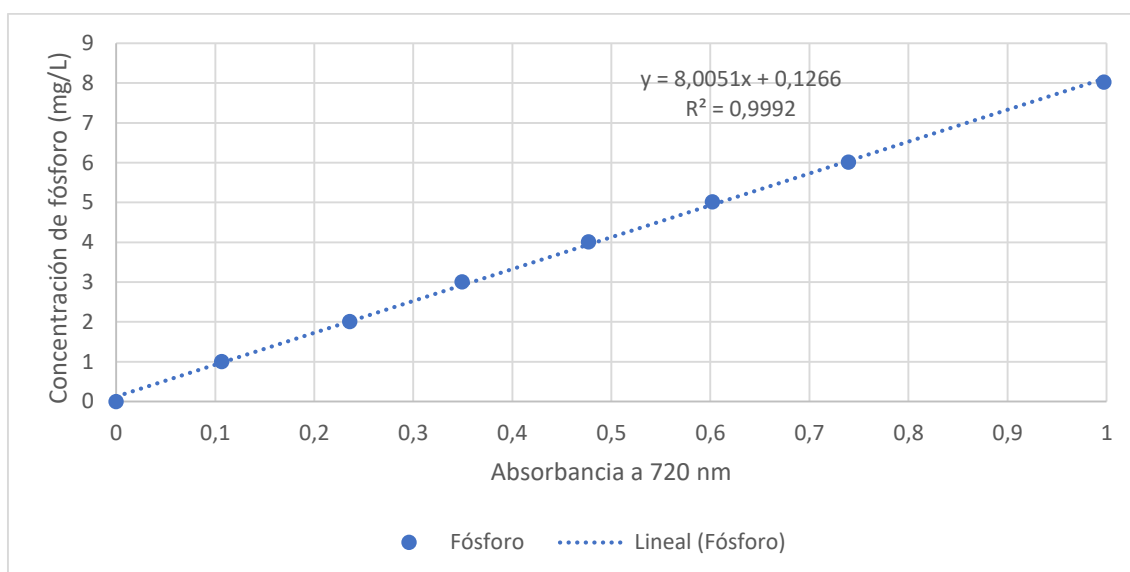


Figura III.7. Recta de calibrado para la obtención de la concentración del fósforo en función de la absorbancia.

Una vez preparados los patrones se preparan las muestras. Para el análisis, cada muestra contiene un 10% del extracto diluido obtenido tras la digestión de la muestra sólida, un 5% de una solución de molibdato amónico al 5%, un 5% de una solución de hidroquinona al 0,5%, 2,5 mL de una solución de sulfito sódico al 10% y 5 gotas de H_2SO_4 al 96%. A continuación, tras esperar un tiempo de 120 min, se mide la absorbancia a 720 nm. La absorbancia medida se relacionó con la recta de calibrado para conocer la concentración de fósforo elemental en las muestras sólidas. Todas las mediciones de

absorbancia se realizaron por duplicado. Para considerar como válida la medición se consideró que dichas medidas tuvieran una diferencia máxima de 0,005. El intervalo lineal de la medición es entre 0 y 8 mg P/L para que la absorbancia estuviera entre 0 y 1. Si en la medición, el valor de la absorbancia fuera mayor de 1, la muestra se diluiría con agua destilada con una relación 1/3 o 1/5 (muestra/agua) para que la medida estuviera dentro del rango.

Metales pesados

La cuantificación de los metales pesados se realizó en Unidad de Análisis Elemental del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid. El procedimiento para la cuantificación de metales fue el siguiente. En primer lugar, la muestra debe ser secada en estufa a 105 °C durante 24 horas y molida. A continuación, se realiza una digestión ácida con HNO₃ y agua oxigenada (H₂O₂) en un horno microondas (Ultrawave de Milestone, Metrohm, Suiza) durante 25 minutos a 250 °C (3 + 2 mL HNO₃). Este método se basa en las recomendaciones de la Agencia de Protección Medio Ambiental Americana (EPA 3051A). El equipo utilizado es capaz de digerir hasta 20 g de muestra a la vez completamente en 15 minutos, alcanzando condiciones de presión y temperatura de 199 bar y 300 °C.

Con el extracto líquido obtenido se realizó la cuantificación del contenido de potasio (K), calcio (Ca), sodio (Na), magnesio (Mg), zinc (Zn), cromo total (Cr), níquel (Ni), hierro (Fe) y manganeso (Mn) por espectroscopía de emisión óptica (Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES Radial Simultáneo Agilent 725-ES, Agilent, Estados Unidos). El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización y el espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituyen el equipo de ICP-OES. El extracto líquido obtenido tras la digestión ácida es nebulizado en una corriente de argón, que va a la antorcha de plasma, la cual está acoplada inductivamente por radio frecuencia. El flujo de argón puede alcanzar 14 L/min con una fuente auxiliar de 1,5 L/min. Una vez el extracto líquido nebulizado alcance la antorcha, los compuestos de interés son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos, los cuales son dispersados por la red de difracción. El detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de la emisión de los compuestos de interés.

El análisis cuantitativo de cadmio (Cd), arsénico (As), plomo (Pb) y cobre (Cu) se realizó 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, Agilent, Estados Unidos). Este equipo se compone de un ICP y un espectrómetro de masas (MS) a vacío. Al igual que el caso anterior, el extracto líquido obtenido se vaporiza e ioniza en una corriente de argón. Sin embargo, en este caso, los iones se introducen en un espectrómetro de masas donde son separados gracias a un analizador cuadrupolar, el cual es capaz de detectar los iones. El flujo de argón que es capaz de generar este equipo es de 20 L/min.

Finalmente, el análisis cuantitativo de mercurio monoelemental (Hg) se llevó a cabo por espectroscopía de absorción atómica (Analizador directo de Mercurio DMA-80 de Milestone, Metrohm, Suiza). Este equipo no requiere de preparación previa de la

muestra y basta con 5 minutos para obtener los resultados del análisis. El proceso de operación se basa en el calentamiento controlado en un horno de descomposición oxigenada, el cual se utiliza para liberar mercurio. En dicho horno, la muestra se seca y se descompone térmica y químicamente. Los compuestos obtenidos son transportados gracias a una corriente de oxígeno donde se pueden separar los productos que contienen el mercurio de los halógenos y óxidos de nitrógeno. A continuación, el mercurio se atrapa y se forma una amalgama que será calentada, liberando vapor de mercurio. Dicho vapor es arrastrado por la corriente de oxígeno y medido por absorbancia utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica calibrado con la longitud de onda 253,7 nm.

3.4.2. Caracterización de los extractos líquidos

Propiedades físicas

Para realizar las medidas de pH, conductividad densidad y viscosidad de los extractos líquidos se siguieron los procedimientos normalizados (APHA, 2012).

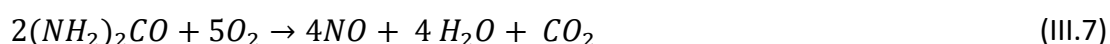
Contenido en carbono y nitrógeno total

El contenido en carbono orgánico total (COT) y nitrógeno total (NT) se realizó utilizando un analizador TOC-V 5000 (Shimadzu, Japón). Para la preparación de las muestras se añadió en los tubos del analizador 30 mL de agua destilada y el volumen necesario de cada muestra (entre 0,01 y 3 mL) para conseguir la dilución adecuada a la curva de calibración del equipo (0 – 500 mg COT/L y 0 – 100 mg NT/L).

Para calcular el contenido en COT, primero se calcula la cantidad de carbono total (CT). El detector mediante infrarrojo no dispersivo (NIDR) mide el dióxido de carbono liberado por de la muestra mediante luz infrarroja absorbida en una distancia conocida. A continuación, el carbono inorgánico (CI) procede del dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos. Se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico y es analizado por NIDR. Finalmente, el contenido en COT se establece por la diferencia entre el contenido de CT y CI (Eq. III.5).

$$COT = CT - CI \quad (III.5)$$

Por otro lado, para calcular el contenido en NT, la medida se realizó mediante quimioluminiscencia. El nitrógeno reacciona con ozono formando NO_2 excitado que al volver a su estado no excitado emite intensidad lumínica ($h\nu$) proporcional a su concentración siguiendo las reacciones III.6-11.





Contenido en Nitrógeno Kjeldahl total (NKT) y nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺)

El contenido en nitrógeno Kjeldahl total (NKT) y nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺) fue determinado siguiendo el método oficial (APHA, 2012).

En primer lugar, se realizó una digestión ácida en los tubos correspondientes al bloque de digestión adecuado, incorporando 1 mL de muestra, 25 mL de agua destilada, 3 mL de H₂SO₄ 98% y una pastilla de catalizador. Se conecta el colector de humos, la trampa 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 orgánico 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 hasta el viraje de color verde a morado brillante.

Para caracterizar el N-NH₄⁺ de los extractos líquidos se procede a realizar la destilación sin hacer la digestión previa.

La concentración de NKT o N-NH₄⁺ (en función de la determinación) viene dada por la Eq. III.11, donde "N" es la normalidad del H₂SO₄ empleado en la valoración, "V" el volumen empleado de H₂SO₄ (mL) y "V_m" es el volumen de la muestra (mL).

$$\frac{mg \text{ NKT o N - NH}_4^+}{L} = \frac{N \cdot V \cdot 14000}{V_m} \quad (III.11)$$

Ion nitrato (NO₃⁻)

La concentración de los iones nitrato (NO₃⁻) existentes en los extractos líquidos fue cuantificada por cromatografía líquida (HPLC). El cromatógrafo está dotado por un detecto de conductividad 432, una columna Waters IC-Pak Anion HC 4,6x150 y una precolumna Waters IC-Pak Anion guard-pak (Waters, Estados Unidos).

Como fase móvil se utilizó una disolución de 40 mL de buffer, 40 mL de n-butanol y 240 mL de acetonitrilo y agua ultrapura hasta alcanzar un volumen de 2 L. El buffer se preparó utilizando 16 g de gluconato de sodio, 25 g tetraborato sodio · 10H₂O, 18 g ácido bórico y 250mL glicerol para un volumen de 1L.

Para poder analizar los iones nitrato, se utilizó un volumen de inyección de 20 µL, con un flujo de fase móvil de 2 mL/min. Todos los análisis se realizaron a temperatura ambiente.

Antes de inyectar la muestra al cromatógrafo, ésta fue filtrada a través sobre filtro de 0,22 µm para eliminar partículas en suspensión.

Nitrógeno orgánico (NO)

Una vez que se han cuantificado las concentraciones en NT, NH₄⁺ y NO₃⁻ se puede obtener el contenido en NO de la muestra utilizando la eq. III.12.

$$NO = NT - NH_4^+ - NO_3^- \quad (III.12)$$

Fósforo

La determinación del fósforo soluble en los extractos se basó en el método azul de molibdeno (APHA, 2012) descrito anteriormente, sin la etapa previa de digestión ácida de la muestra.

Metales pesados

El procedimiento seguido para determinar el contenido en metales pesados en las muestras líquidas es similar al descrito anteriormente para muestras sólidas. La digestión de las muestras líquidas se ha basado en el método EPA 3015.

Determinación del contenido en sustancias húmicas

Para determinar el contenido en sustancias húmicas se ha seguido el procedimiento recogido en el Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio, por el que se aprueban los métodos de análisis de productos orgánicos fertilizantes.

Para poder obtener la concentración de sustancias húmicas en los extractos líquidos es necesario reducir el pH de la muestra hasta 1 adicionando H₂SO₄ al 50% v/v lentamente mientras el líquido se mantiene en agitación. Una vez que se alcanza el pH, el líquido se deja reposar, al menos, 8 horas. Una vez transcurrido el tiempo establecido, la muestra se centrifuga a 4500 rpm durante 25 minutos como máximo. Una vez separada, la fracción sólida recuperada se lava con sosa (NaOH) 0,5 M y se enrasa a 50 mL en un matraz aforado. Esta fracción se denomina *solución de ácidos húmicos*, mientras que la fracción líquida obtenida tras la centrifugación es conocida como *solución de ácidos fúlvicos*. Finalmente, las dos soluciones se analizan siguiendo el procedimiento para el carbono orgánico en muestras líquidas, descrito anteriormente. Los resultados se expresan en tanto por ciento de carbono orgánico en la solución respecto al carbono en la muestra líquida, según la eq. III.13.

$$\%_{COT/COT_{total}} \text{ de ácidos} = \frac{\text{Concentración de COT en la solución de ácidos}}{\text{Concentración de COT en el extracto líquido}} \quad (III.13)$$

3.5. Ensayos de germinación

El test se ha realizado con semillas de judías blancas (*Phaseolus vulgaris*) y de berro de jardín (*Lepidium sativum*). Las pruebas se realizaron introduciendo semillas (cuatro en el caso de las judías y diez en el caso de los berros) en una placa Petri que contiene un papel de filtro (Filter-lab 1300/80 Filters AOIA, S.A., Barcelona) como soporte. En primer lugar, se ajustó el pH del extracto orgánico sin dilución a un valor de 6,5 con HNO₃ 0,5 M. El test se llevó a cabo con agua (control) y con el extracto sin diluir y diluido en las siguientes proporciones: 1/10, 1/100, 1/1000 y 1/10000. De cada una de estas muestras se vertieron 25 mL en cada placa Petri. Las experiencias se realizaron por triplicado. Las placas Petri se incubaron en ausencia de luz a 27°C durante 120 horas. Por último, se contaron las semillas germinadas y se midieron las longitudes de la raíz y el brote, tanto en los extractos como en el control, para calcular el índice de germinación (IG) (Tiquia et al., 1996) utilizando las eq. III.14-16:

$$RSG (\%) = \frac{\text{número de semillas germinadas en el extracto}}{\text{número de semillas germinadas en el control}} \cdot 100 \quad (\text{III.14})$$

$$RRG (\%) = \frac{\text{Longitud de la raíz en el extracto}}{\text{Longitud de la raíz en el control}} \cdot 100 \quad (\text{III.15})$$

$$IG (\%) = \frac{RSG \cdot RRG}{100} \quad (\text{III.16})$$

Tiquia et al. (1996) establece que, si el índice de germinación es superior a un 80%, los extractos líquidos no presentan efectos fitotóxicos sobre las semillas germinadas. Si el índice de germinación se encuentra entre el 50% y el 80%, los efectos fitotóxicos son moderados. Finalmente, si el índice de germinación es inferior al 50% los efectos fitotóxicos sobre las semillas son severos.

3.6. Análisis de datos

Todo el procedimiento de planificación de ensayos y análisis de datos se ha llevado a cabo utilizando el software *Statgraphics Centurion XVIII*. Se planificaron diferentes diseños experimentales para maximizar las variables de respuesta seleccionadas en cada caso. El test ANOVA se usó para obtener las diferencias significativas con una confianza del 95% ($p < 0,05$). El test de múltiples rangos permitió identificar que parámetros eran significativamente diferentes.

3.7. Bibliografía

- APHA, 2012.** Standard methods for the examination of water and wastewater, 21nd edition edited by E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton and L. S. Clesceri. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), Washington, D.C., USA.
- Lafuente, F., Alonso, M.E., Ruiperez, C., Turrion, M.B., Lopez, O., Mulas, R., Blanco, C., & Arranz, J.C.** (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.
- METHOD 3015A:** Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. (2007). <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>
- METHOD 3051A:** Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. (2007). <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>
- NREL.** National Renewable Energy Laboratory. Chemical Analysis and Testing Laboratory Analytical Procedures. Golden. CO.
- Polyfluor** (2015) Modified PTFE (TFM). Disponible en: <https://www.polyfluor.nl/en/archive/modified-ptfe--tfm-/> (Accedido: 6 de mayo de 2020).
- Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio**, por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes. BOE. Disponible en: <https://www.boe.es/eli/es/rd/1991/07/12/1110>
- Reglamento (UE) 2019/1009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>
- Tiquia, S. M., Tam, N. F. Y., & Hodgkiss, I. J.,** (1996). Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. *Environmental Pollution*, 93(3), 249-256. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00052-8)

Capítulo IV

Caracterización del material
bioestabilizado y el rechazo
del compostaje

4.1. Introducción

Como se va visto en el Capítulo I, el material bioestabilizado es un producto de baja calidad cuyo uso agrícola se pretende limitar, debido a que se obtiene a partir de los residuos municipales mezclados. Debido a esto, una mayor cantidad del mismo será depositado en vertederos si no se encuentra un proceso industrial en el que sea aprovechado, como puede ser la producción de nuevos fertilizantes.

El material bioestabilizado se obtiene en las plantas de tratamiento mecánico-biológico (TMB), también conocidas como centros de tratamiento de residuos (CTR). El objetivo de este tipo de plantas es recuperar y valorizar las distintas fracciones que existen en los residuos municipales provenientes de la recogida no selectiva con el fin de disminuir la cantidad de los mismos que son depositados en vertedero (MITECO, 2020).

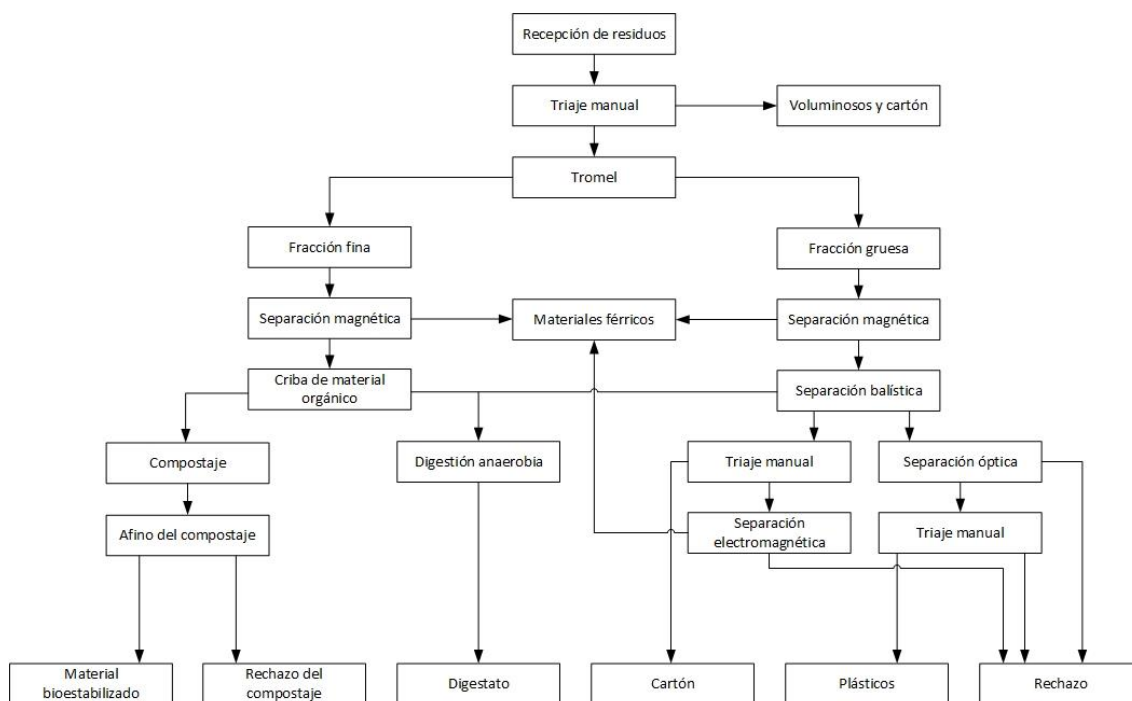


Figura IV.1. Esquema de planta de tratamiento mecánico-biológico. Fuente: CTR Valladolid (2020) y MITECO (2020).

En la Figura IV.1 se muestra un diagrama de una planta TMB tipo. Las fases a seguir hasta obtener elementos valorizables son las siguientes: lo primero es la recepción de residuos donde se separan los elementos más voluminosos. A continuación, se abren las bolsas que contienen los residuos a través de un trómel, obteniéndose dos fracciones: la fracción fina y la gruesa. A partir de la fracción gruesa se pueden recuperar materiales valorizables, como pueden ser cartones, plásticos y materiales férricos. Por otra parte, la fracción fina contiene fundamentalmente materia orgánica que se alimenta a procesos biológicos. De esta manera, la fracción fina puede compostarse o digerirse anaerobiamente en función del tamaño de partícula. Una vez realizado el compostaje, el producto obtenido debe pasar por una etapa de afino. Esta etapa se realiza cuando el compost producido va a ser comercializado. La etapa de afino consiste en un cribado del

compost con el fin de eliminar impurezas presentes en el material bioestabilizado y obtener un tamaño de partícula que cumpla con la legislación vigente.

El compostaje es una de las alternativas más utilizadas para tratar los residuos orgánicos, puesto que los nutrientes que contiene pueden ser utilizados y se puede reducir la polución ambiental al suplir las necesidades de uso de fertilizantes inorgánicos (Oliveira et al., 2017). El efecto más notorio del compostaje de residuos orgánicos es una reducción de materia orgánica hasta del 50% - 60% debido a la completa descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina del residuo inicial (Iqbal et al., 2010, Tortosa et al., 2012). Esto provoca que al final del proceso del compostaje se obtenga un material estabilizado y puede ser utilizado en agricultura.

Sin embargo, en la actualidad, el material bioestabilizado tiene muy restringido su uso agrícola debido a que las nuevas normativas europeas abogan por el uso de un compost de alta calidad, buscando impulsar leyes que favorezcan la recogida separada frente a la mezclada (Directiva (UE) 2018/851). Tal y como se explicó en el Capítulo I, el material bioestabilizado puede ser usado en restauración de terrenos, en la construcción, como sustrato en terrenos no agrícolas, como cobertura en depósitos controlados y puede ser valorizado energéticamente (MITECO, 2013). Por otro lado, el rechazo del compostaje, al estar compuesto mayoritariamente por impurezas e inertes (plásticos, cristales y metales), no puede ser utilizado y su fin último es ser depositado en vertedero (MITECO, 2018).

El objetivo de este capítulo es determinar la composición de afino de compost y rechazo del compostaje en cuanto a humedad, sólidos totales y volátiles, cenizas, carbono orgánico, nutrientes principales y secundarios, micronutrientes y metales pesados.

Las muestras de afino (**material bioestabilizado**) y rechazo del compostaje (**producto no comercializable**) proceden del compostaje de la fracción orgánica de los residuos municipales que llegan a la planta de Tratamiento Mecánico y Biológico que Residuos do Nordeste tiene en Mirandela (Portugal). Debido a esto, es necesario hacer un muestreo en distintas fechas para realizar su caracterización completa. De esta manera, se podrá comparar la homogeneidad en la composición de ambas fracciones y establecer si se pueden plantear procesos de recuperación de nutrientes.

4.2. Materiales y métodos

Se ha realizado un muestreo periódico a lo largo de 2017 y 2018 para tener en cuenta los posibles cambios en la composición como consecuencia de la variación del tipo de residuo que llega a la planta. Las fracciones de afino y rechazo se han obtenido en la planta de Residuos do Nordeste en las siguientes fechas: 25 de julio de 2017, 20 de octubre de 2017, 31 de enero de 2018 y 14 de noviembre de 2018 (sólo afino). El tamaño de las muestras fue de 5 kg, aproximadamente.

Durante la exposición de resultados se considerarán los códigos mostrados en la *Tabla IV.1* para identificar las distintas muestras analizadas.

Tabla IV.1. Código de identificación de las muestras analizadas. Fuente: Elaboración propia.

	Material bioestabilizado	Rechazo del compostaje
25 de julio de 2017	MB1	R1
20 de octubre de 2017	MB2	R2
31 de enero de 2018	MB3	R3
14 de noviembre de 2018	MB4	--

Para poder realizar la comparativa de las muestras recogidas se han determinado los siguientes parámetros: impurezas, tamaño de partícula, humedad, sólidos totales y volátiles, materia orgánica, carbono orgánico, nutrientes principales y secundarios y metales pesados.

Todos los análisis han seguido los procedimientos descritos en el Capítulo III. Materiales y Métodos.

Los resultados de composición, tanto del material bioestabilizado como del rechazo del compostaje, están dados sobre materia seca total, corregidos con el contenido en impurezas cuando ha sido necesario, de forma que puedan ser comparables.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Tamaño de partícula e impurezas

En la *Figura IV.1* se muestra que la distribución de tamaño de partículas del material bioestabilizado es relativamente homogénea, puesto que más del 90% del material tiene un tamaño inferior a 5 mm y casi un 50% inferior a 1 mm. En promedio, el material bioestabilizado presenta la siguiente distribución de tamaños de partículas: un 0,03% \pm 0,02% con un tamaño mayor a 20 mm, un 0,66% \pm 0,28% con un tamaño entre 10 y 20 mm, un 3,64% \pm 0,31% con un tamaño entre 5 y 10 mm, un 46,05% \pm 2,07% con un tamaño entre 1 y 5 mm y un 48,82% \pm 2,87% con un tamaño menor a 1 mm.

En la *Figura IV.1* también se puede ver que la mayor parte de las partículas del rechazo del compostaje tienen un tamaño comprendido entre 1 y 5 mm, y que, a diferencia del material bioestabilizado, tiene una fracción considerable de tamaño entre 5 y 10 mm. En promedio, el rechazo de compostaje tiene la siguiente distribución de

tamaños de partículas: un $0,68\% \pm 0,39\%$ tiene un tamaño superior a 20 mm, un $0,63\% \pm 0,55\%$ entre 10 y 20 mm, un $21,84\% \pm 6,64\%$ entre 5 y 10 mm, un $67,32\% \pm 10,46\%$ entre 1 y 5 mm y $9,78\% \pm 4,67\%$ es más pequeño que 1 mm. Estos porcentajes reflejan la heterogeneidad del rechazo de compostaje por ser la fracción donde se encuentran los inertes e impurezas, siendo la fracción de tamaño inferior a 1 mm donde se encontraría, posiblemente, la materia orgánica.

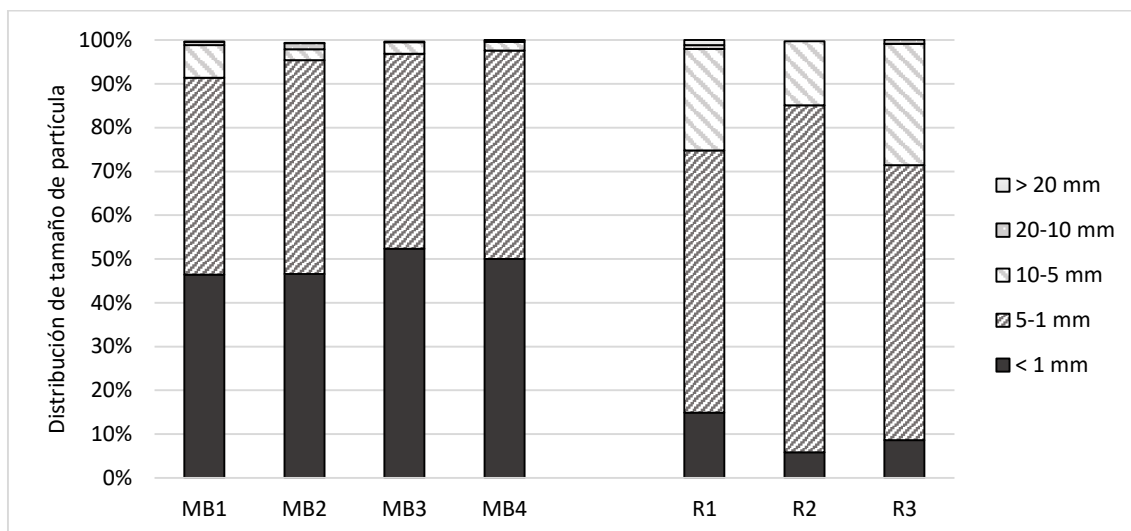


Figura IV.2. Distribución del tamaño de partícula del material bioestabilizado (MB) y del rechazo del compostaje (R). Fuente: Elaboración propia.

Analizando las impurezas presentes, considerando como impurezas a palos, plásticos, piedras y cristales (Figura IV.3), en las distintas muestras del material bioestabilizado se comprobó que existía un pequeño porcentaje de cristales con un tamaño menor a 1 mm. Sin embargo, las muestras de rechazo de compostaje llegaron a contener un 60% de impurezas (Figura IV.4), siendo el promedio de las 3 fracciones caracterizadas de $50,42\% \pm 9,65\%$. Este resultado implica que sólo el 50% del rechazo podría ser considerado útil en el proceso de extracción de nutrientes y que se necesitaría un pretratamiento para eliminar las impurezas presentes antes de proceder a la extracción.



Figura IV.3. Impurezas encontradas en el rechazo del compostaje. Fuente: Elaboración propia.

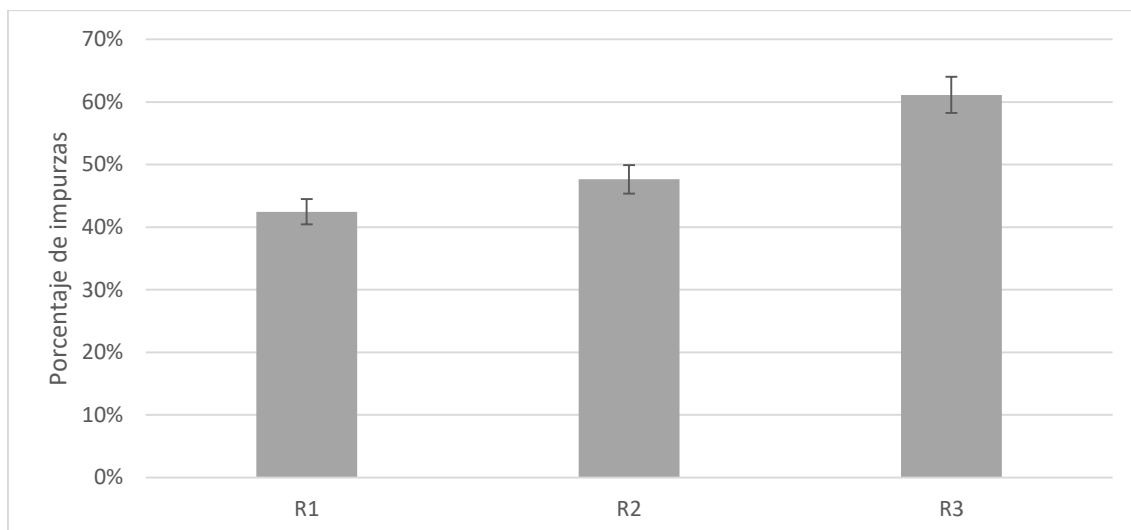


Figura IV.4. Porcentajes de impurezas en las fracciones de rechazo caracterizadas. Fuente: Elaboración propia.

4.3.2. Humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y cenizas

En la *Tabla IV.2* se muestran propiedades físicas de las dos fracciones de interés. En promedio, el material bioestabilizado contiene una humedad de $24,0\% \pm 2,3\%$ s. MT (sobre materia total) y un contenido en sólidos totales de $75,3\% \pm 1,3\%$ s. MT. Los sólidos totales se dividen en sólidos volátiles (materia orgánica) y cenizas, con un porcentaje de $49,0\% \pm 3,7\%$ s. MS (sobre materia seca) y $51,0\% \pm 3,7\%$ s. MS, respectivamente. Por otro lado, el rechazo de compostaje contiene un menor porcentaje de humedad ($12,7\% \pm 1,4\%$ s. MT) y, por tanto, una mayor cantidad de sólidos totales ($87,3\% \pm 1,4\%$ s. MT). Esta fracción, se compone de un porcentaje promedio de sólidos volátiles de $20,2\% \pm 1,2\%$ s. MS y de cenizas un $79,8\% \pm 1,2\%$ s. MS.

Tabla IV.2. Composición de humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y cenizas de las fracciones analizadas de material bioestabilizado y rechazo de compostaje. Fuente: Elaboración propia.

	Humedad	Sólidos totales	Sólidos volátiles	Cenizas
	% s. MT	% s. MT	% s. MS	% s. MS
MB1	25,3 ^a	74,7 ^a	46,1 ^a	53,9 ^a
MB2	23,5 ^{ab}	76,5 ^a	54,4 ^{ab}	45,6 ^a
MB3	26,2 ^a	73,8 ^a	46,9 ^a	53,1 ^a
MB4	20,9 ^b	76,1 ^a	48,8 ^b	51,1 ^a
R1	13,6 ^c	86,4 ^b	19,4 ^c	80,6 ^b
R2	11,1 ^c	88,9 ^b	21,6 ^c	78,4 ^b
R3	13,4 ^c	86,6 ^b	19,6 ^c	80,4 ^b
MB Promedio	$24,0 \pm 2,3^a$	$75,3 \pm 1,3^a$	$49,1 \pm 3,7^a$	$50,9 \pm 3,7^a$
R promedio	$12,7 \pm 1,4^b$	$87,3 \pm 1,4^b$	$20,2 \pm 1,2^b$	$79,8 \pm 1,2^b$

*MT: Materia Total, MS: Materia Seca

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Analizando estadísticamente los datos de la *Tabla IV.2*, se puede ver que los resultados promedio de humedad, sólidos totales, sólidos volátiles y cenizas del material bioestabilizado y el rechazo del compostaje son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Por otro lado, como se puede comprobar en la *Tabla IV.2*, las cenizas del material bioestabilizado ($50,9\% \pm 3,7\%$ s. MS) igualan en porcentaje al contenido en materia orgánica ($49,1\% \pm 3,7\%$ s. MS). Esto se debe, posiblemente, a la procedencia de la fracción orgánica compostada y que, aunque se someta a un proceso previo de separación mecánica, no se llega a conseguir un buen resultado tras el compostaje y el afino. La mayor parte de los inertes e impurezas que existen tras el compostaje se eliminan en el proceso de afino, tal y como se refleja en los resultados de cenizas del rechazo del compostaje ($79,8\% \pm 1,2\%$ s. MS), siendo el contenido en materia orgánica promedio en esta fracción del $20,2\% \pm 1,2\%$ s. MS. Tal y como se observa en la *Tabla IV.2*, la materia orgánica existente en las fracciones de material bioestabilizado, es más del doble que en las fracciones de rechazo.

4.3.3. Carbono orgánico y nutrientes principales

En la *Tabla VI.3* se muestra la composición de carbono orgánico total (COT) y nutrientes principales (nitrógeno total (NT), fósforo (P) y potasio (K)) tanto del material bioestabilizado como del rechazo del compostaje. Como se puede apreciar, las concentraciones de COT y nutrientes en el material bioestabilizado son estadísticamente diferentes ($p < 0,05$) respecto a las concentraciones en el rechazo del compostaje, lo cual tiene sentido si se tiene en cuenta que el rechazo se compone principalmente de impurezas e inertes, tal y como se ha explicado en los anteriores apartados.

Tabla IV.3. Concentración de carbono orgánico total (COT) y nutrientes principales del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: g/kg_{MS}. Fuente: Elaboración propia.

	COT	N	P	K
MB1	264,4 ^a	17,3 ^a	6,4 ^a	14,7 ^a
MB2	287,2 ^b	21,0 ^{bd}	6,5 ^a	15,5 ^a
MB3	265,4 ^a	19,5 ^{ab}	6,7 ^a	17,8 ^b
MB4	309,0 ^c	22,6 ^d	7,0 ^a	14,5 ^a
R1	169,6 ^d	10,0 ^e	5,3 ^b	8,5 ^c
R2	120,2 ^{de}	7,7 ^e	4,5 ^b	8,8 ^c
R3	111,1 ^e	8,5 ^e	4,9 ^b	4,5 ^d
MB promedio	281,5 \pm 21,1 ^a	20,1 \pm 2,3 ^a	6,7 \pm 0,3 ^a	15,6 \pm 1,5 ^a
R promedio	133,6 \pm 31,5 ^b	8,7 \pm 1,2 ^b	4,9 \pm 0,4 ^b	7,3 \pm 2,4 ^b

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Según los datos obtenidos, el material bioestabilizado contiene, en promedio, $281,5 \pm 21,1$ g COT/kg_{MS}, $20,1 \pm 2,3$ g NT/kg_{MS}, $6,7 \pm 0,3$ g P/kg_{MS} y $15,6 \pm 1,5$ g K/kg_{MS}. Estadísticamente, las distintas muestras de material bioestabilizado presentan concentraciones de COT significativamente diferentes entre sí ($p < 0,05$) debido a que la muestras MB2 y MB4 contienen un contenido mayor de COT que las muestras MB1 y

MB3. Por otro lado, respecto al contenido de NT, las muestras presentan similitudes, si bien, no todas son significativamente iguales ($p < 0,05$). En cuanto al contenido en K, las muestras presentan homogeneidad ($p > 0,05$), excepto la muestra MB3, que presenta una concentración superior en comparación con las demás. Finalmente, se puede señalar que las muestras presentan un contenido similar de P ($p > 0,05$).

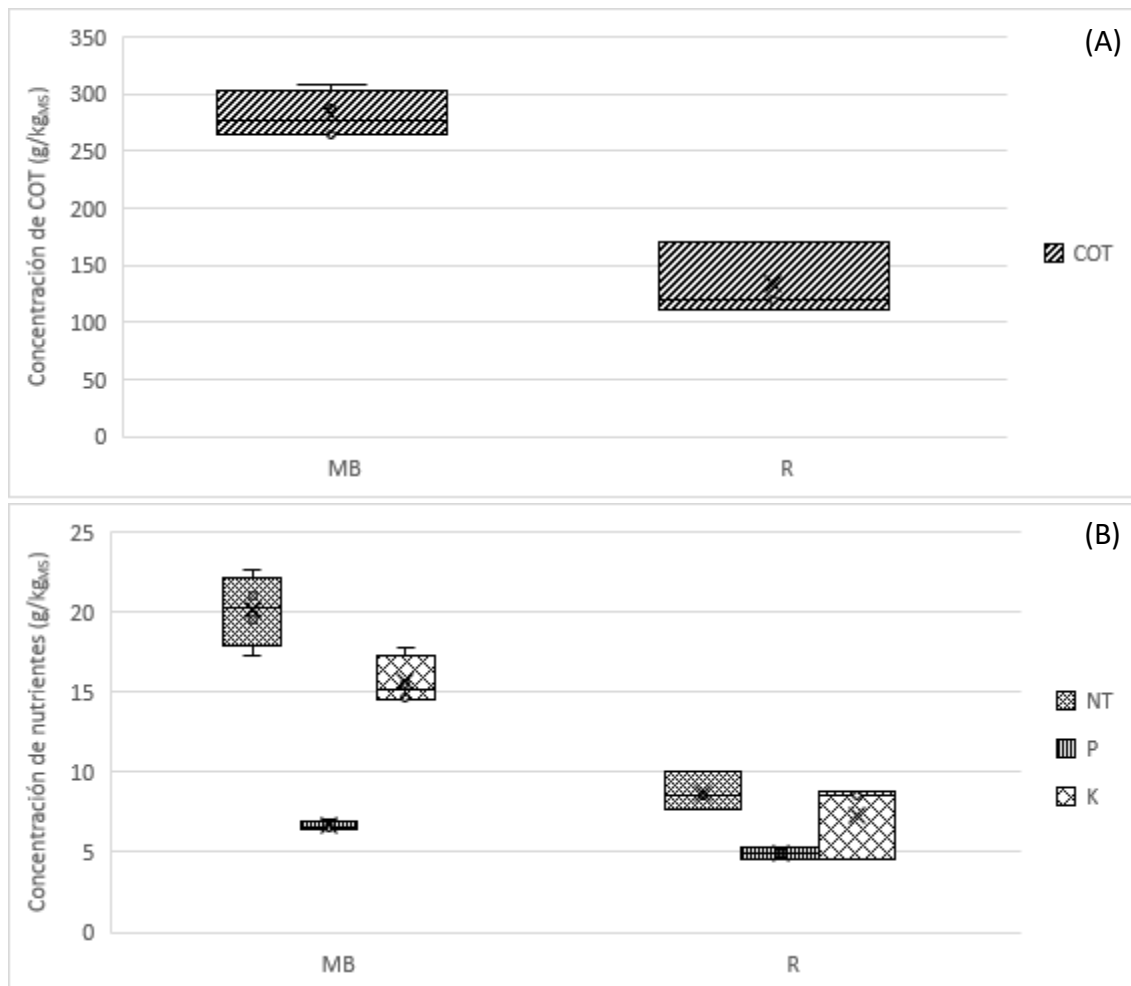


Figura IV.5. Variación de las concentraciones del material bioestabilizado y del rechazo del compostaje en cuanto a: (A) COT y (B) nutrientes principales. Fuente: Elaboración propia.

A raíz de estos resultados, se puede concluir que las concentraciones de COT y nutrientes son similares y que este material bioestabilizado aseguraba que podía ser utilizado en la agricultura antes de que entrara en vigor la nueva Regulación (Reglamento 2019/1009). Además, es destacable que las concentraciones promedio denotan la homogeneidad en cuanto a la concentración de COT y nutrientes independientemente de la época del año en la que se recogen las muestras (Figura IV.5). Esto indica la posibilidad de plantear un proceso de recuperación de nutrientes puesto que, independientemente de la época del año en la que se obtenga en material bioestabilizado, las concentraciones no varían significativamente ($p > 0,05$).

Por el contrario, viendo las concentraciones del rechazo del compostaje en la Tabla IV.3, éste presenta una concentración promedio de $133,6 \pm 31,5$ g COT/kg_{MS}, $8,7 \pm 1,2$ g NT/kg_{MS}, $4,9 \pm 0,4$ g P/kg_{MS} y $7,3 \pm 2,4$ g K/kg_{MS}. Dichas concentraciones son

considerablemente inferiores a las obtenidas en el material bioestabilizado y estadísticamente diferentes ($p < 0,05$). Esta diferencia en el contenido se pone de manifiesto en la *Figura IV.5*, donde además se puede comprobar que la variabilidad existente en el contenido de COT y K es superior en el rechazo del compostaje en comparación con el material bioestabilizado. Esto provoca que el rechazo de compostaje no sea adecuado para recuperar nutrientes ya que las bajas concentraciones de COT y nutrientes se unen a la desventaja de su elevada composición de inertes e impurezas.

4.3.4. Nutrientes secundarios y micronutrientes

En la *Tabla IV.4*, se muestran los resultados obtenidos respecto a los nutrientes secundarios, siendo estos el calcio (Ca), sodio (Na) y magnesio (Mg). Las concentraciones promedio en el material bioestabilizado son $72,9 \pm 14,4$ g Ca/kg_{MS}, $6,3 \pm 0,6$ g Na/kg_{MS} y $8,7 \pm 1,8$ g Mg/kg_{MS}. Por otro lado, las concentraciones promedio del rechazo del compostaje son $56,4 \pm 7,2$ g Ca/kg_{MS}, $3,6 \pm 0,6$ g Na/kg_{MS} y $9,2 \pm 2,4$ g Mg/kg_{MS}. Estadísticamente, el contenido en nutrientes secundarios en ambas fracciones es significativamente diferente ($p < 0,05$), siendo de manera general el material bioestabilizado el que tiene concentraciones de Ca, Na y Mg superiores que el rechazo del compostaje, exceptuando casos concretos. Por ejemplo, respecto al contenido en Ca, las muestras MB4 y R1 se pueden considerar similares ($p > 0,05$). Otro caso sería las muestras MB2, MB4 y R2, cuyo contenido en Mg no es significativamente diferente ($p > 0,05$).

Tabla IV.4. Concentración de nutrientes secundarios del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: g/kg_{MS}. Fuente: Elaboración propia.

	Ca	Na	Mg
MB1	77,6 ^a	5,9 ^a	9,8 ^a
MB2	69,2 ^a	5,8 ^a	7,1 ^b
MB3	89,5 ^b	6,3 ^a	10,6 ^a
MB4	55,3 ^c	7,2 ^b	7,2 ^b
R1	37,5 ^d	3,0 ^c	5,1 ^c
R2	48,1 ^c	3,1 ^c	7,0 ^b
R3	23,5 ^e	1,4 ^d	4,6 ^c
MB promedio	$72,9 \pm 14,4^a$	$6,3 \pm 0,6^a$	$8,7 \pm 1,8^a$
R promedio	$36,4 \pm 12,3^b$	$2,5 \pm 1,0^b$	$5,6 \pm 1,3^b$

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Por otro lado, se ha comparado el contenido de micronutrientes (hierro (Fe) y manganeso (Mn)). Los resultados de su caracterización se muestran en la *Tabla IV.5*. Como se puede ver, al igual que en el caso de los nutrientes secundarios, las concentraciones de micronutrientes para las dos fracciones de interés son similares. Las concentraciones de micronutrientes promedio para el material bioestabilizado son $17,7 \pm 4,9$ g Fe/kg_{MS} y $431,8 \pm 109,1$ mg Mn/kg_{MS} y para el rechazo del compostaje son $10,6 \pm 1,8$ g Fe/kg_{MS} y $220,3 \pm 51,3$ mg Mn/kg_{MS}. Estos resultados muestran que, a nivel de

micronutrientes, el material bioestabilizado y el rechazo del compostaje difieren significativamente ($p < 0,05$), siendo el material bioestabilizado el que contiene concentraciones mayores de micronutrientes.

Tabla IV.5. Concentración de micronutrientes del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: mg/kg_{MS}. Fuente: Elaboración propia.

	Fe	Mn
MB1	16460 ^a	572 ^a
MB2	17930 ^a	337 ^b
MB3	24080 ^b	464 ^c
MB4	12300 ^c	354 ^b
R1	8844 ^d	262 ^d
R2	12451 ^c	236 ^d
R3	10478 ^{cd}	163 ^e
MB promedio	17692,5 ± 4880,4 ^a	431,8 ± 109,1 ^a
R promedio	10591,0 ± 1806,2 ^b	220,3 ± 51,3 ^b

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Si se compara cada elemento, en el caso del contenido en hierro existe menos variabilidad entre las muestras del rechazo que en el caso del material bioestabilizado, en los que la muestra MB3 tiene aproximadamente una concentración de hierro dos veces mayor que en la muestra MB4, haciendo que ambas sean significativamente diferentes ($p < 0,05$). Sin embargo, esto no se aprecia en las muestras de rechazo, en las que se puede comprobar que existe una similitud mayor entre las concentraciones obtenidas para las muestras analizadas. Por otro lado, en el caso del contenido de manganeso, las muestras de material bioestabilizado presentan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre sí, pero su contenido en todos los casos es superior que las muestras de rechazo.

4.3.5. Metales pesados

En la *Tabla IV.6* se muestra la concentración de metales pesados para cada muestra de material bioestabilizado y rechazo del compostaje caracterizada. Se puede ver que, para cada elemento, las muestras tienen concentraciones dispares. Esto tiene sentido si se tiene en cuenta que, según Smith (2009), tras el compostaje, los metales pesados están unidos a la materia orgánica y a la matriz del compost, por lo que su separación es difícil. Por otro lado, se puede añadir que, según Bardos (2004), los metales pesados se asocian principalmente a materiales con un pequeño tamaño de partícula y que, como se ha visto, más del 90% de ambas fracciones tienen un tamaño menor a 5 mm.

Tabla IV.6. Concentración de metales pesados del material bioestabilizado y del rechazo de compostaje. Unidades: mg/kg_{MS}. Fuente: Elaboración propia.

	MB1	MB2	MB3	MB4	R1	R2	R3
Cadmio (Cd)	1	2	1,3	2,4	0,6	0,6	1,4
Cobre (Cu)	206	202	395	218	129	103	71
Níquel (Ni)	52,6	54,1	77,3	52,7	43,5	49,4	36,2
Plomo (Pb)	130	108	197	119	104	55	59
Zinc (Zn)	416	463	728	516	284	257	222
Mercurio (Hg)	0,3	0,4	0,4	0,9	0,2	0,2	0,1
Arsénico (As)	14,5	10,1	9,6	10,9	4,8	4	4,3
Cromo (Cr)	248	264	245	161	101	311	167

En la *Tabla IV.7* se muestran los valores promedio de los metales pesados caracterizados en ambas fracciones. En el caso del contenido de Cd, Ni, Pb, Hg y Cr, las muestras de material bioestabilizado y rechazo de compostaje no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$), al contrario que en la composición de Cu, Zn y As. Sin embargo, independientemente de las diferencias entre ambas fracciones, esas concentraciones tienen una gran variabilidad, lo que explicaría la irregularidad de los residuos que contienen metales pesados en la recogida no selectiva.

Tabla IV.7. Composición promedio de los metales pesados en el material bioestabilizado y en el rechazo del compostaje. Unidades: mg/kg_{MS}. Fuente: Elaboración propia.

	Material bioestabilizado	Rechazo del compostaje
Cd	1,7 ± 0,6 ^a	0,9 ± 0,5 ^a
Cu	255,3 ± 93,4 ^a	101,0 ± 29,1 ^b
Ni	59,2 ± 12,1 ^a	43,0 ± 6,6 ^a
Pb	138,5 ± 40,0 ^a	72,7 ± 27,2 ^a
Zn	538,8 ± 137,7 ^a	254,3 ± 31,1 ^b
Hg	0,5 ± 0,3 ^a	0,2 ± 0,1 ^a
As	11,3 ± 2,2 ^a	4,4 ± 0,4 ^b
Cr	229,5 ± 46,4 ^a	193,0 ± 107,4 ^a

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Viczek et al. (2020) recoge la procedencia de los principales residuos que aportan algunos de los metales pesados que se encuentran en el material bioestabilizado y en el rechazo del compostaje. Dichos residuos se resumen a continuación.

- Arsénico: vidrio, aleaciones metálicas y madera tratada.
- Cadmio: aparatos electrónicos, baterías y pigmentos en plásticos.
- Cromo: aleaciones metálicas, productos de cuero y pigmentos en plásticos y vidrio.
- Plomo: baterías, circuitos electrónicos, vidrio y cerámica.

- Mercurio: aparatos electrónicos.
- Níquel: baterías, aparatos electrónicos, metales, vidrio y cerámica.

4.3.6. Comparación con otros residuos orgánicos de interés

Humedad, cenizas, materia orgánica

Comparando los resultados experimentales obtenidos con resultados bibliográficos, mostrados en la *Tabla IV.8* se puede comprobar que la composición del material bioestabilizado de partida contiene un porcentaje de humedad ($24,0\% \pm 2,3\%$) similar al que reportan para el material bioestabilizado utilizado por Cesaro et al. (2019) y a los datos del material bioestabilizado reportados en la web del Centro de Tratamiento de Residuos (CTR) de Valladolid en 2018. Por otra parte, comparándolo con los resultados del lodo de depuradora mostrados por Atienza-Martínez et al. (2014) y Gao et al. (2020), la humedad puede ser menor en los lodos ($1,05\% - 6,5\%$).

Respecto al contenido en cenizas del material bioestabilizado ($50,9\% \pm 3,7\%$), éstas son superiores a las obtenidas en el compost de desechos avícolas ($23,4\%$) utilizado por Kopeć et al. (2018) y el compost de desechos porcinos ($33,5\%$) obtenido por Meng et al. (2013). Por otro lado, el lodo de depuradora puede llegar a contener una cantidad de cenizas similares (46%) tal y como muestra Gao et al. (2020). Estos resultados remarcan que separar y compostar la fracción orgánica en las plantas mecánico-biológicas puede ser ineficiente porque no se consiguen eliminar adecuadamente los inertes.

Analizando la materia orgánica, en la *Tabla IV.8*, se puede ver que el material bioestabilizado de estudio contiene 491 ± 37 g/kg_{MS}, dato que se encuentra dentro del intervalo de materia orgánica mostrado por la revisión bibliográfica de Lin et al. (2018) para el material bioestabilizado ($330-720$ g/kg_{MS}). Según lo mostrado en la *Tabla IV.8*, los resultados para este tipo de material son dispares, puesto que el CTR de Valladolid obtuvo un material bioestabilizado con una cantidad de materia orgánica de 611 g/kg_{MS}, superior al material bioestabilizado de estudio y, por ejemplo, los resultados reportados por Asensio et al. (2018) que utilizó un material bioestabilizado con 300 g/kg_{MS} de materia orgánica. Dicha variabilidad también fue señalada por Tortosa et al. (2014) cuando estudió la composición del compost de alperujo (residuo sólido de la producción de aceite de oliva). En su caso la materia orgánica varió entre $561,2$ g/kg_{MS} y $912,2$ g/kg_{MS}. De igual manera, el intervalo de materia orgánica para lodo de depuradora puede variar entre 510 y 660 g/kg_{MS}, según Gao et al. (2020), siendo valores superiores al del material bioestabilizado. Por otro lado, los compost obtenidos a partir del lodo presentaron valores de 378 g/kg_{MS} (Gadepalle et al., 2008) y $387,5$ g/kg_{MS} (Villaseñor et al., 2011), contenidos inferiores al lodo original sin compostar y al material bioestabilizado.

Carbono orgánico y nutrientes principales

El material bioestabilizado que se pretende utilizar en este estudio tiene una composición promedio de $281,5 \pm 21,1$ g COT/kg_{MS}, $20,1 \pm 2,3$ g NT/kg_{MS}, $6,7 \pm 0,3$ g P/kg_{MS} y $15,6 \pm 1,5$ g K/kg_{MS} (*Tabla IV.8*). Dichos valores se encuentran en los intervalos típicos reportados por Lin et al. (2018) para material bioestabilizado y son similares a la

composición del material bioestabilizado indicada por Asensio et al. (2018) y Cesaro et al. (2019) tras compostar la materia orgánica de los residuos municipales. El material bioestabilizado procedente de Brasil usado por Asensio et al. (2018) presenta una concentración de nutrientes de 15 g NT/kg_{MS}, 11 g P/kg_{MS} y 8,5 g K/kg_{MS}. Por otro lado, el material bioestabilizado utilizado por Cesaro et al. (2019) presenta concentraciones de 245 g COT/kg_{MS} y 19,3 g NT/kg_{MS}. Sin embargo, si lo comparamos con el material bioestabilizado procedente del CTR de Valladolid, existe una mayor diferencia en cuanto a la composición, sobre todo en cuanto a fósforo y potasio. Dicho material bioestabilizado tiene una composición de 322 g COT/kg_{MS}, 24 g NT/kg_{MS}, 13 g P/kg_{MS} y 6,1 g K/kg_{MS}.

Comparando el material bioestabilizado con otros tipos de compost, se puede comprobar que la composición promedio se encuentra en los rangos de composición del compost de alperujo, el cual contiene 251,9 – 484,9 g COT/kg_{MS}, 18,6 – 23,1 g NT/kg_{MS}, 1,5-2,2 g P/kg_{MS} y 6,5 – 36,2 g K/kg_{MS}. La composición del material bioestabilizado se encuentra dentro de los intervalos reportados por Tortosa et al. (2014), excepto para el fósforo, cuyo intervalo está por debajo de la composición promedio (6,7 ± 0,3 g P/kg_{MS}). Por otro lado, la composición del material bioestabilizado utilizado en esta Tesis se asemeja al contenido de COT del compost de residuos verdes (306 g COT/kg_{MS}) obtenido por Agegnehu et al. (2016), si bien el contenido en nutrientes de este compost es entre un 50% y 97% menor. Al contrario, comparando el contenido de COT y nutrientes del material bioestabilizado con el compost obtenido a partir de biorresiduos (Fernández-Delgado Juárez et al., 2015), se puede ver en la *Tabla IV.8*, que el contenido de COT, NT y K es similar (258 – 281,5 g COT/kg_{MS}, 19,6 – 20,1 g NT/kg_{MS} y 14,4 – 15,6 g K/kg_{MS}).

Por último, analizando la composición de COT y nutrientes del material bioestabilizado con los compost obtenidos a partir de desechos avícolas (Kopeć et al., 2018), vacunos (Sato et al., 2010) y porcinos (Meng et al., 2013), en la *Tabla IV.8*, se puede comprobar que la cantidad de carbono no difiere significativamente, a excepción de los compost de desechos avícolas (370,7 g COT/kg_{MS}), el cual es 1,3 veces mayor que el contenido de COT del material bioestabilizado (281,5 ± 21,1 g COT/kg_{MS}). Por otro lado, se puede apreciar que la cantidad de nutrientes principales en los compost procedentes de desechos animales es superior al contenido de nutrientes en el material bioestabilizado, a excepción del contenido de NT en el compost de desechos porcinos (16,7 g NT/kg_{MS}) y el contenido de K de los desechos avícolas (3,1 g K/kg_{MS}). De igual manera ocurre con el lodo de depuradora (Atienza-Martínez et al., 2014). Su contenido en COT (295 g COT/kg_{MS}) y K (14 g K/kg_{MS}) es similar al del material bioestabilizado, pero, sin embargo, su contenido en NT y P (53 g NT/kg_{MS} y 76 g P/kg_{MS}) es 2,6 y 11,3 veces mayor, respectivamente.

Estas variaciones, no tan remarcadas en el contenido de COT, pero sí en el contenido de nutrientes principales, se deben a la procedencia de la materia orgánica. Sin embargo, independientemente de la procedencia, se ha podido comprobar que el material bioestabilizado es un material rico en COT y nutrientes principales, por lo que

se puede plantear que éste pueda ser utilizado como materia prima en una etapa de recuperación de COT y nutrientes.

Nutrientes secundarios

Respecto a los nutrientes secundarios, en la *Tabla IV.8*, se puede ver que el material bioestabilizado de estudio tiene unas concentraciones de $72,9 \pm 14,4$ g Ca/kg_{MS}, $8,7 \pm 1,8$ g Mg/kg_{MS} y $6,3 \pm 0,6$ g Na/kg_{MS}. En vista de estos resultados se puede ver que la concentración de Ca supera el intervalo reportado por Lin et al. (2018) (33 – 50 g Ca/kg_{MS}). Estos resultados pueden ser debidos a la procedencia de la fracción orgánica, más rica en Ca en función de la época del año en la que sea recogida. Finalmente, se puede destacar que la concentración de Mg se encuentra dentro del intervalo reportado (3 – 10 g Mg/kg_{MS}) y la concentración de Na supera ligeramente la máxima concentración que encontró Lin et al. (2018) (6 g Na/kg_{MS}). El material bioestabilizado producido por Asensio et al. (2018) y el CTR de Valladolid presentan valores similares. Esto demuestra que el material bioestabilizado que se pretende utilizar, el cual es producido en Portugal, no dista en cuanto a composición de nutrientes secundarios de otros producidos en otros países, como son Brasil (Asensio et al., 2018) o España (CTR de Valladolid).

Respecto a la composición de nutrientes secundarios en otros tipos de compost y residuos, se puede comprobar en la *Tabla IV.8*, que el contenido de Na, Mg y Ca del material bioestabilizado se encuentra dentro de los intervalos reportados por Tortosa et al. (2014), en los que la concentración de Na llegó a variar entre 9,4 y 72,4 g Ca/kg_{MS}, 1,9 y 12,7 g Mg/kg_{MS} y 4,1 y 8,2 g Na/kg_{MS}. Estas variaciones pueden ser debidas al origen de las olivas que se utilizaran en la producción de aceite, el tipo de suelo donde esté plantado el olivar y del proceso de compostaje. Sin embargo, comparando los resultados experimentales con el compost de residuos verdes (Agegnehu et al., 2016), se puede ver que su contenido en nutrientes secundarios es ínfimo en comparación con el material bioestabilizado, puesto que tiene una composición de 1,7 g Ca/kg_{MS}, 0,6 g Mg/kg_{MS} y 0,1 g Na/kg_{MS}, lo cual tiene sentido debido a la procedencia de la fracción orgánica que utiliza, ya que se considera que los residuos verdes son desechos de jardines (recortes de césped u hojas) y los desechos de cocina, tanto a nivel doméstico como industrial.

Finalmente, comparando la concentración de nutrientes secundarios del material bioestabilizado con los compost procedentes de desechos animales, se puede ver en la *Tabla IV.8*, que el compost procedente de los desechos porcinos (Meng et al., 2013), es el que más se asemeja al material bioestabilizado con un contenido de 50,4 g Ca/kg_{MS}, 9,9 g Mg/kg_{MS} y 3,4 g Na/kg_{MS}. En cambio, por ejemplo, en el caso del compost procedente de los desechos avícolas (Kopeć et al., 2018) la diferencia de composición en cuanto a nutrientes secundarios es muy acusada debido a que en ningún caso supera 1 g/kg_{MS}. Estas diferencias pueden ser debidas a la alimentación de los animales y su procesamiento, haciendo que sus deyecciones tengan un contenido diferente de Ca, Mg y Na. Por otro lado, analizando la composición del lodo de depuradora obtenido por Atienza-Martínez et al. (2014), se puede ver que la composición de Ca y Na (65 g Ca/kg_{MS},

4 g Na/kg_{MS}) es similar al del material bioestabilizado, pero en el caso del magnesio, el lodo de depuradora tiene una composición 2 veces mayor (17 g Mg/kg_{MS}).

Micronutrientes

En cuanto a micronutrientes el material bioestabilizado contiene $17,7 \pm 4,9$ g Fe/kg_{MS} y $431,8 \pm 109,1$ mg Mn/kg_{MS}. Comparando con los resultados disponibles en la *Tabla IV.8* para otros materiales bioestabilizados, se puede comprobar que Asensio et al. (2018) obtuvo un contenido en Fe levemente superior (24 g Fe/kg_{MS}) y que la concentración promedio de Mn se encuentra en el intervalo que reporta Lin et al. (2018) en su estudio (354-1227 mg Mn/kg_{MS}).

Por otro lado, analizando los resultados con los del compost del alperujo (Tortosa et al., 2014) y de residuos verdes (Agegnehu et al., 2016), se puede ver que en estos tipos de compost el contenido en Fe y Mn en estos compost (0,2 – 11,2 g Fe/kg_{MS} y 14 – 49,6 g Mn/kg_{MS}) es mucho menor que en el material bioestabilizado. Este hecho remarca la influencia de la recogida no selectiva en la composición del material bioestabilizado.

Finalmente, si se compara la composición del material bioestabilizado con el compost procedente de los desechos animales (Kopeć et al., 2018; Sato et al., 2010), se puede ver en la *Tabla IV.8* que la cantidad de Fe (1,4 – 2,8 g Fe/kg_{MS}) es entre 6 y 12 veces menor que la del material bioestabilizado (17,7 g Fe/kg_{MS}), y, sin embargo, el contenido de Mn es casi 2,5 veces más pequeño en el compost procedente de los desechos avícolas (178,6 g Mn/kg_{MS}) que en el material bioestabilizado (431,8 g Mn/kg_{MS}). El compost procedente de los desechos vacunos tiene una composición de Mn (480,2 g Mn/kg_{MS}) superior. Esto puede deberse, de nuevo, a la alimentación que precisa cada animal y a su procesamiento y compostaje posterior.

Metales pesados

Por último, se va a comparar el contenido de metales pesados existentes en el material bioestabilizado con otros tipos de residuos. Sin embargo, hay que tener en cuenta, tal y como argumenta Veenken & Hamelers (2002), que la concentración de metales pesados en cada tipo de compost y residuo depende de cómo y dónde se haya hecho la recogida de los residuos. Esto hace que una comparación de los metales pesados puede ser incierta debido a la influencia de la zona de recogida y el tipo de residuos vertidos.

En la *Tabla IV.8* se muestran los valores promedio del contenido de metales pesados en el material bioestabilizado. Si se comparan con los intervalos indicados por Lin et al. (2018), el contenido de Cd, Pb, Hg y Cr supera los valores típicos. Sin embargo, las concentraciones de Cu, Ni, Zn y As se encuentran dentro de los valores típicos e incluso, en algunos casos, son inferiores. En cualquier caso, hay una importante variabilidad. El material bioestabilizado utilizado por Cesaro et al. (2019) tiene una composición en metales pesados entre 4,5 y 50 veces menor en comparación con el material bioestabilizado objeto de estudio en esta Tesis Doctoral. Sin embargo, el material bioestabilizado que utiliza Asensio et al. (2018) tiene una composición de metales

pesados superior, que dependiendo del metal pesado es entre 1,2 y 6 veces mayor, a excepción del contenido en Cr que es 2,4 veces más pequeño.

En relación con el contenido en metales pesados de los compost obtenidos a partir de residuos orgánicos (alperujo, residuos verdes y biorresiduos) mostrados en la *Tabla IV.8*, se puede ver que en todos los casos la concentración de metales pesados es más pequeña. Esto se puede deber a la procedencia de la materia prima compostada. El material bioestabilizado parte de la FORNS, la cual está contaminada por residuos inorgánicos que proporcionan metales pesados a la materia orgánica. En cambio, los compost procedentes del compostaje del alperujo (Tortosa et al., 2014), los residuos verdes (Agegnehu et al., 2016) y los biorresiduos (Fernández-Delgado Juárez et al., 2020) proceden de fracciones orgánicas separadas.

Respecto a los compost procedentes de desechos avícolas (Kopeć et al., 2018), vacunos (Sato et al., 2010) y porcinos (Meng et al., 2013), expuestos en la *Tabla IV.8*, se puede comprobar que el compost procedente de desechos avícolas y vacunos tienen un contenido en metales pesados inferior al del material bioestabilizado. Sin embargo, respecto al compost procedente de desechos porcinos, el contenido de Cu, Zn y As es entre 2 y 5 veces mayor. Este hecho puede ser debido a la alimentación que hayan tenido los animales y a la zona donde vivan. También puede ser debido a la matriz que se haya utilizado como estructurante para elaborar el compost.

Por último, se han comparado los resultados con los datos de contenido de metales pesados en lodos de depuradora reportado por Gao et al. (2020) y para los compost procedentes del lodo de depuradora de los estudios de Gadepalle et al. (2008) y Villaseñor et al. (2011), mostrados en la *Tabla IV.8*. La composición de metales en el material bioestabilizado se encuentra dentro de los intervalos típicos del lodo de depuradora, a excepción del Cd, ya que el material bioestabilizado tiene un contenido mucho menor respecto al mínimo indicado ($1,7 \pm 0,6$ vs $41,5$ mg Cd/kg_{MS}). El contenido en metales pesados del compost obtenido a partir del lodo de depuradora es similar al del lodo inicial. En el caso de estos compost no solo influye el tratamiento que hayan tenido las aguas residuales y su procedencia, sino que también influye la matriz estructurante que se haya utilizado. De ahí que la composición puede variar considerablemente, tal y como se ha visto durante este apartado y los anteriores.

Tabla IV.8. Comparación de la composición de distintos residuos orgánicos. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	Material bioestabilizado				Compost de alperujo	Compost de residuos verdes	Compost de biorresiduos	
		Este trabajo	Cesaro et al. (2019)	Asensio et al. (2018)	Lin et al. (2018)				CTR Valladolid (2018)
pH			7,07	7,9	7,1-8,5	6,75	7,97-8,99	7,5	7,31
Humedad ^(a)	%	24,0 ± 2,3	18,8	--	--	29,6 ^(b)	--	--	--
Cenizas ^(a)	%	50,9 ± 3,7	--	--	--	--	--	--	--
Componentes orgánicos ^(b)									
Materia orgánica	g/kg	491 ± 37	--	300	330-720	611	561,2-912,2	--	494
COT	g/kg	281,5 ± 21,1	245	--	280-380 ^(c)	322	251,9-484,9	306	258
Nutrientes principales ^(b)									
NT	g/kg	20,1 ± 2,3	19,3	15	17-34	24	18,6-23,1	11,9	19,6
P	g/kg	6,7 ± 0,3	--	11	6-19	13	1,5-2,2	0,9	3,6
K	g/kg	15,6 ± 1,5	--	8,5	6-21	6,1	6,5-36,2	0,6	14,4
Nutrientes secundarios ^(b)									
Ca	g/kg	72,9 ± 14,4	--	59	33-50	86,3	9,4-72,4	1,7	509
Mg	g/kg	8,7 ± 1,8	--	5,1	3-10	5,9	1,9-12,7	0,6	11,6
Na	g/kg	6,3 ± 0,6	--	9,7	2-6	3,5	4,1-8,2	0,1	--
Micronutrientes ^(b)									
Fe	g/kg	17,7 ± 4,9	--	24	--	--	0,5-11,2	0,2	--
Mn	mg/kg	431,8 ± 109,1	--	--	354-1227	--	14-33	49,6	--
Metales pesados ^(b)									
Cd	mg/kg	1,7 ± 0,6	< 0,01	10	0,4-1,4	--	0-7	--	0,01
Cu	mg/kg	255,3 ± 93,4	39,2	331	183-862	--	--	45	54,1
Ni	mg/kg	59,2 ± 12,1	9,84	71	2-89	--	10-80	--	20,2
Pb	mg/kg	138,5 ± 40,0	34,9	193	1,0-3,3	--	8-37	--	0,5
Zn	mg/kg	538,8 ± 137,7	114,7	1230	793-1338	--	41-92	133	263
Hg	mg/kg	0,5 ± 0,3	< 0,01	--	< 0,1	--	--	--	--
As	mg/kg	11,3 ± 2,2	--	--	4-59	--	--	--	--
Cr	mg/kg	229,5 ± 46,4	--	96	11-14	--	12-28	--	36,9

(a) Referido a MT

(b) Referido a MS

(c) Carbono total

Continuación

Parámetros	Unidades	Compost de desechos avícolas	Compost de desechos vacunos	Compost de desechos porcinos	Compost de lodo de depuradora		Lodo de depuradora	
Referencia		Kopeč et al. (2018)	Sato et al. (2010)	Meng et al. (2013)	Gadepalle et al. (2008)	Villaseñor et al. (2011)	Atienza-Martínez et al. (2014)	Gao et al. (2020)
pH		--	7,52	7,81	6,77	--	--	--
Humedad ^(a)	%	--	--	14,4	47,7	70	6,5	1,05-78
Cenizas ^(a)	%	23,4	--	33,5	14,5	--	39,0	16-46 ^(b)
Componentes orgánicos ^(b)								
Materia orgánica	g/kg	--	--	492	378	387,5	545	510-660
COT	g/kg	370,7	260,6	281,8 ^(c)	--	--	295	246-565 ^(c)
Nutrientes principales ^(b)								
NT	g/kg	35,3	21,6	16,7	--	--	53	5,3-99
P	g/kg	10,9	9,9	19,4	--	--	76	--
K	g/kg	3,1	31,5	20,7	--	--	14	--
Nutrientes secundarios ^(b)								
Ca	g/kg	0,7	30,1	50,4	--	--	65	--
Mg	g/kg	0,5	8,0	9,9	--	--	17	--
Na	g/kg	0,1	--	3,4	--	--	4	--
Micronutrientes ^(b)								
Fe	g/kg	1,4	2,8	--	--	--	186	--
Mn	mg/kg	178,6	480,2	--	--	--	--	--
Metales pesados ^(b)								
Cd	mg/kg	1,3	0,42	0,4	1,3	--	--	41,5-1300
Cu	mg/kg	12,4	27,8	862,4	14,9	715,3	--	≈75,8
Ni	mg/kg	3,5	--	3,1	--	30,6	--	8,6-420
Pb	mg/kg	17,3	--	2,1	--	222,2	--	4,0-429,8
Zn	mg/kg	269,9	145,3	1258,8	527	1931,7	--	0-7500
Hg	mg/kg	--	--	--	--	4,2	--	0,1-1,1
As	mg/kg	--	--	59,3	5,4	--	--	5,6-56,1
Cr	mg/kg	7,4	--	--	21,5	50,6	--	≈18,6

(a) Referido a MT

(b) Referido a MS

(c) Carbono total

4.4. Conclusiones

A partir de los análisis de caracterización del **afino de compost (material bioestabilizado)** se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- La distribución de tamaños de partículas de muestra que aproximadamente el 50% del material bioestabilizado tiene un tamaño de partícula menor a 1 mm y más del 90% del mismo un tamaño inferior a 5 mm.
- Los resultados muestran que la composición del material bioestabilizado es bastante homogénea, lo cual indica que, aunque el residuo que es compostado pueda sufrir modificaciones estacionales, el producto final presenta una composición uniforme tanto en contenido en carbono orgánico como en nutrientes.
- Comparando la composición del material bioestabilizado con otros tipos de residuos orgánicos y compost se ha podido comprobar que la composición en cuanto a COT y nutrientes es similar.
- Se ha demostrado que el contenido en metales pesados del material bioestabilizado y de otros residuos orgánicos es muy variable en función de la procedencia y tratamiento del residuo, por lo que habrá de ser un parámetro a controlar durante las distintas etapas del proceso con el fin de no superar los requerimientos legales que marcan las normativas vigentes.

Respecto a las muestras de **rechazo de compostaje**, se pueden señalar las siguientes conclusiones:

- La fracción rechazo del proceso de compostaje es un material muy heterogéneo, con un porcentaje en impurezas inorgánicas e inertes del 50-60%. La valorización de este residuo precisaría de equipos de eliminación de estas impurezas (vidrio, piedras) para su afrontar su valorización agronómica.
- Analizando la distribución de tamaño de partículas de las muestras de rechazo se concluye que existe menos de un 10% de rechazo que tiene un tamaño inferior a 1 mm, el cual puede consistir en materia orgánica. Sin embargo, debido al elevado nivel de impurezas, la fracción orgánica existente no es suficiente para ser aprovechada desde un punto de vista agronómico. La composición de carbono orgánica en el rechazo de compostaje ($133,6 \pm 31,5$ g/kg_{MS}) es inferior a la presentada por el material bioestabilizado ($281,5 \pm 21,1$ g/kg_{MS}).
- Respecto al contenido de metales pesados, se puede concluir ambas fracciones tienen concentraciones parecidas que dependen de cómo se haya efectuado la recogida de residuos mezclados y su posterior separación mecánica y compostaje.

Por tanto, como **conclusión general del Capítulo IV. Caracterización**, teniendo en cuenta que las siguientes etapas experimentales estarán encaminadas a proponer un proceso de recuperación y concentración de carbono orgánico y nutrientes (NPK), se concluye que la materia prima utilizada sea **la fracción de afino de compost**, también

conocida como **material bioestabilizado**, ya que la fracción rechazo contiene más de un 50% de impurezas y los nutrientes de interés no se encuentran en una proporción elevada.

4.5. Bibliografía

- Agegnehu, G., Bass, A. M., Nelson, P. N., & Bird, M. I.** (2016). Benefits of biochar, compost and biochar-compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 543, 295-306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.054>
- Asensio, V., Abreu-Junior, C. H., da Silva, F. C., & Chitolina, J. C.** (2018). Evaluation of chemical extractants to assess metals phytoavailability in Brazilian municipal solid waste composts. *Environmental Pollution*, 243, 1235-1241. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.100>
- Atienza-Martínez, M., Gea, G., Arauzo, J., Kersten, S. R. A., & Kootstra, A. M. J.** (2014). Phosphorus recovery from sewage sludge char ash. *Biomass and Bioenergy*, 65, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.058>
- Bardos, P.** (2004) Composting of Mechanically Segregated Fractions of Municipal Solid Waste-A Review. Disponible en: <http://www.compostinfo.info/content/set%20critical%20review%20msw%20composting.pdf> (Accedido: 30 de abril de 2020).
- Cesaro, A., Conte, A., Belgiorno, V., Siciliano, A., & Guida, M.** (2019). The evolution of compost stability and maturity during the full-scale treatment of the organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Environmental Management*, 232, 264-270. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.121>
- CTR Valladolid. (2018).** Datos de Compost. Disponible en: <http://www.ctrvalladolid.com/datos-compost> (Accedido: 30 de junio de 2020)
- CTR Valladolid (2020)** Tratamiento primario, Conoce la planta. Disponible en: <http://www.ctrvalladolid.com/tratamiento-primario> (Accedido: 24 de junio de 2020).
- 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. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L0851&from=ES>
- Gadepalle, V. P., Ouki, S. K., Van Herwijnen, R., & Hutchings, T.** (2008). Effects of amended compost on mobility and uptake of arsenic by rye grass in contaminated soil. *Chemosphere*, 72(7), 1056-1061. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.048>
- Gao, N., Kamran, K., Quan, C., & Williams, P. T.** (2020). Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. En *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 79, p. 100843). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100843>
- Garau, M., Garau, G., Diquattro, S., Roggero, P. P., & Castaldi, P.** (2019). Mobility, bioaccessibility and toxicity of potentially toxic elements in a contaminated soil treated with municipal solid waste compost. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109766. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109766>
- Iqbal, M. K., Shafiq, T., Hussain, A., & Ahmed, K.** (2010). Effect of enrichment on chemical properties of MSW compost. *Bioresource Technology*, 101(15), 5969-5977. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.105>
- Kopec, M., Gondek, K., Mierzwa-Hersztek, M., & Antonkiewicz, J.** (2018). Factors influencing chemical quality of composted poultry waste. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25(8), 1678-1686. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.09.012>
- Larney, F. J., Sullivan, D. M., Buckley, K. E., & Eghball, B.** (2006). The role of composting in recycling manure nutrients. En *Canadian Journal of Soil Science* (Vol. 86, Número 4, pp. 597-611). Agricultural Institute of Canada. <https://doi.org/10.4141/S05-116>

- Lin, L., Xu, F., Ge, X., & Li, Y.** (2018). Improving the sustainability of organic waste management practices in the food-energy-water nexus: A comparative review of anaerobic digestion and composting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 151-167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.025>
- Meng, J., Wang, L., Liu, X., Wu, J., Brookes, P. C., & Xu, J.** (2013). Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresource Technology*, 142, 641-646. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.086>
- Méndez-Retamero, C. M.** (2019). Valorización de residuos orgánicos mediante la obtención de fertilizantes. Universidad de Valladolid. Disponible en: <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/37774> (Accedido: 17 de marzo de 2020).
- MITECO** (2013). Decálogo para la utilización del material bioestabilizado. Disponible en: <https://cabildo.grancanaria.com/documents/10180/6356570/DECALOGO+MAGRAMA+JUN+2013.pdf/f8f36f4f-869b-4ad3-bcb7-da272db565fb> (Accedido: 5 de abril de 2020).
- MITECO** (2018). Calidad y Evaluación ambiental. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/4a2a4f2-csc-soc-lulucf_tcm30-496177.pdf (Accedido: 2 de abril de 2020).
- MITECO** (2020). 1.4. Tratamientos mecánico-biológicos, Sistemas de tratamiento. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Tratamientos-mecanico-biologicos.aspx> (Accedido: 24 de junio de 2020)
- MMAMRM** (2009) Caracterización de los lodos de depuradora generados en España. Editado por INVENTIA S.L. Madrid: MMAMRM. Disponible en: http://hispagua.cedex.es/sites/default/files/hispagua_documento/lodos_depuradoras.pdf (Accedido: 8 de julio de 2020).
- Reglamento (UE) 2019/1009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>
- Sato, A., Takeda, H., Oyanagi, W., Nishihara, E., & Murakami, M.** (2010). Reduction of cadmium uptake in spinach (*Spinacia oleracea* L.) by soil amendment with animal waste compost. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 298-304. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.011>
- Smith, S. R.** (2009). A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International*, 35(1), 142-156. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.06.009>
- Tortosa, G., Alburquerque, J. A., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J.** (2012). The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste («alperujo»). *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.008>
- Tortosa, G., Alburquerque, J. A., Bedmar, E. J., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J.** (2014). Strategies to produce commercial liquid organic fertilisers from “alperujo” composts. *Journal of Cleaner Production*, 82, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.083>
- Vázquez, M. A., Sen, R., & Soto, M.** (2015). Physico-chemical and biological characteristics of compost from decentralised composting programmes. *Bioresource Technology*, 198, 520-532. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.034>
- Veeken, A., & Hamelers, B.** (2002). Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. *Science of The Total Environment*, 300(1-3), 87-98. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01103-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01103-2)

Viczek, S. A., Aldrian, A., Pomberger, R., & Sarc, R. (2020). Origins and carriers of Sb, As, Cd, Cl, Cr, Co, Pb, Hg, and Ni in mixed solid waste – A literature-based evaluation. *Waste Management*, 103, 87-112. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.009>

Villaseñor, J., Rodríguez, L., & Fernández, F. J. (2011). Composting domestic sewage sludge with natural zeolites in a rotary drum reactor. *Bioresource Technology*, 102(2), 1447-1454. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.085>

Capítulo V

Recuperación de nutrientes del material bioestabilizado usando agua como solvente

5.1. Introducción

Extraer carbono orgánico y nutrientes con agua a partir de un residuo orgánico produce lo comúnmente conocido como té del compost. El té del compost es considerado como un bioestimulante que se puede usar como complemento a los fertilizantes inorgánicos y, de esta manera, mejorar su eficiencia (Siddiqui et al., 2011). El té de compost corrige la falta de nutrientes en los cultivos, mejora la calidad de la planta y la protege de diversos patógenos sin tener en cuenta la cantidad de nutrientes pueda contener (Islam et al., 2016).

La producción del té del compost se ve afectado por la calidad del compost y otras características como su estabilidad, la calidad del agua utilizada, el tiempo de extracción y la aireación, entre otros (El-Haddad et al., 2014). Existen diversos estudios que demuestran que se pueden utilizar diferentes residuos orgánicos, como, por ejemplo, compost a partir de purines de animales (Weltzien, 1990), gallinaza sin compostar (Ksheem et al., 2015) y compostada (Scheuerell & Mahaffe, 2000), compost de residuos agrícolas (Pane et al., 2016), vermicompost (El-Haddad et al., 2014) y la fracción orgánica de los residuos municipales sin compostar (Campuzano & González-Martínez, 2017). Por lo tanto, cabe esperar que realizar la extracción de nutrientes a partir del material bioestabilizado pueda ser una alternativa de valorización para este residuo, ya que, como se ha visto en el capítulo anterior, la cantidad de carbono orgánico y nutrientes que contiene el material bioestabilizado es similar a la de otros residuos orgánicos.

Sin embargo, para que el té del compost producido a partir de material bioestabilizado pueda ser considerado y utilizado como fertilizante líquido, éste debe ser concentrado tras la etapa de extracción de tal manera que se puedan alcanzar los requerimientos legales marcados por Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales.

Tradicionalmente para poder obtener el té del compost a partir de residuos orgánicos se ha puesto en contacto un solvente (agua) y un residuo, dejándoles macerar durante un tiempo oportuno (Ksheem et al., 2015) de entre 12 y 14 días (Koné et al., 2010; Siddiqui et al., 2009). Sin embargo, hoy en día existen otros procesos que pueden extraer los nutrientes sin alargar excesivamente el proceso, como son la extracción convencional (Monda et al., 2017; Tortosa et al., 2014) y la extracción asistida con microondas (Beneroso et al., 2014; Shao et al., 2019).

La extracción convencional es un proceso ampliamente aplicado en la recuperación de compuestos de interés, como son el carbono orgánico y los nutrientes. Dentro de la extracción convencional los parámetros más influyentes de operación son el tipo de solvente utilizado (agua, álcali o ácido), la relación S/L (5% – 40% m/m), la temperatura (25 – 60 °C), el tiempo de operación (1 – 72 h) y la velocidad de agitación (100 – 800 rpm) (Chatioti et al., 2018; Islam et al., 2016; Monda et al., 2017; Tortosa et al., 2014; Zwingelstein et al., 2020). La interacción de estos parámetros durante el proceso de extracción afectará a la solubilidad y transferencia de materia del carbono orgánico y los nutrientes existentes en el material bioestabilizado (Azmir et al., 2013).

Por otro lado, la utilización de la tecnología de microondas en la extracción de compuestos de interés ha tomado relevancia en los últimos años. Esta tecnología consiste en irradiar ondas microondas sobre un material con el fin de favorecer la solubilización de los compuestos de interés en el solvente utilizado (Azmir et al., 2013). La frecuencia de las ondas microondas se encuentra en una escala comprendida entre 300 MHz y 300 GHz y una longitud de onda entre 1 mm y 1 mm (Arpia et al., 2021). Su uso generalmente conduce a una reducción de los tiempos de reacción; mejora de la conversión, rendimiento y selectividad; así como en ventajas ambientales que limitan los usos o las cantidades de algunos disolventes a través de un calor homogéneo (Letellier & Budzinski, 1999). Los parámetros de operación más importantes en este tipo de extracción son el tipo de solvente utilizado (agua, álcali o ácido), la temperatura de extracción (25 – 150 °C), el tiempo de operación (1,5 – 35 minutos), la relación S/L (1 – 40% m/v) y el tamaño del sólido utilizado (Aragón-Briceño et al., 2020; Huang et al., 2018; Kuglarz et al., 2013; Piñeiro et al., 2017).

Según Arpia et al. (2021) existen varias ventajas respecto a la utilización de la tecnología de microondas frente a la tecnología convencional, las cuales se resumen en la *Tabla V.1*.

Tabla V.1. Ventajas de la extracción asistida con microondas frente a la extracción convencional. Fuente: Arpia et al. (2021).

	Extracción convencional	Extracción asistida con microondas	Observaciones
Modo de calentamiento	Por contacto y superficial	Sin contacto y volumétrico	La extracción convencional se basa en la conducción y la convección
Consumo energético	Alto	Bajo	Respecto a los rendimientos de producción
Duración del proceso	Largo (horas/días)	Corto (minutos)	Comparando los rendimientos de producción
Nivel de control de la operación	Bajo	Alto	El microondas puede ser programado en tiempo y temperatura
Rendimiento del producto	Bajo	Alto	Respecto al consumo energético y a la duración del proceso

Sin embargo, la tecnología de microondas también tiene ciertos problemas que deben ser tenidos en cuenta, como son su dependencia de las propiedades dieléctricas del material sólido para que absorba las ondas microondas (Kostas et al., 2017) y la formación de puntos calientes que hagan que la mezcla del sólido y el solvente sea heterogénea (Huang et al., 2016).

Además, independientemente de la técnica de extracción que se elija para extraer el carbono orgánico y los nutrientes, según Azmir et al. (2013), los objetivos que tienen en común todas las técnicas de extracción deben ser:

- Extraer los compuestos de interés
- Convertir materias primas en productos de alto valor añadido

- Proporcionar métodos reproducibles independientes de las variaciones en la composición del material de partida
- Mejorar la selectividad de las técnicas de análisis

En la *Tabla V.2* se muestra a modo de resumen una recopilación bibliográfica de las condiciones y resultados de extracción convencional y asistida con microondas (o tecnología equivalente) de nutrientes a partir de residuos orgánicos. En la actualidad no existen artículos científicos suficientes como para hacer una comparativa adecuada de la tecnología de microondas. Sin embargo, la extracción asistida con microondas se puede aproximar a la tecnología que utiliza tratamiento hidrotérmico, el cual opera a altas temperaturas, pero tiene un calentamiento convencional.

Como se puede ver en la *Tabla V.2*, las materias primas que se han utilizado para la extracción de nutrientes han sido muy diversas, puesto que se puede utilizar desde tierra o biomasa lignocelulósica (tallos de vid) hasta residuos sólidos, como purines de cerdo, lodo de depuradora o compost agrícola.

Respecto a las condiciones de operación, los tres parámetros más estudiados para ambas tecnologías de extracción han sido la relación S/L, la temperatura y el tiempo de operación. Tanto en la extracción convencional como en la asistida con microondas se han trabajado con relaciones S/L bajas (en torno al 10%) puesto que se buscaba maximizar la recuperación de nutrientes sin importar la concentración obtenida en los extractos líquidos (Chantigny et al., 2014; Ekpo et al., 2016; Nurdiawati et al., 2015; Piñeiro et al., 2017). Sin embargo, al aumentar la relación S/L entre el 30 y el 40% se buscaba maximizar la concentración de nutrientes, aunque la recuperación de nutrientes disminuyera (Aragón-Briceño et al., 2020; Islam et al., 2016). Respecto a la temperatura de operación, en la *Tabla V.2*, se puede ver que generalmente la extracción convencional opera con temperaturas menores a los 100 °C y lo habitual es operar a temperatura ambiente (20 – 25 °C) (Chantigny et al., 2014; Ekpo et al., 2016; Islam et al., 2016). Por otro lado, en la extracción asistida con microondas, la temperatura supera los 100 °C (Kuglarz et al., 2013), pudiendo llegar a alcanzar los 250 °C (Aragón-Briceño et al., 2020). Trabajar a altas o bajas temperaturas afecta directamente al tiempo de operación, puesto que bajas temperaturas suelen necesitar altos tiempos de operación, como es el caso de la extracción convencional. En dicha extracción, los tiempos suelen ser superiores a las 24 horas para alcanzar unos resultados adecuados. Por otro lado, en la extracción asistida con microondas, el tiempo de extracción se reduce a menos de 30 minutos, tal y como se ve en la *Tabla V.2*. Los resultados obtenidos en cada estudio varían en función de la materia prima utilizada, las condiciones de operación y del tipo de extracción utilizada. De ahí que en la *Tabla V.2* se muestre la disparidad de resultados en cuanto la concentración de COT y NT.

De manera general, la utilización de las tecnologías convencional y microondas se usan para recuperar nutrientes en extractos líquidos. Sin embargo, existen otros compuestos de interés que pueden obtenerse, como son la producción de compuestos de alto valor añadido como los estilbenos (Piñeiro et al., 2017), o productos sólidos como el hidrochar (Silva et al., 2020).

Tabla V.2. Recuperación de nutrientes a partir de distintos residuos orgánicos mediante extracción con agua. Condiciones de operación y rendimientos. Fuente: Elaboración propia.

Materia prima	Tecnología	Solvente	Condiciones de operación			Recuperación de nutrientes		Referencia
			S/L (% m/v)	T (°C)	t (minutos)	Concentración	Rendimiento	
Compost agrícola	Convencional	Agua	40%	25	2880	10 g COT/L 1,2 g NT/L	--	Islam et al. (2016)
Compost agrícola	Convencional	Agua	10%	25	1440	--	21,6% COT 1,4% NT	Monda et al. (2017)
Purines de cerdo	Convencional	Agua	10%	170	60	17,8 g COT/L 1,8 g NT/L	--	Ekpo et al. (2016)
Tierra	Convencional	Agua	12%	20	1440	0,6 g COT/kg 40 mg NT/kg	--	Chantigny et al. (2014)
Tierra	Convencional	Agua	12%	80	1440	2,5 g COT/kg 200 mg NT/kg	--	Chantigny et al. (2014)
Lodo de depuradora	Microondas	Sin solvente	--	100	5	0,06 g NH ₄ ⁺ /L 0,7 g PO ₄ ⁻ /L	35% COT	Kuglarz et al. (2013)
Tallos de vid	Microondas	80% etanol-agua	20%	125	20	--	--	Piñeiro et al. (2017) ¹
Lodo de depuradora	Hidrotérmico	Agua	30%	250	30	29,8 g COT/L 8,1 g NT/L	--	Aragón-Briceño et al. (2020)
Residuo sólido de la producción de aceite de palma	Hidrotérmico	Agua	10%	150	30	4,9 g COT/L 263,4 mg NT/L	--	Nurdiawati et al. (2015)
Lodo de depuradora	Hidrotérmico	Agua	10%	150	30	3,7 g CT/kg 0,4 g NT/kg	--	Silva et al. (2020)

¹Recuperación de estilbenos (hidrocarburo aromático)

²Producción de hidrochar, el contenido en carbono está referido al carbono total (CT)

En caso de que el extracto líquido obtenido tras la etapa de extracción no alcanzara los requerimientos legales fijados en la Regulación 2019/1009, éste debe ser concentrado hasta alcanzar dichos requerimientos. Las tecnologías más habituales para concentrar líquidos son la destilación y la tecnología de membranas. La destilación suele operar a vacío para disminuir los tiempos de operación ya que se alcanza antes el punto de ebullición del líquido a separar. Por otro lado, la tecnología de membranas está limitada por el ensuciamiento de las membranas, dependiendo del líquido inicial y su composición, así como el coste de reposición de las membranas ensuciadas por los líquidos (Condorchem, 2011; Seader et al., 2011).

El objetivo principal de este capítulo es analizar de forma experimental el proceso de recuperación de nutrientes a partir del material bioestabilizado de forma que se pueda obtener un líquido que cumpla los límites de concentración recogidos en el Reglamento 2019/1009 para un fertilizante órgano-mineral líquido.

Para ello se plantearon dos alternativas en cuanto a tecnología empleada: extracción convencional y extracción asistida con microondas. Tras esta etapa se obtiene un extracto o té del compost rico en carbono orgánico total (COT) y nutrientes y un sólido agotado. Tras una completa caracterización del extracto, éste fue llevado a una etapa de concentración donde se retiró agua del líquido de tal manera que el producto final cumpliera con los límites considerados en el Reglamento 2019/1009 en relación con los fertilizantes órgano-minerales líquidos. Por otra parte, respecto al sólido agotado obtenido tras la etapa de extracción, se estudió su aprovechamiento energético con el fin de comprobar si puede utilizarse como fuente de energía renovable.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Materia prima utilizada

Para realizar las extracciones con agua se utilizaron dos partidas de material bioestabilizado (MB2 y MB3), cuyas composiciones se resumen en la *Tabla V.3*.

Tabla V.3. Composición de las dos partidas de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	MB2	MB3
pH		7,1	7,3
Humedad ^(a)	%	23,5	26,2
Cenizas ^(a)	%	35,0	39,2
Componentes orgánicos^(b)			
Materia orgánica	g/kg	543,2	468,9
COT	g/kg	287,2	265,4
Nutrientes principales y secundarios^(b)			
Nitrógeno total (NT)	g/kg	21,0	19,5
Fósforo (P)	g/kg	6,5	6,7
Potasio (K)	g/kg	15,5	17,8
Calcio (Ca)	g/kg	69,2	89,5
Magnesio (Mg)	g/kg	7,1	6,3
Sodio (Na)	g/kg	5,8	10,6
Micronutrientes^(b)			
Hierro (Fe)	g/kg	17,9	24,1
Manganeso (Mn)	mg/kg	337	464
Metales pesados^(b)			
Arsénico (As)	mg/kg	10,1	9,6
Níquel (Ni)	mg/kg	64,1	77,3
Cobre (Cu)	mg/kg	202	395
Zinc (Zn)	mg/kg	463	728
Plomo (Pb)	mg/kg	108,5	197
Cromo total (Cr)	mg/kg	264	245
Mercurio (Hg)	mg/kg	0,4	0,4
Cadmio (Cd)	mg/kg	1,9	1,3

^(a) Porcentaje sobre materia total (MT)

^(b) Porcentaje sobre materia seca (MS)

Estas materias primas fueron utilizadas en los ensayos realizados sin moler y después de ser molidas, con un diámetro de partícula (d_p) menor a 0,5 mm. La distribución de tamaños de partícula del material bioestabilizado sin moler se muestra en la *Tabla V.4*.

Tabla V.4. Distribución del tamaño de partícula de las dos partidas de material bioestabilizado utilizadas. Fuente: Elaboración propia.

	$d_p < 1 \text{ mm}$	$1 < d_p < 5 \text{ mm}$	$5 < d_p < 10 \text{ mm}$	$10 < d_p < 20 \text{ mm}$	$d_p > 20 \text{ mm}$
MB2	46,88	49,19	2,48	1,40	0,05
MB3	52,51	44,71	2,62	0,16	0,00

5.2.2. Condiciones de operación

La experimentación planteada para este capítulo se presenta en la *Figura V.1* de forma esquematizada.

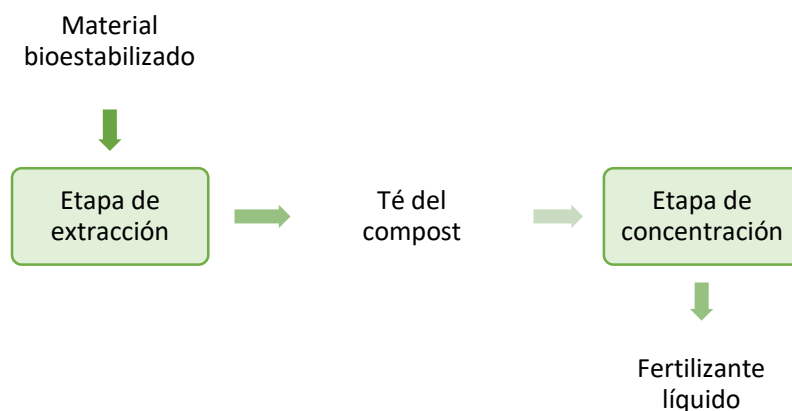


Figura V.1. Esquema de la experimentación llevada a cabo para la extracción con agua. Fuente: Elaboración propia.

Los equipos utilizados en la etapa de extracción y la etapa de concentración han sido descritos en el Capítulo III de la presente memoria. En este apartado se exponen las condiciones de operación fijadas para los diferentes ensayos en cada etapa.

Etapa de extracción

En relación con la etapa de extracción, se comparó el comportamiento de dos tipos de tecnologías: extracción convencional y asistida con microondas. Para cada una de ellas se estudió la influencia de diferentes parámetros de operación fijados tomando como base diversos estudios sobre la extracción de nutrientes procedentes de distintos residuos orgánicos (Islam et al., 2016; Yan et al., 2012; Lo et al., 2018), así como los resultados que se obtuvieron en trabajos previos expuestos en la *Tabla V.2*. Estos parámetros fueron la relación S/L, el tiempo de operación, la temperatura, el tamaño de partícula del sólido y la velocidad de agitación.

Para la extracción convencional se trabajó con el sólido sin moler. Se llevaron a cabo experimentos modificando la relación S/L (5-40% m/v). Se estudió la influencia del tiempo de operación (0-72 h) y la temperatura (30-60 °C). Asimismo, se analizó la variación de la eficacia de extracción con la velocidad de agitación (100-300 rpm).

Por otro lado, para la extracción asistida con microondas, se estudió cómo afectaba el tamaño de partícula a la extracción de nutrientes, para lo cual se utilizó sólido molido ($d_p < 0,5$ mm) y sin moler. Por otra parte, se estudió la influencia del tiempo de extracción (2,5-10 min) y la temperatura (60-120 °C). Finalmente se llevaron a cabo distintos experimentos a distintas relaciones S/L (10-40% m/v).

En la *Tabla V.5* se muestra de manera resumida las condiciones de operación que se analizan en cada tipo de extracción. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

Tabla V.5. Resumen de las condiciones de operación en los ensayos de extracción. Fuente: Elaboración propia.

	Extracción convencional	Extracción asistida con microondas
Relación S/L (%m/v)	5-10-20-40	10-15-20-25-30-35-40
Tiempo (h)	6-24-48-72	
Tiempo (min)		2,5-5-10
Temperatura (°C)	30-45-60	60-70-80-90-100-110-120
Agitación (rpm)	100-200-300	--
Tipo de sólido	Sin moler	Sin moler y molido ($d_p < 0,5$ mm)

Etapa de concentración

Esta etapa estuvo condicionada a los resultados obtenidos en la etapa de extracción. Cuando fue necesario concentrar, la relación de concentración se fijó en función de la concentración de COT y nutrientes en los extractos líquidos para poder alcanzar los requerimientos del Reglamento 2019/1009.

Variables de respuesta

Las variables de respuesta que fueron evaluadas fueron las siguientes:

- Las concentraciones de COT, NT y P (g/L) obtenidas en la etapa de extracción con el fin de seleccionar las condiciones más adecuadas de operación.
- El rendimiento de recuperación de COT y NT, expresado como porcentaje (%) en masa de nutrientes en el líquido respecto al sólido inicial.
- La caracterización completa antes y después de la etapa de concentración en (g/L) para comprobar que se cumplen los requerimientos legales del Reglamento 2019/1009 para fertilizantes líquidos órgano-minerales.

5.2.3. Métodos analíticos

Los métodos de caracterización de los extractos líquidos están desarrollados en el Capítulo III.

Por otra parte, una vez establecidas las condiciones más favorables de operación, las muestras del sólido inicial utilizado y sólido agotado tras la extracción fueron analizadas en el Laboratorio Regional de Combustibles-LARECOM (León, España) para la determinación del poder calorífico superior e inferior.

5.2.4. Ensayos de germinación

Una vez que se determinaron las condiciones de operación más favorables para la extracción, se realizaron ensayos de germinación de los extractos líquidos. Los ensayos de germinación permiten evaluar el poder germinativo de las semillas y estimar su valor potencial para la siembra en campo. El procedimiento experimental de los ensayos de germinación fue explicado en el Capítulo III.

Análisis de viabilidad y vigor de las semillas

Se realizó un análisis de viabilidad a las semillas de judía blanca (*Phaseolus vulgaris*) con el fin de comprobar si son capaces de germinar (crecimiento del embrión y aparición de la radícula) en condiciones adecuadas.

Se entiende como semilla viable, aquella que puede germinar y transformarse en planta incluso en condiciones nos favorables. Por otra parte, el vigor de una planta se puede entender como la capacidad de la planta para conservarse durante largos periodos y germinar con más rapidez, así como su grado de resistencia durante la germinación en condiciones adversas.

El método utilizado, basado en el test de Tetrazolio, consiste en medir la viabilidad de las semillas, las cuales se tratan con el compuesto cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio. Este compuesto penetra en las células y reacciona con las enzimas hidrogenasas que contiene la semilla y que estén implicadas en la respiración celular de la misma. Una vez que reacciona, el compuesto de tetrazolio pasa de no tener color a un color rojizo, indicador de que se ha transformado en formazán o trifenilformazano. La aparición de este compuesto permite diferenciar donde se encuentran las células vivas de la semilla y la viabilidad de las mismas (Azcón-Bieto & Talón, 2013, Rodríguez et al., 2008).

Para realizar el método, se seleccionaron 20 semillas al azar y se mantuvieron 24 horas en imbibición utilizando agua destilada para poder eliminar las cubiertas externas. Después las semillas fueron cortadas longitudinalmente para dividir al embrión. Las mitades se colocaron boca abajo en una placa Petri que contenía 15 mL de la disolución 3% m/v de cloruro de tetrazolio. Después de 1 hora, el embrión será teñido debido a la reducción de tetrazolio a trifenilformazano y se contaron la cantidad de semillas teñidas y sin teñir. Los resultados vienen expresados por las siguientes fórmulas:

$$\% Viabilidad = \frac{N^{\circ} \text{ semillas teñidas de rojo}}{N^{\circ} \text{ semillas total}} \cdot 100 \quad (V.1)$$

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Extracción convencional

Como se ha explicado en el apartado de materiales y métodos, en la extracción convencional se ha estudiado la influencia de la relación S/L, el tiempo, la temperatura de operación y la velocidad de agitación en la concentración y recuperación de nutrientes. Los resultados obtenidos de concentración (g/L) y recuperación (%) de COT y NT se muestran en la *Tabla V.6*. En cuanto a la concentración de fósforo, en ningún caso se superó 20 mg P/L, lo que equivale a un rendimiento de extracción menor de un 5% del fósforo existente en la materia prima.

Tabla V.6. Extracción convencional con agua: Efecto de la relación S/L, el tiempo, la temperatura y la velocidad de agitación en la recuperación de nutrientes (COT y NT). El tamaño de partícula no fue variado. Fuente: Elaboración propia.

S/L (% m/v)	t (h)	T (°C)	ω (rpm)	Concentración (g/L)		Recuperación (%)	
				COT	NT	COT	NT
Efecto de la relación S/L (% m/m)							
5				1,9 ^a	0,4 ^a	15,4	38,2
10	24	30	200	3,6 ^b	0,6 ^b	12,5	30,7
20				8,1 ^c	1,0 ^c	12,4	25,0
40				9,1 ^d	1,1 ^d	7,9	21,4
Efecto del tiempo de extracción (h)							
	6			9,0 ^a	1,0 ^a	7,9	19,0
40	24	30	200	9,1 ^a	1,1 ^b	7,9	21,3
	48			9,2 ^a	1,1 ^b	8,0	21,4
	72			9,3 ^a	1,1 ^b	8,1	21,6
Efecto de la temperatura de extracción (°C)							
		30		15,4 ^a	1,8 ^a	7,9	21,4
40	24	45	200	16,8 ^b	2,3 ^a	14,6	27,5
		60		17,0 ^b	2,3 ^a	14,8	27,6
Efecto de la agitación (rpm)							
			100	16,5 ^a	2,1 ^a	14,4	24,6
40	24	60	200	17,0 ^a	2,3 ^a	14,6	27,6
			300	17,1 ^a	2,4 ^a	15,0	28,3

Nota: Todos los resultados mostrados son el valor medio con una desviación típica menor al 5%.

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Efecto de la relación S/L y el tiempo de operación

Lo primero fue analizar el comportamiento de la extracción en función de la relación S/L y el tiempo de extracción manteniendo constante la temperatura (30 °C) y la velocidad de agitación (200 rpm).

Tal y como se ve en la *Tabla V.6*, conforme la relación S/L aumenta, la concentración de nutrientes en los extractos líquidos aumenta, llegando a obtener 9,1 g COT/L y 1,1 g NT/L cuando la relación S/L fue del 40% m/v. Islam et al. (2016) consiguió un resultado similar al extraer nutrientes del compost con agua, obteniendo 10 g COT/L y 1,2 g NT/L aproximadamente con una relación S/L de 40% m/v. De la misma manera, Fest et al. (2008), analizó el efecto de la relación S/L en la extracción de ácidos húmicos a partir de diferentes tipos de suelo, obteniendo los mejores resultados de concentración a la máxima relación S/L analizada (50% m/v). Analizando los resultados estadísticamente se puede comprobar que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las relaciones S/L estudiadas, tanto para las concentraciones de COT como de NT. Sin embargo, para obtener mayores rendimientos de extracción se necesita trabajar con bajas relaciones S/L. Por tanto, hay que elegir la variable de respuesta más influyente en

la extracción, la cual debe ser maximizada. En este caso, teniendo en cuenta que lo que se busca es cumplir con las concentraciones recogidas en el Reglamento 2019/1009, dicha variable sería la concentración de nutrientes en el extracto líquido.

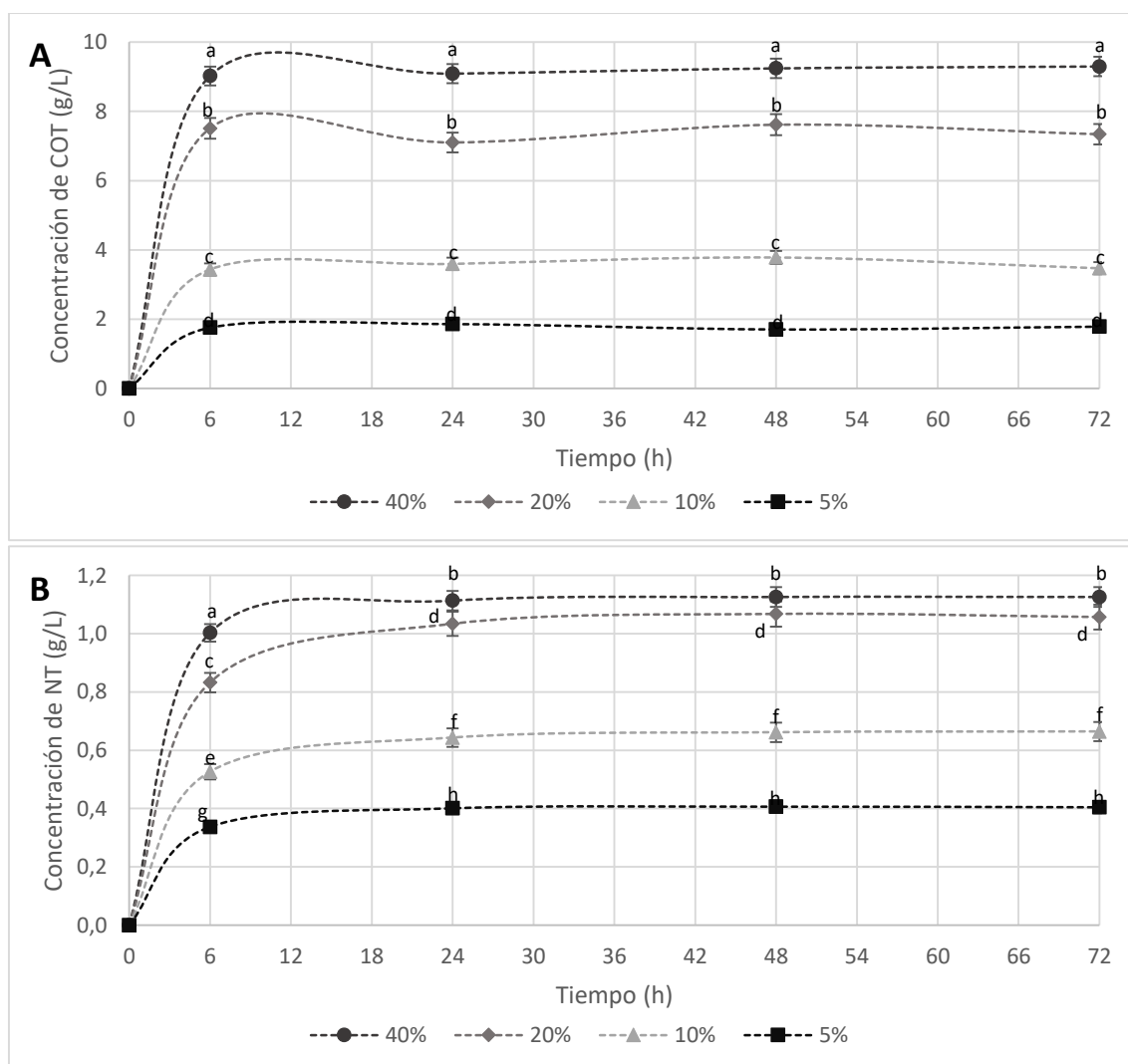


Figura V.2. Extracción convencional con agua: Influencia de la relación S/L y el tiempo de operación: (A) Concentración de COT (g/L) y (B) concentración de NT (g/L). Las demás condiciones de operación fueron: temperatura: 30 °C, velocidad de agitación: 200 rpm y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede ver en la *Figura V.2*, el comportamiento de la extracción respecto al tiempo es independiente de la relación S/L que se utilice puesto que a partir de las 24 h se observa que la concentración de COT y NT se mantiene constante. Sin embargo, respecto a la relación S/L, la concentración de COT (*Figura V.2A*) y la de NT (*Figura V.2B*), son significativamente diferentes ($p < 0,05$) entre las relaciones S/L estudiadas. Esto se debe a que se obtienen concentraciones mayores de COT y NT, cuando se incrementa la relación S/L.

Analizando el efecto del tiempo de operación es de suponer que conforme aumente, la cantidad de carbono y nitrógeno extraído será mayor. Sin embargo, se puede comprobar que la cantidad extraída alcanza la saturación en torno a las 24 horas, para

todas las relaciones S/L estudiadas. A partir de este tiempo, los resultados no son significativamente diferentes ($p > 0,05$) tanto para la concentración de COT, como de NT. Este resultado concuerda con lo obtenido por Palanivell et al. (2012), quien estudió el efecto del tiempo de extracción de ácidos húmicos a partir del compost de paja de trigo. En su estudio concluyó que operar durante más de 24 horas no aportaba mejores rendimientos de extracción. De la misma forma lo constató Ahmed et al. (2005) quien estudió la influencia en la extracción con agua para producir ácidos húmicos a partir de hojas de piña compostadas.

Por lo tanto, se puede concluir que trabajar con una relación S/L del **40% m/v** y con un tiempo de extracción de **24 h**, es adecuado para maximizar la concentración de COT y NT en los extractos líquidos.

Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura se han fijado como variables de operación, la relación S/L (40% m/m), el tiempo de operación (24 h) y la velocidad de agitación (200 rpm)

Respecto a la influencia de la temperatura en la extracción de COT y nutrientes se ha podido comprobar que de manera general un aumento de la temperatura implica que la concentración de los componentes extraídos aumenta (Chantigny et al., 2014; Li et al., 2013).

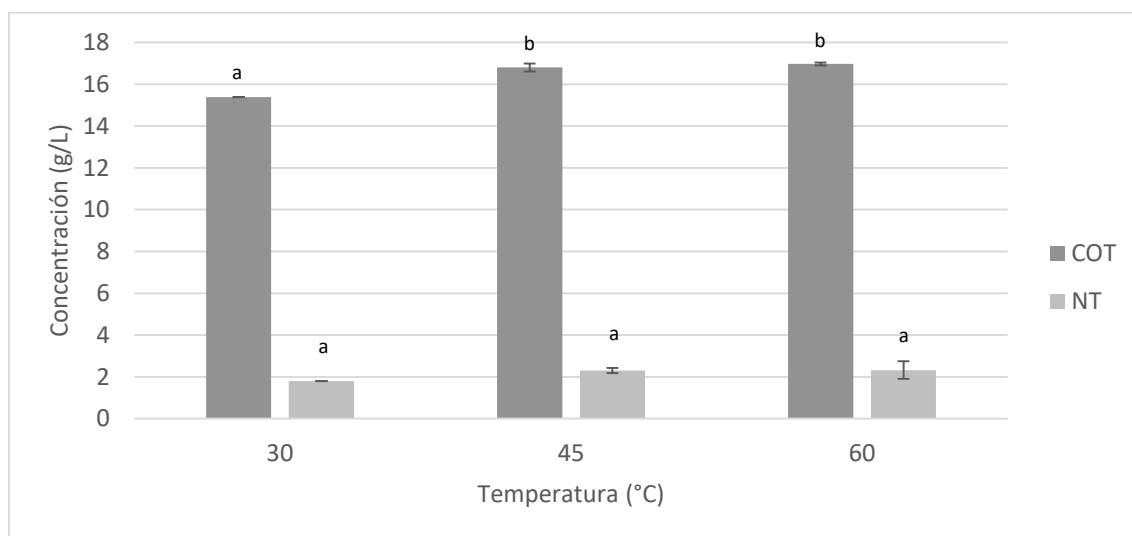


Figura V.3. Extracción convencional con agua: Influencia de la temperatura. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 40% m/v, velocidad de agitación: 200 rpm y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Tal y como se ve en la *Figura V.3*, conforme aumenta la temperatura de 30 hasta 60 °C, tanto la concentración de COT como de NT es mayor. Esto se debe a que un incremento de la temperatura mejora la solubilidad de estos compuestos. Sin embargo, aunque a 60 °C se obtienen las mayores concentraciones (2,3 g NT/L y 17,0 g COT/L, *Tabla V.6*), analizando estadísticamente los datos, no existen diferencias significativas ($p > 0,05$) con los resultados obtenidos a 45 °C (2,3 g NT/L y 16,8 g COT/L, *Tabla V.6*).

Aun así, en estas condiciones de operación, el porcentaje extraído no supera un 30% en el caso del COT y un 15% en el caso del NT. Estos resultados son parecidos a los obtenidos por Chantigny et al. (2010), quienes estudiaron la extracción de nutrientes a partir de diferentes tipos de suelo comparando la extracción a temperaturas entre 20 °C y 80 °C fijando una relación S/L de 16% m/v. En sus resultados consiguieron aumentar la extracción de COT de 100 mg COT/kg a 1200 mg COT/kg, aunque se comprobó que la extracción de nutrientes dependía significativamente del tipo de residuo que se utilizara. Esto también se corrobora en el estudio de Tortosa et al. (2014), quienes analizaron la extracción de nutrientes a partir del compost de alperujo. En este estudio, con agua a temperatura ambiente con una relación S/L del 33% m/v, se llegó a extraer 5,94 g CT/L y 1,23 g NT/L. Otro ejemplo, sería el estudio de Campuzano & González (2017) sobre la extracción de nutrientes con agua a partir de la fracción orgánica de los residuos mezclados para su posterior metanización. En dicho estudio se realizaron 3 extracciones consecutivas con una relación S/L del 33% m/v a 20 °C y 93 °C. Comparando sus resultados, a la temperatura de 20 °C se consiguió extraer un 45% del COT inicial y 43% del NT inicial y al aumentar la temperatura a 93 °C, se llegó a extraer el 49% del COT inicial y el 59% del NT inicial a 93 °C. Lo que demuestra que el aumento de la temperatura no siempre mejora los resultados de extracción.

Finalmente, al trabajar con una temperatura de **45 °C**, en vez de 60 °C, se reducen los costes energéticos de operación.

Efecto de la velocidad de agitación

Una vez fijadas las condiciones de relación S/L (40% m/v), tiempo de extracción (24 h) y temperatura (45 °C) se procedió a analizar el efecto de la velocidad de agitación (100, 200 y 300; rpm), con el fin de determinar si este parámetro influye de manera significativa en la extracción de nutrientes.

Tal y como se ve en la *Figura V.4*, al aumentar la velocidad de agitación, la concentración de nutrientes obtenida es ligeramente mayor. En la *Tabla V.6* se puede comprobar que la diferencia entre realizar la extracción a 100 y 300 rpm implica aumentar la concentración de COT de 16,5 g/L a 17,2 g/L. Esto implica que para un incremento de un 5% en la concentración de COT, que no resulta ser estadísticamente significativo ($p > 0,05$), es necesario triplicar la velocidad de agitación. Por otro lado, la concentración de NT aumenta significativamente ($p < 0,05$) al aumentar de 100 rpm (2,1 g/L) a 200 rpm (2,3 g/L), aunque no parece recomendable aumentar hasta 300 rpm porque el incremento en la concentración de NT no es significativo ($p > 0,05$). Este efecto de la velocidad de agitación también ha sido explicado por otros autores como, por ejemplo, Chatioti et al. (2018). Su estudio consistió en analizar el efecto de la agitación en la extracción de compuestos fenólicos a partir del aceite de oliva utilizando como agente extractante n-hexano con una relación S/L del 25% m/v. Su conclusión fue que aumentar de 100 rpm a 800 rpm implicaba un aumento del 7,5% de compuestos fenólicos extraídos, lo cual no era suficiente como para justificar el aumento de la velocidad de agitación y los costes energéticos.

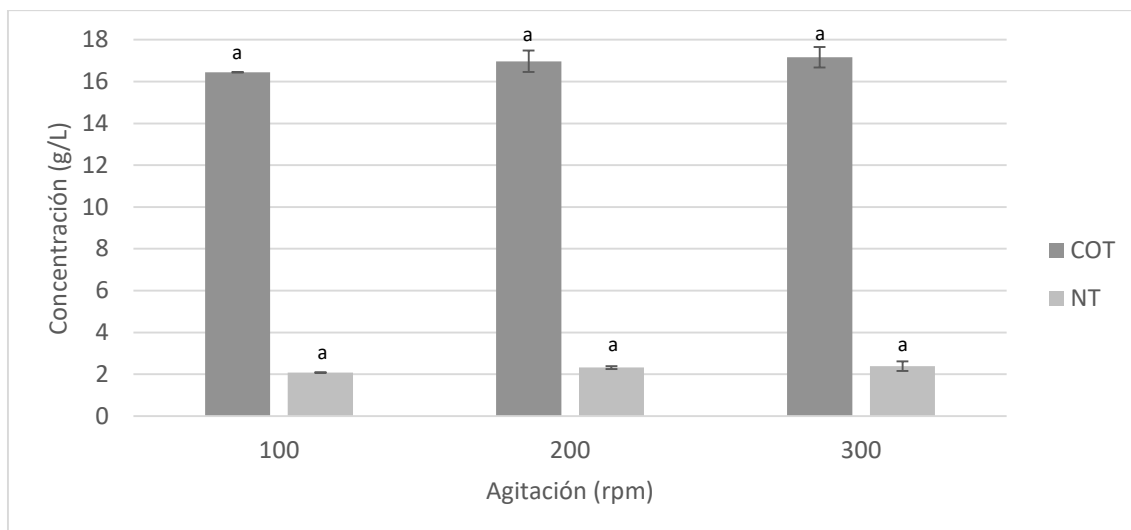


Figura V.4. Extracción convencional con agua: Influencia de la velocidad de agitación. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 40% m/v, temperatura: 45 °C y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Por tanto, en vista de que los rendimientos de extracción no aumentan de forma significativa ($p > 0,05$) con el aumento en la velocidad de agitación como para justificar los gastos energéticos asociados, se ha fijado como velocidad de agitación **200 rpm**. De esta manera, se favorece la extracción de COT y NT, sin repercutir negativamente en el coste económico.

5.3.2. Extracción asistida con microondas

Para poder analizar el comportamiento de la extracción asistida con microondas se decidió estudiar distintos parámetros de operación como son: el tamaño de partícula del material, la relación S/L, el tiempo de operación y la temperatura, tal y como se ha explicado en el apartado de materiales y métodos. En la *Tabla V.7* se muestra un resumen de los resultados obtenidos de los ensayos realizados mediante la extracción asistida con microondas.

Tabla V.7. Extracción con agua asistida con microondas. Efecto de la relación S/L, el tiempo, la temperatura y el tamaño de partícula en la recuperación de nutrientes (COT y NT). Fuente: Elaboración propia.

Sólido	S/L (% m/v)	t (min)	T (°C)	Concentración (g/L)		Rendimiento (%m/m)	
				COT	NT	COT	NT
Tiempo de extracción (min)							
Sin moler	10	2,5	60	3,1 ^a	0,7 ^a	10,8	32,9
		5		3,3 ^a	0,8 ^b	11,4	35,8
		10		3,5 ^a	0,7 ^b	12,0	33,5
Tipo de sólido							
Sin moler	10	2,5	60	3,1 ^a	0,7 ^a	10,8	32,9
Molido				3,5 ^b	0,9 ^b	12,1	40,8
Temperatura de operación (°C)							
Molido	10	2,5	60	3,5 ^a	0,9 ^a	12,1	40,8
			70	3,8 ^b	0,9 ^b	13,3	41,4
			80	4,2 ^c	0,9 ^c	14,4	44,9
			90	4,5 ^d	0,9 ^c	15,8	43,4
			100	4,6 ^d	0,9 ^d	16,2	41,7
			120	4,5 ^d	0,8 ^d	15,8	37,1
Relación S/L (% m/v)							
Molido	10	2,5	80	4,2 ^a	0,9 ^a	14,6	44,9
	15			6,0 ^b	1,2 ^b	14,0	37,6
	20			7,8 ^c	1,2 ^b	13,5	29,3
	25			8,2 ^c	1,5 ^c	11,5	29,4
	30			9,0 ^d	1,8 ^c	10,4	28,6
	35			10,4 ^e	2,2 ^d	10,4	29,8
	40			11,9 ^f	2,5 ^e	10,4	29,7

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Efecto del tiempo de operación

Para evaluar el efecto del tiempo de operación se decidió trabajar con una relación S/L de 10% m/v y una temperatura de 60 °C con el fin de determinar cómo influye la aplicación de microondas en la recuperación de nutrientes.

Tanto en la *Tabla V.7* y la *Figura V.5* se puede ver que conforme aumenta el tiempo de operación, la concentración de COT aumenta ligeramente de 3,1 g/L hasta 3,5 g/L mientras que la concentración de NT aumenta de 0,7 g/L a 0,8 g/L al aumentar el tiempo de extracción de 2,5 a 5 minutos.

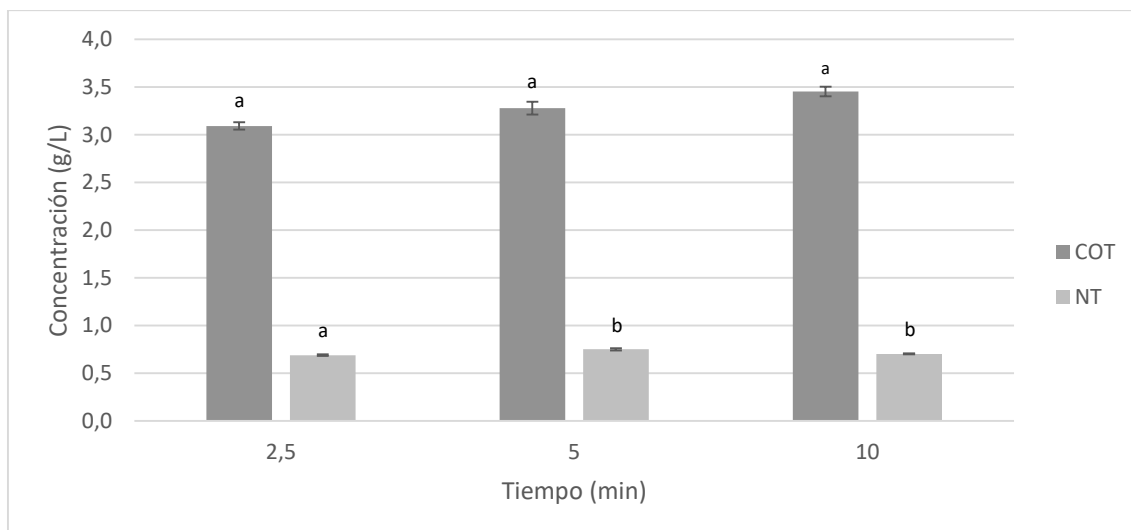


Figura V.5. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto del tiempo de operación. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 10% m/v, temperatura: 60 °C y el tamaño de partícula original. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

En los ensayos de extracción convencional (relación S/L 10% m/v y 24 h), se alcanzaron concentraciones de 3,6 g COT/L y 0,9 g NT/L, similares a los alcanzados en la extracción asistida con microondas. Esto demuestra que la tecnología de microondas puede llegar a competir con la tecnología convencional, reduciendo a su vez los tiempos de operación.

Estadísticamente, aunque la concentración de COT y NT aumente ligeramente, los resultados no son significativamente diferentes ($p > 0,05$) entre los tiempos elegidos en la extracción asistida con microondas. Esto concuerda con lo publicado con diversos autores. Por ejemplo, Xiong et al. (2018), en su estudio sobre la obtención de biochar con un tratamiento hidrotérmico de desechos porcinos, comprobó que la solubilización de materia orgánica disminuía de un 56,4% a un 53,2% en 30 minutos, lo que provocó que la cantidad de carbono orgánico en los líquidos no aumentara significativamente. De la misma manera lo comprobó Keiller et al. (2019) en su estudio del efecto del tiempo en el tratamiento hidrotérmico de plantas autóctonas de Australia. Finalmente, Silva et al. (2020) comprobó que en el tratamiento hidrotérmico de lodos de depuradora el tiempo no afectaba a la solubilización de materia orgánica independientemente de la temperatura que se fijara, en su caso entre 100 y 200 °C.

Por tanto, en vista de los resultados obtenidos, se concluye que el tiempo no afecta significativamente en la extracción asistida con microondas y el tiempo seleccionado de operación será de **2,5 minutos**.

Efecto de la molienda de la materia prima

Una vez se estableció el tiempo de operación (2,5 minutos), se decidió estudiar el efecto del tamaño de partícula del material bioestabilizado. Para ello se realizaron los ensayos con el sólido original y el sólido molido ($d_p < 0,5$ mm). Las demás condiciones

de operación se mantuvieron constantes, con una relación S/L de 10% m/v y una temperatura de 60 °C.

Como se puede ver en la *Figura V.6*, cuando se realiza la extracción de nutrientes con el sólido molido se obtienen concentraciones mayores que cuando se utiliza el sólido original. Esto tiene sentido porque cuando se reduce el tamaño de partícula, el área superficial aumenta, por lo que hay un mayor contacto entre el líquido y el sólido, lo que mejora la extracción de nutrientes (Ma & Mu, 2016).

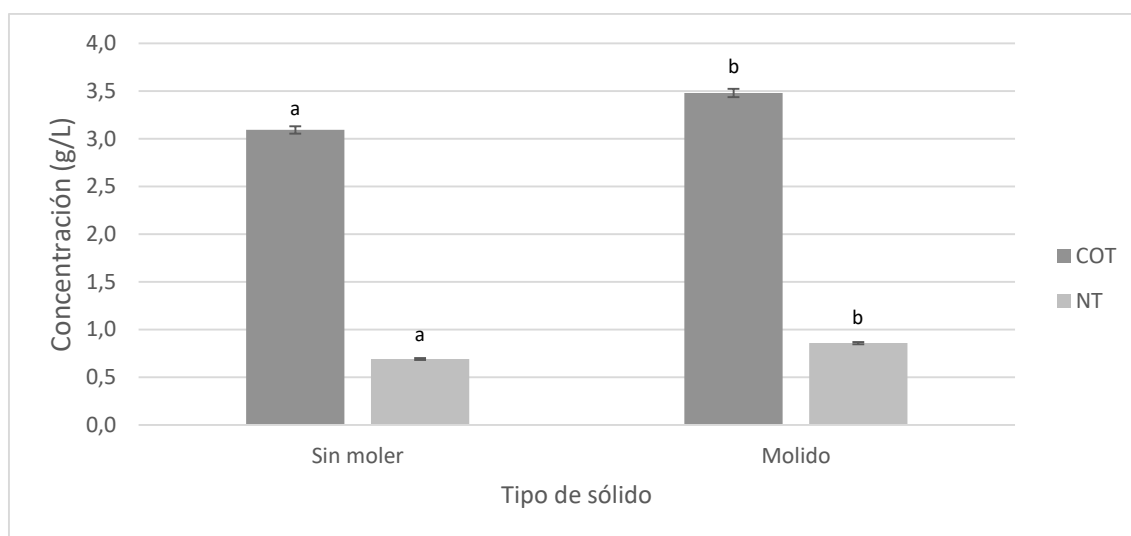


Figura V.6. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto de la molienda del material. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 10% m/v, temperatura: 60 °C y tiempo: 2,5 minutos. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Tal y como se muestra en la *Tabla V.7*, la concentración de COT aumenta de 3,1 g/L a 3,5 g/L y la de NT se incrementa de 0,7 g/L a 0,9 g/L. Estadísticamente estos resultados son significativamente diferentes ($p < 0,05$). Los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos por Huang et al. (2018) en el estudio sobre el efecto del tamaño de partícula en la extracción de péptidos a partir de pulpa de remolacha azucarera. Lo resultados mostraron que conforme disminuía el tamaño de partícula desde 0,45 a 0,18 mm, el rendimiento de extracción de péptidos aumentó del 15% al 20%.

A la vista de estos resultados se comprueba que, aunque el tamaño de partícula del material bioestabilizado no ha resultado ser una variable crítica en los ensayos de extracción en cuanto a la mejora de las concentraciones obtenidas, si se alcanzan rendimientos significativamente mayores con el material molido. La recuperación de COT aumenta del 10,8% a un 12,1% y el contenido en NT aumenta del 32,9% a un 40,8% (*Tabla V.7*). Además, desde el punto de vista operacional, se ha comprobado que la distribución de temperatura en el reactor de microondas ha sido más homogénea utilizando el material bioestabilizado molido que sin moler.

Por tanto, en vista de los resultados se concluye que los rendimientos de extracción de nutrientes asistida con microondas mejoran si se utiliza **el material bioestabilizado molido**.

Efecto de la temperatura

A continuación, se estudió el efecto de la temperatura en la recuperación de nutrientes en el proceso asistido por microondas. Tal y como señalan diversos autores, el factor temperatura en el tratamiento asistido con microondas es uno de los más importantes (Liu et al., 2016; Mawioo et al., 2016, Zaker et al., 2019). En el caso de estudio, el rango de temperaturas estudiado estuvo comprendido entre 60 y 120 °C. Las demás variables de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 10% m/v, 2,5 minutos y sólido molido.

En los ensayos se comprobó que aumentar la temperatura no produce necesariamente un aumento de las concentraciones, porque a partir de cierta temperatura la materia orgánica se degrada y el nitrógeno se puede desorber (Guthrie et al., 2020). Los resultados muestran que a partir de 80 y 100 °C disminuyen las concentraciones de NT y COT, respectivamente (*Figura V.7*).

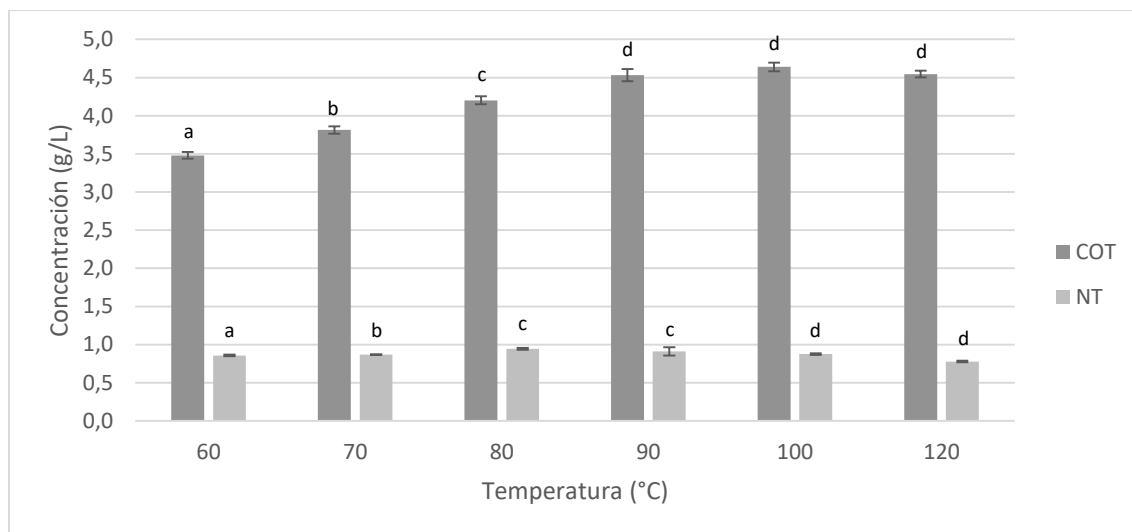


Figura V.7. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto de la temperatura. Las demás condiciones de operación fueron: relación S/L: 10% m/v, tiempo: 2,5 minutos y el sólido molido ($d_p < 0,5$ mm). Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Estadísticamente, se observan diferencias significativas ($p < 0,05$) en los resultados obtenidos. Respecto a la concentración de COT, en la *Figura V.7*, se puede comprobar que incrementar la temperatura de 60 a 90 °C implica aumentar 1,3 veces la concentración de COT. Sin embargo, a temperaturas superiores a 90 °C las diferencias obtenidas no fueron significativas ($p > 0,05$). Respecto a la concentración de NT, los mejores resultados se obtuvieron a 80 – 90 °C.

Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores. Ekpo et al. (2016) estudiaron la influencia de la temperatura en el tratamiento hidrotérmico de purines de cerdo utilizando agua como solvente. En su estudio se pudo comprobar que la concentración de COT recuperado se duplicó al aumentar la temperatura de 120 °C a 170 °C, para luego disminuir un 20% al aumentar la temperatura hasta 200 °C. De igual manera ocurrió con la concentración de NT en los extractos líquidos, donde, a partir de

170 °C, un aumento de la temperatura hace que el NT se pueda desorber. Por otro lado, Kuglarz et al. (2013) aplicaron un tratamiento asistido con microondas al lodo de depuradora incrementando la temperatura entre 20 °C y 100 °C. En dicho estudio, la solubilización óptima de COT se obtiene a la temperatura de 90 °C con un porcentaje de solubilización en torno al 32%. De igual manera, se alcanzó un máximo en la recuperación de NH_4^+ a 70 °C, temperatura a partir de la cual la concentración de NH_4^+ empieza a disminuir.

Por tanto, se decidió que la temperatura más favorable de operación cuando se aplica energía de microondas es de **80 °C** en base a los resultados obtenidos de concentración de COT y NT.

Efecto de la relación S/L

Finalmente se ha estudiado cómo se desarrolla la extracción asistida con microondas al incrementar la relación S/L para, de este modo, favorecer la obtención de mayores concentraciones de COT y NT. En este caso, la relación S/L se varió entre 10% - 40% m/v para poder comparar los resultados con los obtenidos durante la extracción convencional. Las demás variables de operación se mantuvieron constantes: 2,5 minutos, sólido molido y 80 °C.

Tal y como se ve en la *Figura V.8*, al aumentar la relación S/L, la concentración de COT y NT aumenta en los extractos líquidos, aunque como se pudo ver en la *Tabla V.6*, el porcentaje de recuperación disminuye. En el caso de la concentración COT, ésta aumentó de 4,2 g/L hasta 11,9 g/L al aumentar la relación S/L del 10% al 40% m/v. Por otro lado, la concentración de NT aumentó de 0,9 g/L hasta 2,5 g/L. Estas tendencias eran esperables ya que se observaron en los ensayos de extracción convencional. Sin embargo, comparando los resultados de ambos tipos de extracción, se puede comprobar que la extracción asistida con microondas produce concentraciones de COT y NT en los extractos líquidos entre 1,1 y 2,3 veces superiores que los resultados de la extracción convencional utilizando la misma relación S/L.

Analizando estadísticamente los datos, se puede ver en la *Figura V.8* que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las diferentes relaciones S/L. En cuanto a la concentración de COT, se puede comprobar que, conforme la relación S/L aumenta del 10% al 40%, la concentración de COT obtenida se triplica. Por otro lado, respecto a la concentración de NT, los resultados son similares. La concentración aumenta al hacerlo la relación S/L, encontrándose diferencias significativas ($p < 0,05$), siendo la relación S/L del 40% la que mejores resultados produce (2,5 g/L).

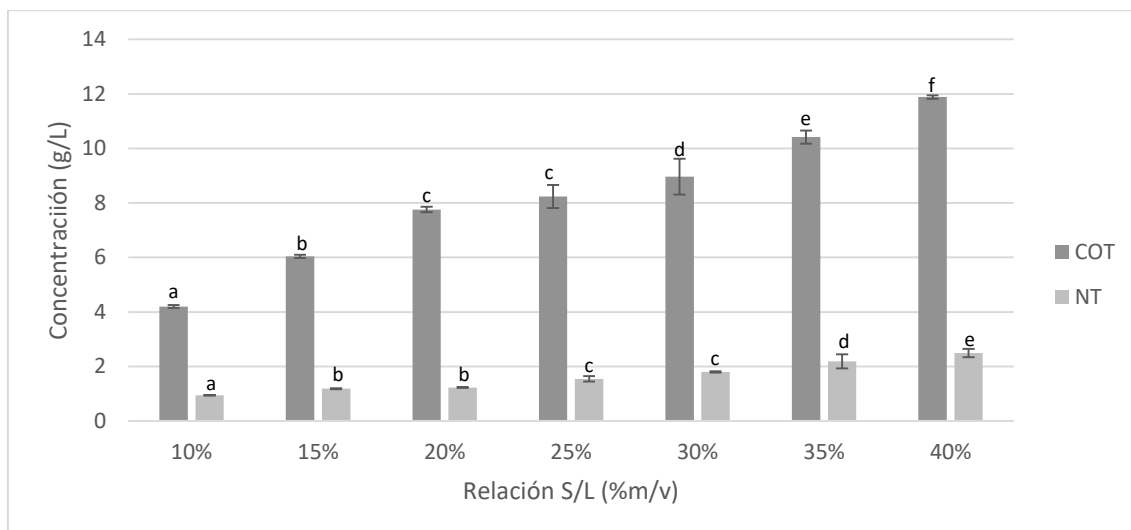


Figura V.8. Extracción con agua asistida con microondas: Efecto de la relación S/L. Las demás condiciones de operación fueron: temperatura: 80 °C, tiempo: 2,5 minutos y el sólido molido ($d_p < 0,5$ mm). Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Otros autores llegaron a conclusiones similares. Por ejemplo, Aragón-Briceño et al. (2020) estudiaron la influencia de la relación S/L en el tratamiento hidrotérmico del lodo de depuradora. En este trabajo se determinó que el aumento de la relación S/L del 2,5% al 30% m/m mejora la concentración de COT en los extractos de 0,7 g/L a 29,8 g/L y la concentración de NT de 1,5 g/L a 8,0 g/L. Por otra parte, Pauline & Joseph (2020) remarcaron que trabajar con relaciones S/L bajas disuelve completamente la materia orgánica, mientras que conforme la relación S/L aumenta se empezarán a obtener residuos orgánicos en el sólido. Esto explica que los rendimientos de recuperación de COT y NT disminuyan al aumentar la relación S/L durante las experiencias del tratamiento asistido con microondas.

Por tanto, se decidió seleccionar una relación S/L del **40% m/v** para obtener las máximas concentraciones de COT y NT en los extractos líquidos.

5.3.3. Comparativa de las tecnologías de extracción

En el apartado 5.3.1. se ha llegado a la conclusión de que las condiciones más adecuadas para la extracción convencional del material bioestabilizado utilizando agua como solvente son:

- Relación S/L: 40% m/v
- Tiempo: 24 h
- Temperatura: 45 °C
- Sólido sin moler
- Velocidad de agitación: 200 rpm

Por otro lado, en el apartado 5.3.2., se han establecido las condiciones más favorables para la extracción asistida con microondas son:

- Relación S/L: 40% m/v
- Tiempo: 2,5 minutos
- Temperatura: 80 °C
- Sólido molido

En estas condiciones de operación se ha realizado la caracterización completa de los extractos líquidos obtenidos con el fin de comparar su composición con lo que marca el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos. Este reglamento establece que para que un líquido pueda ser considerado fertilizante órgano-mineral líquido, éste debe superar la concentración de COT mínima y al menos una de las tres concentraciones de nutrientes principales (NT, P, K).

En la *Tabla V.8* se muestra la caracterización de los extractos líquidos y los límites establecidos por el Reglamento 2019/1009. Como se puede ver en dicha tabla, ambos líquidos son similares en cuanto a las propiedades físicas y concentración de COT y nutrientes principales. Donde se puede encontrar más disparidad es en la concentración de los nutrientes y metales pesados. Posiblemente la concentración de los mismos sea diferente por varios motivos, como son la heterogeneidad de la materia prima (material bioestabilizado) o la solubilidad de estos compuestos en las condiciones de operación.

Sin embargo, independientemente de las concentraciones obtenidas se puede comprobar en la *Tabla V.8* que la composición en cuanto a COT y nutrientes de ambos extractos no alcanzan las concentraciones mínimas requeridas por el Reglamento 2019/1009, por lo que se necesitarían una etapa posterior de concentración para llegar a alcanzar los requerimientos legales establecidos.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que las concentraciones de metales pesados no superen los máximos establecidos por el Reglamento y, tal y como se recoge en la *Tabla V.8*, existe un amplio margen entre la concentración de metales pesados en los extractos líquidos y los máximos permitidos por la normativa, por lo que se puede considerar llevar a cabo una concentración de ambos extractos para cumplir con los requerimientos legales marcados por el Reglamento 2019/1009.

Tabla V.8. Comparativa de la extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando agua como solvente: Caracterización completa de los extractos líquidos en las condiciones de operación más favorables. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	Extracción convencional	Extracción microondas	Reglamento 2019/1009
Propiedades físicas				
pH		6,04	7,63	--
Conductividad	mS/cm	21,1	19,9	--
Densidad	kg/m ³	1034	1028	--
Viscosidad	10 ³ Pa·s	1,71	1,70	--
Compuestos de carbono				
COT	% m/v	1,8	1,1	3
Ácidos húmicos	%COT/COT _{total}	10,0	13,6	--
Fracción fúlvica ^a	%COT/COT _{total}	90,0	86,4	--
Nutrientes principales				
NT	% m/v	0,2	0,3	2
NO	% m/v	0,1	0,07	0,5
P como P ₂ O ₅	% m/v	0,004	0,003	2
K como K ₂ O	% m/v	0,4	0,5	2
Nutrientes secundarios				
Ca	g/L	2,8	1,2	--
Mg	g/L	0,7	0,5	--
Na	g/L	2,7	2,2	--
Micronutrientes				
Fe	mg/L	35,5	25,0	--
Mn	mg/L	1,2	4,9	--
Metales pesados				
Cu	mg/L	3,6	2,6	600
Zn	mg/L	12	6,3	1500
As	mg/L	0,2	0,3	40
Cd	mg/L	0,03	0,08	3
Hg	mg/L	0,002	0,005	1
Ni	mg/L	1,6	1,0	50
Pb	mg/L	0,3	0,3	120
Cr total	mg/L	0,6	0,28	--
Cr VI	mg/L	n.d.	n.d.	2

n.d.: No detectado

^a La fracción fúlvica está compuesta por ácidos fúlvicos y la fracción no humificada.

5.3.4. Etapa de concentración

Como se ha visto en el apartado anterior, la extracción de COT y nutrientes utilizando agua como solvente produce un extracto que no alcanza los requerimientos mínimos en cuanto a concentración establecidos en el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos. Por eso se ha planteado realizar una etapa posterior de concentración utilizando un proceso de destilación a vacío.

El extracto líquido obtenido tras la extracción convencional fue concentrado con una relación de concentración 1/10. Por otro lado, el extracto líquido obtenido tras la extracción asistida con microondas se concentró con una relación 1/8. De esta manera, se cumplieron con las concentraciones mínimas de nutrientes marcadas por el Reglamento 2019/1009.

En la *Tabla V.9* se muestran la caracterización completa de los extractos concentrados, así como la comparativa con los requerimientos legales del Reglamento 2019/1009. Como puede verse en la *Tabla V.9*, ambos extractos concentrados superan las concentraciones mínimas de COT, NT y K.

Por otro lado, el Reglamento 2019/1009 establece que si dos de los nutrientes principales superan los mínimos establecidos, como es el caso, la suma de ambos debe ser superior a 6% con el fin de que ambos puedan ser considerados como nutrientes de interés en el fertilizante. En el caso del extracto concentrado de la extracción convencional, la concentración de NT y K es, respectivamente, 2,1% y 4,2%, cuya suma es 6,3%, lo cual hace que el extracto concentrado pueda llegar a ser considerado un fertilizante órgano-mineral líquido de tipo NK. Sin embargo, en el caso del extracto concentrado de la extracción con microondas la concentración de NT y K es, respectivamente, 2,3% y 3,1%, cuya suma es 5,4%, lo cual hace que el extracto concentrado sólo pueda llegar a ser considerado un fertilizante órgano-mineral líquido de tipo N o de tipo K. Sin embargo, visto que la etapa de concentración a vacío es capaz de que los extractos líquidos alcancen los requerimientos legales del Reglamento 2019/1009, es adecuado plantear la posibilidad de concentrar más el líquido para que pueda llegar a ser considerado como fertilizante órgano-mineral de tipo NK.

Finalmente, para que los extractos líquidos puedan ser considerados como fertilizantes, el contenido en metales pesados no debe superar las concentraciones máximas establecidas. Comparando la concentración de metales pesados del extracto concentrado con las concentraciones máximas establecidas por el Reglamento 2019/1009 se puede comprobar que en ningún caso son superadas. Y, además se permitiría concentrar aún más los líquidos en caso de ser necesario.

Por tanto, se puede concluir que el proceso de concentración a través de una destilación a vacío es adecuado para concentrar los extractos líquidos obtenidos tras la extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando agua como solvente y alcanzar de esta forma las concentraciones recogidas en la normativa europea.

Tabla V.9. Concentración de los extractos líquidos. Composición del extracto concentrado de la extracción convencional y del extracto concentrado tras la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	Concentrado convencional	Concentrado microondas	Reglamento 2019/1009
Propiedades físicas				
pH				--
Compuestos de carbono				
COT	% m/v	17,8	9,0	3
Ácidos húmicos	%COT/COT _{total}	10,1	13,9	--
Ácidos fúlvicos	%COT/COT _{total}	89,9	86,1	--
Nutrientes principales				
NT	% m/v	2,1	2,3	2
	NO	1,2	0,7	0,5
P como P ₂ O ₅	% m/v	0,04	0,03	2
K como K ₂ O	% m/v	4,2	3,1	2
Nutrientes secundarios				
Ca	g/L	21,8	8,5	--
Mg	g/L	6,6	3,1	--
Na	g/L	21,7	14,5	--
Micronutrientes				
Fe	mg/L	342	167	--
Mn	mg/L	115	30	--
Metales pesados				
Cu	mg/L	31,6	18,4	600
Zn	mg/L	132	40,7	1500
As	mg/L	1,8	1,5	40
Cd	mg/L	0,2	0,08	3
Hg	mg/L	0,001	0,001	1
Ni	mg/L	12,9	5,8	50
Pb	mg/L	0,3	1,6	120
Cr total	mg/L	4,8	1,9	--
Cr VI	mg/L	n.d.	n.d.	2

n.d.: No detectado

5.3.5. Ensayos de germinación

Una vez que se han obtenido extractos líquidos concentrados que cumplen con las concentraciones establecidas por la normativa europea, es necesario determinar si tienen compuestos fitotóxicos en la germinación de las plantas. Para ello se han realizado ensayos de germinación en leguminosas, en este caso judías blancas (*Phaseolus vulgaris*), y crucíferas, como es el berro de jardín (*Lepidium sativum*). Las judías blancas han sido elegidas por ser un cultivo ampliamente extendido por Castilla y León, cuya germinación y crecimiento se ve afectado por la salinidad de la tierra y el agua. Por otro lado, el berro de jardín ha sido elegido porque es el cultivo recomendado por el método oficial (Tiquia et al., 1996; Zuconni et al., 1981).

Tiquia et al. (1996) establece que, si el índice de germinación es superior a un 80%, los extractos líquidos no presentan efectos fitotóxicos sobre las semillas germinadas. Si el índice de germinación se encuentra entre el 50% y el 80%, los efectos fitotóxicos son moderados. Finalmente, si el índice de germinación es inferior al 50% los efectos fitotóxicos sobre las semillas son severos.

Los ensayos de germinación permiten determinar si los distintos extractos concentrados son fitotóxicos y partir de que dilución no afectan a la germinación de las plantas estudiadas. Hay que tener en cuenta que la germinación está influenciada por la presencia de ácidos orgánicos, el nitrógeno amoniacal, la salinidad y la concentración de metales pesados (Luo et al., 2018).

Análisis de viabilidad y vigor de las semillas

Para poder utilizar las judías blancas en los ensayos de germinación se realizó un análisis previo de viabilidad debido a que no se utilizan en el método oficial. Siguiendo el método establecido por Azcón-Bieto & Talón (2013) se pudo comprobar que la viabilidad de las semillas de judías blancas para su utilización en la germinación es del 90%. En la *Figura V.9* se muestran las judías antes y después de ser teñidas. En la *Figura V.10* se muestra una semilla con el embrión completamente teñido.

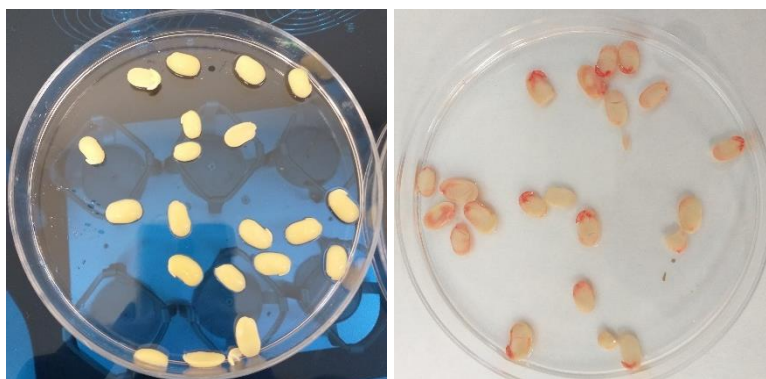


Figura V.9. Ensayo de viabilidad de las semillas de judía blanca. Muestras antes y después de ser teñidas.



Figura V.10. Embrión de semilla de judía blanca teñido completamente.

Ensayo de germinación de alubia blanca

La *Figura V.11* muestra la comparación de los resultados de germinación de las alubias blancas con el extracto concentrado obtenido en la extracción convencional y en la extracción asistida con microondas. Como se puede ver en la *Figura V.11*, en ambos casos no se puede utilizar directamente el extracto sin diluir ya que en estas condiciones

el índice de germinación es del 0%. En la *Figura V.12A* se puede comprobar como las semillas no han crecido debido al pudrimiento y al crecimiento de otros microorganismos.

Sin embargo, la dilución del extracto en proporción 1/100 o superior, da lugar a índices de germinación superiores al 90% (*Figura V.11*) indicando que la concentración de sustancias fitotóxicas no afecta a la germinación en estas condiciones de dilución. Esto se comprueba en la *Figura V.12B*, donde se observa que las semillas han germinado y su raíz ha crecido considerablemente en 2 de las 4 alubias.

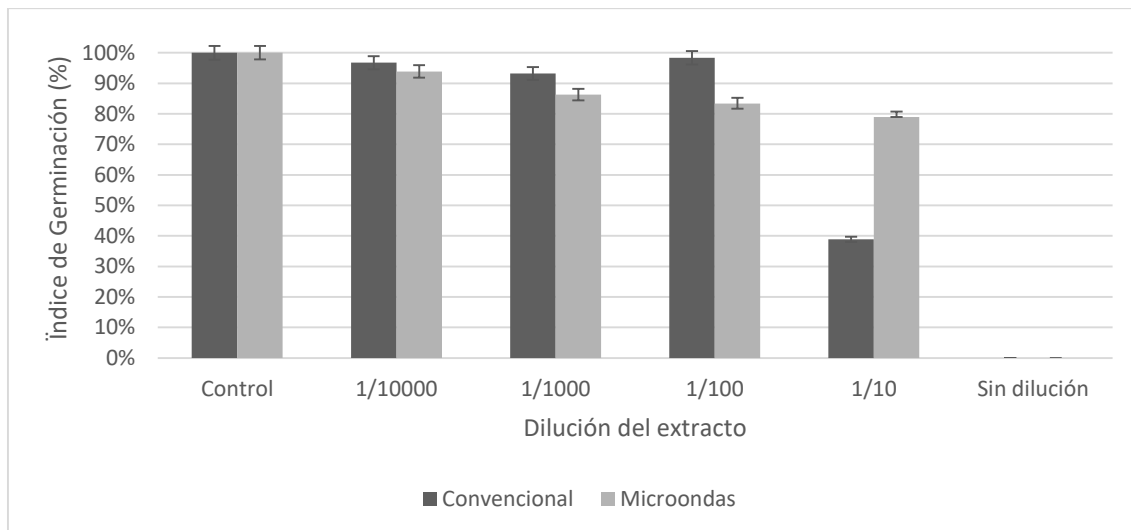


Figura V.11. Índice de germinación de las alubias blancas. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.



Figura V.12. (A) Ensayo de germinación con el extracto sin diluir y (B) con el extracto diluido a 1/100.

Comparando los resultados obtenidos entre ambos tipos de extracciones se puede comprobar que los extractos concentrados tras la extracción asistida con microondas pueden ser diluidos 1/10 para obtener un índice de germinación superior al 80%. Sin embargo, los obtenidos tras la extracción convencional tienen que ser diluidos 1/100 para tener resultados similares.

Ensayo de germinación de berro de jardín

La *Figura V.13* muestra los resultados de germinación de los berros de jardín con el extracto concentrado obtenido en la extracción convencional y en la extracción asistida con microondas. Como se puede ver en la *Figura V.13* y al igual que con las alubias blancas, tampoco se pueden utilizar los extractos concentrados sin diluir debido a que las semillas no germinan y con una dilución 1/10, aunque se produce la germinación ($36,4\% \pm 0,8\%$ y $39,9\% \pm 0,9\%$), ésta se ve afectada por los efectos fitotóxicos provocados por el propio líquido. Sin embargo, en el caso de la extracción convencional, la dilución del extracto en proporción 1/100 o superior, da lugar a índices de germinación superiores al 80% (*Figura V.13*) indicando que los efectos fitotóxicos pueden ser despreciables en la germinación con estas diluciones. Por otro lado, en el caso de la extracción asistida con microondas, los berros de jardín alcanzan una germinación superior al 80% con una dilución del extracto de 1/1000. En dicha dilución el extracto concentrado no tiene efectos fitotóxicos sobre las semillas. Por el contrario, con la dilución 1/100 contiene efectos moderados porque el índice de germinación estuvo entre el 50 y el 80% ($64,4\% \pm 1,4\%$).

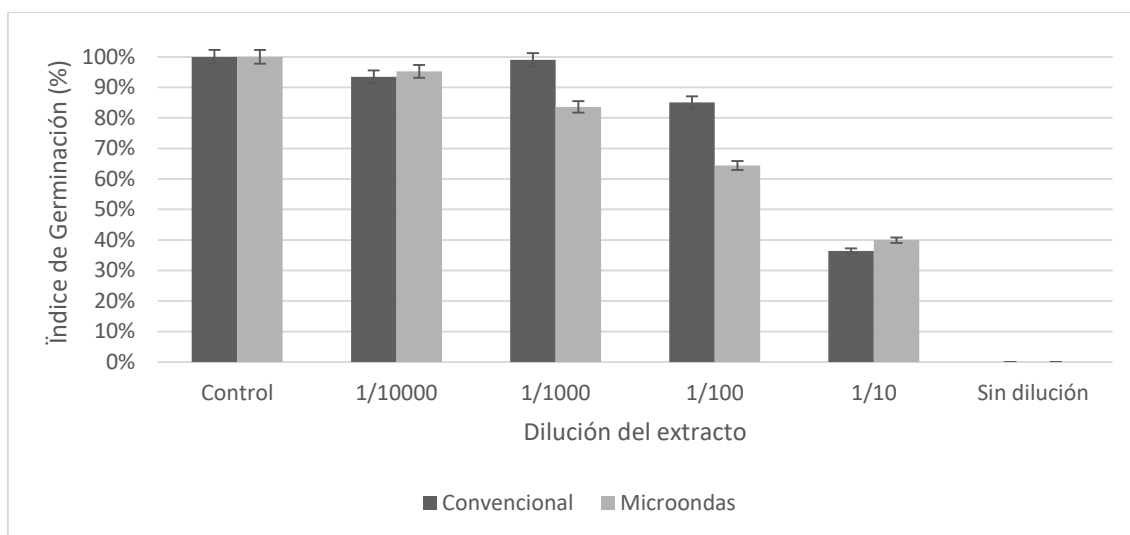


Figura V.13. Índice de germinación de los berros de jardín. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.

En la *Figura V.14* se muestran 2 de las 6 pruebas realizadas. Como se puede apreciar en la *Figura V.14.A*, la prueba del extracto sin diluir presentaba el día de medición que ninguna de las semillas había crecido y, además, había una capa de blanca, la cual señalaba la presencia de microorganismos patógenos. Por otro lado, en la *Figura V.14.B*, se muestra el resultado de la germinación y crecimiento utilizando la dilución 1/10000. En este caso, el crecimiento se desarrolló sin problemas ya que no se apreció a simple vista el crecimiento de moho u otros microorganismos. Además, se puede apreciar la largura de los tallos, los cuales llegaron a alcanzar los 14 cm en algunas de las semillas.

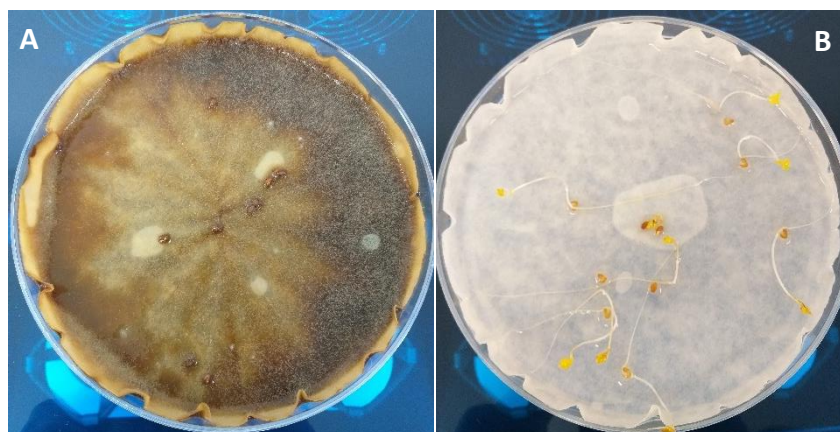


Figura V.14. (A) Ensayo de germinación con el extracto sin diluir y (B) con el extracto diluido a 1/10000.

5.3.6. Aprovechamiento del sólido agotado

Tras la etapa de extracción de nutrientes a partir del material bioestabilizado, se obtiene, además del líquido rico en nutrientes de interés, un sólido agotado que puede ser valorizado.

Una de las vías para valorizar dicho sólido agotado es la valorización energética. En este sentido, se ha comparado el poder calorífico del sólido antes y después de la extracción con el fin de determinar si podría ser utilizado para generar energía.

Hay que señalar que el contenido en COT del sólido original y el de los sólidos agotados son similares. El sólido original tiene un contenido en COT de 287,2 g/kg, el sólido agotado procedente de la extracción convencional presenta una concentración de COT de 243,5 g/kg y el sólido agotado tras la extracción asistida por microondas contiene 257,4 g COT/kg.

En la *Tabla V.10* se muestra el poder calorífico superior (PCS_v) y el inferior (PCI_v). Como puede verse en dicha tabla, el poder calorífico de los diferentes sólidos analizados es del mismo orden, lo cual era esperable puesto que la concentración de COT es similar. El PCS_v se encuentra en torno a los 11,10 MJ/kg y el PCI_v en torno a los 10,45 MJ/kg. Estos valores entran en el rango establecido en bibliografía para residuos similares. El trabajo de Ismail et al. (2019) utilizó un residuo sólido urbano sin compostar con una composición de carbono de 450 g/kg, obteniendo un PCS_v de 17,9 MJ/kg.

Tabla V.10. Poder calorífico superior e inferior del sólido inicial y tras el proceso de extracción tanto convencional como asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.

	Unidades	PCS_v	PCI_v
Sólido inicial	MJ/kg s/seco	11,05	10,40
Extracción convencional	MJ/kg s/seco	11,19	10,47
Extracción asistida con microondas	MJ/kg s/seco	11,18	10,49

Subíndice v: Medida a volumen constante.

En la *Tabla V.11* se muestran el poder calorífico de distintos materiales. Como puede comprobarse, estos materiales tienen un poder calorífico superior al del material bioestabilizado y a los sólidos obtenidos tras las extracciones. Una de las posibles

explicaciones es porque pueden contener un bajo contenido en lignina en comparación con otras biomásas y residuos orgánicos. Saidur et al. (2011) comprobó que conforme era mayor el contenido en lignina en un material, su poder calorífico era mayor puesto que estos materiales tenía un grado de oxidación mayor.

Tabla V.11. Poder calorífico superior de distintos materiales. Fuente: Boumanchar et al. (2017) y Saidur et al. (2011).

Material	PCS (MJ/kg)	Material	PCS (MJ/kg)
Aceituna	30,4-30,8	Bagazo de melocotón	16,2
Purines de ganado	12,2-16,7	Piel de patata	17,2
Caña de azúcar	16,4-18,5	Algodón	17,5
Serrín de madera	15,9-19,1	Semilla de colza	27,8
Alfalfa	17,1-19,1	Remolacha azucarera	17,4
Serrín de eucalipto	16,3-16,5	Madera de haya	19,6
Biochar	27,4-32,6	Álamo	19,4
Cartón	13,8-19,5	Paja de cebada	17,3
Plástico	44,8-49,3	Paja de trigo	19,3
Caucho	37,8-38,0	Lodo de depuradora	10,5
Residuo sólido urbano	15,9-17,5	Neumáticos	36,8

En vista de estos resultados, los sólidos agotados obtenidos tras la extracción, a pesar de no poseer un contenido calorífico muy elevado, se podrían utilizar como combustible auxiliar en la producción de energía calorífica. Además, podrían ser utilizados para producir biochar, debido a que son materiales ricos en carbono con un contenido en metales pesados inferior al sólido inicial y con un contenido en impurezas (tipo plásticos) no apreciable debido a que se han eliminado en su mayoría durante el proceso de extracción (Wang & Wang, 2019). Por tanto, se podría utilizar para tratar suelo agrícola o agua de piscifactorías o para descontaminar suelos, así como suplemento alimenticio en el sector ganadero, o aditivo en la producción de biogás, entre otros muchos usos (Schmidt et al., 2012).

5.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la etapa de recuperación de nutrientes a partir del material bioestabilizado utilizando agua como solvente se ha llegado a las siguientes conclusiones:

En relación con la extracción convencional

Se analizó la influencia de los parámetros críticos como son la relación S/L, la temperatura, el tiempo y la velocidad de agitación. De los ensayos realizados se concluye que los parámetros de operación más favorables para conseguir una adecuada recuperación de nutrientes fueron:

- Relación S/L: 40% m/v
- Tiempo de operación: 24 h
- Temperatura: 45 °C
- Agitación: 200 rpm

En estas condiciones se obtiene un extracto con unas concentraciones de COT y NT (**COT: 1,1% y NT: 0,2%**) que no alcanzan los mínimos establecidos en el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos (COT: 3% y NT: 2%) y es necesaria una etapa de concentración posterior.

Con una etapa de concentración de los extractos en una proporción 1/10 se consigue obtener un concentrado de composición: **COT: 17,8%, NT: 2,1%, NO: 1,2% y K como K₂O: 4,2%** que cumple con las concentraciones mínimas de COT y nutrientes que establece el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos (COT: 3%, NT: 2%, NO: 0,5 y K como K₂O: 2%). Además, el producto concentrado no supera los máximos de concentración establecidos para los metales pesados, por lo que este concentrado líquido podría ser considerado como fertilizante órgano-mineral líquido tipo NK con marcado CE.

Respecto a los ensayos de germinación, la dilución necesaria para obtener un IG superior al 80% fue **1/100**.

En relación con la extracción asistida con microondas

Se analizó la influencia de diversos parámetros de operación críticos como son el tiempo, el tamaño de partícula, la temperatura y la relación S/L.

Las condiciones más favorables de operación fueron:

- Relación S/L: 40% m/v
- Tiempo de operación: 2,5 minutos
- Temperatura: 80 °C
- sólido molido ($d_p < 0,5$ mm)

Sin embargo, las concentraciones de COT y NT (**COT: 1,1% y NT: 0,3%**) no alcanzan los mínimos marcados por la Propuesta del Reglamento para los fertilizantes órgano-

minerales líquidos (COT: 3% y NT: 2%) y habría que concentrar el extracto líquido en una etapa de posterior.

Se requiere una concentración de los extractos en una proporción 1/8 para obtener un concentrado de composición **COT: 9,0%, NT: 2,3%, NO: 0,7 y K como K₂O: 3,1%** que cumple la normativa de COT, nutrientes y contenido en metales pesados. En este caso, el concentrado líquido obtenido podría ser considerado como fertilizante órgano-mineral líquido tipo N o tipo K con marcado CE.

Respecto a los ensayos de germinación, la dilución necesaria para obtener un IG superior al 80% fue **1/1000**.

Respecto al sólido agotado obtenido en el proceso

El estudio termoquímico reveló que los sólidos obtenidos tras ambas extracciones tienen un poder calorífico similar al del sólido original (PCS_v: 11,10 MJ/kg y PCI_v: 10,45 MJ/kg) y, por tanto, podrían ser utilizados en la misma planta de producción de fertilizantes como combustible auxiliar en la producción de energía calorífica o utilizarlos para la obtención de biochar.

Conclusión global

A partir de los resultados alcanzados se concluye que los procesos de extracción desarrollados junto con una posterior etapa de concentración son adecuados para recuperar nutrientes a partir material bioestabilizado, fundamentalmente carbono orgánico y nitrógeno, y obtener extractos concentrados que podrían ser utilizados como fertilizantes de uso agrícola ya que cumplen con la normativa comunitaria.

Finalmente, la comparativa técnico-económica y ambiental de ambos procesos se describirá en el Capítulo 8.

5.5. Bibliografía

- Ahmed, O. H., Husni, M. H. A., Anuar, A. R., & Hanafi, M. M.** (2005). Effects of extraction and fractionation time on the yield of compost humic acids. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 33(2), 107-110. <https://doi.org/10.1080/01140671.2005.9514338>
- Aragón-Briceño, C. I., Grasham, O., Ross, A. B., Dupont, V., & Camargo-Valero, M. A.** (2020). Hydrothermal carbonization of sewage digestate at wastewater treatment works: Influence of solid loading on characteristics of hydrochar, process water and plant energetics. *Renewable Energy*, 157, 959-973. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.021>
- Arpia, A. A., Chen, W. H., Lam, S. S., Rousset, P., & de Luna, M. D. G.** (2021). Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: A comprehensive review. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 403, p. 126233). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126233>
- Azcón-Bieto, J., & Talón, M.** (2013). *Fundamentos de Fisiología Vegetal* (2a Ed.). McGraw-Hill Interamericana. Madrid.
- Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., & Omar, A. K. M.** (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426-436. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014>
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., & Menéndez, J. A.** (2014). Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.009>
- Boumanchar, I., Chhiti, Y., M'hamdi Alaoui, F. E., El Ouinani, A., Sahibed-Dine, A., Bentiss, F., Jama, C., & Bensitel, M.** (2017). Effect of materials mixture on the higher heating value: Case of biomass, biochar and municipal solid waste. *Waste Management*, 61, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.012>
- Campuzano, R., & González-Martínez, S.** (2017). Influence of process parameters on the extraction of soluble substances from OFMSW and methane production. *Waste Management*, 62, 61-68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.015>
- Chantigny, M. H., Curtin, D., Beare, M. H., & Greenfield, L. G.** (2010). Influence of Temperature on Water-Extractable Organic Matter and Ammonium Production in Mineral Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 74(2), 517-524. <https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0347>
- Chantigny, M. H., Harrison-Kirk, T., Curtin, D., & Beare, M.** (2014). Temperature and duration of extraction affect the biochemical composition of soil water-extractable organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 75, 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.04.011>
- Condorchem** (2011). Procesos de separación y concentración de sustancias en mezclas de líquido y sólido. Disponible en: https://blog.condorchem.com/img/2011/04/concentracion-al-vacio-extractos-naturales-_pdf_ok.pdf (Accedido: 1 de septiembre de 2020).
- Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Williams, P. T.** (2016). A comparison of product yields and inorganic content in process streams following thermal hydrolysis and hydrothermal processing of microalgae, manure and digestate. *Bioresource Technology*, 200, 951-960. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.018>
- El-Haddad, M. E., Zayed, M. S., El-Sayed, G. A. M., Hassanein, M. K., & Abd El-Satar, A. M.** (2014). Evaluation of compost, vermicompost and their teas produced from rice straw as affected by addition

- of different supplements. *Annals of Agricultural Sciences*, 59(2), 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.aogas.2014.11.013>
- Fest, E. P. M. J., Temminghoff, E. J. M., Comans, R. N. J., & van Riemsdijk, W. H.** (2008). Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma*, 146, 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.005>
- Guthrie, F., Wang, Y., Neeve, N., Quek, S. Y., Mohammadi, K., & Baroutian, S.** (2020). Recovery of Phenolic Antioxidants from Green Kiwifruit peel using Subcritical Water Extraction. *Food and Bioproducts Processing*. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.05.002>
- Huang, X., Li, D., & Wang, L. jun.** (2018). Effect of particle size of sugar beet pulp on the extraction and property of pectin. *Journal of Food Engineering*, 218, 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.001>
- Huang, Y. F., Chiueh, P. Te, & Lo, S. L.** (2016). A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Sustainable Environment Research*, 26(3), 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.012>
- Islam, M. K., Yaseen, T., Traversa, A., Ben Kheder, M., Brunetti, G., & Coccozza, C.** (2016). Effects of the main extraction parameters on chemical and microbial characteristics of compost tea. *Waste Management*, 52, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.042>
- Ismail, T. M., Yoshikawa, K., Sherif, H., & Abd El-Salam, M.** (2019). Hydrothermal treatment of municipal solid waste into coal in a commercial Plant: Numerical assessment of process parameters. *Applied Energy*, 250(April), 653-664. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.042>
- Keiller, B. G., Van Eyk, P. J., Lane, D. J., Muhlack, R., & Burton, R. A.** (2019). Hydrothermal Carbonization of Australian Saltbush. *Energy and Fuels*, 33(2), 1157-1166. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03416>
- Koné, S. B., Dionne, A., Tweddell, R. J., Antoun, H., & Avis, T. J.** (2010). Suppressive effect of non-aerated compost teas on foliar fungal pathogens of tomato. *Biological Control*, 52(2), 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2009.10.018>
- Kostas, E. T., Beneroso, D., & Robinson, J. P.** (2017). The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 12-27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.135>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.011>
- Kuglarz, M., Karakashev, D., & Angelidaki, I.** (2013). Microwave and thermal pretreatment as methods for increasing the biogas potential of secondary sludge from municipal wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, 134, 290-297. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.001>
- Letellier, M., & Budzinski, H.** (1999). Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27(3), 259-270. <https://doi.org/10.1051/analisis:1999116>
- Li, M. tang, Zhao, L. po, & Zhang, J. jing.** (2013). Effect of Temperature, pH and Salt on Fluorescent Quality of Water Extractable Organic Matter in Black Soil. *Journal of Integrative Agriculture*, 12(7), 1251-1257. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(13\)60436-0](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(13)60436-0)
- Liu, J., Wei, Y., Li, K., Tong, J., Wang, Y., & Jia, R.** (2016). Microwave-acid pretreatment: A potential process for enhancing sludge dewaterability. *Water Research*, 90, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.012>

- Lo, K. V., Tan, H., Tunile, I., Burton, T., Kang, T., Srinivasan, A., & Liao, P. H.** (2018). Microwave enhanced advanced oxidation treatment of municipal wastewater sludge. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 128, 143-148. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.04.024>
- Luo, Y., Liang, J., Zeng, G., Chen, M., Mo, D., Li, G., & Zhang, D.** (2018). Seed germination test for toxicity evaluation of compost: Its roles, problems and prospects. *Waste Management*, 71, 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.023>
- Ma, M. M., & Mu, T. H.** (2016). Effects of extraction methods and particle size distribution on the structural, physicochemical, and functional properties of dietary fiber from deoiled cumin. *Food Chemistry*, 194, 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.095>
- Mawioo, P. M., Rweyemamu, A., Garcia, H. A., Hooijmans, C. M., & Brdjanovic, D.** (2016). Evaluation of a microwave based reactor for the treatment of blackwater sludge. *Science of the Total Environment*, 548-549, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.01>
- Monda, H., Cozzolino, V., Vinci, G., Spaccini, R., & Piccolo, A.** (2017). Molecular characteristics of water-extractable organic matter from different composted biomasses and their effects on seed germination and early growth of maize. *Science of the Total Environment*, 590-591, 40-49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.026>
- Palanivell, P., Susilawati, K., Ahmed, O. H., & Muhamad, A. M. N.** (2012). Effects of extraction period on yield of rice straw compost humic acids. *African Journal of Biotechnology*, 11(20), 4530-4536. <https://doi.org/10.5897/ajb11.3817>
- Pane, C., Palese, A. M., Spaccini, R., Piccolo, A., Celano, G., & Zaccardelli, M.** (2016). Enhancing sustainability of a processing tomato cultivation system by using bioactive compost teas. *Scientia Horticulturae*, 202. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.02.034>
- Pauline, A. L., & Joseph, K.** (2020). Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters. *Fuel*, 279, 118472. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118472>
- Piñeiro, Z., Marrufo-Curtido, A., Vela, C., & Palma, M.** (2017). Microwave-assisted extraction of stilbenes from woody vine material. *Food and Bioproducts Processing*, 103, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.02.006>
- Reglamento (UE) 2019/1009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>
- Rodríguez, I., Adam, G., & Durán, J. M.** (2008). Ensayos de germinación y análisis de viabilidad y vigor en semillas. *Agricultura*, 912, 836–842. <https://www.researchgate.net/publication/275328970>
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S.** (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Scheuerell, S. J., & Mahaffee, W.** (2000). Assessing aerated and non-aerated watery fermented compost and *Trichoderma harzianum* T-22 for control of powdery mildew (*Sphaerotheca pannosa* var. *rosae*) of rose in the Willamette Valley, Oregon. *Phytopathology*, 90. https://www.researchgate.net/publication/291006514_Assessing_aerated_and_non-aerated_watery_fermented_compost_and_Trichoderma_harzianum_T-22_for_control_of_powdery_mildew_Sphaerotheca_pannosa_var_rosae_of_rose_in_the_Willamette_Valley_Oregon
- Schmidt, H. P.** (2012). 55 Uses of Biochar. *Ithaka Journal*, 25(1/2012), 286–289. <https://www.terrapreta.bioenergylists.org/files/e082012-55-uses-of-bc.pdf>

- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K.** (2011). *Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc. <https://imtk.ui.ac.id/wp-content/uploads/2014/02/Separation-Process-Principles-Third-Edition.pdf>
- Shao, Y., Long, Y., Wang, H., Liu, D., Shen, D., & Chen, T.** (2019). Hydrochar derived from green waste by microwave hydrothermal carbonization. *Renewable Energy*, 135, 1327-1334. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.041>
- Siddiqui, Y., Islam, T. M., Naidu, Y., & Meon, S.** (2011). The conjunctive use of compost tea and inorganic fertiliser on the growth, yield and terpenoid content of *Centella asiatica* (L.) urban. *Scientia Horticulturae*, 130(1), 289-295. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.05.043>
- Siddiqui, Y., Meon, S., Ismail, R., & Rahmani, M.** (2009). Bio-potential of compost tea from agro-waste to suppress *Choanephora cucurbitarum* L. the causal pathogen of wet rot of okra. *Biological Control*, 49(1), 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2008.11.008>
- Silva, R. D. V. K., Lei, Z., Shimizu, K., & Zhang, Z.** (2020). Hydrothermal treatment of sewage sludge to produce solid biofuel: Focus on fuel characteristics. *Bioresource Technology Reports*, 11, 100453. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100453>
- Tiquia, S. M., Tam, N. F. Y., & Hodgkiss, I. J.** (1996). Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. *Environmental Pollution*, 93(3), 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00052-8)
- Tortosa, G., Albuquerque, J. A., Bedmar, E. J., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J.** (2014). Strategies to produce commercial liquid organic fertilisers from “alperujo” composts. *Journal of Cleaner Production*, 82, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.083>
- Wang, J., & Wang, S.** (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- Weltzien, H. C.** (1990). The use of composted materials for leaf disease suppression in field crops. *British Crop Protection Council*, 115-120. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19912350280>
- Xiong, J. bo, Pan, Z. qian, Xiao, X. feng, Huang, H. jun, Lai, F. ying, Wang, J. xin, & Chen, S. wei.** (2019). Study on the hydrothermal carbonization of swine manure: The effect of process parameters on the yield/properties of hydrochar and process water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 144, 104692. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104692>
- Zaker, A., Chen, Z., Wang, X., & Zhang, Q.** (2019). Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel Processing Technology*, 187, 84-104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011>
- Zwingelstein, M., Draye, M., Besombes, J. L., Piot, C., & Chatel, G.** (2020). Viticultural wood waste as a source of polyphenols of interest: Opportunities and perspectives through conventional and emerging extraction methods. *Waste Management*, 102, 782-794. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.034>

Capítulo VI

Recuperación de nutrientes
del material bioestabilizado
usando solventes alcalinos

6.1. Introducción

La extracción sólido-líquido en condiciones alcalinas se utiliza, principalmente, para la recuperación de sustancias húmicas existentes en la materia prima (García et al., 1996). Estas sustancias húmicas se obtienen tras la etapa de compostaje debido a la estabilización de la materia orgánica. La formación de las sustancias húmicas se ve afectada por las condiciones en las que se desarrolla el proceso de compostaje (Petric et al., 2012; Silva et al., 2014). De hecho, el contenido en sustancias húmicas es uno de los parámetros para tener en cuenta para evaluar el grado de maduración del compost (Jurado et al., 2015). El producto final que se obtiene es un sólido estabilizado rico en sustancias húmicas que puede ser utilizado como fertilizante orgánico (Guo et al., 2019) debido a que están compuestas por diferentes grupos funcionales como fenoles, ácidos carboxílicos, quinonas, enoles y éteres. La presencia de estos grupos funcionales en un fertilizante orgánico provoca que se mejore el crecimiento de los cultivos, se retenga mejor el agua y los nutrientes necesarios y disminuyan las enfermedades y patógenos en las plantas (Amir et al., 2010; Canellas et al., 2015).

Las sustancias húmicas son una mezcla compleja y heterogénea compuesta principalmente por ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y las huminas (Stevenson, 1994). Los ácidos húmicos son solubles en condiciones neutras y alcalinas y pueden precipitar en condiciones ácidas ($\text{pH} < 2$). Por otro lado, los ácidos fúlvicos son solubles a cualquier pH y no pueden ser precipitados. Finalmente, las huminas son insolubles en agua a cualquier pH (Hargreaves et al., 2008; Rochfort et al., 2015). En la *Figura VI.1* se muestra un resumen de las principales características de cada una de estas fracciones.



Figura VI.1. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas. Adaptación de Gara (2008) y Stevenson (1994).

Para poder extraer las sustancias húmicas la selección del solvente alcalino es crucial debido a que éste influye en la solubilidad de dichas sustancias. Stevenson (1994) establece que la extracción alcalina debe cumplir las siguientes condiciones independientemente del solvente elegido:

- La extracción no debe modificar la estructura de la materia prima
- Las sustancias húmicas extraídas no deben contener impurezas
- Las sustancias húmicas deben recuperarse completamente
- El método de extracción no debe depender de la materia prima utilizada

Los solventes utilizados en la extracción alcalina suelen ser bases fuertes como el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH) disueltas en agua a diferentes molaridades (0,05-2 M) (Ait Baddi et al., 2012; Ekpo et al., 2016; Novák et al., 2001, Saito & Seckler, 2014; Spaccini et al., 2019). Sin embargo, desde el punto de vista agronómico, es preferible usar como solvente KOH ya que proporciona potasio (K) al fertilizante y, por ende, a los cultivos. Sin embargo, el NaOH, proporciona sodio (Na), el cual puede afectar negativamente a las propiedades del suelo, ya que puede aumentar la salinidad del mismo (Tortosa et al., 2014), lo cual provocaría que los cultivos no pudieran sobrevivir en dichos suelos.

Una de las diferencias para tener en cuenta en la extracción con agua frente a la extracción alcalina es que, debido a la recuperación de sustancias húmicas, el contenido en carbono y nutrientes será mayor, tal y como comprobaron en sus respectivos estudios García et al. (1993) y Tortosa et al. (2014). Esto se debe a la mayor capacidad de solubilización de los compuestos orgánicos en condiciones alcalinas.

Por otro lado, otro factor que afecta en gran medida a la solubilización de las sustancias húmicas es la relación S/L entre la materia prima y el solvente. La Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (IHSS) propuso que dicha relación fuese de 10% m/v para que la solubilización de las sustancias húmicas fuera completa. Sin embargo, en la elección de la relación S/L hay que tener en cuenta si se quiere aislar las sustancias húmicas en forma sólida o, por el contrario, si se pretende mantenerlas disueltas en agua. En dicho caso la relación S/L puede ser mayor, tal y como proponen otros autores como Ait Baddi et al. (2012), los cuales llegaron a alcanzar una relación S/L de 33,3% m/v.

Tal y como apuntan Saito & Seckler (2014) en su estudio, la extracción alcalina no solo debe tener en cuenta el agente extractante que se vaya a utilizar, sino que también hay que tener en cuenta el tiempo y temperatura de extracción. Para extraer los compuestos orgánicos más complejos se necesitan varias horas. Por otro lado, altas temperaturas pueden provocar la degradación de aminoácidos presentes en las cadenas de los ácidos húmicos.

En la *Tabla VI.1* se muestra a modo de resumen una comparativa de las condiciones de operación y resultados experimentales encontrados en bibliografía. Hay que destacar que se han encontrado un número reducido de artículos que utilicen tecnología de microondas para recuperar nutrientes a partir de residuos orgánicos. En la *Tabla VI.1* se han incluido también referencias que aplican un tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas, pero mediante calentamiento convencional.

En el proceso de obtención de sustancias húmicas y recuperación de nutrientes utilizando una extracción en condiciones alcalinas se han utilizado diversos residuos

como pueden ser purines de cerdo (Ekpo et al., 2016; Yuan et al., 2015), residuos lignocelulósicos compostados (Tortosa et al., 2014) y sin compostar (Eyheraguibel et al. 2008; Tu et al., 2016), lodo de depuradora (Perendeci et al., 2020) e, incluso, sedimentos marinos (Romarís-Hortas et al., 2007). Esto muestra que se puede recuperar nutrientes, así como sustancias húmicas, de cualquier materia prima orgánica mediante una extracción en condiciones alcalinas. Por otro lado, hay que señalar que las extracciones asistida con microondas e hidrotérmica están comúnmente enfocadas al tratamiento de fangos y lodos de depuradora con el fin de obtener biogás en etapas posteriores, por lo que no hay estudios que utilicen el material bioestabilizado como materia prima.

Respecto a los solventes utilizados, éstos se pueden basar en el uso de KOH y NaOH, ya que como se muestra en la *Tabla VI.1*, todos los autores estudiaron estos tipos de solventes, variando únicamente su concentración. Sin embargo, la elección de su utilización depende del uso posterior del extracto. Si se quiere aislar las sustancias húmicas como fertilizante sólido, es válido utilizar NaOH, porque las propiedades del suelo no se verán afectadas negativamente. Sin embargo, si se quiere utilizar el líquido obtenido tras la extracción, sin precipitar las sustancias húmicas, lo conveniente es utilizar el KOH, para no dañar el suelo donde se aplique el líquido.

En cuanto a las condiciones de operación, en la *Tabla VI.1* se puede comprobar que los parámetros de operación más estudiados son la relación S/L, la temperatura y el tiempo de operación.

Tal y como se muestra en la *Tabla VI.1*, en el caso de la extracción convencional la relación S/L puede llegar a variar entre 10% m/v (Sarlaki et al., 2021) y 33 % m/v (Tortosa et al., 2014). La temperatura de este tipo de extracción suele ser menor de 100 °C y mayoritariamente, suele fijarse en torno a 25 – 30 °C (Genuino et al., 2017; Saito & Secker, 2014). La elección de temperaturas medias o bajas repercute directamente en el tiempo de operación, el cual necesita ser de varias horas (1 – 72 h) para poder extraer la mayoría de los compuestos de interés.

Respecto a la extracción hidrotérmica y asistida con microondas, éstas se caracterizan por operar generalmente a altas temperaturas (> 150 °C) y a tiempos cortos (< 90 minutos) (*Tabla VI.1*) y, así mejorar el proceso de extracción frente a la extracción convencional. Por otro lado, respecto a la relación S/L que utiliza en este tipo de extracción, puede variar entre un 10 y un 25% m/v (Ekpo et al., 2016; Yang et al., 2015). Sin embargo, este parámetro depende de si se pretende mejorar la concentración de nutrientes (mayor relación S/L) o el rendimiento de recuperación (menor relación S/L).

Los resultados obtenidos en cuanto a concentración y rendimiento de extracción varían en función de la materia prima utilizada, las condiciones de operación y del tipo de extracción utilizada. De ahí que se pueda comprobar en la *Tabla VI.1* la disparidad de resultados en cuanto la concentración de COT y NT.

Tabla VI.1. Recuperación de nutrientes a partir de distintos residuos orgánicos utilizando diferentes tecnologías. Fuente: Elaboración propia.

Materia prima	Tecnología	Solvente	Condiciones de operación			Rendimientos de operación		Referencia
			S/L (%m/v)	T (°C)	t (min)	Concentración	Rendimiento	
Leonardita	Convencional	KOH 0,5 M	--	25	720	COT: 25,7 g/L	COT: 90%	Saito & Seckler (2014)
Compost de alperujo	Convencional	KOH 1 M	33,3	70	1440	COT: 62,9 g/L NT: 6,2 g/L	COT: 58,7% NT: 94%	Tortosa et al. (2014)
Serrín de álamo	Convencional	KOH 1 N	--	--	60	COT: 9,4 g/L Ácidos húmicos: 56,4% Ácidos fúlvicos: 43,6%		Eyheraguibel et al. (2008)
Lignito	Convencional	NaOH 0,5 M	10	70	240	Sustancias húmicas: 54,2%		Sarlaki et al. (2021)
Biochar de residuo sólido urbano	Convencional	KOH 0,5 M	30	30	720	COT: 36,0 g/L NT: 0,5 g/L	--	Genuino et al. (2017)
Purines de cerdo	Hidrotérmica	NaOH 0,1 M	10	170	60	COT: 18,5 g/L NT: 1,9 g/L	--	Ekpo et al. (2016)
Lodo de depuradora	Hidrotérmica	NaOH 0.2 mg/mg lodo	--	190	10	COT: 1,6 g/g lodo	COT: 81%	Perendeci et al. (2020)
Purines de cerdo	Hidrotérmica	KOH pH = 10	20	55	4320	COT: 68 g/kg MS NT: 9,5 g/kg MS	--	Yuan et al. (2017)
Cáscaras de frutos secos	Hidrotérmica	NaOH pH = 13	25	180	10	COT: 256 g/L NT: 6 g/L	--	Yang et al. (2015)
Sedimentos marinos	Microondas	0.1 M NaOH	--	150	5	Ácidos húmicos: 13,5 g/kg Ácidos fúlvicos: 2,7 g/kg		Romarís-Hortas et al. (2007)
Residuos lignocelulósicos	Hidrólisis supercrítica	KOH 0,1 M	10	180	90	--	NPK: 82,6%	Tu et al. (2016)

En este capítulo se utilizará la tecnología de extracción alcalina, convencional y asistida con microondas, para recuperar COT y nutrientes a partir de material bioestabilizado. De esta manera se comprobará si los resultados de extracción son similares aplicando ambas tecnologías y si se obtienen líquidos que cumplan con los límites establecidos en el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos.

Para ello, en primer lugar, se llevarán a cabo una serie de ensayos preliminares para analizar la influencia de las principales variables de operación y establecer cuáles de ellas pueden mantenerse fijas en la etapa de extracción, así como establecer las condiciones de operación que deben ser optimizadas.

A continuación, y una vez elegidas dichas variables, se planificará un diseño de experimentos para cada tipo de extracción con el fin de optimizar el proceso de extracción de COT y nutrientes. En el caso de la extracción convencional, el diseño de experimentos elegido fue un diseño tipo Taguchi (vector ortogonal L9 3⁴) y para la extracción asistida con microondas, el diseño de experimentos fue de superficie de respuesta tipo compuesto central 2² + puntos estrella.

Una vez optimizado el proceso de extracción, los extractos líquidos obtenidos serán analizados en cuanto a su fitotoxicidad para obtener la dilución necesaria a la que se deben aplicar los extractos para que sus efectos fitotóxicos sean despreciables.

Finalmente se analizará el sólido agotado tras la etapa de extracción con el fin de comprobar si puede utilizarse como fuente de energía.

6.2. Materiales y métodos

6.2.1. Materia prima utilizada

Para los ensayos de la extracción convencional se utilizó la partida MB2 sin moler, tamizado y sin tamizar. Su composición se muestra en la *Tabla VI.2*. Se eligió trabajar con la fracción menor de 1 mm y mayor de 1 mm por separado debido a que aproximadamente un 50% del material bioestabilizado MB2 tiene un tamaño de partícula superior a 1 mm (*Tabla VI.3*). De esta manera se pudo estudiar si realizar la extracción de COT y nutrientes con diferentes tamaños de partícula mejoraría su recuperación y si un tamizado previo sería adecuado para mejorar la extracción.

Para los ensayos de la extracción asistida con microondas, se utilizó la partida MB3 modificando su tamaño de partícula a través de una molienda del mismo ($d_p < 0,5$ mm) y sin tamizar debido a que el reactor microondas alcanzó una mayor homogeneidad en la temperatura de operación cuando el material era molido previamente. Su composición se muestra en la *Tabla VI.2*.

Tabla VI.2. Composición de las dos partidas de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	MB2	MB2 < 1 mm	MB2 > 1 mm	MB3
pH		7,1	--	--	7,3
Humedad ^(a)	%	23,5	--	--	26,2
Cenizas ^(a)	%	35,0	--	--	39,2
Componentes orgánicos^(b)					
Materia orgánica	g/kg	543,2	421,4	493,0	468,9
COT	g/kg	287,2	241,9	327,8	265,4
Nutrientes principales y secundarios^(b)					
Nitrógeno total (NT)	g/kg	21,0	20,6	26,1	19,5
Fósforo (P)	g/kg	6,5	6,0	4,8	6,7
Potasio (K)	g/kg	15,5	13,7	15,6	17,8
Calcio (Ca)	g/kg	69,2	62,4	61,8	89,5
Magnesio (Mg)	g/kg	7,1	9,4	6,5	6,3
Sodio (Na)	g/kg	5,8	6,2	8,4	10,6
Micronutrientes^(b)					
Hierro (Fe)	g/kg	17,9	23,8	12,3	24,1
Manganeso (Mn)	mg/kg	337	430	374	464
Metales pesados^(b)					
Arsénico (As)	mg/kg	10,1	12,2	6,9	9,6
Níquel (Ni)	mg/kg	64,1	72	51	77,3
Cobre (Cu)	mg/kg	202	196	196	395
Zinc (Zn)	mg/kg	463	509	539	728
Plomo (Pb)	mg/kg	108,5	189	177	197
Cromo total (Cr)	mg/kg	264	386	147	245
Mercurio (Hg)	mg/kg	0,4	395	325	0,4
Cadmio (Cd)	mg/kg	1,9	2,1	2,2	1,3

^(a) Porcentaje sobre materia total (MT)

^(b) Porcentaje sobre materia seca (MS)

La distribución del tamaño de partícula original de las 4 fracciones utilizadas se muestra en la *Tabla VI.3*.

Tabla VI.3. Distribución del tamaño de partícula de las partidas de material bioestabilizado utilizadas. Fuente: Elaboración propia.

	$d_p < 1 \text{ mm}$	$1 < d_p < 5 \text{ mm}$	$5 < d_p < 10 \text{ mm}$	$10 < d_p < 20 \text{ mm}$	$d_p > 20 \text{ mm}$
MB2	46,9	49,2	2,5	1,4	0,1
MB2 < 1 mm	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MB2 > 1 mm	0,0	92,6	4,7	2,6	0,1
MB3	52,5	44,7	2,6	0,2	0,0

6.2.2. Condiciones de operación

La experimentación planteada para este capítulo se presenta en la *Figura VI.2* de forma esquematizada.

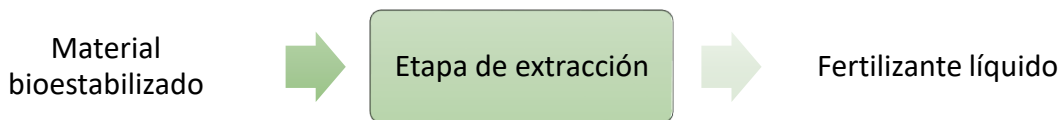


Figura VI.2. Esquema de la experimentación llevada a cabo para la extracción con solventes alcalinos. Fuente: Elaboración propia.

Los equipos utilizados en la etapa de extracción han sido descritos en el Capítulo III de la presente memoria. En este apartado se exponen las condiciones de operación fijadas para los diferentes ensayos en cada una de las extracciones.

Extracción convencional

Estudio previo de las variables de operación

Lo primero que se realizó fue un estudio preliminar de los parámetros de operación seleccionados tomando referencia los resultados de extracción con agua expuestos en el Capítulo V. Estos parámetros fueron la molaridad del líquido extractante, el tiempo de operación, la temperatura, el tamaño de partícula del sólido y la velocidad de agitación.

Para la extracción convencional se realizaron ensayos con el sólido sin moler y con las fracciones de tamaño menor y mayor de 1 mm con el objetivo de comprobar si la extracción del COT y los nutrientes mejoraba cambiando el tamaño de partícula y si una etapa previa de tamizado sería conveniente para mejorar la extracción. Se llevaron a cabo experimentos fijando una relación S/L del 40% m/v, la molaridad del solvente (KOH 0,5 M), el tiempo de operación (24 h) y el tamaño del sólido (sólido original, sin separación por tamaños). Se estudió la influencia de la temperatura (30 – 60 °C) y la variación de la eficiencia de extracción con la velocidad de agitación (100 – 300 rpm). Todos los experimentos se realizaron por duplicado. En la *Tabla VI.4* se muestra de

manera resumida las condiciones de operación aplicadas en los ensayos de la extracción convencional.

Tabla VI.4. Extracción convencional: Resumen de las condiciones de operación. Fuente: Elaboración propia.

Extracción convencional	
Relación S/L (%m/v)	40
Molaridad KOH (M)	0,5
Tiempo (h)	24
Temperatura (°C)	30-45-60
Agitación (rpm)	100-200-300
Tipo de sólido	Original

Optimización del proceso basado en un diseño de experimentos

En base a los resultados del estudio previo se planteó un diseño de experimentos para establecer las condiciones óptimas de operación. En el caso de la extracción convencional se ha seleccionado un diseño de experimentos tipo Taguchi (vector ortogonal L9 3⁴) porque reconoce que no todos los factores del proceso pueden ser controlados, como es el caso de la materia prima. Este diseño de experimentos cuenta con 4 factores y 3 niveles, que se describen a continuación:

- A. Relación S/L (% m/v): 5, 10 y 40
- B. Molaridad del KOH (M): 0, 0,5 y 1
- C. Tiempo de operación (h): 24, 48 y 72
- D. Tamaño de partícula: < 1 mm, original y > 1 mm

Las variables de operación que se mantuvieron constantes, en base a los resultados previos, fueron la agitación (200 rpm) y la temperatura (45 °C). Los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado.

Por otra parte, para evaluar el diseño se establecieron como variables de respuesta las siguientes:

- La concentración de COT, NT y P (g/L) en la etapa de extracción con el fin de seleccionar las condiciones más adecuadas de operación.
- El rendimiento de recuperación de COT y NT, expresado como porcentaje (%) en masa de nutrientes en el líquido respecto al sólido inicial.

En la *Tabla VI.5* se muestra a modo de resumen los experimentos establecidos por el diseño experimental Taguchi.

Tabla VI.5. Extracción convencional: Diseño de experimentos tipo Taguchi (vector ortogonal L9 3⁴). Fuente: Elaboración propia.

Relación S/L (%m/v)	Solvente (M KOH)	Tiempo (h)	Tamaño de partícula
40	0	24	< 1 mm
40	0,5	48	Original
40	1	72	> 1 mm
10	0	48	> 1 mm
10	0,5	72	< 1 mm
10	1	24	Original
5	0	72	Original
5	0,5	24	> 1 mm
5	1	48	< 1 mm

Estudio en las condiciones óptimas

Una vez fijadas las condiciones óptimas de operación a través de los resultados del diseño de experimentos, se estudió la influencia del tamaño de partícula (< 1 mm, original y > 1 mm) con el fin de analizar cómo afecta el tamaño de partícula del material bioestabilizado en la recuperación de nutrientes.

Extracción asistida con microondas

Estudio previo de las variables de operación

De igual manera que en el caso de la extracción convencional, en primer lugar, se realizó un estudio previo de la influencia de los principales parámetros de operación. Los parámetros de operación elegidos para su estudio se seleccionaron tomando como base los resultados experimentales expuestos en el Capítulo V. Estos parámetros fueron la relación S/L, la molaridad del líquido extractante, el tiempo de operación y la temperatura.

Para la extracción asistida con microondas se utilizó sólido molido ($d_p < 0,5$ mm) debido a que, tal y como se comprobó en el Capítulo V, el reactor microondas requiere operar con sólidos molidos para obtener temperaturas de operación homogéneas, obteniéndose mejores resultados que con el sólido original sin moler. Además, se fijó una relación S/L del 10% m/v para realizar la extracción. Por otro lado, se estudió la influencia del tiempo de extracción (2,5-15 min) y la temperatura de operación (80-150 °C). Asimismo, se analizó como afectaba a la extracción de COT y nutrientes la molaridad de KOH (0 – 1 M).

En la *Tabla VI.6* se muestra de manera resumida las condiciones de operación analizadas. Todas las pruebas se hicieron por duplicado.

Tabla VI.6. Extracción asistida con microondas: Resumen de las condiciones de operación. Fuente: Elaboración propia.

Extracción asistida con microondas	
Relación S/L (% m/v)	10
Molaridad KOH (M)	0-0,5-1
Tiempo (min)	2,5-5-7,5-10-12,5-15
Temperatura (°C)	80-90-100-150
Tipo de sólido	Molido

Optimización del proceso basado en un diseño de experimentos

En este caso, se ha seleccionado un diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo compuesto central 2^2 + puntos estrella debido a que es un diseño óptimo para experimentos secuenciales y permite saber si el punto óptimo del diseño se encuentra dentro del rango de operación elegido. Las variables críticas de operación, así como su rango de operación, fueron:

- A. Temperatura de operación (°C): 90 – 150
- B. Molaridad del KOH (M): 0,25 – 1

Las variables de operación que se mantuvieron constantes fueron el tamaño de partícula del sólido ($d_p < 0,5$ mm, sólido molido), la relación S/L (10% m/v) y el tiempo de operación (5 min). Los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado. En la *Figura VI.3* se muestra a modo de resumen todos los puntos del diseño de experimentos de superficie de respuesta.

Las variables de respuesta que fueron evaluadas fueron las siguientes:

- La concentración de COT, NT y P (g/L) en la etapa de extracción con el fin de seleccionar las condiciones más adecuadas de operación.
- El rendimiento de recuperación de COT y NT, expresado como porcentaje (%) en masa de nutrientes en el líquido respecto al sólido inicial.

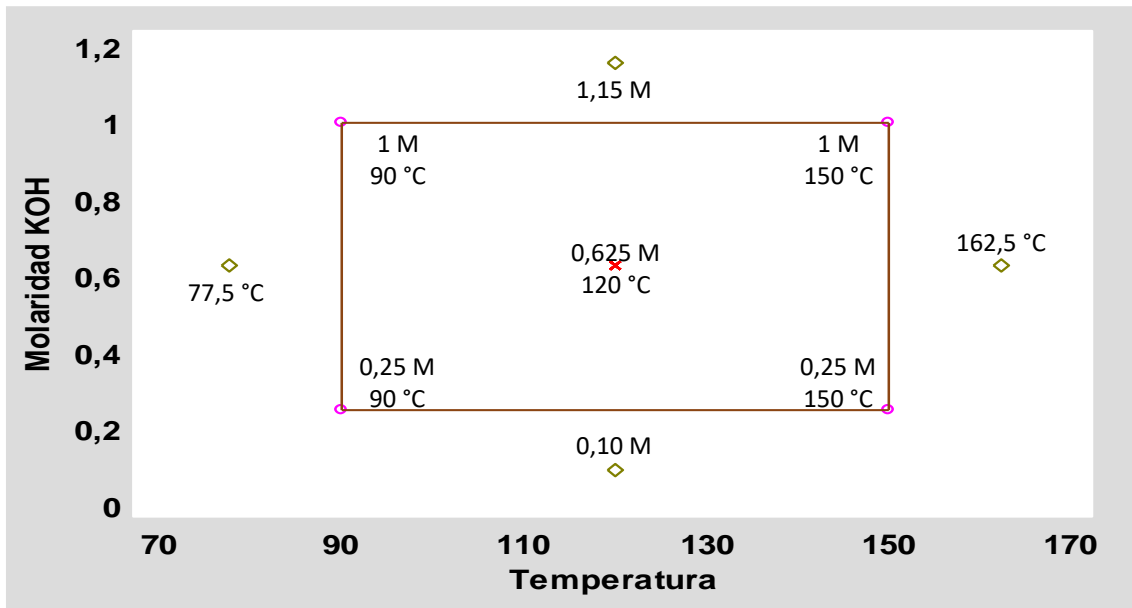


Figura VI.3. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo compuesto central 2^2 + puntos estrella. Fuente: Elaboración propia.

Estudio en las condiciones óptimas

Una vez fijadas las condiciones óptimas de operación a través del diseño de experimentos, se estudió la influencia de la relación S/L (% m/v) incrementándola desde 10% hasta 40% de carga de sólidos en la extracción para comprobar si la concentración de nutrientes en el extracto líquido aumentaba y llegaba a cumplir con los parámetros establecidos en el Reglamento 2019/1009, así como comprobar hasta que carga de sólido el reactor podía funcionar correctamente sin que hubiera fluctuaciones en la temperatura. De esta manera se analizó si se podía trabajar con altas cargas de sólidos en el reactor microondas.

6.2.3. Métodos analíticos

Los métodos de caracterización de los extractos líquidos están desarrollados en el Capítulo III.

Por otra parte, una vez establecidas las condiciones óptimas de operación, las muestras del sólido inicial utilizado y sólido agotado tras la extracción se enviaron al Laboratorio Regional de Combustibles-LARECOM (León, España) para su caracterización en cuanto a poder calorífico superior e inferior.

6.2.4. Ensayos de germinación

Una vez que se determinaron las condiciones de operación óptimas para la extracción alcalina, se realizaron ensayos de germinación de los extractos líquidos. Los ensayos de germinación permiten evaluar el poder germinativo de las semillas y estimar su valor potencial para la siembra en campo. El procedimiento experimental de los ensayos de germinación fue explicado en el Capítulo III.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Extracción convencional

Estudio previo de las variables de operación

Como se ha explicado en el apartado de materiales y métodos, en la extracción convencional se ha estudiado la influencia de la temperatura de operación, y la velocidad de agitación en la concentración y recuperación de nutrientes. Los resultados obtenidos en cuanto a concentración (g/L) y recuperación (%) de COT y NT se muestran en la *Tabla VI.7*. No se muestran los datos de concentración de fósforo puesto que en ningún caso no superaron los 0,5 g/L.

Tabla VI.7. Extracción convencional con solventes álcalis: Efecto de la temperatura y la velocidad de agitación en la recuperación de nutrientes (COT y NT). La relación S/L utilizada es del 40% m/v y la molaridad del KOH fue 0,5 M, el tamaño de sólido fue sin moler y el tiempo de operación fue 24 h. Fuente: Elaboración propia.

T (°C)	ω (rpm)	Concentración (g/L)		Rendimiento (%)	
		COT	NT	COT	NT
Agitación (rpm)					
60	100	45,5 ^a	4,5 ^a	39,6	53,2
	200	52,9 ^a	4,6 ^a	46,4	54,9
	300	56,5 ^a	5,2 ^b	49,2	62,0
Temperatura de extracción (°C)					
30	200	30,6 ^a	3,3 ^a	26,6	39,1
45		45,1 ^b	4,2 ^b	39,3	50,4
60		54,0 ^b	4,4 ^b	47,0	52,7

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Por otra parte, hay que señalar que se analizó el efecto de las demás condiciones de operación, sean éstas, la relación S/L, la molaridad del solvente, el tiempo de operación y del tamaño de partícula en experiencias previas no mostradas. En estos experimentos se pudo comprobar que dichas condiciones de operación fueron variables críticas, por lo que se decidió estudiarlas en el diseño de experimentos.

Estudio de la velocidad de agitación

Lo primero que se estudió fue el efecto de la velocidad de agitación en la extracción de nutrientes. El rango de operación fue de 100 a 300 rpm y las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes. La relación S/L fue del 40% m/v, la molaridad del KOH 0,5 M, la temperatura de 60 °C, el tamaño de partícula original y el tiempo de 24 h.

La *Figura VI.4* muestra que la concentración de COT y NT aumenta cuanto mayor es la velocidad de agitación. Aumentar la velocidad de 100 a 300 rpm, la concentración de COT varía de 45,5 g/L a 56,5 g/L (*Tabla VI.7*) y la concentración de NT aumenta de 4,5 g/L a 5,2 g/L. Estadísticamente, si se comparan las concentraciones de COT no existen diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las 3 velocidades de agitación estudiadas. Sin

embargo, para el caso de la concentración de NT, la velocidad de 300 rpm sí que presenta diferencias significativas ($p < 0,05$) respecto a las velocidades de 100 y 200 rpm (Figura VI.4). Sin embargo, el gasto energético que supone aumentar la velocidad de agitación de 200 a 300 rpm no puede justificarse con un aumento de la concentración de NT de 4,6 g/L a 5,2 g/L, o lo que es lo mismo, un aumento en torno a un 15%, sin que se observe un aumento significativo en la concentración de COT.

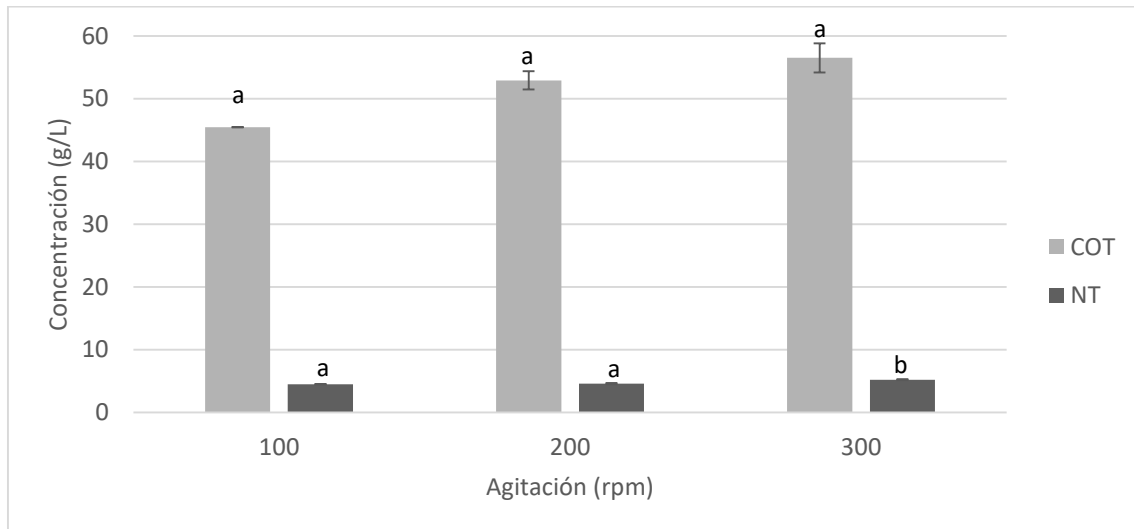


Figura VI.4. Extracción convencional con solventes álcalis: Influencia de la agitación. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 40% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido original, tiempo: 24 h y temperatura 60 °C. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Comparando los resultados obtenidos con sus análogos en la extracción con agua, si se comparan los resultados de extracción a 200 rpm, la extracción con agua alcanzó concentraciones de 17,0 g COT/L y 2,3 g NT/L (Tabla V.6). Por otro lado, la extracción con solvente alcalino consiguió obtener concentraciones de 52,9 g/L y 4,6 g/L (Tabla VI.7). En este caso, los solventes alcalinos llegan a extraer más del doble de nutrientes que el agua debido a la mejora de la solubilización debido al pH, tal y como se ha visto en el estudio del efecto del tiempo.

Diversos autores han comprobado que incrementar la velocidad de agitación, mejora de la transferencia de materia en la extracción S/L (Ho & McKay, 1998; Pangarkar et al., 2002; Saito & Seckler, 2014). Sin embargo, tal y como comprobaron Sarlaki et al. (2021) aunque la concentración de sustancias húmicas aumente con la velocidad de agitación, este parámetro no ejerce un efecto predominante en la extracción de S/L a partir de residuos orgánicos, ya que el tiempo de operación, por ejemplo, tiene un impacto mayor. En su caso eligieron trabajar a 850 rpm porque las altas agitaciones permitían obtener mejores eficiencias de extracción de sustancias húmicas y las necesidades energéticas se podían justificar con el rendimiento de extracción de dichas sustancias.

Sin embargo, en este caso, se ha visto que la concentración de COT y NT no mejora sustancialmente en los extractos líquidos como para considerar que se necesite operar a 300 rpm, ya que las necesidades energéticas no se pueden compensar con la mejora de las concentraciones en los líquidos.

Por tanto, en vista de las anteriores conclusiones, se eligió trabajar con una velocidad de agitación de **200 rpm** en el diseño de experimentos.

Estudio de la temperatura

Por otro lado, se estudió el efecto de la temperatura en la recuperación de nutrientes. Para ello la temperatura se varió entre 30 y 60 °C y todas las demás variables se mantuvieron constantes, siendo la relación S/L del 40% m/v, la molaridad del KOH 0,5 M, el tiempo de operación de 24 h, el tamaño de partícula original y la agitación de 200 rpm.

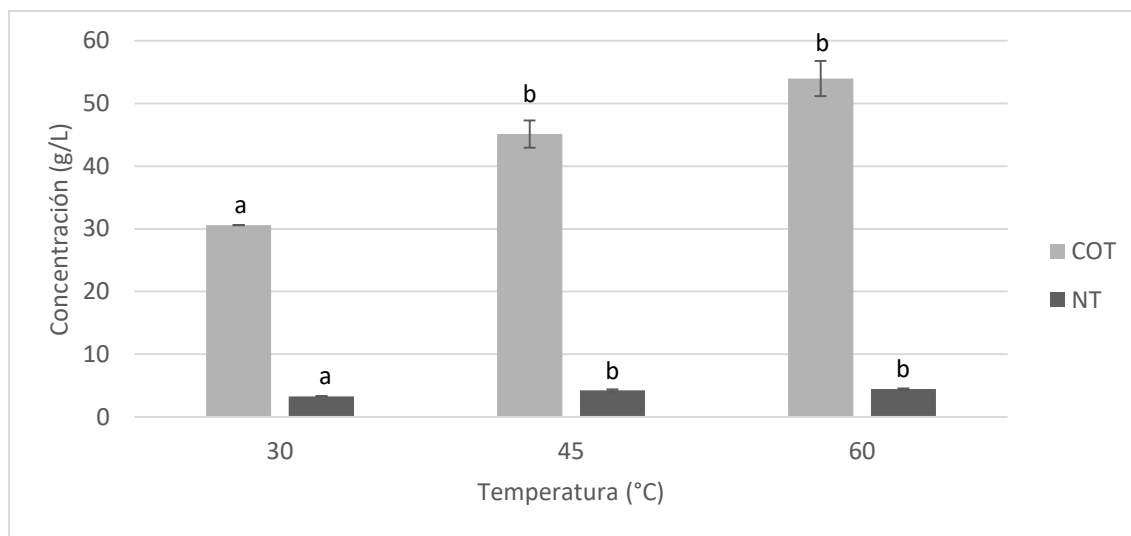


Figura VI.5. Extracción convencional con solventes álcalis: Influencia de la temperatura. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 40% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido original, tiempo: 24 h y velocidad de agitación: 200 rpm. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede ver en la *Figura VI.5*, el aumento de la temperatura hace que la concentración de COT y NT aumente a su vez. Al aumentar la temperatura de 30 a 60 °C, la concentración de COT pasa de 30,6 g/L a 54,0 g/L (*Tabla VI.7*). Sin embargo, al aumentar de la temperatura de 45 a 60 °C las concentraciones de COT no son significativamente diferentes ($p > 0,05$), tal y como se muestra en la *Figura VI.5*, por lo que no resulta adecuado realizar la extracción a una temperatura mayor de 45 °C porque la mejora de la concentración de COT no es significativa. Por otro lado, la concentración de NT aumenta de 3,3 g/L a 4,4 g/L cuando la temperatura aumenta de 30 a 60 °C. Al igual que con la concentración de COT, la concentración de NT no es significativamente diferente ($p > 0,05$) a 45 y 60 °C (*Figura VI.5*).

Tortosa et al. (2014) estudió el efecto de la temperatura en la extracción de nutrientes a partir de alperujo utilizando como agente extractante KOH 1 M. Un aumento de la temperatura de 25 a 70 °C incrementa la concentración de COT de 37,6 g/L a 62,9 g/L y la concentración de NT de 3,7 g/L a 6,2 g/L. Este estudio concluyó que para recuperar la máxima cantidad posible de nutrientes lo mejor era operar a altas temperaturas. Esto se debe a que un aumento en la temperatura de operación mejora

la solubilidad de los compuestos potencialmente extraíbles puesto que los enlaces del material pueden romperse con más facilidad. De esta manera, se alcanzan mejores ratios de difusión. Por otro lado, la viscosidad y la tensión superficial del solvente utilizado se reducen por lo que el acceso a la matriz del material es más sencillo (Mosca et al., 2018).

En vista de los resultados, la mejor opción es trabajar a altas temperaturas. Sin embargo, en el intervalo analizado, se ha comprobado que no existen diferencias significativas entre operar entre 45 y 60 °C. Desde el punto de vista de los costes energéticos, esto hace que el proceso sea más económico.

Por tanto, se eligió que la temperatura de operación fuera de **45 °C**, en vez de 60 °C, en el diseño de experimentos, para reducir los costes energéticos de operación sin reducir significativamente la concentración de nutrientes en los extractos líquidos.

Optimización del proceso de extracción basado en un diseño de experimentos

A partir de los resultados obtenidos en el estudio previo de la extracción alcalina, se planteó un diseño de experimentos con el fin de optimizar la etapa de extracción, maximizando el contenido de COT y nutrientes.

El diseño de experimentos elegido fue un diseño tipo Taguchi: vector ortogonal L9 (3^4), lo que indica que este diseño de experimentos consta de 4 variables de operación y cada una tendrá 3 niveles. A través de los resultados del estudio preliminar se decidió que los parámetros de operación de temperatura y velocidad de agitación se mantuvieran constantes a 45 °C y 200 rpm, respectivamente. Por tanto, los parámetros de operación analizados en el diseño de experimentos fueron los siguientes:

- A. Relación S/L (% m/v): 5, 10 y 40
- B. Solvente empleado: agua, KOH 0,5 M y KOH 1 M
- C. Tiempo de agitación (h): 24, 48 y 72
- D. Tamaño de partícula: < 1 mm, tamaño original y > 1 mm

Las variables de respuesta que se consideraron en este diseño fueron las concentraciones de COT y NT (g/L). La *Tabla VI.8* recoge los resultados obtenidos en cada uno de los 9 experimentos, los cuales fueron realizados por duplicado. Tal y como se esperaba tras el estudio previo, las concentraciones de COT y NT más altas se encuentran cuando la relación S/L es mayor, es decir, la extracción se realiza de forma más concentrada. De igual manera, conforme la molaridad del solvente se incrementa, aumentan las concentraciones de COT y NT.

En la *Tabla VI.8* se puede comprobar que las mayores concentraciones de COT y NT alcanzadas corresponden a una relación S/L del 40% m/v, KOH 1 M como solvente, un tiempo de 72 horas y un tamaño de partícula superior a 1 mm. En dichas condiciones de operación, las concentraciones obtenidas fueron de $67,1 \pm 2,7$ g COT/L y $7,5 \pm 0,3$ g NT/L.

Tabla VI.8. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (3⁴). Concentraciones de COT y NT (g/L). Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Relación S/L (% m/v)	Solvente (M KOH)	Tiempo (h)	Tamaño de partícula	Concentración (g/L)	
					COT	NT
1	40	0	24	< 1 mm	14,2 ± 0,1	2,3 ± 0,2
2	40	0,5	48	Original	52,4 ± 0,7	4,9 ± 0,1
3	40	1	72	> 1 mm	67,1 ± 2,7	7,5 ± 0,3
4	10	0	48	> 1 mm	5,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2
5	10	0,5	72	< 1 mm	14,8 ± 0,2	2,0 ± 0,1
6	10	1	24	Original	15,9 ± 0,1	2,1 ± 0,4
7	5	0	72	Original	2,2 ± 0,1	0,5 ± 0,2
8	5	0,5	24	> 1 mm	8,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1
9	5	1	48	< 1 mm	7,3 ± 0,2	1,0 ± 0,2

Analizando la influencia de las variables de operación sobre las concentraciones de COT y NT, la *Figura VI.6* muestra como un aumento en la relación S/L, en la molaridad del solvente y en el tiempo de operación hace que la concentración de nutrientes aumente. Por otro lado, respecto al tamaño de partícula se puede ver en la *Figura VI.6* que el uso de la fracción de material con un tamaño mayor que 1 mm produce resultados que el tamaño de la muestra original o el tamaño de partícula menor que 1 mm. Esto no se esperaba puesto que, tal y como apunta Jahogir et al. (2019), las concentraciones de nutrientes aumentan cuando se utilizan menores tamaños de partícula debido a que se incrementa la superficie de contacto.

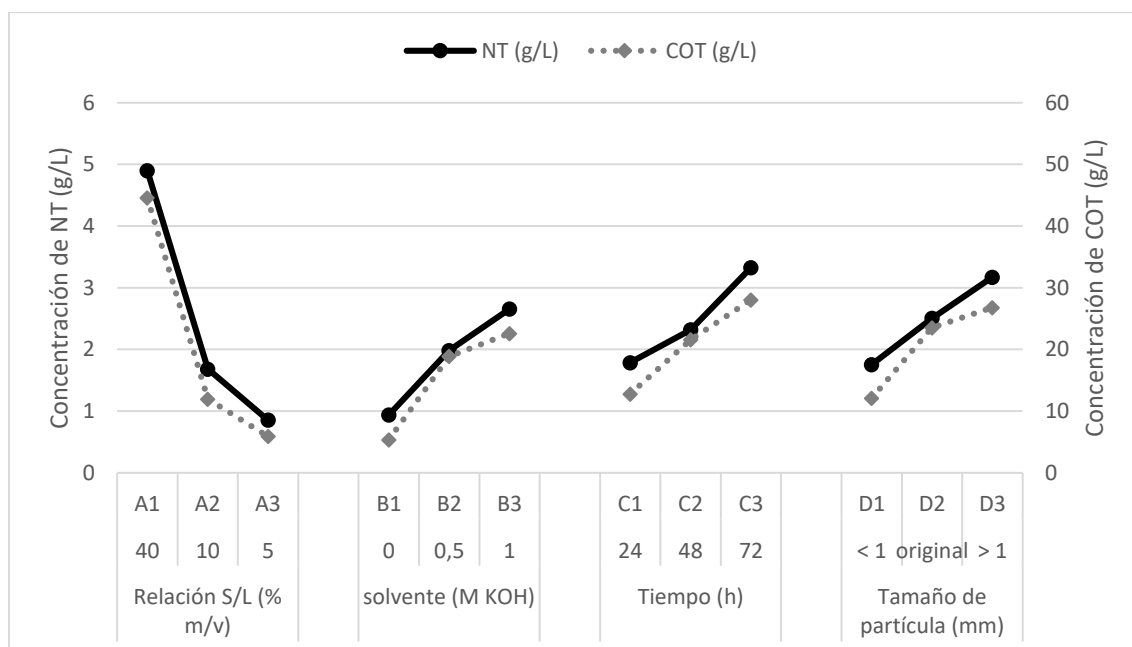


Figura VI.6. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (3⁴). Influencia de los parámetros de operación en la concentración de COT y NT. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para analizar los resultados experimentales obtenidos (*Tabla VI.9*). El análisis de la razón F y el P-valor muestran que

todas las condiciones de operación son significativamente diferentes entre sí ($P < 0,05$) tanto para la concentración de COT como de NT en los extractos líquidos. Al calcular la contribución de cada factor, se puede ver en la *Tabla VI.9*, que la relación S/L es el factor más influyente puesto que representa el 58,3% de la variación de la concentración de NT y un 53,6% de la concentración de COT. La relación S/L es un factor crítico puesto que cuanto mayor es, mayores concentraciones de nutrientes se obtienen en los extractos. El segundo factor más crítico en la extracción es el solvente, el cual contribuye a las variables de respuesta un 18,7% para la concentración de NT y un 19% para la concentración de COT. Por otro lado, las variables tiempo y tamaño de partícula son las que menos contribuyen en la extracción de nutrientes (contribución menor al 9%, tanto en la concentración de COT y NT). Esto puede significar que igual no sea necesario separar por tamaños el material bioestabilizado antes de realizar la extracción. Finalmente, el error total de la concentración de COT y NT es, respectivamente, de 11,4% y 7,4%. Estos porcentajes muestran que existe cierta variabilidad en los resultados que puede ser atribuido al error experimental y a la heterogeneidad del material bioestabilizado

Tabla VI.9. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (3⁴). Resultados del análisis de varianza (ANOVA) para (A) la concentración de NT y (B) la concentración de COT. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Razón-F	P-Valor	Contribución (%)
(A)						
A: Relación S/L	49,1	1	49,1	102,6	0,0000	58,3
B: Solvente	15,7	1	15,7	32,9	0,0001	18,7
C: tiempo	7,1	1	7,12	14,9	0,0020	8,5
D: Tamaño de partícula	6,0	1	6,0	12,6	0,0036	7,2
Error residual	6,2	13	0,5			7,4
Total (corregido)	84,2	17				
(B)						
A: Relación S/L	4484,9	1	4484,9	61,0	0,0000	53,6
B: Solvente	1586,4	1	1586,4	21,6	0,0005	19,0
C: tiempo	697,9	1	697,9	9,5	0,0088	8,3
D: Tamaño de partícula	646,0	1	646,0	8,8	0,0110	7,7
Error residual	956,4	13	73,6			11,4
Total (corregido)	8371,6	17				

Para terminar, hay que señalar que, en vista de los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, las condiciones de operación óptimas son una relación S/L del 40% m/v, uso de KOH 1 M como solvente, un tiempo de extracción de 72 horas y un tamaño de partícula mayor a 1 mm (*Figura VI.7*), las cuales corresponden al 3^{er} ensayo (*Tabla VI.8*).

El óptimo elegido se ajusta en un 96,7% de forma global. Si se considera cada concentración por separado, el ajuste de las condiciones óptimas para la concentración de COT es del 97,0% y para la concentración de NT es del 99,1%.

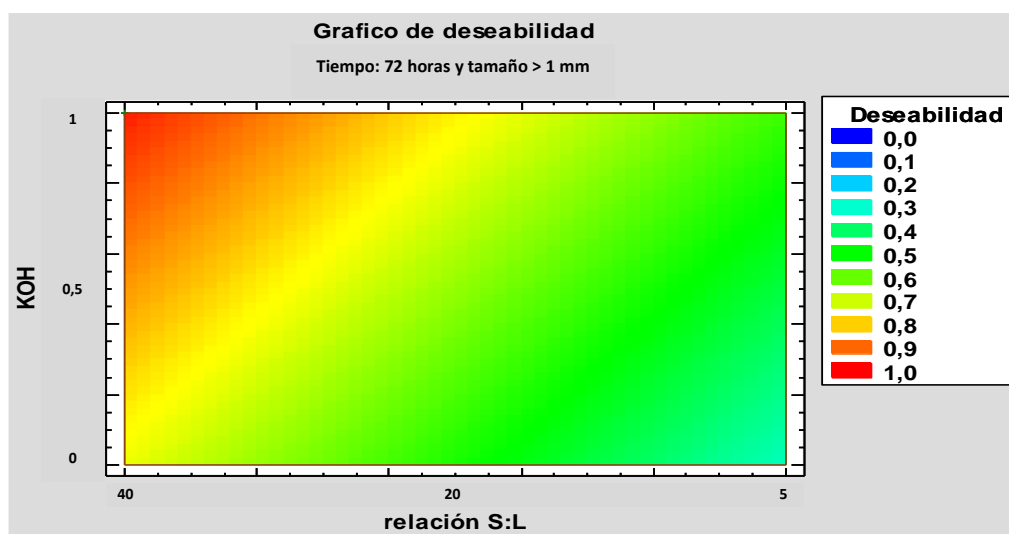


Figura VI.7. Extracción convencional: Diseño de experimentos Taguchi L9 (3⁴). Gráfico de deseabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Influencia del tamaño de partícula en las condiciones óptimas

Como se ha comprobado al seleccionar las condiciones óptimas de operación, el tamaño de partícula más adecuado es el tamaño superior a 1 mm. Sin embargo, este resultado no coincide con estudios previos en los que se recomienda el uso de menores tamaños de partículas para favorecer la transferencia de materia, siempre y cuando el tamaño de partícula no provoque problemas operacionales en la extracción, como un volumen muerto en el tanque o un arrastre de partículas (Jahongir et al., 2019; Ma & Mu, 2016). Por tanto, en este apartado se va a estudiar la influencia del tamaño de partícula (< 1mm, original y > 1 mm) en las condiciones óptimas elegidas en el apartado anterior. De esta manera, se podrá comprobar si realmente es necesario una etapa previa de separación del material bioestabilizado por tamaños.

La *Figura VI.8* muestra que en las condiciones óptimas de operación se alcanzan mayores concentraciones de COT y TN (77,7 g COT/L y 7,8 g NT/L) con la fracción menor que 1 mm. Comparando estos resultados con los obtenidos en el ensayo 3 del diseño de experimentos (67,1 g COT/L y 7,5 g NT/L), el uso de la fracción con tamaño de partícula superior a 1 mm no puede ser considerado como la mejor alternativa.

Si se analizan estadísticamente los resultados (*Figura VI.8*), se puede comprobar que, al utilizar la fracción de material con un tamaño de partícula menor que 1 mm, la concentración de COT presenta diferencias significativas ($p < 0,05$) (77,7 g/L) en comparación con el uso del material sin tamizar o la fracción > 1 mm (67,1 – 69 g/L). Por otro lado, en cuanto a las concentraciones de NT, éstas no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$) entre los 3 tamaños de partícula.

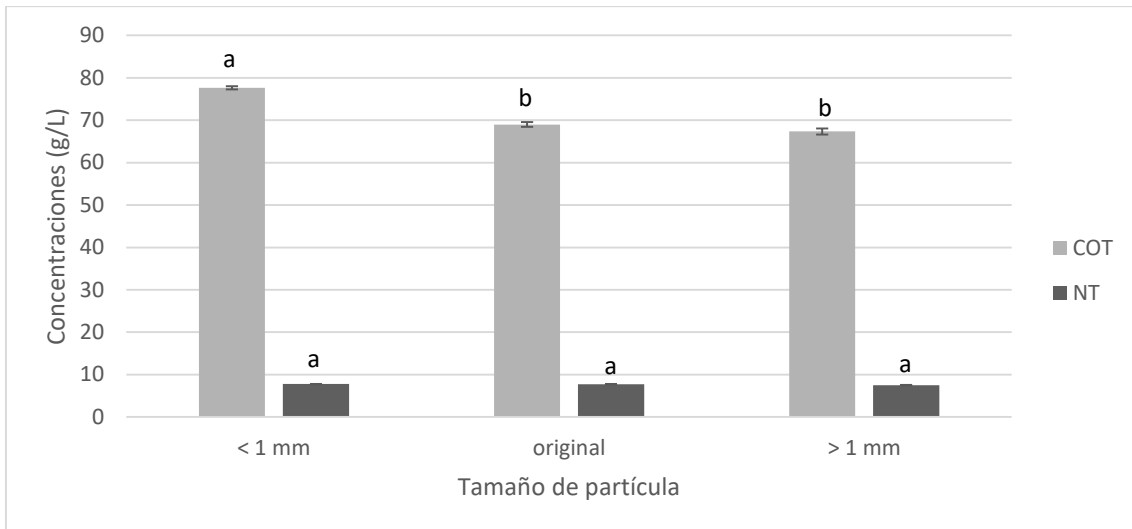


Figura VI.8. Extracción convencional. Estudio de la influencia del tamaño de partícula en las condiciones óptimas de operación. Las condiciones experimentales fueron: relación S/L: 40% m/v; solvente: KOH 1 M; tiempo: 72 h; temperatura: 45 ° y velocidad de agitación: 200 rpm. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Por tanto, en vista de estos resultados, plantear una etapa previa de cribado antes del proceso de extracción no es recomendable debido a que la mejora de las concentraciones no es significativa. De este modo, se pueden reducir costes energéticos asociados a la separación del material por tamaños sin que repercuta negativamente en las concentraciones de nutrientes obtenidas en los extractos líquidos.

Así pues, se puede concluir que las condiciones de operación óptimas dentro del rango estudiado para la extracción convencional con un solvente alcalino son:

- Relación S/L: 40% m/v
- Solvente: KOH 1 M
- Tiempo: 72 h
- Tamaño de partícula: original (sin separación previa)
- Temperatura: 45 °C
- Velocidad de agitación: 200 rpm

6.3.2. Extracción asistida con microondas

Estudio previo de las variables de operación

Al igual que en la extracción convencional, en la extracción asistida con microondas se ha realizado en estudio previo de las variables de operación con el finde saber cuáles de ellas son críticas y como afectan a la extracción de nutrientes. En este caso, y tal y como se vio en el apartado de materiales y métodos, las condiciones de operación estudiadas han sido el tiempo de operación, la temperatura y la molaridad de KOH en el solvente. La relación S/L se mantuvo constante (10% m/v) y la partida del material bioestabilizado utilizada ha sido molida ($d_p < 0,5$ mm) antes de la extracción para que la temperatura del reactor fuera homogénea.

Como variables de respuesta se ha tenido en cuenta la concentración de COT y NT (g/L), así como su porcentaje de extracción (%). Los resultados se muestran de manera resumida en la *Tabla VI.10*. No se muestra el contenido en fósforo porque en ningún caso no superó 0,5 g/L.

Tabla VI.10. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Efecto del tiempo, la temperatura Y el tipo de solvente en la recuperación de nutrientes (COT y NT). La relación S/L se mantuvo constante (10% m/v) y el tamaño de partícula fue el original de la muestra. Fuente: Elaboración propia.

t (min)	T (°C)	Molaridad (M)	Concentración (g/L)		Rendimiento (%)	
			TOC	NT	TOC	NT
Tiempo de operación (min)						
2,5			7,6 ^a	0,8 ^a	28,5	39,1
5			7,3 ^a	0,8 ^a	27,3	41,7
7,5	80	0,5	7,6 ^a	0,8 ^a	28,7	39,9
10			7,4 ^a	0,8 ^a	27,8	41,0
12,5			7,6 ^a	0,8 ^a	28,8	40,0
15			7,2 ^a	0,8 ^a	27,2	42,1
Temperatura de extracción (°C)						
	80		7,3 ^a	0,8 ^a	27,4	41,7
5	90	0,5	7,9 ^{ab}	0,8 ^a	29,9	41,3
	100		8,7 ^b	0,8 ^a	32,7	42,5
	150		13,1 ^c	1,4 ^b	49,3	74,02
Molaridad (m)						
		0	4,6 ^a	0,5 ^a	17,2	25,1
5	150	0,5	13,3 ^b	1,2 ^b	50,2	62,1
		1	14,2 ^c	1,2 ^b	53,6	59,3

Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes.

Estudio del tiempo de operación

En primer lugar, se estudió si un aumento del tiempo de operación incrementaba la concentración de COT y nutrientes en el extracto líquido, variando el tiempo entre 2,5 y 15 minutos. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes, siendo la relación S/L del 10% m/v, la temperatura de operación de 80 °C y un solvente alcalino de KOH 0,5 M.

En la *Figura VI.9* se puede comprobar que el tiempo de operación no afecta a la recuperación de COT y NT en los extractos líquidos, puesto que las concentraciones no son significativamente diferentes ($p > 0,05$). En todos los casos, la concentración de COT y TN está en torno a 7,4 g COT/L y 0,8 g NT/L. Esto pone de manifiesto que la tecnología de microondas permite trabajar con tiempos cortos de operación sin que repercuta negativamente en la concentración de nutrientes en los extractos líquidos.

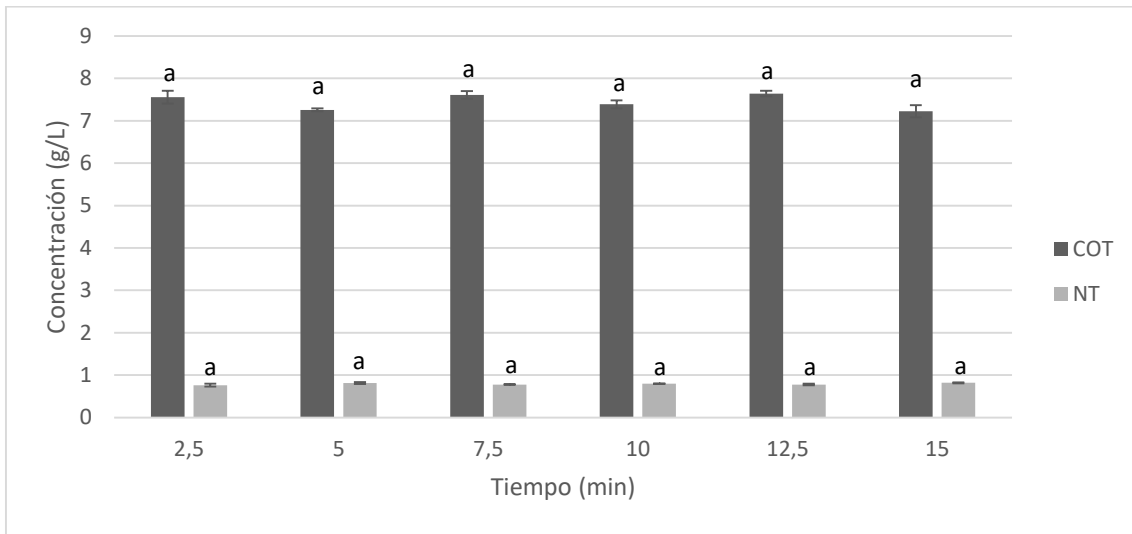


Figura VI.9. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Influencia del tiempo. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 10% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido molido y temperatura 80 °C. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, los resultados obtenidos son parecidos a los encontrados en bibliografía. Qiao et al. (2008) estudiaron cómo afectaba el tiempo de operación en el tratamiento hidrotérmico de lodo de depuradora variando éste entre 1 y 30 minutos en condiciones alcalinas (0,2 g NaOH/g sólidos totales). La conclusión a la que llegaron es que la mayor parte de la fracción orgánica se solubilizaba a los 5 minutos y que la adición de NaOH podría mejorar el ratio de solubilización entre un 10% y un 20%, además de obtenerse mejores resultados en cuanto a la concentración de COT y nutrientes en los líquidos obtenidos en el proceso. Por otra parte, Chang et al. (2011) realizaron un pretratamiento alcalino asistido con microondas para poder solubilizar lodo de depuradora. En dicho estudio se analizó el efecto del tiempo comprendido (0,5 y 4 minutos), y se comprobó que el tiempo de operación más favorable fue de 2 minutos ya que la solubilización de compuestos orgánicos (46%) no mejoraba a partir de ese tiempo. Kan et al. (2018) estudiaron el efecto del tiempo, junto con la temperatura, la relación S/L y alcalinidad, en la extracción asistida con microondas del bagazo de cerveza a través de un diseño de experimentos. En este estudio el rango de tiempo estudiado se fijó en 2 – 6 minutos y el resultado del diseño de experimentos estableció un tiempo óptimo de operación de 3,1 minutos. En las condiciones óptimas la cantidad de compuestos orgánicos solubilizados fue del 80%. Finalmente, Gil-López et al. (2019) estudiaron la obtención de fibras dietéticas a partir de bagazo de caña de azúcar utilizando un tratamiento asistido con microondas en condiciones alcalinas. En este estudio se analizó la influencia del tiempo (1 – 15 minutos) y llegaron a la conclusión tras un análisis de coste-beneficio que el tiempo más adecuado de operación era 5 minutos.

Por tanto, en vista de los resultados se decidió realizar los siguientes ensayos de extracción estableciendo el tiempo de operación en **5 minutos**.

Estudio de la temperatura

A continuación, se realizó un estudio sobre el efecto de la temperatura en la extracción asistida con microondas utilizando solventes alcalinos. Para ello, la temperatura se varió entre 80 °C y 150 °C y todas las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes, siendo la relación S/L: 10% m/v, el solvente: KOH 0,5 M, un tiempo de operación de 5 minutos y el sólido molido.

En la *Figura VI.10* se puede ver como un aumento de la temperatura en el reactor microondas aumenta la concentración de COT y NT en los extractos líquidos. En este caso, incrementar la temperatura de 80 °C hasta 150 °C provoca que la concentración de COT y NT aumente de 7,3 g COT/L y 0,8 g NT/L hasta 13,1 g COT/L y 1,4 g NT/L, es decir, el contenido de COT y NT en los extractos aumenta en torno a un 80%. Esto implica que existan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre operar a medias y altas temperaturas (*Figura VI.10*), siendo la temperatura de 150 °C la que mejores resultados de concentración obtiene.

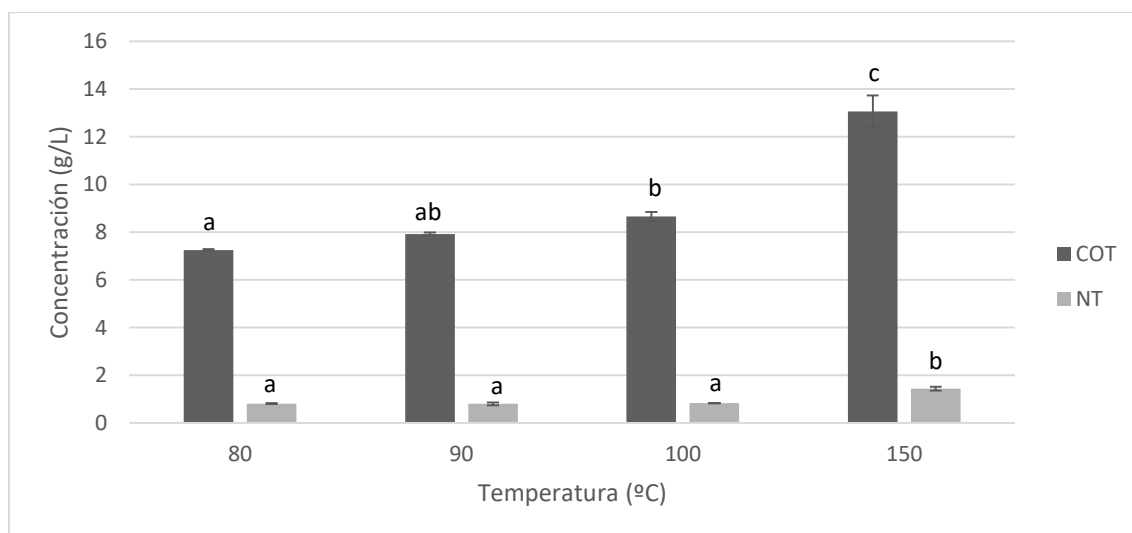


Figura VI.10. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Influencia de la temperatura. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: relación S/L: 10% m/v, molaridad solvente: 0,5 M, tamaño de sólido molido y tiempo: 5 minutos. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Otros artículos indican la necesidad de utilización de altas temperaturas para que la solubilización de materia orgánica en los extractos líquidos sea lo más alta posible. Es el caso de Perendeci et al. (2020), quienes estudiaron el tratamiento hidrotérmico alcalino con el fin de hidrolizar la materia orgánica de los lodos de depuradora. En este trabajo, se estudió un rango de temperaturas comprendido entre 130 y 190 °C, siendo la temperatura más alta del estudio (190 °C), la que obtuvo mejores resultados, puesto que consiguió solubilizar más de un 80% del COT presente en el lodo de depuradora. De igual manera, Guo et al. (2016) estudió la solubilización de materia orgánica a partir de lodo de depuradora utilizando un tratamiento hidrotérmico alcalino para maximizar la posterior producción de metano. En este caso, el rango de temperaturas estudiado fue de 105 – 135 °C. Las conclusiones fueron que había que operar a la máxima temperatura (135 °C) para solubilizar un 90% más de carbohidratos y proteínas respecto a lo que

había inicialmente. Por otra parte, Ekpo et al. (2016) estudiaron como influía la temperatura y el tipo de solvente en el tratamiento hidrotérmico de lodo de depuradora. En el caso de la temperatura, ésta fue analizada entre 120 °C y 250 °C. En condiciones alcalinas (NaOH 0,1 M) se pudo comprobar como la concentración de COT aumentaba de 13,3 g/L hasta 18,5 g/L incrementando la temperatura de 120 a 170 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores, dicha concentración disminuía hasta 16,2 g/L (250 °C). Finalmente, Cheng et al. (2020) estudiaron como mejorar la solubilización de materia orgánica a partir de residuos orgánicos de alimentos a través del tratamiento hidrotérmico alcalino. En este estudio, analizaron un intervalo de temperatura entre 160 y 220 °C y establecieron las condiciones óptimas de operación a 220°C, ya que el contenido de compuestos orgánicos, como el ácido oleico se incrementaba de 43,3% (160 °C) hasta 58,2% (220 °C).

Por lo tanto, en vista de estos resultados, se decidió que la **temperatura** era un factor crítico en la extracción y que debía ser estudiado en el **diseño de experimentos**.

Estudio de la molaridad del solvente

Una vez estudiado el efecto del tiempo y de la temperatura de operación, se decidió analizar el efecto de la molaridad del KOH en el solvente. Para ello se varió la molaridad entre 0 (agua) y 1 M y las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes. En este caso, la relación S/L fue 10% m/v, y se operó a 5 minutos y con una temperatura de 150 °C.

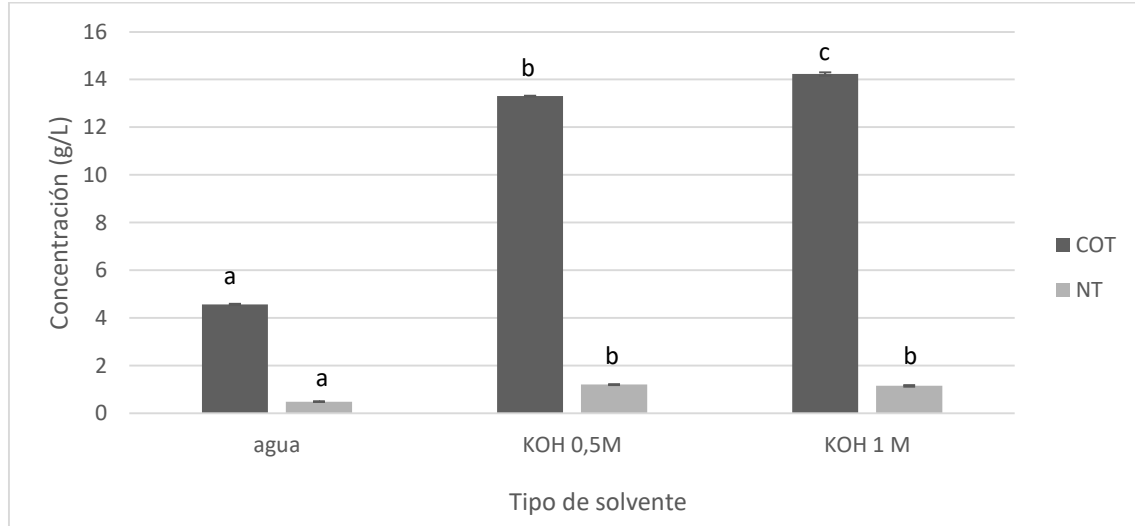


Figura VI.11. Extracción asistida con microondas con solventes álcalis: Influencia de la molaridad del solvente. Las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes: carga de sólido: 10% m/v, tamaño de sólido molido, tiempo: 5 minutos y temperatura: 150 °C. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

En la *Figura VI.11* se puede ver que la concentración de COT y NT se incrementa significativamente ($p < 0,05$) cuando se realiza la extracción en condiciones alcalinas. En el caso de realizar la extracción con agua, las concentraciones obtenidas fueron 4,6 g COT/L y 0,5 g NT/L. Al realizar la extracción con solventes alcalinos, la concentración de COT y NT aumenta hasta 13,2 – 14,2 g COT/L y 1,2 g NT/L, aproximadamente 2,5 veces

mayores que las obtenidas con agua. Sin embargo, comparando los resultados obtenidos al aumentar la molaridad del KOH, el incremento, aunque significativo ($p < 0,05$), solo implica que la concentración de COT aumente un 7,6%. Esto conlleva a la necesidad de un estudio con más detalle sobre la influencia de esta variable.

La extracción asistida con microondas con solventes alcalinos mejora la solubilización de los compuestos orgánicos debido a que la estructura compleja de dichos compuestos puede romperse con más facilidad y con tiempos de operación reducidos. Además, la extracción se ve favorecida porque la solución alcalina es capaz de penetrar fácilmente en el sólido y una mayor cantidad de compuestos puedan ser solubilizados (Liu et al., 2018). Liu et al. (2018) estudiaron la extracción de hemicelulosa a partir de fibras celulósicas a través de un tratamiento asistido con microondas en condiciones alcalinas y comprobaron que la solubilización de hemicelulosa en los extractos líquidos aumentaba de 1,5% con agua hasta 12,05% con una solución de 4% NaOH. Por otro lado, Ruffino et al. (2016) analizaron el efecto del solvente en el tratamiento termo-alcalino de lodo de depuradora variando la cantidad de NaOH entre 4 y 20 g por 100 g de sólidos totales (ST). El mejor resultado de solubilización del lodo (30%) fue obtenido con una dosis de 8 g NaOH/100 g ST ya que incrementar el contenido de NaOH no consiguió que la solubilización aumentara. Yi et al. (2013) realizaron un estudio sobre cómo afectaba la concentración de NaOH en un tratamiento hidrotérmico alcalino para solubilizar carbohidratos y proteínas existentes en lodo de depuradora. En este caso, la dosis de NaOH varió entre 0 y 0,25 g NaOH/g ST. La cantidad de carbohidratos solubilizados aumentó de un 5% hasta un 65,8% y las proteínas aumentaron de 2,8% hasta un 64,7%. Finalmente, Kim et al. (2013) estudió el efecto de la concentración de NaOH (0 – 0,2 M) durante el tratamiento hidrotérmico de lodo de depuradora. En este estudio, operando a 90 °C, la disolución de compuestos orgánicos aumentó del 27,3% hasta el 75,6%.

Estos resultados remarcan la importancia de las condiciones alcalinas para recuperar un mayor contenido de COT y nutrientes. Por tanto, en vista de todo lo expuesto en este apartado se decidió que la **molaridad del solvente** era otro factor crítico en la extracción y que debía ser estudiado en el **diseño de experimentos**.

Optimización del proceso basado en un diseño de experimentos

A partir de los resultados obtenidos en el estudio previo de la extracción alcalina, se planteó un diseño de experimentos con el fin de optimizar la etapa de extracción, maximizando el contenido de COT y nutrientes.

El diseño de experimentos elegido fue un diseño de superficie de respuesta tipo compuesto central: $2^2 + 2$ puntos estrella. Este diseño de experimentos es de tipo factorial y consiste en fraccionar el punto central en distintos puntos axiales y en puntos fuera del rango seleccionado con el fin de estimar la curvatura de la superficie de respuesta. De esta manera se puede optimizar el sistema teniendo en cuenta que el rango seleccionado puede ser insuficiente. Por otra parte, se consideró que el diseño de experimentos elegido fuera rotatable y ortogonal, por lo que los puntos estrella tienen una distancia axial de 1,41.

En el caso de estudio y, a través de los resultados del estudio preliminar, se decidió mantener constante el tiempo de operación (5 min) y la relación S/L (10% m/v), puesto que se ha podido comprobar que estos factores no son tan influyentes en la extracción, como pueden ser la temperatura o el tipo de solvente utilizado. Por consiguiente, se decidió seleccionarlos como parámetros de operación a estudiar en este diseño de experimentos. A continuación, se muestran los distintos puntos considerados en el diseño de experimentos:

A. Temperatura (°C)

- Rango de operación: 90 – 150
- Puntos axiales: 77,5 y 162,5
- Punto central: 120

B. Molaridad del KOH (M):

- Rango de operación: 0,25 – 1
- Puntos axiales: 0,1 y 1,15
- Punto central: 0,625

Para este diseño de experimentos se consideraron como variables de respuesta, las concentraciones de COT y NT (g/L). La *Tabla VI.11* recoge los resultados de los 16 experimentos realizados por duplicado.

Tabla VI.11. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: 2² + 2 puntos estrella. Las condiciones de operación constantes fueron: Relación S/L (10% m/v), tamaño de sólido molido y tiempo: 5 minutos. Concentraciones de COT y NT (g/L). Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Temperatura (°C)	Molaridad (M)	Concentraciones (g/L)	
			NT	COT
1	150	0,25	1,25	11,57
2	120	0,625	1,25	11,62
3	120	0,625	1,19	11,18
4	120	0,625	1,26	11,32
5	120	0,625	1,29	12,39
6	120	1,15	1,30	13,66
7	90	0,25	0,90	7,00
8	120	0,625	1,25	11,49
9	120	0,625	1,28	11,45
10	77,6	0,625	1,04	8,56
11	150	1,0	1,30	13,66
12	120	0,625	1,27	11,52
13	120	0,625	1,28	11,90
14	162,4	0,625	1,25	12,91
15	120	0,1	0,88	6,64
16	90	1,0	1,16	10,46

Como se puede ver en la *Tabla VI.11*, el rango de concentraciones oscila entre 0,99 g NT/L y 6,64 g COT/L (ensayo 15) y 1,30 g NT/L y 13,66 g COT/L (ensayo 11). Por otra parte, todos los ensayos correspondientes al punto central (120 °C y KOH 0,625 M) dan lugar a concentraciones promedio de $11,6 \pm 0,4$ g COT/L y $1,3 \pm 0,1$ g NT/L. Estos valores demuestran la homogeneidad durante la experimentación con el reactor microondas, puesto que no hay variaciones significativas ($p > 0,05$) entre todas las experiencias realizadas en el punto central de este diseño.

Analizando la influencia de las variables de operación en las concentraciones de COT y NT, la *Figura VI.12* muestra que, respecto a la variación de la concentración de COT y NT con la temperatura, las concentraciones aumentan significativamente ($p < 0,05$) entre 77,6 y 150 °C, temperatura a la cual la concentración de COT y NT parece que empieza a estabilizarse. Por otra parte, respecto a la molaridad, las concentraciones aumentan de forma significativamente ($p < 0,05$) entre 0,1 M y 1,15 M, aunque a partir de 0,625 M, las concentraciones de COT y NT no aumentan de forma tan sustancial como de 0,1 a 0,625 M.

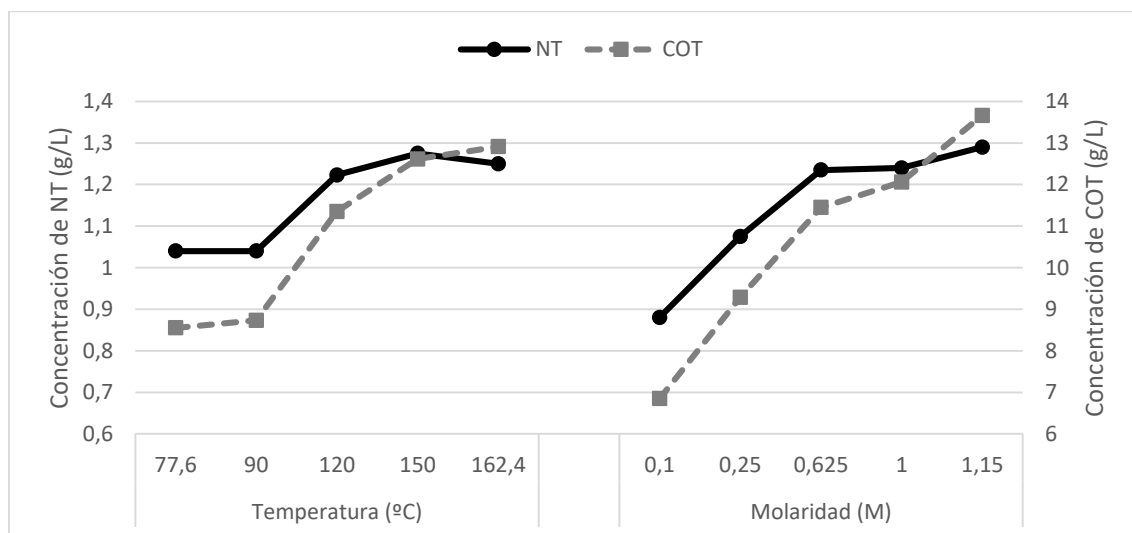


Figura VI.12. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: $2^2 + 2$ puntos estrella. Influencia de los parámetros de operación en la concentración de COT y NT. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para analizar los resultados experimentales obtenidos (*Tabla VI.12*). En este caso se consideró que los factores del modelo (temperatura y molaridad) no seguían un modelo lineal, tal y como muestra la *Figura VI.12*. Por tanto, se consideró un modelo cuadrático para analizar el efecto de la temperatura y la molaridad del KOH. De esta manera, se tuvo en cuenta la interacción individual de cada condición de operación, así como su interacción entre ellas.

Tabla VI.12. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: $2^2 + 2$ puntos estrella. Resultados del análisis de varianza (ANOVA) para (A) la concentración de NT y (B) la concentración de COT. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Razón-F	P-Valor	Contribución (%)
(A)						
A:Temperatura	0,074	1	0,074	33,3	0,0002	27,0
B:Molaridad KOH	0,105	1	0,105	47,2	0,0000	38,3
AA	0,015	1	0,015	6,9	0,0250	5,5
AB	0,014	1	0,014	6,2	0,0325	5,1
BB	0,044	1	0,044	19,7	0,0013	16,2
Error total	0,022	10	0,002			8,0
Total (corr.)	0,274	15				
(B)						
A:Temperatura	24,256	1	24,256	63,4	0,0000	38,4
B:Molaridad KOH	29,909	1	29,909	78,1	0,0000	47,3
AA	1,159	1	1,159	3,0	0,1125	1,8
AB	0,467	1	0,467	1,2	0,2952	0,7
BB	3,625	1	3,625	9,5	0,0117	5,7
Error total	3,829	10	0,383			6,1
Total (corr.)	63,245	15				

Tras el análisis de la razón F y el P-valor, ambas condiciones de operación (temperatura y molaridad) presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en la variación de las concentraciones de COT y NT. Por otro lado, en la interacción cuadrática de las condiciones de operación, sólo la molaridad presenta diferencias significativas ($p < 0,05$) en ambas concentraciones. Al calcular la contribución de cada factor, se puede ver en la *Tabla VI.12*, que el factor más influyente en este diseño de experimentos es la molaridad del KOH, tanto para el contenido de COT como de NT, el cual representa un 47,2% y 38,3%, respectivamente. El segundo factor más crítico en la extracción es la temperatura, el cual contribuye a las variables de respuesta un 27,0% para la concentración de NT y un 38,4% para la concentración de COT. De manera individual, la temperatura y la molaridad afectan un 65,3% (para el NT) y un 85,7% (para el COT). Finalmente, en cuanto a los factores cuadráticos, el que más afecta es el de la molaridad (COT: 5,7%, NT: 16,2%) frente a la temperatura (COT: 1,8%, NT: 5,5%) o el de ambos juntos (COT: 0,7%, NT: 5,1%). Finalmente, el error total de la concentración de COT y NT es, respectivamente, de 6,1% y 8,0%, ambos por debajo del 10%. Estos porcentajes muestran que existe cierta variabilidad en los resultados que puede ser atribuido al error experimental y a la variación en la composición del material bioestabilizado.

Para terminar, se calculó el punto óptimo de operación a través de la obtención de la superficie de respuesta (*Figura VI.13*), que relaciona los parámetros elegidos en el diseño (temperatura y molaridad) con los factores de respuesta (concentración de COT y NT). La optimización de los resultados alcanzó unas condiciones óptimas al 99,9%. Si

se considera cada concentración por separado, el ajuste de las condiciones óptimas para la concentración de COT es del 99,8% y para la concentración de NT es del 100%. Las condiciones de operación que optimizan las variables de respuesta son:

- Temperatura: 157 °C
- Molaridad: KOH 0,87 M

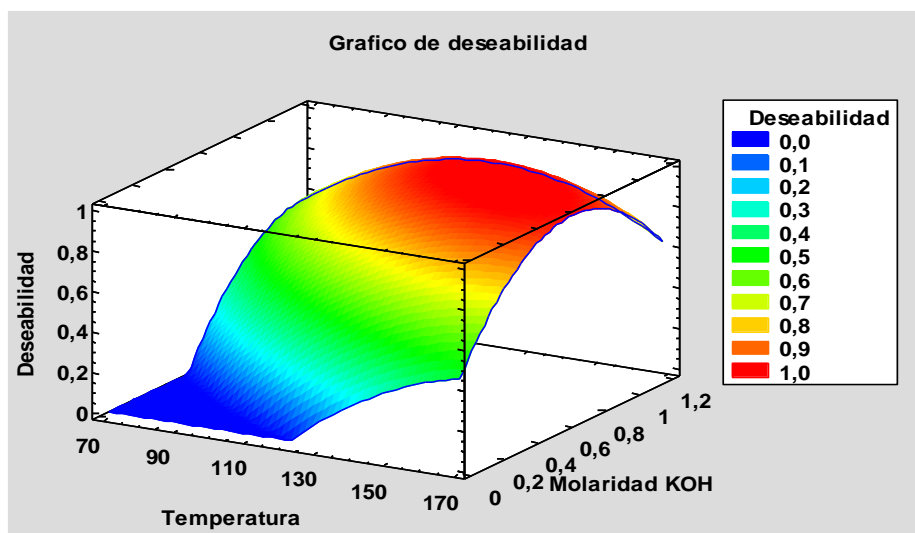


Figura VI.13. Extracción asistida con microondas: Diseño de experimentos superficie de respuesta de compuesto central: $2^2 + 2$ puntos estrella. Gráfico de deseabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Influencia de la relación S/L en las condiciones óptimas

Una vez elegidas las condiciones óptimas de operación se decidió analizar cómo afectaba el uso de relaciones S/L mayores al proceso de extracción asistido con microondas. De esta manera, se pudo analizar si era viable operar con cargas de sólidos mayores y alcanzar los requerimientos legales marcados por el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos sin la necesidad de una etapa posterior de concentración. Con este objetivo, se realizó la extracción en las condiciones óptimas con las siguientes relaciones S/L: 10, 20, 30 y 40% m/v.

En la *Figura VI.14* se muestra la variación de concentración de COT y NT en función de la relación S/L. Se puede ver que ambas concentraciones aumentan, al incrementarse la carga de sólido, tal y como se esperaba. Las relaciones S/L de 30 y 40% m/v obtuvieron unos extractos líquidos con un contenido en carbono (39,2 – 46,9 g/L) superior al marcado por el Reglamento 2019/1009 (30 g/L), a diferencia de las obtenidas con las relaciones 10 y 20% m/v, que no llegaron al mínimo establecido (14,1 – 27,0 g/L). Por otro lado, en el caso del contenido en NT, en ningún caso se alcanza el contenido mínimo requerido (20 g/L).

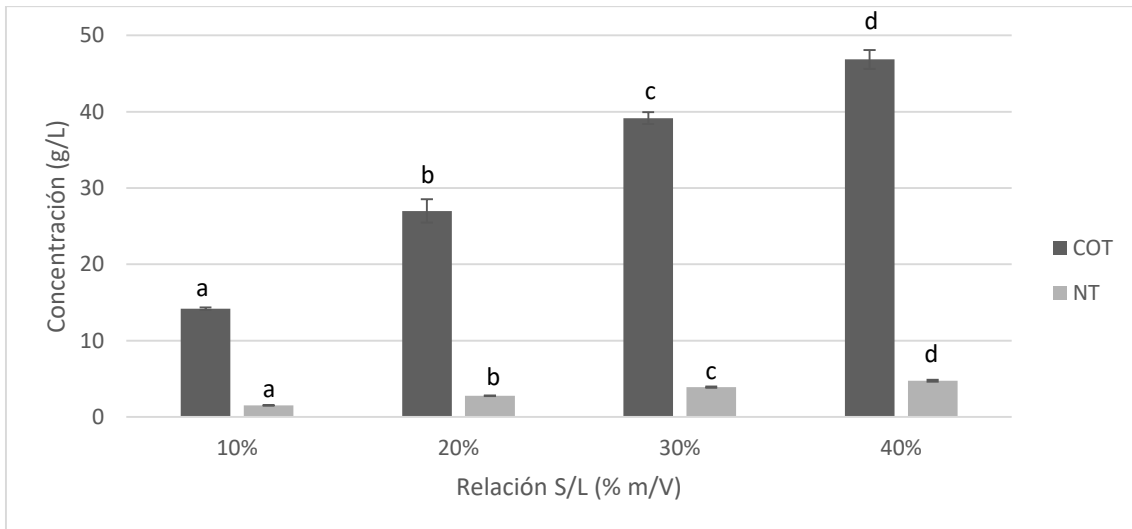


Figura VI.14. Extracción asistida con microondas. Estudio de la influencia de la relación S/L en las condiciones óptimas de operación. Las condiciones experimentales fueron: solvente: KOH 0,87 M; tiempo: 5 min; temperatura: 157 °C y sólido molido. Las letras representan las diferencias significativas entre las distintas muestras. Los valores que no comparten letras son significativamente diferentes. Fuente: Elaboración propia.

Estadísticamente, todas las relaciones S/L dan lugar a resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$) (Figura VI.14), por lo que, si se busca maximizar la concentración de nutrientes y que los líquidos cumplan con los requisitos recogidos en el Reglamento 2019/1009, es necesario trabajar con relaciones S/L superiores o iguales a 30% m/v. Sin embargo, aumentar la carga de sólidos hasta un 40% m/v implica que la temperatura del reactor microondas empiece a fluctuar entre los tubos de reacción y que el producto final de la extracción sea difícil de manejar debido a que la mezcla de sólido y líquido era muy densa. Esto provocó una mala recuperación de la mezcla tras la extracción y la pérdida de líquido hizo inviable la posibilidad de trabajar con la relación S/L del 40% m/v.

Por tanto, se concluyó que la relación S/L más favorable para realizar la extracción alcalina asistida con microondas es del **30% m/v**.

Así pues, se puede concluir que las condiciones de operación óptimas dentro del rango estudiado para la extracción alcalina asistida con microondas son:

- Temperatura: 157 °C
- Molaridad: KOH 0,87 M
- Relación S/L: 30% m/v
- Tiempo: 5 minutos

6.3.3. Comparativa de las tecnologías de extracción

En el apartado 6.3.1. se ha llegado a la conclusión de que las condiciones óptimas de operación para la extracción convencional del material bioestabilizado utilizando un solvente alcalino son:

- Relación S/L: 40% m/v
- Tiempo: 72 h
- Temperatura: 45 °C
- Solvente: KOH 1 M
- Sólido sin moler
- Velocidad de agitación: 200 rpm

Por otro lado, en el apartado 6.3.2., se han establecido las condiciones más favorables para la extracción asistida con microondas:

- Relación S/L: 30% m/v
- Tiempo: 5 minutos
- Sólido molido ($d_p < 0,5$ mm)
- Solvente: KOH 0,87 M
- Temperatura: 157 °C

En estas condiciones de operación se ha realizado la caracterización completa de los extractos líquidos obtenidos con el fin de comparar su composición con lo que marca el Reglamento 2019/1009 para fertilizantes órgano-minerales líquidos. Este reglamento establece que para que un líquido pueda ser considerado fertilizante órgano-mineral, éste debe superar la concentración de COT mínima y al menos una de las tres concentraciones de nutrientes principales (NT, P, K).

En la *Tabla VI.13* se muestra la caracterización de los extractos líquidos y los límites establecidos por el Reglamento 2019/1009. Como se puede ver en dicha tabla, ambos líquidos son similares en cuanto a las propiedades físicas y concentración de nutrientes principales. Por otro lado, el contenido en COT, aunque supera en ambos casos el mínimo establecido, es el líquido procedente de la extracción convencional el que presenta una concentración mayor. Además, se pueden encontrar diferencias en la concentración de los nutrientes secundarios, micronutrientes y metales pesados, debido, posiblemente, a la heterogeneidad de la materia prima (material bioestabilizado), la diferente solubilidad de estos compuestos en las condiciones de operación y las distintas relaciones S/L utilizadas (30% o 40% m/v).

Finalmente, se ha caracterizado la composición de ácidos húmicos en los extractos líquidos con el fin de saber si estos líquidos son adecuados para aportar materia orgánica a los suelos agrícolas. Se puede comprobar en la *Tabla VI.13* que los valores son superiores al 45%, siendo superior en la extracción asistida con microondas (61,3%), debido posiblemente a la diferencia de temperatura aplicada durante el proceso de extracción.

Sin embargo, independientemente de las concentraciones obtenidas, se puede comprobar en la *Tabla VI.13* que la composición en cuanto a COT y nutrientes de ambos extractos alcanzan las concentraciones mínimas requeridas por el Reglamento 2019/1009, por lo que no se necesitaría una etapa posterior de concentración y ambos líquidos podrían llegar a ser considerados como fertilizantes órgano-minerales líquidos.

Tabla VI.13. Comparativa de la extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando solventes alcalinos: Caracterización completa de los extractos líquidos en las condiciones de operación óptimas. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	Extracción convencional	Extracción microondas	Reglamento 2019/1009
Propiedades físicas				
pH		6,51	6,73	--
Conductividad	mS/cm	71,9	74,4	--
Densidad	kg/m ³	1102	1074	--
Viscosidad	10 ³ Pa·s	2,65	2,58	--
Compuestos de carbono				
COT	% m/v	6,9	3,9	3
Ácidos húmicos	%COT/COT _{total}	47,6	61,3	--
Fracción fúlvica ^a	%COT/COT _{total}	52,4	38,7	--
Nutrientes principales				
NT	% m/v	3,8	3,4	2
NO	% m/v	0,7	0,3	0,5
P como P ₂ O ₅	% m/v	0,2	0,1	2
K como K ₂ O	% m/v	8,3	8,2	2
Nutrientes secundarios				
Ca	g/L	4,8	0,2	--
Mg	g/L	0,8	0,2	--
Na	g/L	2,4	1,4	--
Micronutrientes				
Fe	g/L	1,3	0,3	--
Mn	mg/L	43,8	12	--
Metales pesados				
Cu	mg/L	16,8	10,4	600
Zn	mg/L	108,4	33,1	1500
As	mg/L	1,3	0,7	40
Cd	mg/L	0,4	0,1	3
Hg	mg/L	0,02	0,03	1
Ni	mg/L	9,2	4,5	50
Pb	mg/L	6,6	2,2	120
Cr total	mg/L	5,3	1,5	--
Cr VI	mg/L	n.d.	n.d.	2

^a La fracción fúlvica está compuesta por ácidos fúlvicos y la fracción no humificada.

6.3.4. Ensayos de germinación

Una vez que se han obtenido extractos líquidos concentrados que cumplen con las concentraciones establecidas por la normativa europea, es necesario determinar si tienen compuestos fitotóxicos en la germinación de las plantas. Para ello se han realizado ensayos de germinación en leguminosas, en este caso judías blancas (*Phaseolus vulgaris*), y crucíferas, como es el berro de jardín (*Lepidium sativum*).

Tiquia et al. (1996) establece que, si el índice de germinación es superior a un 80%, los extractos líquidos no presentan efectos fitotóxicos sobre las semillas germinadas. Si el índice de germinación se encuentra entre el 50% y el 80%, los efectos fitotóxicos son moderados. Finalmente, si el índice de germinación es inferior al 50% los efectos fitotóxicos sobre las semillas son severos.

Ensayo de germinación de alubia blanca

La *Figura VI.15* muestra la comparación de los resultados de germinación de las alubias blancas con los extractos obtenidos en la extracción convencional y en la extracción asistida con microondas. Como se puede ver en la *Figura VI.15*, en ambos casos no se puede utilizar directamente el extracto sin diluir ya que en estas condiciones el índice de germinación es del 0% y tampoco con el extracto diluido con una relación 1/10, puesto que el índice de germinación se encuentra en torno al 40%. En la *Figura VI.16* se puede comprobar como las semillas mejoran su crecimiento y germinación conforme la dilución del líquido es mayor.

En el caso del extracto obtenido en la extracción convencional, la dilución del extracto en proporción 1/100 o superior, da lugar a índices de germinación superiores al 80% (*Figura VI.15*) indicando que la concentración de sustancias fitotóxicas no afecta a la germinación. Sin embargo, en el caso de la extracción asistida con microondas, es necesario diluir con una proporción de al menos 1/1000, para que los efectos fitotóxicos de los líquidos sean despreciables, probablemente debido a que la temperatura de extracción fue mayor.

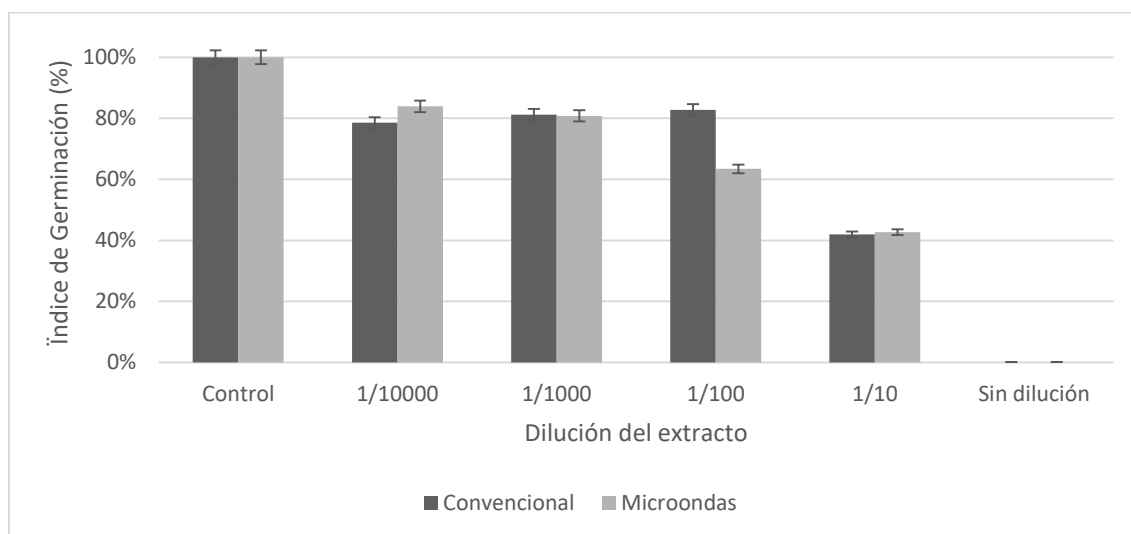


Figura VI.15. Índice de germinación de las alubias blancas. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.



Figura VI.16. Ensayo de germinación con el extracto sin diluir y todas sus diluciones.

Ensayo de germinación de berro de jardín

La Figura VI.17 muestra los resultados de germinación de los berros de jardín con los extractos obtenidos en la extracción convencional y en la extracción asistida con microondas. Como se puede ver en la Figura VI.17 y al igual que con las alubias blancas, tampoco se pueden utilizar los extractos concentrados sin diluir debido a que las semillas no germinan. Usando una dilución 1/10, aunque se produce la germinación, ésta se ve inhibida por los efectos fitotóxicos provocados por el propio líquido.

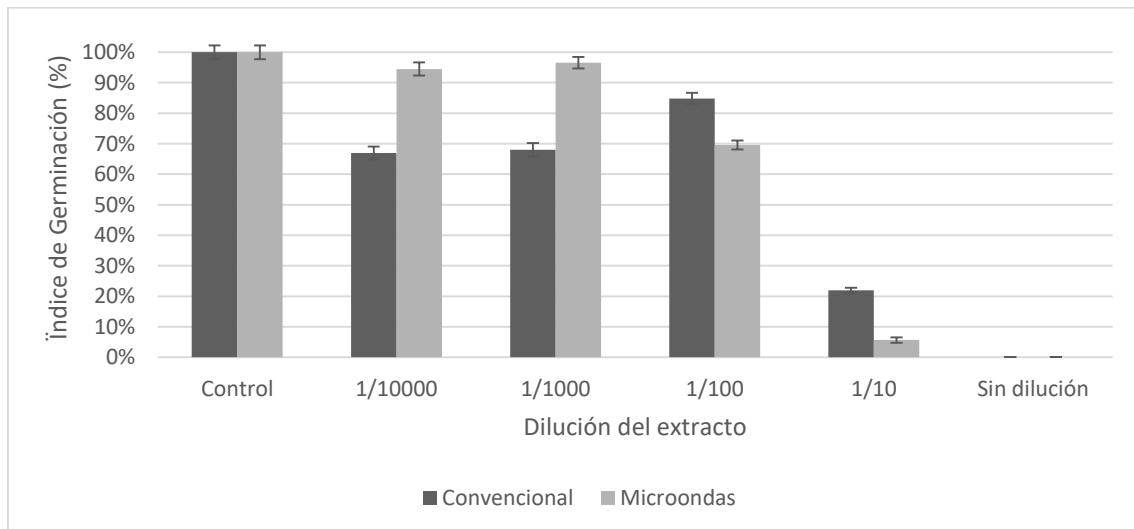


Figura VI.17. Índice de germinación de los berros de jardín. Extracto concentrado correspondiente a la extracción convencional y a la extracción asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.

En el caso de la extracción convencional, la dilución del extracto en proporción 1/100 da lugar a índices de germinación superiores al 80% (Figura VI.17) indicando que los efectos fitotóxicos pueden ser despreciables en la germinación con estas diluciones. Sin embargo, se puede comprobar que como para las diluciones 1/1000 y 1/10000, el índice de germinación disminuye hasta valores inferiores al 70%. Esto puede deberse a que hay una baja concentración de nutrientes en dicha dilución o a la inhibición por no tener las

condiciones ambientales adecuadas para la germinación. Por otro lado, en el caso de la extracción asistida con microondas, los berros de jardín alcanzan una germinación superior al 80% tras una dilución del extracto de 1/1000. Usando esta dilución el extracto concentrado no produce efectos fitotóxicos sobre las semillas. Por el contrario, con la dilución 1/100 se observan efectos de inhibición moderados porque el índice de germinación estuvo entre el 50 y el 80%.

En la *Figura VI.18* se muestran 2 de las 6 pruebas realizadas. Como se puede apreciar en la *Figura VI.18.A*, la prueba del extracto diluido 1/10 presentaba una germinación casi total de las semillas, pero ninguna de las semillas había crecido más de 1 mm. Por otro lado, en la *Figura VI.18.B*, se muestra el resultado de la germinación y crecimiento utilizando la dilución 1/100. En este caso, el crecimiento se desarrolló sin problemas y se puede apreciar la largura de los tallos, los cuales llegaron a alcanzar los 14 cm en algunas de las semillas.

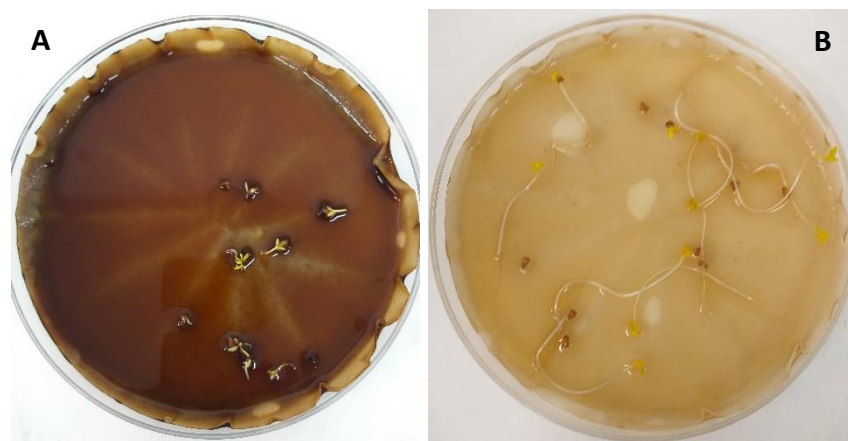


Figura VI.18. (A) Ensayo de germinación con el extracto diluido 1/10 y (B) con el extracto diluido a 1/100.

6.3.5. Aprovechamiento del sólido agotado

Tras la etapa de extracción de nutrientes a partir del material bioestabilizado, se obtiene, además del líquido rico en nutrientes de interés, un sólido agotado que puede ser valorizado.

Una de las vías para valorizar dicho sólido agotado es la valorización energética. En este sentido, se ha comparado el poder calorífico del sólido antes y después de la extracción con el fin de determinar si podría ser utilizado para generar energía.

Hay que señalar que el contenido en COT del sólido original y el de los sólidos agotados son diferentes. El sólido original tiene un contenido en COT promedio de 276,3 g/kg. El sólido agotado procedente de la extracción convencional presenta una concentración de COT de 114,7 g/kg y el sólido agotado tras la extracción asistida por microondas contiene 156,6 g/kg. Es decir, tras la extracción alcalina, la cantidad de carbono en el sólido disminuye entre un 40% y un 60%.

En la *Tabla VI.14* se muestra el poder calorífico superior (PCS_v) y el inferior (PCI_v). Como puede verse en dicha tabla, el poder calorífico de los sólidos obtenidos después de la extracción es del mismo orden, lo cual era esperable puesto que la concentración de COT es similar. El PCS_v se encuentra en torno a 7,64 MJ/kg y el PCI_v en torno a 7,13 MJ/kg. Estos valores son un 30% más pequeños que los del sólido inicial. La principal razón se debe a que la cantidad de carbono que queda sin extraer es aproximadamente del 50%, lo que provoca que se reduzca el poder calorífico.

Tabla VI.14. Poder calorífico superior e inferior del sólido inicial y tras el proceso de extracción tanto convencional como asistida con microondas. Fuente: Elaboración propia.

	Unidades	PCS_v	PCI_v
Sólido inicial	MJ/kg s/seco	11,05	10,40
Extracción convencional	MJ/kg s/seco	7,79	7,25
Extracción asistida con microondas	MJ/kg s/seco	7,48	7,00

Subíndice v: Medida a volumen constante.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la extracción con agua, se puede comprobar que, los sólidos agotados procedentes de esta extracción tienen un poder calorífico similar al del sólido inicial. Esto se debe principalmente a que la extracción con agua no llega a extraer tanto carbono como la extracción alcalina y, por tanto, los sólidos agotados de la extracción se puedan aprovechar para obtener energía calorífica.

En vista de estos resultados, los sólidos agotados obtenidos tras la extracción alcalina se podrían utilizar para producir biochar, debido a que son materiales ricos en carbono con un contenido en metales pesados inferior al sólido inicial y con un contenido en impurezas (tipo plásticos) no apreciable debido a que se han eliminado en su mayoría durante el proceso de extracción (Wang & Wang, 2019).

Las materias primas utilizadas en la producción de biochar abarcan desde lodos de depuradora hasta residuos lignocelulósicos, pasando por purines. Esto provoca que la materia prima sea un factor crítico en la composición final del biochar (Zhao et al., 2013). Sin embargo, para concluir que el sólido agotado pudiera ser materia prima para la obtención de biochar se precisa de un estudio que está fuera de los límites de la presente tesis.

6.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la etapa de recuperación de nutrientes a partir del material bioestabilizado utilizando solventes alcalinos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

En relación con la extracción convencional

Se analizó la influencia de los parámetros críticos como son la relación S/L, el tiempo de operación, el tamaño de partícula, la molaridad del solvente, la temperatura de extracción y la velocidad de agitación.

En el estudio previo de las condiciones de operación, se estudió el efecto de la temperatura (30 – 60 °C) y de la velocidad de agitación (100 – 300 rpm). Se concluyó que los valores de estas condiciones de operación fueran:

- Temperatura: **45 °C**
- Velocidad de agitación: **200 rpm**

A continuación, se planificó un diseño de experimentos Taguchi tipo vector ortogonal L9 3⁴ con el que optimizar la extracción en presencia de álcali. Las condiciones de operación a optimizar fueron la relación S/L (5% – 40% m/v), la molaridad del solvente (0 – 1 M), el tiempo de operación (24 – 72 h) y el tamaño de partícula (< 1 mm, original y > 1 mm). Las condiciones óptimas de operación en la extracción convencional fueron:

- Relación S/L: **40% m/v**
- Molaridad del solvente: **KOH 1 M**
- Tiempo de operación: **72 h**
- Tamaño de partícula: **sólido original sin separar por tamaños**

La composición del extracto líquido obtenido en cuanto a COT y nutrientes (**6,9% COT, 3,8 % NT, 0,2% P₂O₅ y 8,3% K₂O**) cumple con los mínimos marcados por la Propuesta del Reglamento para los fertilizantes órgano-minerales líquidos (3% COT, 2% NT y 2% K₂O). Además, no supera las concentraciones máximas de metales pesados. Por lo que el extracto líquido obtenido puede ser considerado un fertilizante órgano-mineral líquido con marcado CE.

Respecto a los ensayos de germinación, la dilución necesaria para obtener un IG superior al 80% fue **1/100**.

En relación con la extracción asistida con microondas

Se analizó la influencia de los parámetros de operación críticos como son el tiempo de operación, el tipo de solvente, la temperatura y la relación S/L. En este caso, se fijó trabajar con el sólido molido ($d_p < 0,5$ mm)

En el estudio previo de las condiciones de operación, se estudió el efecto del tiempo de operación (2,5 – 15 min), la temperatura (80 – 150 °C) y la molaridad del solvente (0 – 1 M). Del estudio previo se fijó la siguiente condición de operación:

- Tiempo de operación: **5 minutos**

El diseño de experimentos planteado fue un diseño de experimentos tipo compuesto central: $2^2 + 2$ puntos estrella. Las variables que se optimizaron fueron la temperatura (90 – 150 °C) y la molaridad del solvente alcalino (0 – 1 M). El punto óptimo del diseño fue:

- Temperatura: **157 °C**
- Molaridad: **0,87 M**

A continuación, se realizaron una serie de ensayos en las condiciones óptimas establecidas en el que se analizó la influencia de la relación S/L (10% – 40% m/v) en la eficacia de extracción. La relación S/L más favorable fue:

- Relación S/L: **30% m/v**

La composición del extracto líquido obtenido en cuanto a COT y nutrientes (**3,9% COT, 3,4% NT, 0,1% P_2O_5 y 8,2% K_2O**) cumple con los mínimos marcados por la Propuesta del Reglamento para los fertilizantes órgano-minerales líquidos (3% COT, 2% NT y 2% K_2O). Además, no supera las concentraciones máximas de metales pesados. Por lo que el extracto líquido obtenido puede ser considerado un fertilizante órgano-mineral líquido con marcado CE.

Respecto a los ensayos de germinación, la dilución necesaria para obtener un IG superior al 80% fue **1/1000**.

Respecto al sólido agotado obtenido en el proceso

El estudio termoquímico reveló que los sólidos obtenidos tras ambas extracciones podrían ser utilizados en la misma planta de producción de fertilizantes como combustible auxiliar en la producción de energía calorífica o utilizarlos para la obtención de biochar.

Conclusión global

A partir de los resultados alcanzados se concluye que los procesos de extracción convencional y con tecnología microondas empleando solventes alcalinos son adecuados para recuperar nutrientes a partir material bioestabilizado, fundamentalmente carbono orgánico y nitrógeno, y obtener extractos líquidos que podrían ser utilizados como fertilizantes de uso agrícola ya que cumplen con la normativa comunitaria.

Finalmente, la comparativa técnico-económica y ambiental de ambos procesos se describirá en el Capítulo 8.

6.5. Bibliografía

- Ait Baddi, G., Albuquerque, J. A., Tortosa, G., Winterton, P., Hafidi, M., & Cegarra, J.** (2012). Characterization of Potential Liquid Organic Fertilizers Obtained by Alkaline Extraction from Two-Phase Olive-Mill Waste Composts. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(4), 1170-1178. <https://doi.org/10.1002/ep.11720>
- Amir, S., Jouraiphy, A., Meddich, A., El Gharous, M., Winterton, P., & Hafidi, M.** (2010). Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 524-529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.064>
- Canellas, L. P., Olivares, F. L., Aguiar, N. O., Jones, D. L., Nebbioso, A., Mazzei, P., & Piccolo, A.** (2015). Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. En *Scientia Horticulturae* (Vol. 196). <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
- Chang, C. J., Tyagi, V. K., & Lo, S. L.** (2011). Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion. *Bioresource Technology*, 102(17), 7633–7640. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.031>
- Cheng, J., Yue, L., Hua, J., Dong, H., Zhou, J., & Li, Y. Y.** (2020). Hydrothermal alkali pretreatment contributes to fermentative methane production of a typical lipid from food waste through co-production of hydrogen with methane. *Bioresource Technology*, 306(March), 123164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123164>
- Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Fletcher, L. A.** (2016). Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, 214, 637-644. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012>
- Eyheraguibel, B., Silvestre, J., & Morard, P.** (2008). Effects of humic substances derived from organic waste enhancement on the growth and mineral nutrition of maize. *Bioresource Technology*, 99(10), 4206-4212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.082>
- Gara, P.** (2008). Extracción, caracterización de sustancias húmicas y su empleo en procesos fotoquímicos de interés ambiental. [Universidad Nacional de La Plata]. Disponible en: <https://lear.quimica.unlp.edu.ar/thesis/TesisPedroDG.pdf>
- García, D., Cegarra, J., & Abad, M.** (1996). A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals. *Fuel Processing Technology*, 48(1), 51-60. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(96\)01025-9](https://doi.org/10.1016/0378-3820(96)01025-9)
- García, D., Cegarra, J., Abad, M., & Fornes, F.** (1993). Effects of the extractants on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresource Technology*, 43(3), 221-225. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90034-9)
- Genuino, D. A. D., Bataller, B. G., Capareda, S. C., & De Luna, M. D. G.** (2017). Application of artificial neural network in the modeling and optimization of humic acid extraction from municipal solid waste biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 4101-4107. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.071>
- Gil-López, D. I. L., Lois-Correa, J. A., Sánchez-Pardo, M. E., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Rodríguez-Salazar, A. E., & Orta-Guzmán, V. N.** (2019). Production of dietary fibers from sugarcane bagasse and sugarcane tops using microwave-assisted alkaline treatments. *Industrial Crops and Products*, 135(April), 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.042>

- Guo, H., Zhang, S., Du, L., Liang, J., Zhi, S., Yu, J., Lu, X., & Zhang, K.** (2016). Effects of thermal-alkaline pretreatment on solubilisation and high-solid anaerobic digestion of dewatered activated sludge. *BioResources*, 11(1), 1280–1295. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.1280-1295>
- Guo, X. xia, Liu, H. tao, & Wu, S. biao.** (2019). Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. *Science of the Total Environment*, 662, 501-510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.137>
- Hargreaves, J. C., Adl, M. S., & Warman, P. R.** (2008). A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(1-3), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.004>
- Ho, Y. S., & McKay, G.** (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- Jahongir, H., Miansong, Z., Amankeldi, I., Yu, Z., & Changheng, L.** (2019). The influence of particle size on supercritical extraction of dog rose (*Rosa canina*) seed oil. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 31(2), 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2018.04.004>
- Jurado, M. M., Suárez-Estrella, F., López, M. J., Vargas-García, M. C., López-González, J. A., & Moreno, J.** (2015). Enhanced turnover of organic matter fractions by microbial stimulation during lignocellulosic waste composting. *Bioresource Technology*, 186, 15-24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.059>
- Kan, X., Zhang, J., Tong, Y. W., & Wang, C. H.** (2018). Overall evaluation of microwave-assisted alkali pretreatment for enhancement of biomethane production from brewers' spent grain. *Energy Conversion and Management*, 158, 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.088>
- Kim, J., Yu, Y., & Lee, C.** (2013). Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure. *Bioresource Technology*, 144, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.115>
- Liu, Y., Sun, B., Zheng, X., Yu, L., & Li, J.** (2018). Integrated microwave and alkaline treatment for the separation between hemicelluloses and cellulose from cellulosic fibers. *Bioresource Technology*, 247, 859–863. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.059>
- Ma, M. M., & Mu, T. H.** (2016). Effects of extraction methods and particle size distribution on the structural, physicochemical, and functional properties of dietary fiber from deoiled cumin. *Food Chemistry*, 194, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.095>
- Mosca, F., Hidalgo, G. I., Villasante, J., & Almajano, M. P.** (2018). Continuous or batch solid-liquid extraction of antioxidant compounds from seeds of *Sterculia apetala* plant and kinetic release study. *Molecules*, 23(7). <https://doi.org/10.3390/molecules23071759>
- Novák, J., Kozler, J., Janoš, P., Čežíková, J., Tokarová, V., & Madronová, L.** (2001). Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field - I. Preparation and characterization. *Reactive and Functional Polymers*, 47(2), 101-109. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00076-6)
- Pangarkar, V. G., Yawalkar, A. A., Sharma, M. M., & Beenackers, A. A. C. M.** (2002). Particle-liquid mass transfer coefficient in two-/three-phase stirred tank reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4141–4167. <https://doi.org/10.1021/ie010933j>
- Perendeci, N. A., Ciggin, A. S., Kökdemir Ünşar, E., & Orhon, D.** (2020). Optimization of alkaline hydrothermal pretreatment of biological sludge for enhanced methane generation under anaerobic conditions. *Waste Management*, 107, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.033>

- Petric, I., Helić, A., & Avdić, E. A.** (2012). Evolution of process parameters and determination of kinetics for co-composting of organic fraction of municipal solid waste with poultry manure. *Bioresource Technology*, 117, 107-116. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.046>
- Reglamento (UE) 2019/1009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>
- Qiao, W., Wang, W., Xun, R., Lu, W., & Yin, K.** (2008). Sewage sludge hydrothermal treatment by microwave irradiation combined with alkali addition. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2431–2436. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1957-3>
- Rochfort, S., Ezernieks, V., Mele, P., & Kitching, M.** (2015). NMR metabolomics for soil analysis provide complementary, orthogonal data to MIR and traditional soil chemistry approaches - a land use study. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 53(9), 719-725. <https://doi.org/10.1002/mrc.4187>
- Romarís-Hortas, V., Moreda-Piñeiro, A., & Bermejo-Barrera, P.** (2007). Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments. *Analytica Chimica Acta*, 602(2), 202-210. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.022>
- Ruffino, B., Campo, G., Cerutti, A., Zanetti, M., Lorenzi, E., Scibilia, G., & Genon, G.** (2016). Preliminary Technical and Economic Analysis of Alkali and Low Temperature Thermo-alkali Pretreatments for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. *Waste and Biomass Valorization*, 7(4), 667–675. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9537-x>
- Saito, B., & 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. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00002512>
- Sarlaki, E., Sharif Paghaleh, A., Kianmehr, M. H., & Asefpour Vakilian, K.** (2021). Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis. *Renewable Energy*, 163, 105-122. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.096>
- Silva, M. E. F., de Lemos, L. T., Nunes, O. C., & Cunha-Queda, A. C.** (2014). Influence of the composition of the initial mixtures on the chemical composition, physicochemical properties and humic-like substances content of composts. *Waste Management*, 34(1), 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.011>
- Spaccini, R., Cozzolino, V., Di Meo, V., Savy, D., Drosos, M., & Piccolo, A.** (2019). Bioactivity of humic substances and water extracts from compost made by ligno-cellulose wastes from biorefinery. *Science of the Total Environment*, 646, 792-800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.334>
- Stevenson, F. J.** (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions* (2nd ed.). Wiley & Sons, Inc. https://books.google.es/books?id=7kCQch_YKoMC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- Tiquia, S. M., Tam, N. F. Y., & Hodgkiss, I. J.** (1996). Effects of composting on phytotoxicity of spent pig-manure sawdust litter. *Environmental Pollution*, 93(3), 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00052-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00052-8)
- Tortosa, G., Albuquerque, J. A., Bedmar, E. J., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J.** (2014). Strategies to produce commercial liquid organic fertilisers from “alperujo” composts. *Journal of Cleaner Production*, 82, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.083>
- Tu, Y., Huang, J., Xu, P., Wu, X., Yang, L., & Peng, Z.** (2016). Subcritical Water Hydrolysis Treatment of Waste Biomass for Nutrient Extraction | Tu | *BioResources*. *BioResources*, 11(2), 5389-5403. <https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/8452>

- Wang, J., & Wang, S.** (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002–1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- Yang, W., Shimanouchi, T., & Kimura, Y.** (2015). Characterization of the Residue and Liquid Products Produced from Husks of Nuts from *Carya cathayensis* Sarg by Hydrothermal Carbonization. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00103>
- Yi, H., Han, Y., & Zhuo, Y.** (2013). Effect of Combined Pretreatment of Waste Activated Sludge for Anaerobic Digestion Process. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 716–721. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.097>
- Yuan, T., Huang, W., Lei, Z., Zhao, Z., & Zhang, Z.** (2017). Effects of different alkalis on hydrolysis of swine manure during dry anaerobic digestion and resultant nutrients availability. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 123, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.06.016>
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., & Zimmerman, A.** (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256–257, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>

Capítulo VII

Recuperación de nutrientes
del material bioestabilizado
usando solventes ácidos

7.1. Introducción

El fósforo es uno de los nutrientes críticos, junto con el nitrógeno y el potasio, en el crecimiento de los cultivos. Se obtiene principalmente a partir de minerales fosfatados para producir fertilizantes, piensos y detergentes inorgánicos (Desmidt et al., 2015; Luyckx et al., 2020; Pramanik et al., 2019). Hoy en día, la demanda de fósforo está creciendo debido al aumento continuo tanto de la población como de la industria (Liang et al., 2019). Por lo tanto, se estima que los recursos podrían agotarse en 50 a 100 años (Smil, 2000) y podrían ser críticos para 2050 (Cordell et al., 2011; Sørensen et al., 2014). En tales circunstancias, es necesario encontrar nuevos recursos de fósforo a partir de materiales orgánicos.

El uso de solventes ácidos y la posterior precipitación en forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es una de las formas más comunes de recuperar fósforo a partir de desechos orgánicos (Pramanik et al., 2019). La estruvita se puede utilizar como fertilizante sólido en la agricultura ya que se esparce fácilmente, tiene un alto contenido de fósforo y bajas concentraciones de metales pesados (Antonini et al., 2012). La estruvita libera fósforo lentamente a medida que crece el cultivo, por lo que el fósforo se libera de manera más eficiente, dependiendo de las necesidades de las plantas, las cuales demandan fósforo durante su etapa de crecimiento. Por lo tanto, se puede reducir el uso de fertilizantes químicos fosfatados, disminuyendo así el impacto ambiental, ya que la disolución más lenta de la estruvita evita altas concentraciones de fósforo en el suelo o su liberación por escorrentía (Sena et al., 2020; Talboys et al., 2016; Zin et al., 2020).

La Unión Europea (UE) produce alrededor de 250 Mt de residuos domésticos al año. Las plantas de tratamiento mecánico-biológico (TMB) suelen gestionar estos residuos. Solo en 2017, había alrededor de 570 plantas de TMB en la UE, cuya capacidad de tratamiento era de 55 Mt (Eurostat, 2019). De manera habitual, la fracción orgánica de los residuos urbanos obtenidos en las plantas de TMB se composta y estabiliza. El resultado de este tratamiento es el material bioestabilizado, el cual es un compost de baja calidad. El uso de material bioestabilizado está restringido en agricultura por las regulaciones europeas (European Commission, 2018a), por lo que puede terminar en vertederos. Sin embargo, las restricciones de entradas de residuos en vertederos son cada vez más estrictas para cumplir con el principio de economía circular. En este sentido, de acuerdo con la normativa europea, solo el 10% de los residuos generados podrán ser depositados en vertederos en 2035 (European Commission, 2018b). Por tanto, es necesario desarrollar alternativas de aprovechamiento del material bioestabilizado.

La composición de fósforo en el material bioestabilizado varía entre 6 y 19 g P/kg (Lin et al., 2018). De igual forma, otros estudios de extracción de fósforo de varios desechos indicaron valores similares de concentraciones iniciales de fósforo en la materia prima. Los digestatos de residuos sólidos urbanos utilizados por Oliveira et al. (2016) tenían un contenido de fósforo de 8,11 g P/kg y más del 90% se extrajo mediante extracción con

ácido nítrico. Kalmykova y Karlfeldt Fedje (2013) estudiaron la recuperación de fósforo de las cenizas volantes de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU). Lograron una tasa de recuperación del 70% utilizando lixiviación-precipitación ácida de las cenizas procedentes de la incineración del material bioestabilizado con una concentración inicial de fósforo de 5,9 g/kg.

A través de una revisión bibliográfica, no se han encontrado artículos que utilicen material bioestabilizado como materia prima para la recuperación de fósforo. El proceso de extracción de fósforo se basa principalmente en la extracción con solventes ácidos por su alta eficiencia y bajo costo, aunque también se pueden extraer metales/metaloides (Ottosen et al., 2013). También es necesario encontrar un ácido adecuado para extraer el fósforo. Los ácidos inorgánicos pueden extraer todo tipo de fósforo y diferentes metales alcalinos de la materia prima. Por el contrario, los ácidos orgánicos tienen efectos quelantes, aumentando la concentración de metales y metaloides en los extractos líquidos, lo cual es una desventaja puesto que pueden contaminar la estruvita que se precipitase a partir del fósforo extraído (Fang et al., 2018b). Existen estudios previos que recuperaron fósforo de manera eficiente a partir de residuos orgánicos como lodos de depuradora y estiércol de cerdo. Por ejemplo, Barca et al. (2019) estudiaron la extracción de fósforo de lodos de depuradora mediante extracción convencional, comparando la eficiencia de ácido cítrico 1 M y ácido clorhídrico 1 M y obteniendo una eficiencia máxima de extracción de fósforo del 65% utilizando ácido cítrico. Liang et al. (2019) analizaron la extracción de fósforo de cenizas de lodos de depuradora, comparando la eficiencia del ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido oxálico en diferentes concentraciones. Los resultados muestran que se puede extraer el 95% del fósforo contenido en la materia prima. Ekpo et al. (2016a) recuperaron fósforo de estiércol de cerdo mediante tratamiento hidrotermal utilizando agua, hidróxido de sodio 0,1 M, ácido sulfúrico 0,1 M, ácido fórmico 0,1 M y ácido acético 0,1 M como disolventes de extracción. En este estudio, el uso de ácido sulfúrico alcanzó las mayores eficiencias de extracción, recuperando el 94% del fósforo contenido en la materia prima.

El presente Capítulo tiene como objetivo obtener extractos líquidos ricos en fósforo con un bajo contenido en metales pesados mediante extracción ácida a partir de material bioestabilizado, aptos para que dicho fósforo pueda ser precipitado en forma de estruvita. El estudio técnico comprende la optimización de la extracción ácida de fósforo, analizando el efecto de la temperatura, el tipo de ácido (inorgánico y orgánico) y la molaridad del ácido, así como la concentración de metales pesados en los extractos. Se utilizaron ácido sulfúrico y nítrico como ácidos inorgánicos y ácido cítrico y oxálico como ácidos orgánicos. Además, se determinó y modeló la cinética de extracción para obtener una correlación de transferencia de materia adecuada para ser utilizada en la etapa posterior de escalado del proceso de extracción. Desde el punto de vista económico, se realizó un estudio económico preliminar para comparar las estrategias óptimas de extracción de fósforo con ácidos inorgánicos y orgánicos. Para ello, se estimaron los costes totales de la etapa de extracción de una planta piloto para la recuperación de fósforo a partir de material bioestabilizado, y el precio de venta mínimo de la estruvita que podría producirse teóricamente.

7.2. Materiales y Métodos

7.2.1. Materia prima utilizada

Para realizar las extracciones con solventes ácidos se utilizó una partida de material bioestabilizado (MB4), cuya composición se resume en la *Tabla VII.1*. De media, esta partida de material bioestabilizado presenta la siguiente composición (g/kg sobre peso seco): 488,9 ± 5,0 de materia orgánica, 309,9 ± 4,9 de COT, 22,6 ± 0,5 de NT y 7,0 ± 0,3 de fósforo total.

Tabla VII.1. Composición de las dos partidas de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	MB4
pH		7,5
Humedad ^(a)	%	20,9
Cenizas ^(a)	%	40,5
Componentes orgánicos^(b)		
Materia orgánica	g/kg	488,9
COT	g/kg	309,9
Nutrientes principales y secundarios^(b)		
Nitrógeno total (NT)	g/kg	22,6
Fósforo (P)	g/kg	7,0
Potasio (K)	g/kg	14,5
Calcio (Ca)	g/kg	55,3
Magnesio (Mg)	g/kg	7,2
Sodio (Na)	g/kg	7,2
Micronutrientes^(b)		
Hierro (Fe)	g/kg	12,3
Manganeso (Mn)	mg/kg	354
Metales pesados^(b)		
Arsénico (As)	mg/kg	10,9
Níquel (Ni)	mg/kg	52,7
Cobre (Cu)	mg/kg	218
Zinc (Zn)	mg/kg	516
Plomo (Pb)	mg/kg	119
Cromo total (Cr)	mg/kg	161
Mercurio (Hg)	mg/kg	0,5
Cadmio (Cd)	mg/kg	2,4

^(a) Porcentaje sobre materia total (MT)

^(b) Porcentaje sobre materia seca (MS)

La partida MB4 fue utilizada sin moler, puesto que como se ha visto en los capítulos V y VI, el tamaño de partícula no afecta en la extracción. La distribución de tamaños de partícula se muestra en la *Tabla VII.2.*, en la cual se puede comprobar que aproximadamente el 50% del material bioestabilizado tiene un tamaño menor a 1 mm y un 98% del mismo tiene un tamaño inferior a 5 mm.

Tabla VII.2. Distribución del tamaño de partícula de las partidas de material bioestabilizado utilizadas. Fuente: Elaboración propia.

	$d_p < 1 \text{ mm}$	$1 < d_p < 5 \text{ mm}$	$5 < d_p < 10 \text{ mm}$	$10 < d_p < 20 \text{ mm}$	$d_p > 20 \text{ mm}$
MB4	49,99	47,61	2,02	0,37	0,01

7.2.2. Condiciones de operación

La experimentación planteada para este capítulo se presenta en la *Figura VII.1* de forma esquematizada.

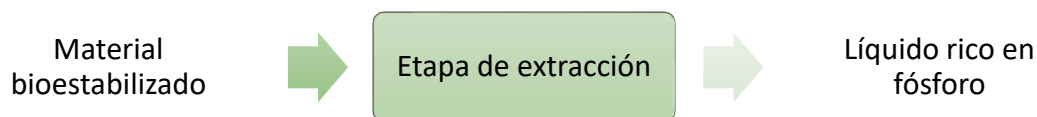


Figura VII.1. Esquema de la experimentación llevada a cabo para la extracción con solventes ácidos. Fuente: Elaboración propia.

Los equipos utilizados en la etapa de extracción han sido descritos en el Capítulo III de la presente memoria. En este apartado se exponen las condiciones de operación fijadas para los diferentes ensayos de la extracción convencional de fósforo con solventes ácidos.

Estudio de las variables de operación

Lo primero que se realizó fue un estudio preliminar de los parámetros críticos de la extracción ácida tomando como referencia los resultados de extracción con agua expuestos en el Capítulo V y VI. Estos parámetros fueron el tipo de solvente, su molaridad y la temperatura.

Para ello, en base a la bibliografía consultada (Barca et al., 2019; Ekpo et al., 2016a; Fang et al., 2018b; Kootstra et al., 2019), se llevaron a cabo experimentos fijando una relación S/L del 10% m/v para maximizar la recuperación de fósforo, un tiempo de 8 h y una velocidad de agitación de 200 rpm. Se utilizaron ácidos inorgánicos (sulfúrico y nítrico) y orgánicos (oxálico y cítrico) como solventes en la extracción utilizando diferentes concentraciones (0,1 – 0,5 M). Asimismo, se analizó la influencia de la temperatura (30-60 °C). Todos los experimentos se realizaron por duplicado. En la *Tabla VII.3* se muestra de manera resumida las condiciones de operación utilizadas en los ensayos de extracción convencional de fósforo con ácidos.

Tabla VII.3. Extracción convencional: Resumen de las condiciones de operación. Fuente: Elaboración propia.

Extracción convencional	
Relación S/L (%m/v)	10
Ácido	Sulfúrico, nítrico, oxálico, cítrico
Molaridad KOH (M)	0,1 - 0,5
Tiempo (h)	8
Temperatura (°C)	30-45-60
Agitación (rpm)	200
Tipo de sólido	Original sin moler

Determinación de la cinética de la extracción de fósforo

Se realizaron ensayos para la determinación de la cinética de extracción de fósforo utilizando ácidos inorgánicos (sulfúrico y nítrico) y ácidos orgánicos (oxálico y cítrico) empleando diferentes concentraciones de solvente (0,1, 0,25 y 0,5 M). Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones isotérmicas (30 °C) con una relación S/L de 10% m/v, una velocidad de agitación de 200 rpm y un tiempo entre 0 y 8 h.

El objetivo de los ensayos cinéticos es determinar la concentración de fósforo máxima alcanzada en las condiciones de equilibrio (C_e) y el coeficiente de transferencia de materia de la extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado (k).

Para ello se empleó el modelo cinético de pseudo segundo orden propuesto por Ho y McKay (1998) (eq. VII.1). En esta ecuación, C_t es la concentración de fósforo en el líquido en el tiempo t (g P/ kg), C_e es la concentración de fósforo en las condiciones de equilibrio (g P/kg) y k_2 es el coeficiente de transferencia de materia de pseudo segundo orden (kg/(g P · min))

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 \cdot C_e^2} + \frac{t}{C_e} \quad (\text{VII.1})$$

7.2.3. Métodos analíticos

Los métodos de caracterización de los extractos líquidos están descritos en el Capítulo III.

Caracterización del fósforo en el material bioestabilizado

La cuantificación del fósforo total en el material bioestabilizado se basa en el método de azul de molibdeno (APHA, 2012), en el cual realiza una digestión húmeda con ácido sulfúrico y nítrico con el fin de extraer todo el fósforo de la muestra sólida. Dicho método está descrito con detalle en el Capítulo III de la presente tesis.

Por otro lado, las distintas fracciones de fósforo existentes en el material bioestabilizado se cuantificaron mediante un protocolo de extracción secuencial descrito por Barca et al. (2019) y Lee y Kim (2017). Se cuantificaron cuatro fracciones de fósforo:

- Fósforo enlazado a compuestos por enlaces débiles extraídos en condiciones alcalinas suaves (0,5 NaHCO₃).
- Fósforo enlazado a compuestos de aluminio (Al) y hierro (Fe) obtenido en condiciones alcalinas fuertes (NaOH 0,1 M).
- Fósforo enlazado a compuestos de calcio (Ca) extraídos en condiciones ácidas diluidas (HCl 1 M).
- Fosforo enlazado a compuestos residuales estables extraídos en condiciones ácidas concentradas en caliente (HCl 10 M; 80 °C).

La concentración de fósforo en cada extracto se determinó por espectrofotometría (HITACHI UV 2000 espectrofotómetro, Hitachi Healthcare Americas, Estados Unidos) a una longitud de onda de 720 nm según el método de azul de molibdeno (APHA, 2012).

Propiedades físicas de los extractos

La densidad de extractos líquidos fue medida por gravimetría (30 °C). La viscosidad se caracterizó mediante un viscosímetro CFRC-100 Cannon-Fenske Routine, tamaño 100 (Cannon Instrument Company, Barcelona, España). Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

7.2.4. Estudio económico preliminar

Se realizó un estudio económico preliminar para comparar las estrategias óptimas de extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado en condiciones ácidas utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos como solventes. Con este objetivo, se han establecido cuatro posibles escenarios de extracción a partir de los resultados experimentales presentados en este Capítulo. Los escenarios A y B utilizan ácidos inorgánicos a altas concentraciones de ácido y los escenarios C y D, ácidos orgánicos a bajas concentraciones de ácido.

- Escenario A: ácido sulfúrico 0,5 M
- Escenario B: ácido nítrico 0,5 M
- Escenario C: ácido oxálico 0,1 M
- Escenario D: ácido cítrico 0,1 M

Se ha aplicado el método de los factores de Lang para calcular los costes económicos de la planta piloto. Este método factorial de estimación es ampliamente empleado para estimar los costes de las plantas industriales químicas. La descripción completa de este método se puede encontrar en la bibliografía (Sinnott, 2005).

Para cada escenario, se calcularon los costes totales de una planta piloto de extracción con una capacidad de producción de material bioestabilizado de 100 kg/h con una humedad del 25%. Además, se calculó la producción teórica de estruvita que se podría obtener mediante la precipitación del fósforo y se estimó su valor de mercado para verificar si el precio de venta es competitivo. Para aplicar este método se consideraron únicamente los costes de los equipos principales de la planta (tanque de extracción agitado, tanque de almacenamiento y centrífuga) y se compararon para cada escenario propuesto. Todos los escenarios, por tanto, siguen el mismo diagrama de flujo, el cual se muestra en la *Figura VII.2*.

Los requisitos de potencia de agitación se calcularon utilizando el criterio de que el coeficiente de transferencia de materia se mantiene constante en el cambio de estala. Dicho coeficiente se puede estimar con la correlación estimada en el apartado 7.3.2. El coste de los equipos principales (CEP) se estimó con el software CAPCOST. Finalmente, se calculó el Coste Total de Inversión (CTI) utilizando los factores propuestos por el método de Lang para instalaciones que utilizan sólidos y líquidos.

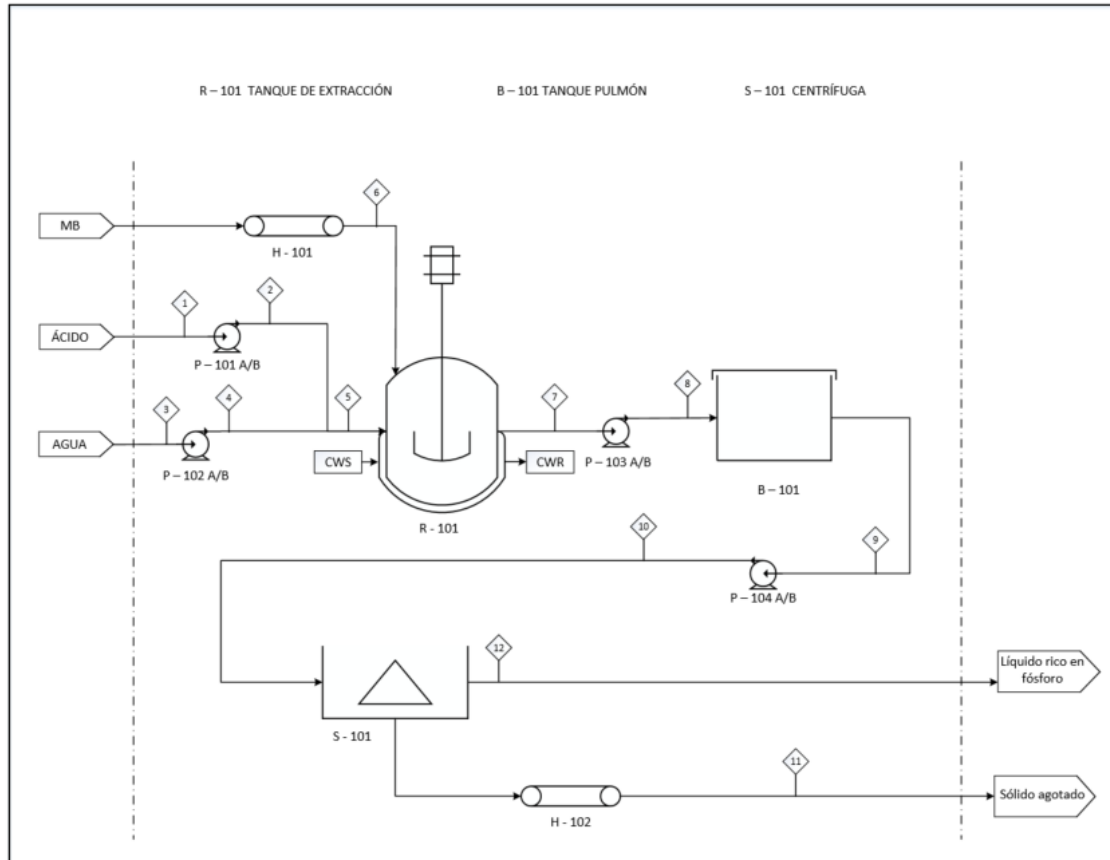


Figura VII.2. Diagrama de flujo común para todos los escenarios de la extracción ácida. H-10X: Cinta transportadora, P-10X: Bomba centrífuga, R-101: Tanque de extracción, B-101: Tanque pulmón, S-101: Centrífuga, MB: Material bioestabilizado, CWS: Entrada de agua de enfriamiento, CWR: Salida del agua de enfriamiento. Fuente: Elaboración propia.

Los costes de las materias primas utilizadas se estimaron a partir de las fuentes bibliográficas disponibles:

- Material bioestabilizado: 12 €/t (Resíduos do Nordeste, 2019)
- Agua de proceso: 3,16 €/m³ (Aquavall, 2017)
- Ácido sulfúrico 98% m/v: 77 €/t (Sinnott, 2005)
- Ácido nítrico 50% m/v: 300 €/t (Sinnott, 2005)
- Ácido oxálico: 1,14 €/kg (Sinnott, 2005)
- Ácido cítrico: 0,75 €/kg (Sinnott, 2005)

7.2.5. Análisis estadístico

Se realizó una prueba de ANOVA y se aplicó un diseño factorial multinivel para obtener las condiciones más adecuadas para la extracción de fósforo utilizando el software *Statgraphics Centurion XVIII*. Se utilizó la prueba ANOVA para concluir las diferencias estadísticas a un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$).

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Caracterización de las fracciones de fósforo en el material bioestabilizado

La caracterización de las fracciones de fósforo (*Figura VII.3*) indica que el 65% del fósforo total del material bioestabilizado está formado principalmente por fósforo enlazado a compuestos de Ca, mientras que el 5% corresponde a fósforo enlazado a compuestos de Al y Fe. Analizando las concentraciones de Fe y Ca en el material bioestabilizado (*Tabla VII.1*) se puede verificar estos porcentajes. Por tanto, la extracción de fósforo puede ser realizada bajo condiciones ácidas (Kalmykova y Karlfeldt Fedje, 2013; Lee y Kim, 2017). Barca et al. (2019) recuperaron fósforo de lodos de depuradora en condiciones ácidas, concluyendo que el 86,3% del fósforo está enlazado con Ca y el 3,5% con Fe y Al. Por tanto, debido a su composición, se concluye que el material bioestabilizado utilizado es una potencial fuente de fósforo, el cual se puede recuperar para obtener extractos líquidos ricos en fósforo aptos que puede ser precipitado posteriormente en forma de estruvita.

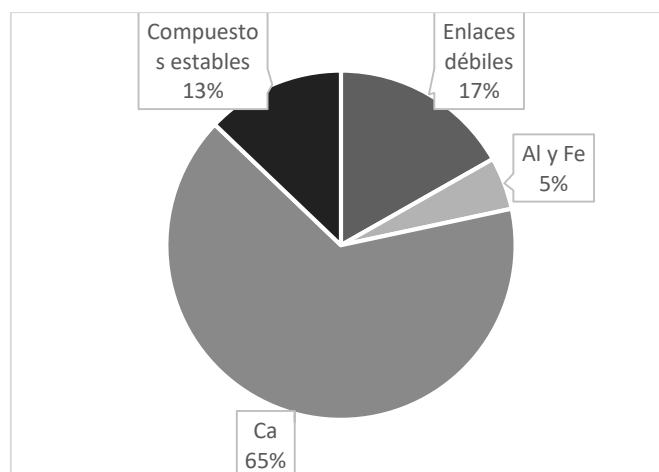


Figura VII.3. Fracciones de fósforo en el material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

7.3.2. Influencia de las condiciones de extracción de fósforo

Se identificaron tres factores críticos para extraer fósforo de manera eficiente. Para ello, se analizó el efecto de la temperatura (30, 45 y 60 °C), el tipo de disolvente de extracción (sulfúrico y nítrico como ácidos inorgánicos y oxálico y cítrico como ácidos orgánicos) y la concentración de disolvente (0,1, 0,25 y 0,5 M) en la recuperación de fósforo. Estos rangos de operación han sido seleccionados de acuerdo con resultados anteriores (Capítulo V y VI) y en base a la revisión bibliográfica sobre extracción de fósforo de residuos orgánicos sólidos (Barca et al., 2019; Biswas et al., 2009; Oliveira et al., 2016; Oliver-Tomas et al., 2019; Shiba y Ntuli, 2017; Szögi et al., 2015). En este estudio, los parámetros de operación que se mantuvieron constantes fueron: relación S/L 10% m/v, velocidad de agitación de 200 rpm y tiempo de operación de 8 h. Estos valores fueron seleccionados de estudios previos y no han sido optimizados (Barca et al., 2019; Darch et al., 2016; Fang et al., 2018a).

Efecto de la temperatura

Primero, se analizó el efecto de la temperatura sobre la extracción S/L. La *Tabla VII.4* resume las concentraciones de fósforo, COT y NT en los extractos utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos como solventes. Cabe señalar que también se realizaron blancos con ácidos para tener en cuenta la concentración de nitrógeno y carbono orgánico en los solventes de extracción.

Tabla VII.4. Concentraciones de fósforo, TOC y TN en los extractos obtenidos usando ácidos orgánicos e inorgánicos como disolventes. Las condiciones de operación fueron: 10% p / v, 200 rpm y 8 h. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de ácido	Molaridad (M)	Fósforo (g/kg MS)			COT (g/kg MS)			NT (g/kg MS)		
		Temperatura (°C)			Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
		30	45	60	30	45	60	30	45	60
Sulfúrico	0,1	2,1	1,9	1,8	27,2	33,0	34,4	4,1	4,8	5,4
	0,25	5,5	5,2	5,1	31,7	42,4	43,8	4,7	5,1	5,7
	0,5	6,6	6,3	6,1	32,8	44,4	47,4	4,9	5,5	6,4
Nítrico	0,1	0,4	0,3	0,2	25,1	31,2	30,4	3,9	6,3	6,8
	0,25	1,9	1,6	1,2	27,5	29,6	30,4	5,8	7,1	8,5
	0,5	5,1	5,0	4,9	40,6	40,8	41,3	9,7	10,5	11,2
Oxálico	0,1	2,5	1,7	1,6	0,6	18,7	44,0	4,3	4,3	4,6
	0,25	4,3	4,3	3,7	3,5	26,3	45,0	4,5	4,6	5,4
	0,5	5,3	5,0	4,8	5,1	35,1	51,2	4,9	5,0	5,8
Cítrico	0,1	3,1	3,2	2,9	7,5	19,7	31,5	4,0	4,3	4,6
	0,25	5,0	4,8	4,8	20,6	25,1	32,0	4,1	4,5	4,9
	0,5	5,9	5,3	5,2	26,7	27,8	32,1	4,4	4,6	5,0

Nota: Los datos se muestran como el valor medio con menos del 5% de error relativo. En las concentraciones de COT y NT, solo se ha tenido en cuenta las concentraciones obtenidas tras la extracción sin sumar lo que puede llegar a aportar cada tipo de ácido.

Un aumento de temperatura implica mayores concentraciones de carbono y nitrógeno en el extracto debido a la solubilización de la materia orgánica (Ekpo et al., 2016a; Sun et al., 2013). En cuanto a la concentración de COT, el efecto de la temperatura fue más significativo cuando se utilizó ácido oxálico. Se observó un aumento de siete veces en la concentración de COT, de 0,6 g COT/kg MS a 44,0 g COT/kg MS, cuando la temperatura aumentó de 30 °C a 60 °C. Sin embargo, el efecto de la temperatura fue menos pronunciado cuando se usa ácidos inorgánicos y ácido cítrico. En general, la concentración de COT aumentó significativamente con la temperatura (entre 1,05 y 1,60 veces). Esto produjo diferencias significativas ($p < 0,05$) en el rango de temperaturas estudiado. Ekpo et al. (2016a) obtuvieron resultados similares en su

estudio sobre la extracción de fósforo de los purines de cerdo mediante un tratamiento hidrotérmico. El aumento de la temperatura de 120 a 170 °C mejoró la concentración de COT en 1,16 veces con ácido sulfúrico y 1,60 veces usando ácido fórmico. Sin embargo, una cantidad considerable de COT en los extractos líquidos puede tener una consecuencia negativa para la recuperación de fósforo en la posterior precipitación como estruvita debido a un efecto inhibitorio por la mayor presencia de grupos carboxilo (Wei et al., 2019). Por lo tanto, es recomendable operar a bajas temperaturas para que la concentración de COT en los extractos se pueda mantener baja.

Por otro lado, la concentración de NT en los extractos aumenta con la temperatura para todos los ácidos analizados (*Tabla VII.4*). En general, la concentración de NT osciló entre 4 g/kg y 6 g/kg, excepto cuando se utilizó ácido nítrico, que alcanzó 11 g/kg cuando la extracción se realizó a la temperatura y concentración máxima de ácido (60 °C y 0,5 M). El aumento de temperatura en el rango analizado no mejoró significativamente ($p > 0,05$) la concentración de TN en los extractos. Ekpo et al. (2016b) también concluyeron que la temperatura no afectaba significativamente en la solubilización de nitrógeno presente en gallinaza y digestato. La solubilización de nitrógeno podría deberse a la degradación de proteínas, como señalan algunos autores (Sun et al., 2013).

Con respecto a la extracción de fósforo, se observó una tendencia opuesta para la temperatura: se lograron concentraciones más bajas de fósforo a temperaturas más altas (*Tabla VII.4*). En el rango de temperaturas estudiado (30 – 60 °C) para todos los ácidos y concentraciones, la concentración de fósforo disminuye hasta en un 50%. Sin embargo, las diferencias no fueron significativas ($p > 0,05$). Estos resultados concuerdan con los de Ekpo et al. (2016a), quienes estudiaron la extracción de fósforo de purines de cerdo con distintos solventes, como agua, ácido sulfúrico y ácidos orgánicos. La posible razón de la disminución de la concentración de fósforo podría ser que, a temperaturas más altas, el fósforo disuelto puede precipitar con cationes de Ca, Mg y Fe (Ekpo et al., 2016a, 2016b). Oliver-Tomas et al. (2019) estudiaron la extracción de fósforo de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos. Este estudio analizó el efecto de la temperatura en la extracción de fósforo utilizando ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico. El estudio concluyó que las altas temperaturas no mejoran la extracción y el proceso puede llevarse a cabo a 40 °C.

Además, en términos de seguridad, no se recomienda trabajar con ácidos a altas temperaturas debido a los problemas de corrosión de los materiales y la necesidad de un mayor mantenimiento de los equipos. Desde un punto de vista técnico y económico, trabajar a temperaturas moderadas, como 30 °C, podría ser la opción más adecuada.

Influencia del tipo de ácido y su concentración

Se analizaron los efectos de la concentración y el tipo de ácido. Como puede verse, el aumento en la concentración de ácido mejoró la extracción de COT, NT y fósforo (*Tabla VII.4*). Esto significa que cuando el pH disminuye, se rompen más enlaces químicos y aumenta la concentración de compuestos solubilizados en los extractos (Xu et al., 2012).

En cuanto a la concentración de COT, el análisis ANOVA indica que los resultados obtenidos con ácidos orgánicos e inorgánicos son estadísticamente diferentes ($p < 0,05$). Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre los ácidos sulfúrico y nítrico o entre los ácidos oxálico y cítrico, respectivamente. En cuanto a la molaridad, el análisis estadístico muestra que los resultados son significativamente diferentes ($p < 0,05$) cuando la concentración de ácido aumentó de 0,1 M a 0,5 M, pero no cuando la concentración de ácido aumentó de 0,1 M a 0,25 M.

Como se explicó en la sección anterior, una alta concentración de COT en los extractos líquidos puede interferir en la posterior precipitación de fósforo como estruvita (Wei et al., 2019). Por tanto, el uso de ácidos orgánicos con molaridades más altas podría ser una desventaja en comparación con los ácidos inorgánicos.

Analizando la concentración de NT, el análisis ANOVA indica que solo el ácido nítrico presentó diferencias significativas ($p < 0,05$) en comparación con los otros ácidos, cuyos resultados fueron similares. Con respecto al efecto de la molaridad, los resultados estadísticos muestran diferencias significativas ($p < 0,05$) cuando la molaridad aumentó de 0,1 M a 0,5 M, pero no cuando aumentó de 0,1 M a 0,25 M. Las tendencias de extracción de COT y NT fueron similares. Estos resultados pueden explicarse porque la mayor parte del NT extraído está en forma orgánica (el nitrógeno orgánico en las muestras representa un 50% - 85% del nitrógeno total). Szögi et al. (2015) obtuvieron resultados similares en su estudio de extracción de fósforo a partir de purines de cerdo utilizando ácidos, ya que obtuvieron extractos en los que la mayoría del NT se encontraba en forma orgánica.

En cuanto a la extracción de fósforo, no se observaron diferencias significativas cuando se utilizaron ácido sulfúrico y ácido cítrico en concentraciones de 0,25 y 0,5 M ($p > 0,05$). Sin embargo, las concentraciones de fósforo fueron significativamente más bajas ($p < 0,05$) cuando se usaron ácido oxálico y ácido nítrico. Si se compara la concentración de fósforo extraído, el ácido sulfúrico y el ácido cítrico extraen entre un 20% y un 50% más de fósforo que el ácido oxálico y nítrico cuando se utilizaron concentraciones de 0,25 - 0,5 M. La extracción con ácido sulfúrico y ácido cítrico se ve favorecida por la concentración de protones que es el doble que cuando se realizó la extracción con ácido nítrico y ácido oxálico (Fang et al., 2018b; Shiba y Ntuli, 2017). El contenido de fósforo aumenta con la concentración de ácido en todos los casos. La prueba ANOVA también mostró que un aumento en la concentración de ácido condujo a un aumento significativo en la concentración de fósforo ($p < 0,05$).

Cabe señalar que, cuando se opera con molaridades bajas (0,1 M), el uso de ácidos orgánicos favorece la extracción de fósforo. Las concentraciones de P fueron de 2,5 y 3,1 g/kg cuando se utilizaron ácidos oxálico y cítrico a 30 °C, mayores que cuando se emplearon ácidos sulfúrico o nítrico (2,1 y 0,4 g/kg). Cuando la molaridad aumenta por encima de 0,1 M, la capacidad quelante del ácido oxálico podría ser la razón de la disminución del rendimiento de fósforo soluble (Kootstra et al., 2019).

El uso de ácido sulfúrico produjo los mejores resultados de extracción de fósforo (6,6 g/kg a 0,5 M), lo que corresponde a un rendimiento de extracción del 94,3%. A molaridades bajas (0,1 M), el ácido cítrico mostró los mejores resultados de extracción de fósforo (3,1 g/kg, 35,8% de rendimiento de extracción). Estos resultados concuerdan con estudios previos. Fang et al. (2018b) compararon el efecto de los ácidos minerales y los ácidos orgánicos en la recuperación de fósforo de las cenizas provenientes de lodos de depuradora incinerados. A baja concentración de ácido (0,1 M), la cantidad de fósforo recuperado fue dos veces mayor utilizando ácidos orgánicos (ácido cítrico y oxálico) que ácidos inorgánicos (ácido sulfúrico y nítrico). Sin embargo, para mayores molaridades de ácido (0,5 M), la cantidad de fósforo recuperada fue similar en todos los casos, obteniéndose las concentraciones más altas con ácido sulfúrico. Shiba & Ntuli (2017) compararon la extracción de fósforo de lodos de depuradora utilizando ácidos inorgánicos, como ácido sulfúrico y nítrico. En este estudio, el porcentaje de fósforo extraído fue del 34,3% para el ácido nítrico y del 41,6% para el ácido sulfúrico, seleccionándose este último como solvente. Por otro lado, Darch et al. (2016) compararon el uso de ácido cítrico, ácido oxálico y ácido maleico con una concentración de 0,02 mM para la extracción de fósforo de suelos de bosques tropicales. En este trabajo, con el ácido cítrico se obtuvieron las concentraciones de fósforo más altas (hasta 9 mg/kg), seguido del ácido oxálico (hasta 7 mg/kg).

Concentración de metales pesados en los extractos

El objetivo de la recuperación de fósforo mediante extracción ácida es obtener extractos líquidos ricos en fósforo que pueda precipitarse en forma de estruvita. Sin embargo, el uso de ácidos puede extraer metales pesados de los residuos orgánicos. Una alta concentración de metales pesados en el extracto es un inconveniente, ya que pueden precipitar junto con el fósforo y el producto sólido final podría contaminarse (Quist-Jensen et al., 2018). Los parámetros de operación deben seleccionarse para maximizar en los extractos la recuperación de fósforo al tiempo que minimiza la concentración de metales pesados en los mismos. La *Tabla VII.5* muestra la concentración de nutrientes secundarios y metales pesados extraídos a partir del material bioestabilizado bajo las diferentes condiciones experimentales utilizadas. En cuanto a los nutrientes secundarios, se alcanzaron mayores concentraciones a mayores concentraciones de ácidos. Esto probablemente se deba a cambios de solubilidad a pH bajo, como indicaron los trabajos de Quist-Jensen et al. (2018) y Wang et al. (2015). Las concentraciones de Mg, Fe y Mn aumentaron considerablemente cuando las concentraciones de ácido aumentaron de 0,1 M a 0,25 M ($p < 0,05$). Por otro lado, los nutrientes como el Ca, presentes en el extracto líquido rico en fósforo, pueden precipitar en forma de fosfato e interferir en la precipitación de estruvita (Oliveira et al., 2018). Por tanto, la concentración de nutrientes secundarios debe limitarse. Como puede observarse en la *Tabla VII.5*, los ácidos nítrico y cítrico extrajeron significativamente ($p < 0,05$) más Ca que los ácidos sulfúrico y oxálico. La concentración de Ca alcanzada en la extracción con ácido nítrico 0,5 M fue de 3517 mg/L, mientras que cuando se utilizó ácido cítrico 0,5 M, la concentración de Ca alcanzó 4373 mg/L. Por lo tanto, el uso de ácidos nítrico y cítrico para la extracción de fósforo puede presentar algunas

desventajas. Por otro lado, el ácido oxálico tiene una ventaja porque extrae menos iones Ca que podrían inhibir la precipitación de estruvita, ya los iones Ca pueden reaccionar con el grupo carboxilo del ácido oxálico, formando oxalato de calcio, el cual precipita durante la extracción y se eliminaría junto con el sólido agotado tras la etapa de extracción, haciendo que en el extracto líquido final exista una menor concentración de iones de Ca (Liang et al., 2019).

En cuanto a los metales pesados, los ácidos inorgánicos extraen más Cd que los orgánicos, llegando a extraer más del 90% del Cd de la materia prima. El ácido sulfúrico extrajo significativamente más Cr (5 mg/L) en comparación con los otros ácidos (< 2 mg/L). De manera general, el ácido sulfúrico extrajo 66,2 mg/L de metales pesados totales, seguido del ácido cítrico (47,9 mg/L), el ácido oxálico (45,5 mg/L) y el ácido nítrico (24,9 mg/L). Los metales pesados presentes en los extractos podrían eliminarse mediante tecnologías de membranas (Abdullah et al., 2019), mediante adsorción (Qin et al., 2020) o empleando resinas de intercambio iónico (Dąbrowski et al., 2004). Esta etapa de eliminación de metales pesados previa a la precipitación de la estruvita, proporcionaría un extracto líquido rico en fósforo que podría usarse para producir un fertilizante fosfatado sólido de mayor pureza.

Condiciones óptimas de operación

Los datos experimentales descritos anteriormente se analizaron estadísticamente. Se consideraron dos escenarios. El Escenario A solo consideró maximizar la concentración de P sin considerar el contenido de nutrientes y metales pesados en los extractos líquidos. Por otro lado, el Escenario B consideró maximizar la concentración de fósforo, al tiempo que se minimiza el contenido de nutrientes y metales pesados para que el fósforo pueda precipitarse en condiciones más favorables en forma de estruvita.

Los resultados obtenidos del Escenario A muestran que el solvente más adecuado es el ácido sulfúrico 0,5 M (deseabilidad del 99,0%), alcanzando un rendimiento de extracción de fósforo del 94,2%. Las mejores condiciones obtenidas del Escenario B indican el uso de ácido oxálico 0,1 M (deseabilidad de 74,5%), alcanzando un rendimiento de extracción de fósforo de 35,8%. En cualquier caso, la decisión final sobre el tipo de ácido a utilizar en la extracción se establecerá en base al estudio económico que se presenta en el apartado 7.3.4.

Tabla VII.5. Concentraciones de nutrientes y metales pesados en los extractos utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos como solventes. Condiciones de extracción: 10% m/v, 200 rpm, 30 ° C y 8 h. Fuente: Elaboración propia.

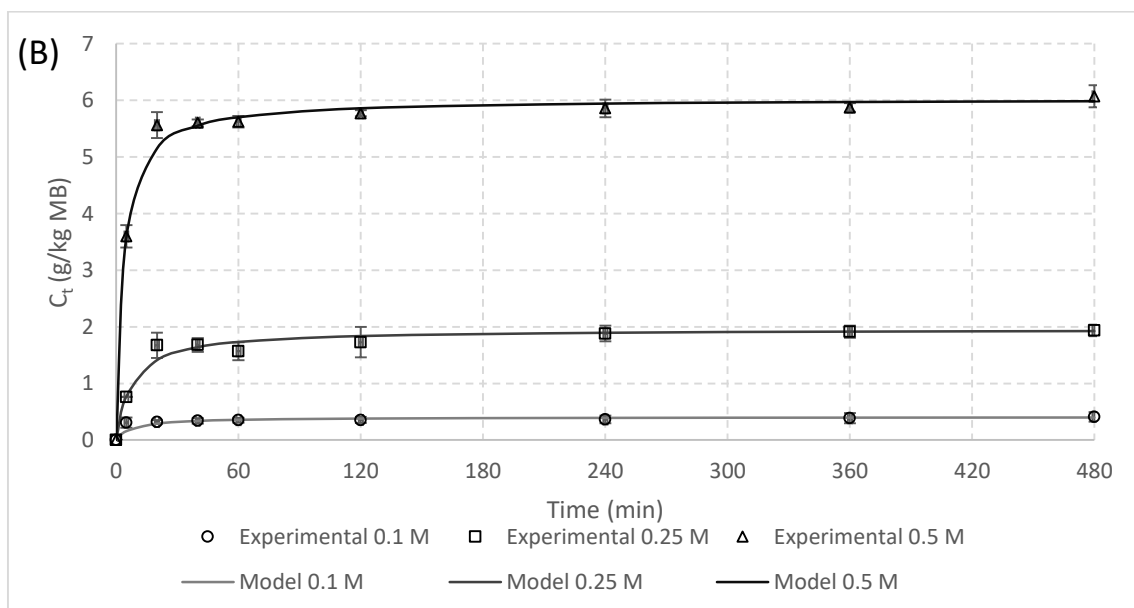
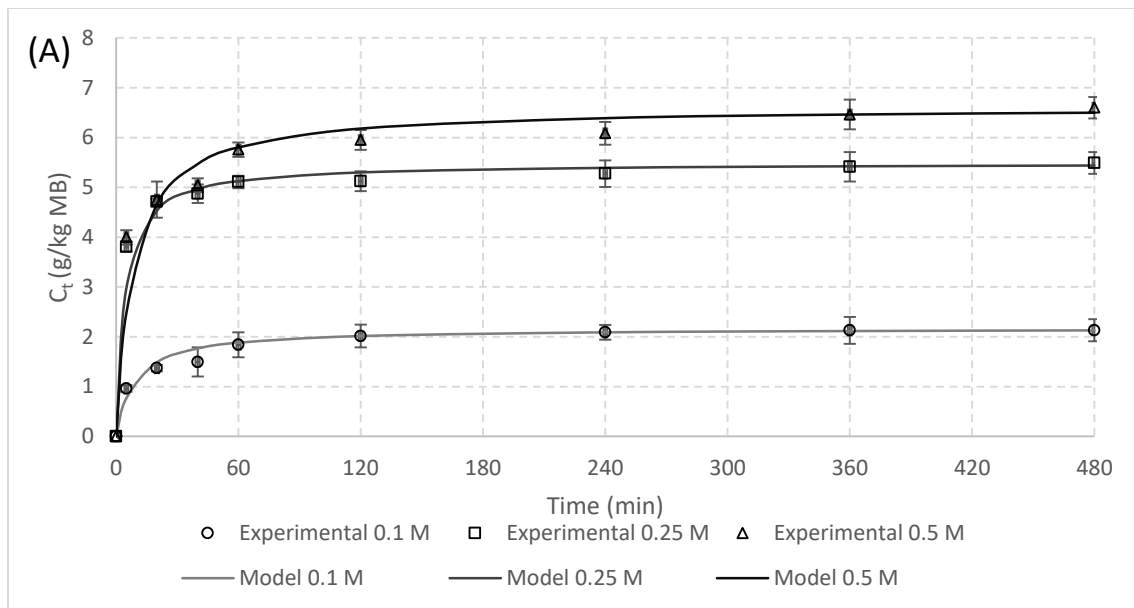
Componentes	Unidades	Ácido Sulfúrico			Ácido Nítrico			Ácido Oxálico			Ácido Cítrico		
		Molaridad (M)			Molaridad (M)			Molaridad (M)			Molaridad (M)		
		0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
Nutrientes													
Mg	mg/L	273	415	420	166	198	287	208	348	372	259	265	319
Na	mg/L	634	663	678	498	546	639	527	545	556	530	539	548
Ca	mg/L	532	589	725	1147	2757	3517	51	64	81	1938	4227	4373
Fe	mg/L	15,4	619	786	7,5	9,5	11,1	132	830	868	261	372	384
Mn	mg/L	16,1	27,9	28,3	4,2	8,4	17,6	8,7	23,3	25,2	19,9	26,7	27,9
Total	mg/L	1470,5	2313,9	2637,3	1822,7	3518,9	4471,7	926,7	1810,3	1903,1	3007,9	5429,7	5651,9
Metales pesados													
Cd	µg/L	16	201	217	6,4	21,6	224	12,0	14	15,1	28,3	83,5	103
Hg	µg/L	0,6	1,6	3,1	1,4	1,54	1,7	1,3	1,8	2,1	2,1	2,6	2,7
Ni	mg/L	0,5	2,5	2,6	0,3	1,9	2,4	0,6	1,4	2,0	0,6	0,9	0,9
Pb	mg/L	0,3	3,2	3,7	0,1	0,2	7,5	0,6	2,3	2,3	1,1	4,0	5,0
Cu	mg/L	0,2	3,4	6,5	1,2	1,3	4,7	2,4	5,0	8,9	1,6	2,1	2,1
Zn	mg/L	8,9	46,4	47,3	2,4	5,8	8,3	14	28,6	30	23,7	36,2	38,6
As	µg/L	366	730	923	155	667	712	440	602	675	446	516	525
Cr	mg/L	0,1	2,9	5,0	0,1	0,1	1,0	0,4	1,1	1,5	0,4	0,6	0,7
Total	mg/L	10,4	59,3	66,2	4,2	10,0	24,9	18,5	39,0	45,5	27,8	44,3	47,9

Nota: Los datos se muestran como el valor medio con menos del 5% de error relativo.

7.3.3. Cinética de la extracción de fósforo

En esta sección, se determinó la cinética de extracción para todos los ácidos utilizados a una temperatura de 30 °C utilizando un modelo cinético de segundo orden (Eq. VII.1). Este estudio cinético se lleva a cabo con el fin de determinar los parámetros cinéticos de la extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado. Además, se propone una correlación adecuada para el coeficiente de transferencia de materia, necesaria para realizar el escalado de la etapa de extracción y su posterior estudio económico asociado.

La Figura VII.4 muestra los puntos experimentales y el modelo cinético de ajuste para el ácido sulfúrico (Figura VII.4A), ácido nítrico (Figura VII.4B), ácido oxálico (Figura VII.4C) y ácido cítrico (Figura VII.4D).



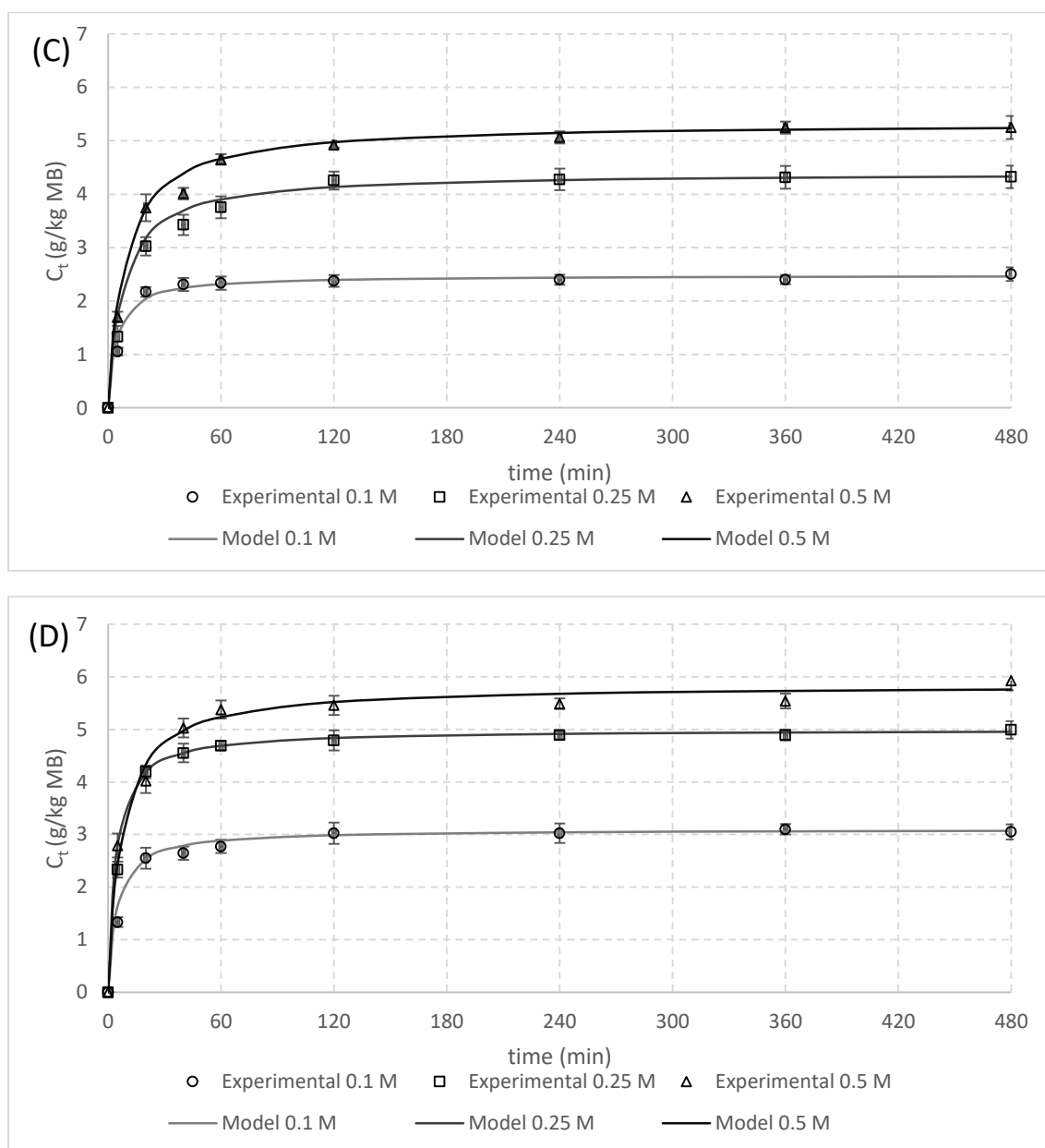


Figura VII.4. Cinética de la extracción de fósforo experimental y modelo utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos como solventes: (A) ácido sulfúrico. (B) ácido nítrico. (C) ácido oxálico. (D) ácido cítrico. Las condiciones de operación fueron: 10% m/v. 200 rpm y 30 °C. Fuente: Elaboración propia.

Los datos experimentales de concentración de fósforo (C_t) mostrados en la *Figura VII.4* se han ajustado a un modelo cinético de segundo orden (*Eq. VII.1*), como se explica en la sección 7.2.2. Después de 8 h, las concentraciones de extracción alcanzaron el equilibrio, lo que permite determinar los parámetros del modelo: el coeficiente de transferencia de materia (k_2) y la concentración de equilibrio (C_e). En la *Tabla VII.6*, se muestran estos parámetros de ajuste del modelo (k_2 y C_e) y el coeficiente de correlación (r^2). Como se puede comprobar, el modelo proporcionó un ajuste muy bueno a los datos experimentales ($r^2 > 0,996$). Asimismo, las concentraciones de equilibrio estimadas son similares a los datos experimentales obtenidos a los 480 min (*Figura VII.4*), con un margen de error máximo de $\pm 15\%$, lo que confirma la validez del modelo cinético de ajuste propuesto. Por otro lado, la *Tabla VII.6* muestra que el coeficiente k_2 disminuyó

cuando la molaridad del ácido aumentó para los cuatro ácidos estudiados. La disminución de k_2 varió entre 64% y 85%, dependiendo del ácido utilizado. Además, el parámetro C_e aumento con la molaridad (Tabla VII.6). Esta tendencia era la esperable. Empleando concentraciones elevadas, los ácidos tienen una mayor capacidad de extracción de fósforo, como se muestra en la sección 7.3.2. El parámetro C_e varió entre $0,40 \pm 0,01$ g/kg (ácido nítrico 0,1 M) y $6,61$ g/ kg (ácido sulfúrico 0,5 M) (Tabla VII.6). Además, se ha calculado una correlación para el coeficiente de transferencia de materia con la finalidad de validar estos resultados.

Tabla VII.6. Parámetros del modelo cinético de extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado utilizando una ecuación cinética de pseudo segundo orden. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de ácido	Molaridad (M)	k_2 (kg/(g P · min))	C_e (g P/ kg)	r^2
Sulfúrico	0,1	$0,050 \pm 0,001$	$2,17 \pm 0,03$	0,9992
	0,25	$0,043 \pm 0,002$	$5,49 \pm 0,06$	0,9996
	0,5	$0,018 \pm 0,001$	$6,61 \pm 0,01$	0,9986
Nítrico	0,1	$0,310 \pm 0,039$	$0,40 \pm 0,01$	0,9966
	0,25	$0,066 \pm 0,003$	$1,96 \pm 0,03$	0,9991
	0,5	$0,048 \pm 0,005$	$6,03 \pm 0,07$	0,9995
Oxálico	0,1	$0,093 \pm 0,009$	$2,48 \pm 0,04$	0,9993
	0,25	$0,030 \pm 0,001$	$4,40 \pm 0,05$	0,9995
	0,5	$0,022 \pm 0,001$	$5,34 \pm 0,07$	0,9995
Cítrico	0,1	$0,072 \pm 0,003$	$3,10 \pm 0,03$	0,9997
	0,25	$0,051 \pm 0,003$	$4,99 \pm 0,04$	0,9998
	0,5	$0,025 \pm 0,002$	$5,84 \pm 0,01$	0,9980

A altas concentraciones de ácido (0,5 M), la concentración de equilibrio prevista más alta fue de $6,61 \pm 0,01$ g/kg para el ácido sulfúrico, mientras que a baja molaridad (0,1 M), el ácido cítrico proporcionó el valor más elevado $3,10 \pm 0,03$ g/kg. Estos resultados concuerdan con las conclusiones mostradas en la sección 7.3.2., donde los ácidos orgánicos proporcionaron mejores resultados de extracción de fósforo cuando se utilizaron concentraciones bajas.

Por el contrario, comparando los parámetros cinéticos de la molaridad 0,5 M para ambos ácidos inorgánicos, se observaron diferencias no significativas ($p > 0,05$) en las concentraciones de fósforo extraído.

Correlación del coeficiente de transferencia de materia

Se ha propuesto una correlación del coeficiente de transferencia de materia basada en números adimensionales con el fin de justificar el efecto de la molaridad sobre dicho coeficiente.

La transferencia de materia en la extracción S/L ha sido ampliamente estudiada, aunque principalmente para cinéticas de primer orden (Bong et al., 2015; Liu et al., 2020; Pendse et al., 2020). Sin embargo, como el coeficiente de transferencia de materia obtenido en este estudio es de segundo orden, la correlación se ha adaptado de la siguiente manera (Eq. VII.2):

$$k_2 = A_2 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{0.33} \quad (VII.2)$$

$$Re = \frac{\rho_L \cdot d_p \cdot \omega}{\mu_L} \quad (VII.3)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_A} \quad (VII.4)$$

donde Re es el número de Reynolds (Eq. VII.3), Sc es el número de Schmidt (Eq. VII.4) y A_2 es una constante (g P/(kg · min)) que debe determinarse mediante regresión a partir de datos experimentales. Los parámetros necesarios para el cálculo de los números adimensionales son los siguientes: D_A es la difusividad molar (m²/s), d_p es el diámetro de partícula (m), ρ_L la densidad del líquido (kg/m³), μ_L la viscosidad del líquido (Pa · s), y ω la velocidad de agitación (1/s).

Para calcular Re y Sc , se analizaron experimentalmente ρ_L y μ_L (Tabla VII.7), d_p se aproximó a partir de la caracterización del tamaño de partícula (3,16 mm), ω fue una variable de operación (200 rpm) y D_A se determinó mediante la ecuación de Stokes-Einstein (Eq. VII.5), donde k_B es la constante de Boltzmann.

$$D_A = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu_L \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)} \quad (VII.5)$$

La Tabla VII.7 muestra los parámetros necesarios para calcular la constante A_2 y el coeficiente de transferencia de materia predicho (k_2). Un aumento de la molaridad de 0,1 a 0,5 M implicó un aumento de los valores de densidad y viscosidad de 0,4 a 3,2% y de 14 a 26%, respectivamente. Por otro lado, la difusividad molar disminuyó, ya que es inversamente proporcional a la viscosidad, según la Eq. VII.5. La disminución del Re con el aumento de molaridad se debe al aumento de los valores de las propiedades físicas (densidad y viscosidad) del extracto líquido, teniendo mayor efecto el aumento de la viscosidad. Sin embargo, con respecto a la tendencia del Sc , el factor contribuyente principal fue D_A , por lo que cuanto menor es el valor, mayor es Sc porque, de acuerdo con la Eq. VII.4, estos números son inversamente proporcionales. De esta forma, utilizando los números adimensionales y el k_2 experimental, se podría calcular la

constante A_2 . Para los cuatro ácidos, A_2 mostró la misma tendencia; disminuyendo a medida que aumentaba la molaridad. Una vez obtenida la regresión que permite calcular A_2 , se pudo predecir k_2 (Tabla VII.7). La desviación media de los valores k_2 ajustados y experimentales es inferior al 15%. De los resultados, se puede concluir que el factor más influyente en el coeficiente de transferencia de materia es el número Re . Un aumento en la molaridad del ácido (pH más bajo) provoca una disminución en el valor del número Re , obteniendo valores de coeficiente de transferencia más bajos (Tabla VII.6). Bong et al. (2015) también llegaron a una conclusión similar. En su estudio, analizaron el efecto de la carga de sólidos en tanques agitados sobre la transferencia de masa sólido-líquido con el fin de obtener una correlación de la transferencia de materia para un rango de carga sólida (0,08 a 0,4 v/v). La conclusión fue que el coeficiente de transferencia de materia (k_2) y el coeficiente de correlación constante (A_2) se vieron afectados significativamente por el número Re .

Tabla VII.7. Propiedades físicas y números adimensionales relativos a los solventes utilizados. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de ácido	Molaridad (M)	ρ_L (kg/m ³)	μ_L (cP)	$D_A \times 10^{13}$ (cm ² /s)	$Re \times 10^4$	$S_c \times 10^{10}$	$A_2 \times 10^8$ (kg/(g P · min))	$k_2 \times 10^2$ predicho (kg/(g P · min))
Sulfúrico	0,1	1008	2,50	5,61	2,24	4,38	9,51	5,02
	0,25	1024	2,56	5,39	2,21	4,56	8,12	4,31
	0,5	1041	3,39	4,15	1,69	7,85	3,24	1,81
Nítrico	0,1	1013	2,24	6,27	2,49	3,53	59,78	30,96
	0,25	1017	2,41	5,83	2,33	4,06	12,58	6,60
	0,5	1022	2,60	5,41	2,17	4,70	9,11	4,84
Oxálico	0,1	1013	2,46	5,71	2,27	4,26	17,73	9,33
	0,25	1016	2,59	5,44	2,17	4,68	5,57	2,95
	0,5	1017	2,90	4,85	1,94	5,88	4,01	2,17
Cítrico	0,1	1015	2,48	5,67	2,26	4,31	13,69	7,21
	0,25	1024	2,59	5,43	2,18	4,66	9,58	5,09
	0,5	1044	2,93	4,80	1,96	5,85	4,50	2,45

7.3.4. Evaluación económica preliminar

Finalmente, una vez elegidas las condiciones de operación óptimas en la extracción de fósforo, se realizó un estudio económico preliminar para comparar las estrategias óptimas de extracción. Para ello, se han establecido cuatro posibles escenarios de extracción a partir de los resultados experimentales presentados en este Capítulo, los cuales se diferencian en el tipo de ácido y su concentración. Dichos escenarios son los que siguen:

- Escenario A: ácido sulfúrico 0,5 M
- Escenario B: ácido nítrico 0,5 M
- Escenario C: ácido oxálico 0,1 M
- Escenario D: ácido cítrico 0,1 M

El coste de producción anual y el coste de producción por kg de estruvita se han estimado considerando que la planta opera 8000 h/año durante 10 años. Finalmente, se pudo calcular el precio mínimo de venta, considerando una tasa de interés del 10%. La *Tabla VII.8* resume los resultados obtenidos con el método de factores de Lang para los cuatro escenarios propuestos.

Tabla VII.8. Método de los factores de Lang para la estimación de los principales costes de la planta piloto de producción de estruvita con las siguientes condiciones de extracción: 30 °C, 10% m/v, 200 rpm, 100 kg/h material bioestabilizado con un 25% de humedad. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de ácido y molaridad	Rendimiento g/kg	Estruvita kg/h	CEP €	CTI €	Coste de producción €/año	€/kg	Precio de venta mínimo €/kg estruvita
Sulfúrico 0,5 M	6,60	3,92	30000	130000	98000	3,13	4,96
Nítrico 0,5 M	5,07	3,57	20000	110000	200000	7,00	8,68
Oxálico 0,1 M	2,51	1,47	30000	130000	150000	12,76	16,80
Cítrico 0,1 M	3,05	1,84	40000	170000	100000	6,79	11,93

El CEP oscila entre 20000 y 40000 €, correspondientes a ácido nítrico 0,5 M y ácido cítrico 0,1 M, respectivamente. De este coste, el tanque de extracción es el que más incrementa el precio, puesto que este equipo representa entre el 42% y el 64% del presupuesto total. El CTI, que es directamente proporcional al CEP, oscila entre 110000 y 170000 €. Por otro lado, el factor determinante en la estimación de los costes de producción es el coste de la materia prima utilizada. Cuanto más bajo sea el precio de la materia prima, menor será el coste de producción anual requerido y, por lo tanto, el coste de producción de la estruvita podría reducirse. De esta manera, el uso del ácido sulfúrico 0,5 M tuvo el coste de producción más pequeño (98000 €/año), mientras que el uso del ácido nítrico 0,5 M aumenta considerablemente el coste de producción (200000 €/año). Por el contrario, el coste de producción por kg de estruvita está asociado a la cantidad de fósforo que cada ácido puede extraer. Así pues, los ácidos inorgánicos, cuyos rendimientos fueron superiores a los ácidos orgánicos, tuvieron menores costes de producción por kg de estruvita (3,13 - 7,00 €/kg frente a 6,79 - 12,76 €/kg). Finalmente, el precio de venta mínimo de la estruvita, que se muestra en la *Tabla VII.8*, es el precio de venta a partir del cual la planta comenzaría a ser rentable. Como se puede observar, el menor precio de venta de la estruvita obtenido corresponde al escenario que se basa en el uso de ácido sulfúrico 0,5 M como disolvente con 4,96 €/kg; mientras que el precio más alto se obtiene en el escenario que usa ácido oxálico 0,1 M con un precio de 16,80 €/kg. En cualquier caso, estos precios son más elevados que los

precios estimados para la estruvita encontrados en bibliografía. Por ejemplo, Dockhorn (2009) estimó un precio de venta de 0,76 €/kg, y Yetilmezsoy et al. (2017) estimaron que el precio de venta de estruvita variaba entre 0,2 y 3,8 €/kg. Por tanto, una alternativa para obtener un proceso de extracción viable y competitivo podría ser mezclar el material bioestabilizado con otros compuestos orgánicos ricos en P, como residuos agrícolas (lácteos y bovinos, avícolas, porcinos) o residuos municipales (compost y lodos de depuradora). De esta manera, los costes de producción podrían disminuir significativamente y el precio de venta de la estruvita podría ser competitivo en el mercado de fertilizantes.

7.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la etapa de recuperación de nutrientes a partir del material bioestabilizado utilizando solventes ácidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

En relación con la composición de fósforo del material bioestabilizado

El material bioestabilizado es una materia prima prometedora para la extracción de fósforo en medio ácido debido a que se presenta un contenido en fósforo apreciable (7 g/kg).

En relación con la extracción ácida de fósforo

Se ha estudiado la extracción de fósforo en medio ácido analizando el efecto de la temperatura (30, 45 y 60 °C), del tipo de ácido (inorgánicos y orgánicos) operando con diferentes concentraciones de ácido (0,1, 0,25 y 0,5 M) en la extracción de fósforo en medio ácido. De los ensayos realizados se concluye que los parámetros de operación más favorables para conseguir una adecuada recuperación de fósforo fueron:

- Temperatura: 30 °C
- Ácidos inorgánicos (sulfúrico y nítrico) con alta molaridad (0,5 M)
 - Rendimiento de extracción: 86,7% - 94,3%, respectivamente
- Ácidos orgánicos (oxálico y cítrico) con baja molaridad (0,1 M)
 - Rendimientos de extracción: 35,8% - 43,6%, respectivamente

El contenido de metales pesados en los extractos líquidos muestra la necesidad de utilizar una etapa posterior a la extracción para eliminar, mediante tecnología de membranas o procesos de adsorción/intercambio iónico, los metales pesados antes de precipitar el fósforo en forma de estruvita.

En relación con la cinética de extracción del fósforo

El modelo cinético de extracción de segundo orden propuesto es adecuado para ajustar los resultados experimentales de extracción de fósforo con ácidos orgánicos e inorgánicos a una temperatura de 30 °C, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación elevados ($R^2 > 0,99$). Un tiempo de extracción de 8 horas es suficiente para alcanzar la concentración de equilibrio.

En relación con el estudio económico preliminar

El estudio económico preliminar muestra que, para una planta piloto con una capacidad de producción de 100 kg/h de material bioestabilizado, el precio de venta estimado de la estruvita que podría obtenerse no es competitivo. Los resultados más prometedores se obtuvieron utilizando ácido sulfúrico 0,5 M, siendo el coste total de la inversión de 130000 € y un precio mínimo de venta de la estruvita de 4,96 €/kg.

7.5. Bibliografía

- Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W. J., Jaafar, J., & Ismail, A. F.** (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>
- Antonini, S., Arias, M. A., Eichert, T., & Clemens, J.** (2012). Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. *Chemosphere*, 89(10), 1202–1210. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.026>
- APHA.** (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21th ed.). American Public Health Association.
- Aquavall.** (2017). Supply service fees 2017. Disponible en: http://aquavall.es/wp-content/uploads/2017/06/tarifas_agua_2017.pdf (Accedido: 27 de junio de 2019)
- Barca, C., Martino, M., Hennebert, P., & Roche, N.** (2019). Kinetics and capacity of phosphorus extraction from solid residues obtained from wet air oxidation of sewage sludge. *Waste Management*, 89, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.024>
- Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., & Kawakita, H.** (2009). Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences*, 21(12), 1753–1760. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62484-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62484-5)
- Bong, E. Y., Eshtiaghi, N., Wu, J., & Parthasarathy, R.** (2015). Optimum solids concentration for solids suspension and solid-liquid mass transfer in agitated vessels. *Chemical Engineering Research and Design*, 100, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.021>
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L.** (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.032>
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E.** (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>
- Darch, T., Blackwell, M. S. A., Chadwick, D., Haygarth, P. M., Hawkins, J. M. B., & Turner, B. L.** (2016). Assessment of bioavailable organic phosphorus in tropical forest soils by organic acid extraction and phosphatase hydrolysis. *Geoderma*, 284, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.08.018>
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., & Meesschaert, B.** (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
- Dockhorn, T.** (2009). About the economy of phosphorus recovery. In Ken Ashley, Don Mavinic, & Fred Koch (Eds.), *International Conference on Nutrient Recovery From Wastewater Streams* (pp. 145–158). IWA Publishing.
- Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Fletcher, L. A.** (2016b). Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, 214, 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012>
- Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Williams, P. T.** (2016a). A comparison of product yields and inorganic content in process streams following thermal hydrolysis and hydrothermal processing

- of microalgae, manure and digestate. *Bioresource Technology*, 200, 951–960. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.018>
- European Commission.** (2018a). Directive (EU) 2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 2008/98/EC on waste.
- European Commission.** (2018b). Directive (EU) 2018/850 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 1999/31/EC on the landfill of waste.
- Eurostat.** (2019). Municipal waste statistics. Disponible en: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics (Accedido: 27 de junio de 2019).
- Fang, L., Li, J. shan, Donatello, S., Cheeseman, C. R., Wang, Q., Poon, C. S., & Tsang, D. C. W.** (2018a). Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 348, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.201>
- Fang, L., Li, J. shan, Guo, M. Z., Cheeseman, C. R. R., Tsang, D. C. W., Donatello, S., & Poon, C. S.** (2018b). Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA). *Chemosphere*, 193(2018), 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.023>
- Ho, Y. S., & McKay, G.** (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- Kalmykova, Y., & Karlfeldt Fedje, K.** (2013). Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management*, 33(6), 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.040>
- Kootstra, A. M. J., Brilman, D. W. F. (Wim), & Kersten, S. R. A.** (2019). Dissolution of phosphate from pig manure ash using organic and mineral acids. *Waste Management*, 88, 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.038>
- Lee, M., & Kim, D. J.** (2017). Identification of phosphorus forms in sewage sludge ash during acid pre-treatment for phosphorus recovery by chemical fractionation and spectroscopy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.013>
- Liang, S., Chen, H., Zeng, X., Li, Z., Yu, W., Xiao, K., Hu, J., Hou, H., Liu, B., Tao, S., & Yang, J.** (2019). A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash. *Water Research*, 159, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.022>
- Lin, L., Xu, F., Ge, X., & Li, Y.** (2018). Improving the sustainability of organic waste management practices in the food-energy-water nexus: A comparative review of anaerobic digestion and composting. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 89, pp. 151–167). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.025>
- Liu, Y.-Z., Chu, G.-W., Li, Y.-B., Luo, Y., Fan, T.-X., Shao, L., & Chen, J.-F.** (2020). Liquid-solid mass transfer in a rotating trickle-bed reactor: Mathematical modeling and experimental verification. *Chemical Engineering Science*, 220, 115622. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115622>
- Luyckx, L., Geerts, S., & Van Caneghem, J.** (2020). Closing the phosphorus cycle: Multi-criteria techno-economic optimization of phosphorus extraction from wastewater treatment sludge ash. *Science of The Total Environment*, 713, 135543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135543>
- Oliveira, V., Ottosen, L. M., Labrincha, J., & Dias-Ferreira, C.** (2016). Valorisation of Phosphorus Extracted from Dairy Cattle Slurry and Municipal Solid Wastes Digestates as a Fertilizer. *Waste and Biomass Valorization*, 7(4), 861–869. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9466-0>

- Oliveira, Verónica, Labrincha, J., & Dias-Ferreira, C.** (2018). Extraction of phosphorus and struvite production from the anaerobically digested organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2837–2845. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.034>
- Oliver-Tomas, B., Hitzl, M., Owsianiak, M., & Renz, M.** (2019). Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 147, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.04.023>
- Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M., & Jensen, P. E.** (2013). Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere*, 91(7), 963–969. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.101>
- Pendse, V., Mazumdar, B., & Kumar, H.** (2020). Formulation of experimental data based model for solid-liquid mass transfer enhancement in three phase fluidized bed using nanofluid. *Data in Brief*, 28, 104990. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104990>
- Pramanik, B. K., Hai, F. I., Ansari, A. J., & Roddick, F. A.** (2019). Mining phosphorus from anaerobically treated dairy manure by forward osmosis membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 425–432. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.025>
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., & Aliyeva, J.** (2020). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258, 113777. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>
- Quist-Jensen, C. A., Wybrandt, L., Løkkegaard, H., Antonsen, S. B., Jensen, H. C., Nielsen, A. H., & Christensen, M. L.** (2018). Acidification and recovery of phosphorus from digested and non-digested sludge. *Water Research*, 146, 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.035>
- Resíduos do Nordeste.** (2019). Resíduos do Nordeste, EIM - Serviços - Corretivo Orgânico FERTI TRÁS-OS-MONTES. Disponible en: <http://www.residuosdonordeste.pt/ferti/> (Accedido: 27 de junio de 2019)
- Sena, M., Seib, M., Noguera, D. R., & Hicks, A.** (2020). Environmental Impacts of Phosphorus Recovery through Struvite Precipitation in Wastewater Treatment. *Journal of Cleaner Production*, 124222. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124222>
- Shiba, N. C., & Ntuli, F.** (2017). Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031>
- Sinnott, R. K.** (2005). Costing and Project Evaluation. In Coulson & Richardson's Chemical Engineering Volume 6. *Chemical Engineering Design* (Fourth, pp. 242–282). Elsevier.
- Smil, V.** (2000). Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25(1), 53–88. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.25.1.53>
- Sørensen, B. L., Dall, O. L., & Habib, K.** (2014). Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. *Waste Management*, 45, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.012>
- Sun, X. H., Sumida, H., & Yoshikawa, K.** (2013). Effects of Hydrothermal Process on the Nutrient Release of Sewage Sludge. *International Journal of Waste Resources*, 03(02). <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000124>
- Szögi, A. A., Vanotti, M. B., & Hunt, P. G.** (2015). Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. *Journal of Environmental Management*, 157, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.010>

- Talboys, P. J., Heppell, J., Roose, T., Healey, J. R., Jones, D. L., & Withers, P. J. A.** (2016). Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? *Plant and Soil*, 401(1–2), 109–123. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2747-3>
- Wang, X., Chen, J., Yan, X., Wang, X., Zhang, J., Huang, J., & Zhao, J.** (2015). Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 368–372. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.016>
- Wei, J., Ge, J., Rouff, A. A., Wen, X., Meng, X., & Song, Y.** (2019). Phosphorus recovery from wastewater using light calcined magnesite, effects of alkalinity and organic acids. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103334>
- Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G., & Shao, L.** (2012). Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 24(8), 1533–1538. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60969-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60969-8)
- Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., Kocak, E., & Akbin, H. M.** (2017). Feasibility of struvite recovery process for fertilizer industry: A study of financial and economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, 152, 88–102. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.106>
- Zin, M. M. T., Tiwari, D., & Kim, D. J.** (2020). Maximizing ammonium and phosphate recovery from food wastewater and incinerated sewage sludge ash by optimal Mg dose with RSM. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 86, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.020>

Capítulo VIII

Evaluación económica y
ambiental de las tecnologías
de producción de fertilizantes
líquidos

8.1. Introducción

En la actualidad, no solo es importante que los procesos de producción sean económicamente viables, obteniendo grandes beneficios, sino que deben ser procesos sostenibles que contribuyan a una mejora del medio ambiente, minimizando su impacto ambiental (Usmani et al., 2021).

Uno de los sectores que necesitan ser renovados es el de la producción de fertilizantes. Actualmente, la mayor parte de la producción de fertilizantes es de origen inorgánico, pudiendo estimarse que el 50% de la producción agrícola utiliza fertilizantes inorgánicos nitrogenados (Erisman et al., 2008) y que la demanda de los nutrientes necesarios (nitrógeno, fósforo y potasio, NPK) se incrementará con el tiempo para poder suplir la demanda de fertilizantes. El uso indiscriminado de los fertilizantes inorgánicos (Walling & Vaneckhaute, 2020) provoca un impacto negativo en el medio ambiente a través de un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación de las aguas subterráneas y la eutrofización de las aguas superficiales (Coskun et al., 2017). Por tanto, la necesidad de sustituir la fertilización inorgánica con fertilización procedente de fuentes orgánicas es cada vez más acuciante.

Existe una tendencia creciente hacia la producción de fertilizantes orgánicos y órgano-minerales a partir de desechos orgánicos, como son los residuos de cultivos, purines y lodo de depuradora (Ekpo et al., 2016; Ksheem et al., 2015; Pane et al., 2016). Estos residuos no deberían ser aplicados directamente debido a la posible presencia de patógenos y elementos potencialmente tóxicos. Sin embargo, dentro del marco de economía circular, una de las posibles soluciones es extraer los compuestos de interés (carbono y nutrientes) a través de una extracción sólido/líquido (Bloem et al., 2017).

En la extracción sólido/líquido se pueden utilizar como solventes agua o sustancias alcalinas en función de lo que se quiera recuperar. En el caso de la extracción con agua se busca producir un té del compost, el cual se considera un bioestimulante que corrige la falta de nutrientes en el cultivo y mejora la calidad de la planta (Islam et al., 2016). Por otro lado, la extracción en condiciones alcalinas se emplea para obtener un líquido rico en sustancias húmicas, que aporte, principalmente, carbono orgánico a los cultivos, además de mejorar el desarrollo de los cultivos y la retención del agua, así como disminuir las enfermedades y patógenos en las plantas (Amir et al., 2010; Canellas et al., 2015)

Respecto a la tecnología de extracción, antiguamente, el proceso de extracción consistía en dejar macerar la mezcla sólido/líquido durante, al menos, dos semanas (Siddiqui et al., 2009). Sin embargo, hoy en día existen otros procesos que permiten extraer los nutrientes sin alargar excesivamente el proceso, como son la extracción convencional (Monda et al., 2017; Tortosa et al., 2014) y la extracción asistida con microondas (Beneroso et al., 2014; Shao et al., 2019).

El proceso de producción de fertilizantes a partir de residuos orgánicos, como es el caso del material bioestabilizado, debe ser viable desde el punto de vista técnico, económico y ambiental. Dentro del criterio técnico, el fertilizante producido debe

cumplir con la normativa europea actual (Reglamento 2019/1009) en cuanto a composición en carbono orgánico total y nutrientes y una composición en metales pesados que no supere la concentración máxima permitida. Por otro lado, desde el punto de vista económico, el proceso debe obtener un fertilizante con un bajo coste de producción con el fin de poder fijar un precio de venta competitivo en el mercado actual. De igual manera, también debe presentar un coste de inversión atractivo para que los posibles inversores apoyen el proyecto y un tiempo de retorno de los beneficios adecuado a la planta, el cual se verá afectado directamente por el precio de venta del fertilizante. Finalmente, el criterio ambiental establece que el proceso diseñado debe minimizar el consumo de agua y de energía, no aportar gases de efecto invernadero que contribuyan al calentamiento global y que el fertilizante producido no contamine las zonas acuáticas a través de la eutrofización. De esta manera, el impacto ambiental del proceso productivo sería mínimo.

Para realizar el estudio económico se puede aplicar el método de los factores de Lang, debido a que es un método ampliamente conocido y utilizado para estimar los costes de una planta productiva (Amigun & von Blottnitz, 2009; Elseragawy et al., 2020; Marouli & Maroulis, 2005; Noor et al., 2020). Este método se basa en estimar los costes de la planta, como son los costes de producción y el coste total de la inversión (CTI), a partir del coste de los equipos. Para realizar la estimación de los costes se utilizan diversos factores que dependen del tipo de industria, puesto que considera plantas que manejan principalmente sólidos, líquidos o una mezcla de ambos (Sinnott, 2005).

Respecto al análisis ambiental, existen diversos métodos para evaluar un proceso industrial, entre los que se encuentran las métricas de sostenibilidad IChemE (IChemE, 2002). Las métricas IChemE son utilizadas para analizar la sostenibilidad y el impacto ambiental asociado a los procesos químicos industriales, puesto que permiten evaluar y comparar diversos escenarios a través del cálculo de determinados indicadores (Moreno-Camacho et al., 2019; Pérez et al., 2020). Dichos indicadores permiten cuantificar el uso de los recursos (agua, energía, ...), las emisiones al ambiente, los efluentes que se derivan a zonas fluviales y los residuos depositados en terrenos.

El objetivo principal del capítulo es comparar las tecnologías de producción de fertilizantes basadas en la extracción de carbono y nutrientes a partir del material bioestabilizado desarrolladas en los Capítulos V y VI. En el análisis se tendrán en cuenta (i) criterios técnicos, considerando los parámetros marcados por el Reglamento Europeo (UE) 2019/1009 en cuanto a composición de fertilizantes órgano-minerales líquidos, (ii) criterios económicos, comprobando si las alternativas cumplen con una relación coste-beneficio competitiva en el mercado actual y (iii) criterios ambientales, analizando las emisiones generadas en el proceso y el consumo de recursos materiales y energéticos. El análisis comparativo permitirá seleccionar la alternativa más adecuada desde el punto de vista económico y ambiental.

8.2. Materiales y Métodos

8.2.1. Descripción de los escenarios

Para poder obtener un fertilizante órgano-mineral líquido de acuerdo con el Reglamento (UE) 2019/1009, se lleva a cabo un proceso general que consta de dos etapas: una primera etapa de extracción sólido-líquido a partir del material bioestabilizado, de la que se obtiene un líquido rico en nutrientes, y una etapa posterior de concentración a vacío de los extractos líquidos, con el fin de obtener un concentrado rico en macronutrientes que podrá ser utilizado como fertilizante. La etapa de concentración sólo será necesaria si no se alcanzan tras la etapa de extracción las concentraciones de carbono orgánico y nutrientes requeridas. El diagrama de bloques del proceso se muestra en la *Figura VIII.1*.

Como base de diseño, se ha considerado una planta con una capacidad de tratamiento de 300 kg/h de material bioestabilizado con un 25% de humedad, correspondiente a una producción media de material bioestabilizado obtenida en una planta de tratamiento mecánico-biológico actualmente en operación.

El material bioestabilizado se obtiene tras el compostaje de la fracción orgánica proveniente de los residuos municipales procedentes de la recogida no selectiva. Actualmente su uso agrícola está siendo restringido debido a que se considera un compost de baja calidad (European Commission, 2018). Sin embargo, el material bioestabilizado tiene la siguiente composición promedio sobre materia seca: carbono orgánico total (COT): 281,5 g/kg, nitrógeno total (NT): 20,1 g/kg, fósforo (P): 6,7 g P/kg y potasio (K): 15,6 g/kg. Esto hace que sea un material con concentraciones de COT y nutrientes adecuadas para ser recuperados y obtener productos de alto valor añadido.

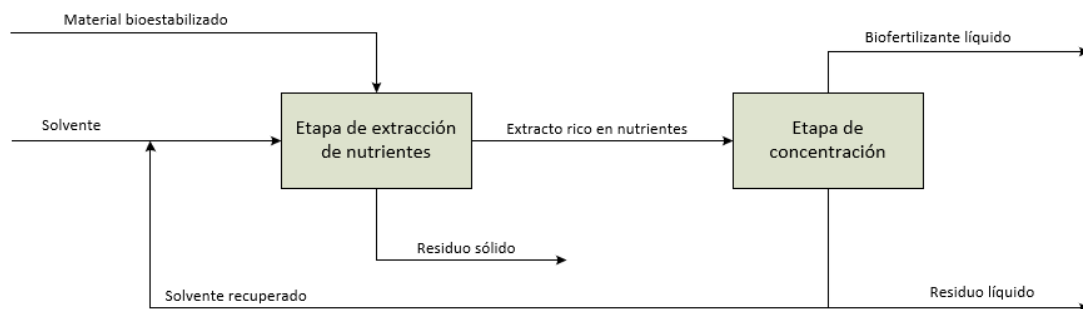


Figura VIII.1. Diagrama del proceso general para la obtención de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

Para realizar el estudio económico y ambiental se han considerado 4 escenarios para la producción de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado, los cuales se muestran en la *Tabla VIII.1*.

Tabla VIII.1. Escenarios planeados para la producción de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado utilizando las condiciones de operación óptimas obtenidas tras el estudio experimental. Fuente: Elaboración propia.

	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3	Escenario 4
Tipo de extracción	Convencional	Convencional	Microondas	Microondas
Solvente	Agua	KOH 1 M	Agua	KOH 0,87 M
Condiciones de operación				
Relación S/L (% m/v)	40	40	40	30
Tiempo (min)	1440	1440	2,5	5
Temperatura (°C)	45	45	80	157
Agitación (rpm)	200	200	--	--
Tipo de sólido	No molido, no tamizado	No molido, no tamizado	Molido ($d_p < 0,5$ mm), no tamizado	Molido ($d_p < 0,5$ mm), no tamizado
Concentración	1/10	--	1/8	--

Durante la etapa de extracción sólido-líquido, el material bioestabilizado, se pone en contacto con un disolvente (agua o disolución de KOH), bajo las condiciones especificadas en la *Tabla VIII.1*, con el objetivo de extraer los nutrientes contenidos en el sólido. Se han comparado dos tecnologías de extracción: convencional o asistida mediante microondas. La segunda etapa, en caso de ser necesaria, consiste en un proceso de concentración, y tiene por objetivo obtener concentrados de macronutrientes con valor comercial para su posterior uso como productos fertilizantes. Se ha seleccionado la concentración a vacío, debido a que en este proceso se mantienen todos los nutrientes iniciales presentes en el líquido de la etapa de extracción. Además, este sistema permite llegar a los niveles de concentración de carbono orgánico y nutrientes que establece la legislación para el uso de estos concentrados como fertilizantes.

8.2.2. Procedimiento del análisis económico y ambiental

Para poder realizar el balance económico y ambiental se ha seguido el procedimiento mostrado en la *Figura VIII.1*.

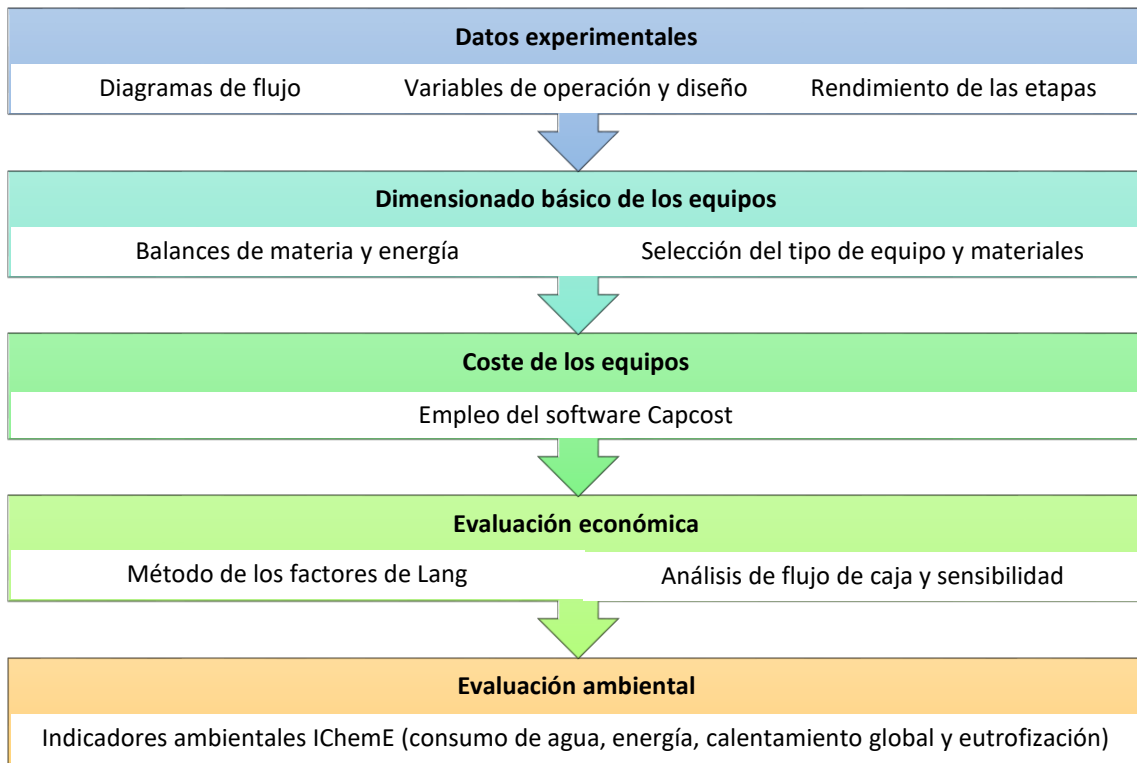


Figura VIII.2. Descripción del proceso de la elaboración del estudio económico y ambiental. Fuente: Elaboración propia.

Para realizar el análisis económico de los 4 escenarios, a partir de los datos experimentales se propusieron los diagramas de flujo de cada escenario, se seleccionaron los parámetros de operación y diseño de los diferentes equipos empleados en cada uno de los procesos propuestos y se estimaron los rendimientos de producción (L fertilizante/kg material bioestabilizado) de cada una de las etapas implicadas. A continuación, se resolvieron los balances de materia, estableciendo los flujos de entrada y salida, y se seleccionaron los equipos necesarios, así como el material de construcción. Después, se estimó el precio de dichos equipos a través del software Capcost, puesto que estos costes son necesarios para obtener todos los costes asociados al proceso utilizando, para ello, el método de los factores de Lang, descrito en el apartado 8.2.4. Finalmente, se realizaron los análisis económicos de flujo de caja y de sensibilidad con el fin de obtener, entre otros parámetros, el precio de venta del producto.

Una vez concluido el análisis económico se abordó el análisis ambiental, utilizando para ello, las métricas de sostenibilidad IChemE, a partir de las cuales se pudieron obtener los distintos indicadores ambientales de cada uno de los escenarios, tal y como se describirá en el apartado 8.2.5.

8.2.3. Diagramas de flujo y dimensionado de equipos

A partir de los datos experimentales obtenidos a escala de laboratorio se hace una propuesta de cambio de escala. Se proponen los diagramas de flujo de los escenarios, las variables de operación y diseño de cada equipo y se calculan los rendimientos de cada equipo/etapa. Con esta información se pueden dimensionar los equipos y, posteriormente, realizar la evaluación económica y ambiental. Los parámetros de diseño de cada uno de los equipos se encuentran en el Anexo I.

Escenario 1: Extracción convencional con agua

El proceso relativo al escenario 1 se muestra en la *Figura VIII.3* y consta de los siguientes equipos:

- Cuatro tanques agitados de extracción (R – 101 A/B/C/D)
- Un tanque pulmón (B – 101)
- Una centrífuga (S – 101)
- Un evaporador parcial de carcasa y tubos (D – 101)
- Un condensador total de carcasa y tubos (W – 101)
- Dos cintas transportadoras (H-101, H-102)
- Diez bombas sólido/líquido (P-101 A/B, P-102 A/B, P-103 A/B, P-104 A/B, P-105 A/B)

En este escenario y siguiendo el diagrama de flujo (*Figura VIII.3*), el material bioestabilizado (MB) se mezcla con agua en el tanque de extracción (R-101). La mezcla resultante se almacena en un tanque pulmón (B-101) y pasa a la centrifuga (S-101) donde se separa el sólido agotado del extracto líquido rico en nutrientes. Dicho líquido debe ser concentrado, por lo que se lleva a un evaporador parcial (D-101) donde se obtiene, por un lado, el extracto concentrado que puede ser considerado fertilizante líquido y, por otro, vapor de agua, el cual es condensado en el condensador total (W-101) con el fin de recircular el agua en el proceso y disminuir su consumo.

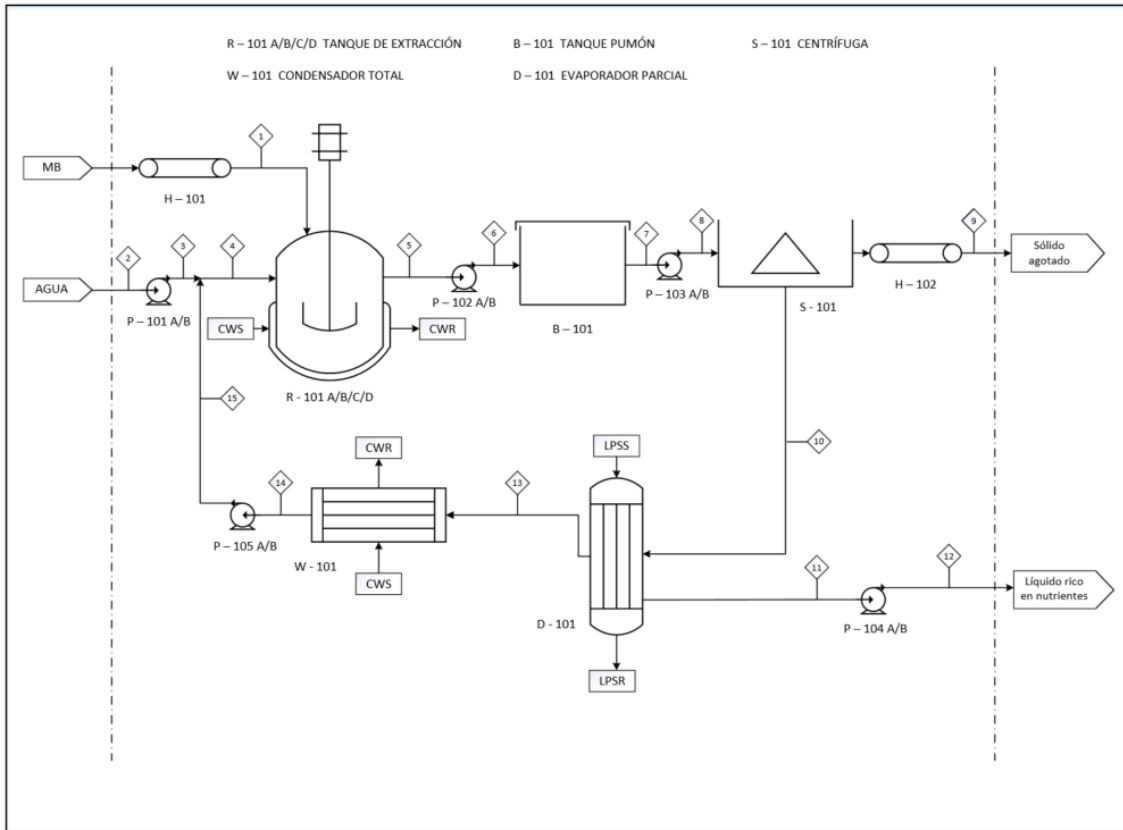


Figura VIII.3. Diagrama de flujo del escenario 1. Fuente: Elaboración propia.

Escenario 2: Extracción convencional con solvente alcalino

El proceso relativo al escenario 2 se muestra en la *Figura VIII.4* y consta de los siguientes equipos:

- Un tanque agitado de preparación de la disolución de KOH (R – 101)
- Cuatro tanques agitados de extracción (R – 102 A/B/C/D)
- Un tanque pulmón (B – 101)
- Una centrífuga (S – 101)
- Un tanque agitado de ajuste del pH (R – 103)
- Dos cintas transportadoras (H-101, H-102)
- Diez bombas sólido/líquido (P-101 A/B, P-102 A/B, P-103 A/B, P-104 A/B, P-105 A/B)

En este escenario, tal y como se muestra en la *Figura VIII.4*, antes de la extracción es necesario un tanque de preparación de la disolución alcalina (R-101) utilizando agua e hidróxido de potasio (KOH) sólido. Una vez preparada la disolución, ésta se mezcla con el material bioestabilizado en el tanque de extracción (R-102) y la mezcla resultante se almacena en el tanque pulmón (B-101) hasta su centrifugación (S-101). Una vez separado el sólido agotado y el extracto líquido, éste no necesita de una etapa posterior de concentración como en el escenario 1, pero sí requiere de una etapa de ajuste de pH

(R-103) que se realiza utilizando ácido nítrico. Tras dicho ajuste de pH, el líquido obtenido puede ser considerado como fertilizante.

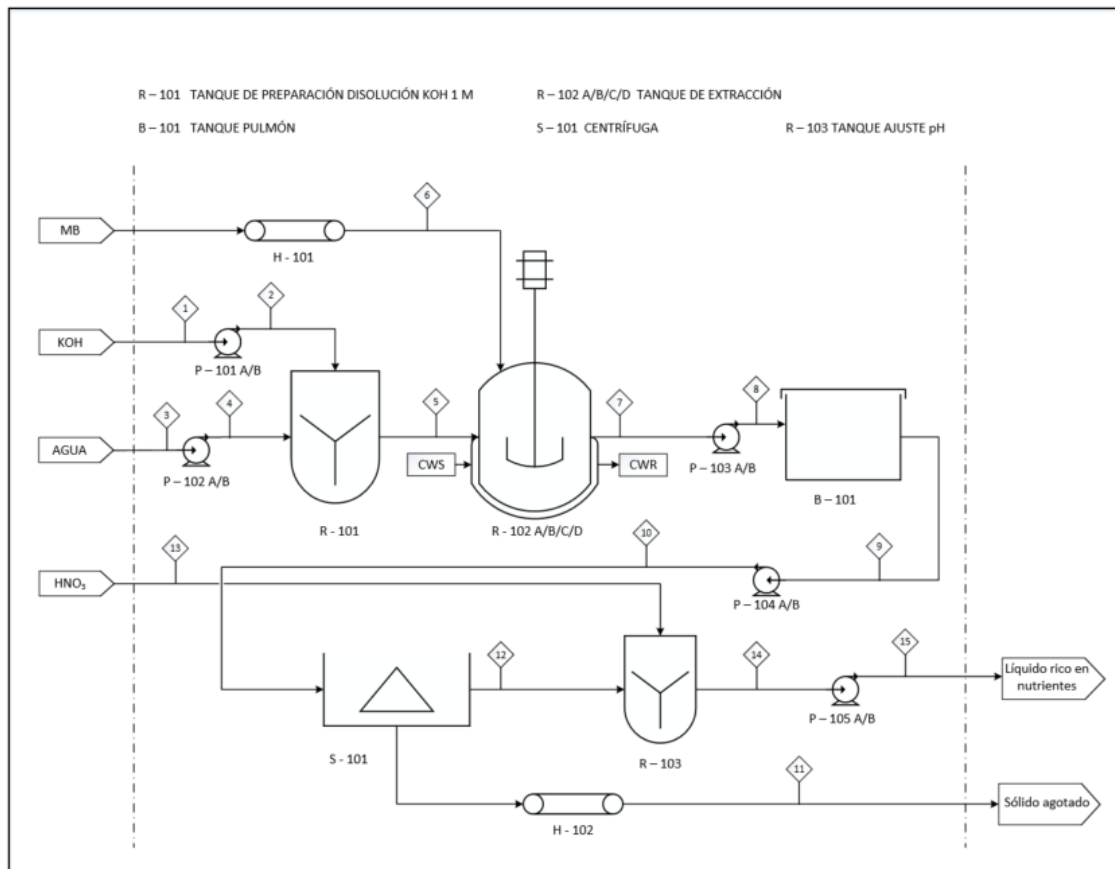


Figura VIII.4. Diagrama de flujo del escenario 2. Fuente: Elaboración propia.

Escenario 3: Extracción asistida con microondas con agua

El proceso relativo al escenario 3 se muestra en la Figura VIII.5 y consta de los siguientes equipos:

- Un equipo de molienda de sólidos (Z – 101)
- Cuatro reactores microondas (C – 101 A/B/C/D)
- Un tanque pulmón (B-101)
- Una centrífuga (S – 101)
- Un evaporador parcial de carcasa y tubos (D – 101)
- Un condensador total de carcasa y tubos (W – 101)
- Dos cintas transportadoras (H-101, H-102)
- Diez bombas sólido/líquido (P-101 A/B, P-102 A/B, P-103 A/B, P-104 A/B, P-105 A/B)

Comparando este escenario (Figura VIII.5) con el escenario 1 (Figura VIII.3), las diferencias que existen entre ambos son el tipo de reactor donde se produce la extracción, que en este escenario es un reactor asistido con microondas (C-101) en vez de un tanque de extracción agitado. Además, se necesita un molino (Z-101) para triturar

el material bioestabilizado hasta el tamaño de partícula establecido en el estudio experimental ($d_p < 0,5 \text{ mm}$) antes de ser alimentado al reactor.

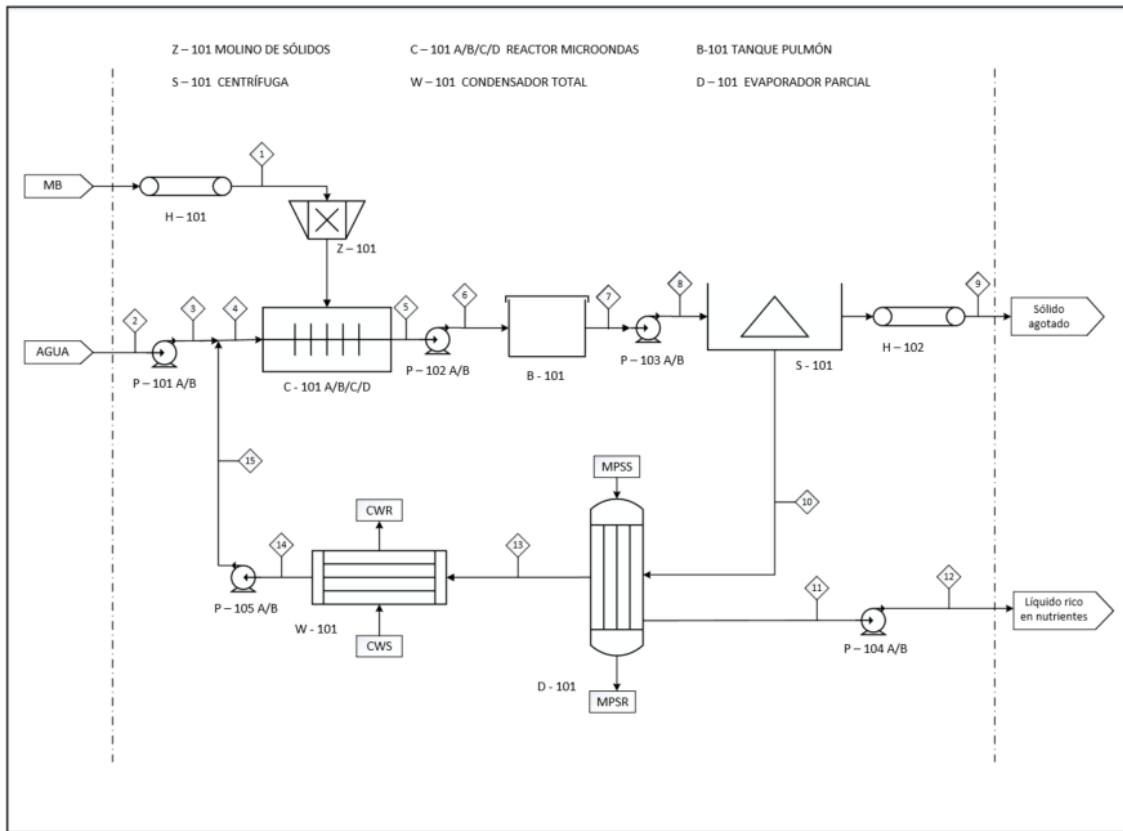


Figura VIII.5. Diagrama de flujo del escenario 3. Fuente: Elaboración propia.

El tipo de reactor microondas elegido es un modelo comercial de reactor tubular de flujo continuo (Diámetro: 100 mm y Longitud: 1500 mm) con un equipo generador de microondas con una frecuencia de 915 MHz con potencia ajustable entre 5 y 100 kW. El equipo generador de microondas se caracteriza por tener diversas fuentes de alimentación conmutadas y un magnetrón. Además, este equipo cuenta con un controlador PLC que puede ajustar la potencia para una mayor eficiencia de trabajo y una mayor vida útil del equipo. El equipo cuenta con refrigeración por agua con el fin de poder ser utilizado en ambientes polvorientos, húmedos y cálidos, tanto en espacios cerrados, como abiertos (Sairem, 2019a, 2019b). La hoja de especificaciones se encuentra en el Anexo I. Los reactores de microondas suelen ser más caros que los equipos tradicionales debido a los controladores que tienen los generadores de microondas, pero tienen un mayor beneficio económico a nivel operativo debido a una mejor velocidad de reacción, la selectividad del producto y el rendimiento de producción. Además, este tipo de equipos tienen una mayor seguridad para el operario y un mejor control del tiempo de residencia y los parámetros de operación en comparación con los métodos convencionales de producción (Estel et al., 2017; Sairem, 2017).

Escenario 4: Extracción asistida con microondas con solvente alcalino

El proceso relativo al escenario 4 se muestra en la *Figura VIII.6* y consta de los siguientes equipos:

- Un equipo de molienda de sólidos (Z – 101)
- Un tanque agitado de preparación de la disolución de KOH (R – 101)
- Cinco reactores microondas (C – 102 A/B/C/D/E)
- Un tanque pulmón (B-101)
- Una centrífuga (S – 101)
- Un tanque agitado de ajuste del pH (R – 102)
- Dos cintas transportadoras (H-101, H-102)
- Diez bombas sólido/líquido (P-101 A/B, P-102 A/B, P-103 A/B, P-104 A/B, P-105 A/B)

Si se compara este escenario (*Figura VIII.6*) con el escenario 2 (*Figura VIII.4*), y al igual que en el caso de los escenarios 1 y 3, las diferencias que existen entre ambos son el tipo de reactor donde se produce la extracción (reactor asistido con microondas (C-101)) y el molino (Z-101).

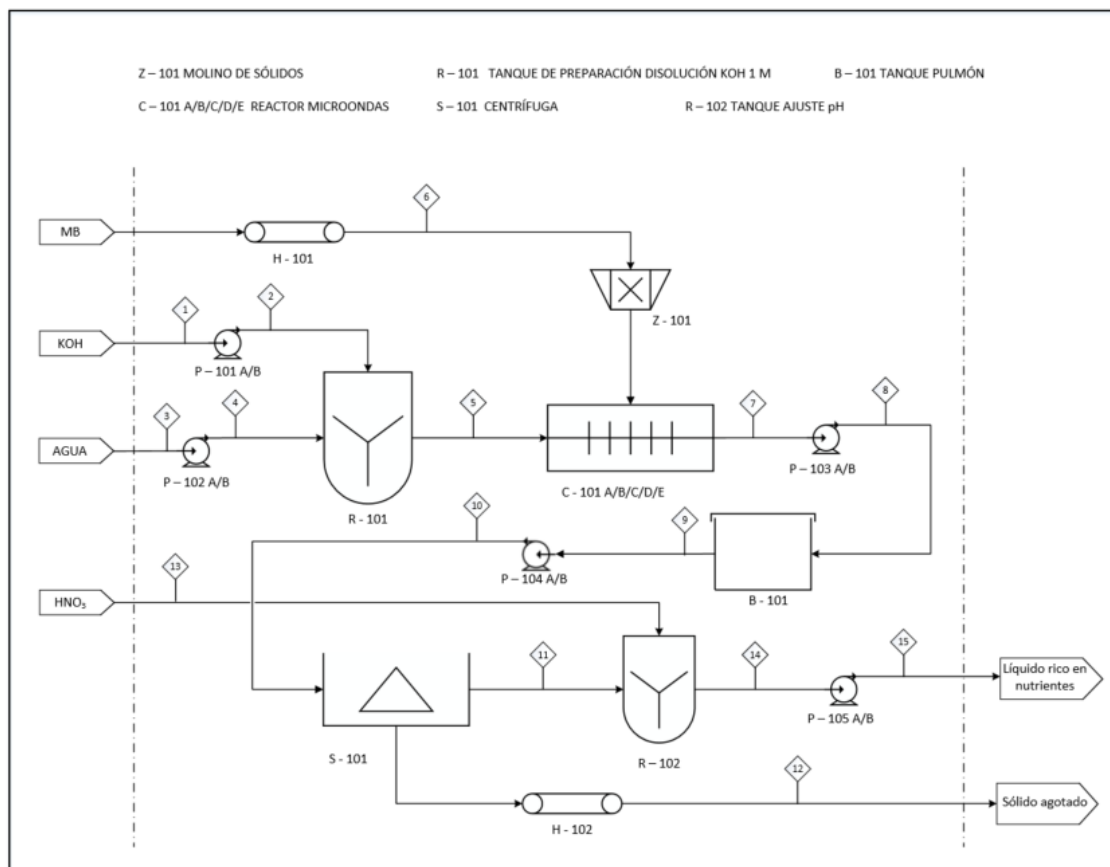


Figura VIII.6. Diagrama de flujo del escenario 4. Fuente: Elaboración propia.

Una vez establecidos todos los escenarios se puede plantear que parámetros son característicos de cada uno de los principales equipos para poder realizar su diseño. En la *Tabla VIII.2* se muestran los equipos diseñados en los cuatro escenarios planteados, así como sus características básicas de diseño.

Tabla VIII.2. Características principales de los equipos de los escenarios propuestos. Fuente: Elaboración propia.

Equipo	Parámetros de diseño	
	Establecidos	Calculados
Tanques de proceso	Tiempo de residencia, temperatura de operación	Volumen, encamisado, calor intercambiado
Tanques pulmón	Tiempo de residencia	Volumen
Agitador	Potencia específica	Número de agitadores
Centrífuga	Porcentaje de separación sólido/líquido, porcentaje de líquido recuperado	Velocidad de giro, energía
Evaporador	Porcentaje de concentración, fluidos de proceso, temperatura de entrada	Temperatura de operación, área de intercambio de calor, número de tubos, caída de presión, calor intercambiado, coeficiente de transferencia de calor
Condensador	Temperatura de entrada, fluidos de proceso	Temperatura de operación, área de intercambio de calor, número de tubos, caída de presión, calor intercambiado, coeficiente de transferencia de calor
Equipo de molienda	Tamaño de partícula inicial y final	Potencia, volumen, tipo de triturador
Reactor microondas	Tiempo de residencia, temperatura de operación	Volumen, potencia

En el caso de las cintas transportadoras y las bombas sólido/líquido se han considerado los diseños de trabajos previos (Fernández-Delgado, 2016) para poder estimar su precio.

8.2.4. Evaluación económica: método de los factores de Lang

Para estimar los costes de proceso asociados a cada uno de los escenarios se utilizó el método de los factores de Lang (Sinnott, 2005). Este método estima todos los costes a partir de los costes de los equipos principales involucrados en el proceso y tiene en cuenta si el proceso implica principalmente el manejo de sólidos, líquidos o ambos. Para obtener los costes, se debe multiplicar el coste de los equipos (CTE) estimados con el software Capcost por el factor (f) correspondiente, tal y como se muestra en la ecuación VIII.1.

$$Coste = f_{coste} \cdot CTE \tag{VIII.1}$$

Para los 4 escenarios propuestos se ha considerado que el proceso implica el manejo tanto de sólidos como de líquidos y, por tanto, para obtener el coste total de la inversión se han utilizado los factores mostrados en la *Tabla VIII.3*, siguiendo las ecuaciones *VIII.2 – 4*.

$$CFT = CTE \cdot (1 + f_1 + \dots + f_9) = CTE \cdot 3,15 \quad (\text{VIII.2})$$

$$CF = CFT \cdot (1 + f_{10} + f_{11} + f_{12}) = CFT \cdot 1,4 \quad (\text{VIII.3})$$

$$CTI = CF \cdot (1 + f_{13}) = CF \cdot 1,05 \quad (\text{VIII.4})$$

Tabla VIII.3. Factores típicos para la obtención de los costes de la planta a partir del coste total de los equipos. Fuente: Sinnott (2005).

Coste total de los equipos	CTE	1
Montaje de los equipos	f_1	0,45
Tuberías	f_2	0,45
Instrumentación	f_3	0,15
Parte eléctrica	f_4	0,1
Edificio y procesos	f_5	0,1
Servicios auxiliares	f_6	0,45
Almacenamiento	f_7	0,2
Desarrollo del sitio	f_8	0,05
Edificios auxiliares	f_9	0,2
Coste físico total de la planta	CFT	3,15
Diseño e ingeniería	f_{10}	0,25
Cuota del contratista	f_{11}	0,05
Contingencias	f_{12}	0,1
Capital fijo	CF	1,4
Capital de trabajo	f_{13}	0,05
Coste total de la inversión	CTI	1,05

Por otra parte, se pueden obtener los costes de producción asociados a la planta a partir de los datos de diseño, siguiendo lo recogido en la *Tabla VIII.4* y las ecuaciones *VIII.5 – 7*.

$$CDP = \text{costes variables} + \text{Costes fijos} \quad (\text{VIII.5})$$

$$\text{Coste de producción anual (CPA)} = CDP + CIP \quad (\text{VIII.6})$$

$$\text{Coste de producción por L de producto} = \frac{CPA}{\text{Fertilizante producido al año}} \quad (\text{VIII.7})$$

Tabla VIII.4. Resumen de los tipos de costes de producción. Fuente: Sinnott (2005).

ítem	Tipo de costes	Valores típicos
Costes directos de producción (CDP)		
<i>Costes variables</i>		
1	Materias primas	Balance de materia
2	Materiales varios	10% del ítem 5
3	Servicios auxiliares	Obtener con los factores de Lang
4	Envío y paquetería	Despreciable
<i>Costes fijos</i>		
5	Mantenimiento	10% del CF
6	Trabajo operativo	10% de CFT
7	Costes de laboratorio	20% del ítem 6
8	Supervisión	20% del ítem 6
9	Planificación de los gastos generales	50% del ítem 6
10	Cargos del capital	10% del CF
11	Seguros	1% del CF
12	Impuestos	2% del CF
13	Patentes	1% del CF
Costes indirectos de producción (CIP)		
14	Gastos de ventas	20% del CDP
15	Gastos generales	20% del CDP
16	Investigación y desarrollo	20% del CDP

Finalmente, una vez obtenidos tanto los costes de la planta como los costes de producción de cada uno de los escenarios se calcula el flujo de caja a 10 años, considerando que el tiempo de operación es de 8000 h/año. De esta manera, se puede obtener la rentabilidad de cada uno, así como su precio de venta mínimo. Este precio se obtiene teniendo en cuenta que el valor actual neto (VAN) de la planta sea 0 € y la tasa interna de retorno (TIR) igual a la tasa de descuento de flujos (10%). Una vez fijado el precio de venta mínimo se puede obtener el tiempo de retorno máximo de la inversión.

Las ecuaciones VIII.8-10 muestran el cálculo del VAN, el TIR y el tiempo de retorno de la inversión. Siendo t el periodo a tener en cuenta, F_t el flujo de caja del periodo t , k la tasa de descuento (10%), I_0 es la inversión inicial y n es el número de periodos a tener en cuenta.

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+k)^t} - I_0 \quad (\text{VIII.8})$$

$$\sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+TIR)^t} - I_0 = 0 \quad (\text{VIII.9})$$

$$\text{Tiempo de retorno} = \frac{\text{último periodo con flujo acumulado megativo}}{\text{valor absoluto del último flujo acumulado negativo}} + \frac{\text{valor absoluto del último flujo acumulado negativo}}{\text{valor del flujo de caja en el siguiente periodo}} \quad (\text{VIII.10})$$

8.2.5. Evaluación ambiental: Métricas de sostenibilidad IChemE

Las métricas IChemE (IChemE, 2002) son utilizadas para evaluar cualquier proceso industrial desde el punto de vista ambiental. En este caso, los 4 escenarios propuestos se van a comparar en cuanto a consumo de agua, consumo de energía, calentamiento global y eutrofización. Para ello, hay que tener en cuenta que los escenarios están planteados para operar 8000 h/año y que los equipos se amortizan a los 20 años.

Consumo de energía

El indicador de la energía distingue la energía importada y la energía exportada. En los escenarios propuestos no se exporta energía por lo que solo se tendrá en cuenta la energía importada utilizadas en las plantas. Dentro de la energía importada, ésta se puede presentar en forma de electricidad, fuel, gas, carbón, vapor de agua, etc.

Todos los escenarios necesitan diversos recursos energéticos en forma de energía eléctrica para que los equipos puedan funcionar. La cantidad de energía eléctrica necesaria se ha calculado considerando las potencias de cada equipo, obtenidas en el diseño de los mismos.

Por otra parte, los escenarios 1 y 3 utilizan también vapor de agua para poder concentrar los extractos líquidos y agua de enfriamiento para condensar el agua tras la extracción y devolverla al proceso de producción, por lo tanto, también se han de tener en cuenta estos flujos en el cálculo energético total de la planta.

Una vez que se han identificado todos los recursos energéticos se puede calcular el indicador asociado al consumo de energía, calculado como el uso neto total de energía primaria por kg de producto (kJ/kg producto), a través de la ecuación VIII.11.

$$\text{Consumo de energía} = \frac{\text{Energía primaria neta consumida anualmente (kJ/año)}}{\text{Fertilizante producido anualmente (kg/año)}} \quad (\text{VIII.11})$$

Consumo de agua

El siguiente indicador que se tuvo en cuenta fue el consumo de agua que presenta cada escenario. Para ello hay que tener en cuenta el consumo de agua de refrigeración, agua de proceso y otros tipos de agua utilizada en el proceso y el agua reutilizada en el proceso productivo.

En todos los escenarios planteados se utiliza agua en el proceso de producción de fertilizantes debido al uso de disolventes acuosos para extraer los nutrientes a partir del material bioestabilizado. La cantidad de agua utilizada en el proceso se puede obtener a partir del balance de materia.

De igual manera, todos los escenarios, excepto el 4, necesitan agua de refrigeración durante el proceso de producción de fertilizantes. Los escenarios 1 y 2 necesitan refrigerar el tanque de extracción y los escenarios 1 y 3 necesitan agua de refrigeración en el condensador total tras la concentración del extracto líquido.

Finalmente, en los escenarios 1 y 3 se ha tenido en cuenta el agua que se puede recircular al proceso y que resulta de la etapa de concentración.

Una vez establecidos todos los flujos de agua se puede calcular el consumo neto de agua como el agua utilizada menos el agua reutilizada anualmente, así como el indicador del consumo de agua por producto obtenido utilizando la ecuación VIII.12.

$$\text{Consumo de agua} = \frac{\text{Agua neta consumida anualmente (kg/año)}}{\text{Fertilizante producido anualmente (kg/año)}} \quad (\text{VIII.12})$$

Calentamiento global

Otro de los indicadores a tener en cuenta en cada uno de los escenarios es el referido al calentamiento global, el cual se mide considerando el dióxido de carbono (CO₂) equivalente producido. En este factor se deben tener en cuenta los gases de efecto invernadero emitidos que afectan de forma directa o indirecta al medio ambiente.

Al no tener mediciones de los gases de efectos invernadero producidos en cada uno de los escenarios se ha utilizado el factor proporcionado por el Ministerio de Fomento (Ministerio de Fomento, 2014), el cual es:

$$\text{Factor } CO_2 = 0,357 \frac{\text{kg } CO_2 \text{ eq}}{\text{kW} \cdot \text{h}}$$

Dicho factor estima la cantidad de CO₂ equivalente producido en base a la energía primaria consumida. De esta manera, sabiendo la cantidad de energía consumida en cada escenario se pueden estimar las emisiones de CO₂ equivalente.

Por otra parte, se necesita obtener el valor añadido del producto anualmente en cada escenario, el cual se calcula considerando la producción anual de fertilizantes y al precio de venta del mismo.

Una vez se tienen todos los parámetros se calcula el indicador del calentamiento global el cual se expresa como cantidad de CO₂ equivalente por el valor añadido del producto (kg CO₂ eq/€) utilizando, para ello, la ecuación VIII.13.

$$\text{Calentamiento global} = \frac{\text{Energía primaria neta consumida anualmente} \left(\frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{año}} \right) \cdot \text{Factor } CO_2 \left(\frac{\text{kg } CO_2 \text{ eq}}{\text{kW} \cdot \text{h}} \right)}{\text{Fertilizante producido anualmente} \left(\frac{\text{L}}{\text{año}} \right) \cdot \text{Precio de venta} \left(\frac{\text{€}}{\text{L}} \right)} \quad (\text{VIII.13})$$

Eutrofización

Finalmente, se ha de tener en cuenta que la composición de carbono orgánico y de nutrientes pueden provocar la eutrofización de las zonas acuáticas.

La eutrofización se calcula en base al flujo másico de fosfato equivalente. Por tanto, una vez calculado el flujo másico de cada sustancia involucrada, éste debe ser multiplicado por un factor de potencia dado (*Tabla VIII.5*).

Tabla VIII.5. Factores de potencia de las sustancias que afectan en la eutrofización. Fuente: Guía IChemE.

Sustancia	Factor de potencia
NO ₂	0,2
NO	0,13
NO _x	0,13
Ion amonio	0,33
nitrógeno	0,42
Ion fosfato	1
fósforo	3,06
COT	0,022

Una vez calculado el flujo de fosfato equivalente y, sabiendo el valor añadido del fertilizante producido anualmente, se puede calcular el indicador de eutrofización (g PO₄³⁻ eq/€) a través de la ecuación VIII.14.

Eutrofización

$$= \frac{\text{Flujo de fosfato equivalente} \left(\frac{\text{g PO}_4^{3-} \text{ eq}}{\text{año}} \right)}{\text{Fertilizante producido anualmente} \left(\frac{\text{L}}{\text{año}} \right) \cdot \text{Precio de venta} \left(\frac{\text{€}}{\text{L}} \right)} \quad (\text{VIII.14})$$

8.3. Resultados y discusión

8.3.1. Composición de los líquidos fertilizantes obtenidos en los escenarios

Antes de proceder a la descripción de los resultados del estudio económico y ambiental, se muestra a modo de resumen en la *Tabla VIII.6* la composición de los líquidos obtenidos en cada uno de los escenarios.

Tabla VIII.6. Resumen de la composición de cada uno los líquidos obtenidos en cada uno de los escenarios. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros	Unidades	Escenario				Reglamento 2019/1009
		1	2	3	4	
Propiedades físicas						
pH		6,04	6,51	7,63	6,73	--
Conductividad	mS/cm	21,1	71,9	19,9	74,4	--
Densidad	kg/m ³	1034	1102	1028	1074	--
Viscosidad	Pa·s	1,71	2,65	1,70	2,58	--
Compuestos de carbono						
COT	% m/v	17,8	6,9	9,0	3,9	3
Ácidos húmicos	%COT/COT _{total}	10,1	47,6	13,9	61,3	--
Fracción fúlvica ^a	%COT/COT _{total}	89,9	52,4	86,1	38,7	--
Nutrientes principales						
NT	% m/v	2,1	3,8	2,3	3,4	2
NO	% m/v	1,2	0,7	0,7	0,3	0,5
P como P ₂ O ₅	% m/v	0,04	0,2	0,03	0,1	2
K como K ₂ O	% m/v	4,2	8,3	3,1	8,2	2
Nutrientes secundarios						
Ca	g/L	21,8	4,8	8,5	0,2	--
Mg	g/L	6,6	0,8	3,1	0,2	--
Na	g/L	21,7	2,4	14,5	1,4	--
Micronutrientes						
Fe	mg/L	342	1300	167	3000	--
Mn	mg/L	115	43,8	30	12	--
Metales pesados						
Cu	mg/L	31,6	16,8	18,4	10,4	600
Zn	mg/L	132	108,4	40,7	33,1	1500
As	mg/L	1,8	1,3	1,5	0,7	40
Cd	mg/L	0,2	0,4	0,08	0,1	3
Hg	mg/L	0,001	0,02	0,001	0,03	1
Ni	mg/L	12,9	9,2	5,8	4,5	50
Pb	mg/L	0,3	6,6	1,6	2,2	120
Cr total	mg/L	4,8	5,3	1,9	1,5	--
Cr VI	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2

^a La fracción fúlvica está compuesta por ácidos fúlvicos y la fracción no humificada.
n.d.: no determinado

Como se ha comprobado en sus capítulos correspondientes, todos los líquidos cumplen con el Reglamento (EU) 2019/1009 en cuanto a la composición de fertilizantes órgano-minerales líquidos, si bien existen diferencias entre los 4 escenarios. Una de las diferencias más destacadas es la composición de los compuestos de carbono, ya que los líquidos obtenidos en los escenarios 1 y 3 presentan una mayor concentración de carbono orgánico total (COT), pero la cantidad de ácidos húmicos es menor que la de los escenarios 2 y 4. Sin embargo, en vista de que cumplen con los requisitos marcados por el reglamento europeo, estos líquidos podrían ser aplicados en terrenos agrícolas siempre y cuando se compruebe que su producción industrial es viable económica y ambientalmente.

Por otra parte, a partir de los datos experimentales (Capítulos V y VI), se han calculado los rendimientos de proceso de cada alternativa, expresado como producción de fertilizante líquido (L) por cada 100 kg de material bioestabilizado seco. Mediante la resolución de los balances de materia, se puede calcular la producción de fertilizante en cada uno de los escenarios de acuerdo con la base de cálculo establecida. Estos rendimientos son los siguientes:

- Escenario 1: 20,5 L/100 kg MB seco
- Escenario 2: 228,9 L/100 kg MB seco
- Escenario 3: 25,6 L/100 kg MB seco
- Escenario 4: 288,4 L/100 kg MB seco

8.3.2. Estudio económico

Una vez establecidos los diagramas de flujo de cada escenario y resueltos los balances de materia del proceso, se pudieron dimensionar los equipos necesarios. En la *Tabla VIII.7* se resumen los costes asociados de cada equipo, así como el coste total de los equipos de cada escenario.

Tabla VIII.7. Coste (€) de los equipos individual y total de cada uno de los escenarios. Fuente: Elaboración propia.

Equipo	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3	Escenario 4
Molino	--	--	28600	28600
Reactor microondas	--	--	580000	725000
Tanque KOH	--	900	--	1100
Agitador tanque KOH	--	1300	--	1500
Tanque extracción	18500	18500	--	--
Agitador extracción	18900	83500	--	--
Tanque ajuste pH	--	900	--	1000
Agitador tanque pH	--	600	--	700
Tanque pulmón	5800	5800	5800	6500
Centrífuga	112500	112500	112500	112500
Evaporador parcial	29200	--	31500	--
Condensador total	14900	--	16600	--
Cintas transportadoras	12300	12300	12300	12300
Bombas	20000	20000	20000	20000
CTE	232000	256100	807300	909200

Como se muestra en la *Tabla VIII.7*, los escenarios 1 y 2 (extracción convencional) tienen un CTE entre 2 y 3 veces menor que los escenarios 3 y 4, debido principalmente al coste de los equipos de extracción. En el caso de los escenarios 1 y 2 dicho equipo tiene un precio que oscila entre 18000 € y 28000 € y, por el contrario, en el caso del escenario 3 y 4, el precio del equipo microondas está comprendido entre 580000 € y 725000 €. La diferencia en el precio de este equipo microondas se debe a que en el caso del escenario 4 se trabaja con una relación S/L del 30% m/v, por lo que el flujo másico a tratar es superior al del escenario 3, el cual opera con una relación S/L del 40% m/v. Esto implica que en el escenario 4 se necesiten 5 reactores frente a los 4 que existen en el escenario 3 y, por tanto, exista una mayor diferencia en el precio total de este equipamiento. Además, hay que tener en cuenta que el equipo de microondas cuenta con controladores de operación para mantener la potencia y temperatura de operación. Esto provoca que el reactor asistido con microondas tenga un precio de hasta 40 veces más respecto al reactor convencional.

El siguiente paso del estudio económico es calcular el coste de las materias primas utilizadas, ya que forman parte de los costes de producción de fertilizantes y dependen de la cantidad utilizada. Los flujos de cada materia prima se han obtenido considerando los rendimientos obtenidos experimentalmente. Los costes unitarios de cada una de las materias primas son los siguientes:

- Material bioestabilizado: 1,32 €/t (Resíduos do Nordeste, 2019)
- Agua: 3,216 €/m³ (Aquavall, 2019)
- Hidróxido de potasio (KOH) 50% m/v: 1,20 €/L (Sinnott, 2005)
- Ácido nítrico (HNO₃): 0,306 €/kg (Sinnott, 2005)

En la *Tabla VIII.8* se resumen los flujos de cada una de las materias primas utilizadas en cada escenario. Como se muestra en dicha tabla, los escenarios 1 y 3 solo utilizan como materia prima material bioestabilizado y agua, a diferencia de los escenarios 2 y 4, que también necesitan hidróxido de potasio para realizar la extracción en condiciones alcalinas y ácido nítrico para ajustar el pH del líquido final. Además, en los escenarios 1 y 3, al reutilizarse el agua de la etapa de concentración, el flujo de agua necesario es entre 4 y 7 veces menor que el consumido en los escenarios 2 y 4. Esto repercutirá directamente en el coste de las materias primas, siendo estos escenarios los que presentan un coste anual de materias primas mayor (*Tabla VIII.8*).

Tabla VIII.8. Flujos de materias primas y coste total anual de las mismas para cada escenario. Fuente: Elaboración propia.

Materia prima	Unidades	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3	Escenario 4
Material bioestabilizado	kg/h	300	300	300	300
KOH 50% m/v	L/h	--	63,8	--	73,2
Agua	L/h	75,0	423,7	83,9	683,6
HNO ₃	kg/h	--	20,0	--	26,3
Coste anual total	€/año	33600	558700	33800	650200

A continuación, una vez establecidos los costes de los equipos y de las materias primas se pudieron calcular los diferentes costes de la planta utilizando, para ello, los factores de Lang, así como el precio de venta mínimo y el tiempo de retorno máximo de la inversión.

En la *Tabla VIII.9* se resumen los parámetros más importantes asociados a la evaluación económica de la planta. Como se muestra en dicha tabla, la producción de fertilizantes en los escenarios 1 y 3 es aproximadamente diez veces menor que la producción en los escenarios 2 y 4. Esto es debido a que en los escenarios 2 y 4 no es necesario concentrar los líquidos obtenidos tras la extracción, por lo que su producción es mayor. Esto repercute directamente en el coste de producción del fertilizante y en el precio de venta mínimo de los mismos. Tal y como se muestra, los costes y precios de los escenarios 2 y 4 se diferencian notablemente respecto a los obtenidos en los escenarios 1 y 3. Por otra parte, respecto al CTI, se puede comprobar en la *Tabla VIII.9* que los escenarios 1 y 2 (extracción convencional) presentan un coste tres veces menor que los escenarios 3 y 4 (extracción asistida con microondas), lo cual era esperable teniendo en cuenta los costes de los equipos (*Tabla VIII.9*).

Tabla VIII.9. Evaluación económica de los escenarios planteados. Fuente: Elaboración propia.

Escenario	Fertilizante producido	CTI	Coste de producción	Precio de venta mínimo	Tiempo de retorno máximo
Unidades	L/h	M€	€/L	€/L	años
1	46,1	1,1	2,4	4,0	7,1
2	515,0	1,4	0,4	0,7	7,0
3	57,7	3,7	5,0	9,1	7,1
4	648,8	4,2	0,7	1,1	7,1

Finalmente, considerando los datos obtenidos en la evaluación económica se realizó un análisis de sensibilidad con el fin de comprobar la influencia del precio de las materias primas en la viabilidad de cada escenario, considerando el VAN como variable de análisis. Los resultados se muestran en la *Figura VIII.7*. En dicha figura se muestra que, en todos los casos, un aumento en el precio del fertilizante, mejora la rentabilidad de la planta y, de igual manera, vender el fertilizante por debajo del precio mínimo de venta provoca que los escenarios analizados generen pérdidas. Por ejemplo, vender el fertilizante a un precio un 20% superior al precio de venta mínimo provoca que el VAN aumente entre 1 y 5 M€, en función del escenario. Por el contrario, si disminuye el precio de venta un 20% respecto al precio mínimo, la producción dejaría de ser rentable puesto que las pérdidas oscilarían entre 1 y 5 M€. Por otro lado, una variación en el precio de compra del material bioestabilizado no implica cambios significativos en el VAN de cada escenario. Por último, en el caso de los escenarios 2 y 4 también se ha tenido en cuenta el precio del hidróxido de potasio utilizado en el proceso. Como muestra la *Figura VIII.7*, la variación de su precio de compra sí que repercute levemente en las ganancias del proceso, haciendo que ambos escenarios pudieran perder rentabilidad si el precio de este reactivo aumentara por encima del precio considerado (1,2 €/L) sin cambiar el precio de venta del fertilizante.

Por tanto, para que los escenarios sean económicamente viables se debe vender el producto por encima del precio mínimo de venta el cual oscila entre 1 € y 9 € (*Tabla VIII.10*). Comparando los precios con fertilizantes órgano-minerales líquidos comerciales, éstos tienen un precio comprendido entre 6 y 10 €/L (El Corte Inglés, 2021; Humus y Fertilizantes, 2021; Leroy Merlin, 2021; Planeta Huerto, 2021), por lo que los fertilizantes producidos en los escenarios 1 y 3 podrían alcanzar un menor margen de beneficios cuando se vendiera el producto debido a que su precio de venta mínimo es elevado (4 – 9 €/L) por lo que la viabilidad de estos escenarios sería menor.

Por tanto, son los fertilizantes producidos en los **escenarios 2 y 4** los que pueden competir con los fertilizantes comerciales obteniendo beneficios de la producción por el margen entre el precio mínimo de venta y el precio de mercado. Comparando ambos escenarios, el escenario 2 sería el más favorable desde el punto de vista económico, ya que requiere un menor CTI para la construcción y producción, con menores costes de producción y mayor margen entre el precio de venta mínimo y el precio de mercado.

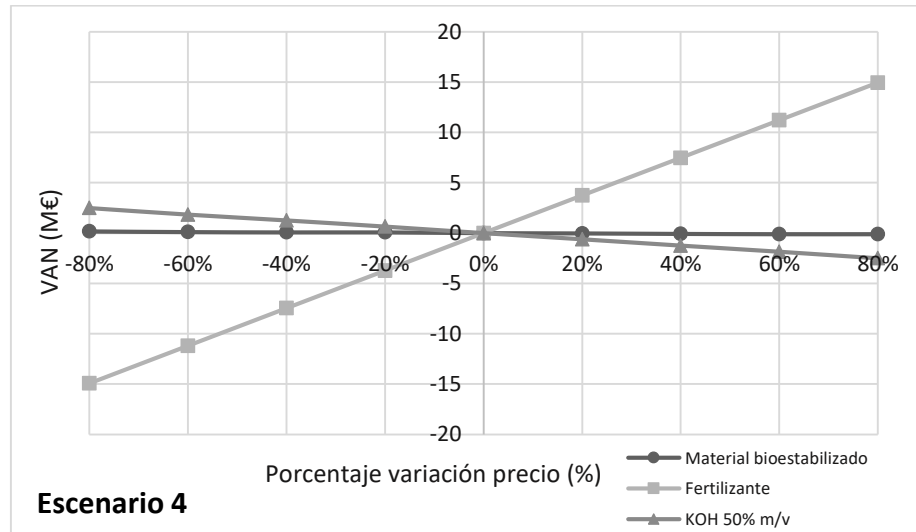
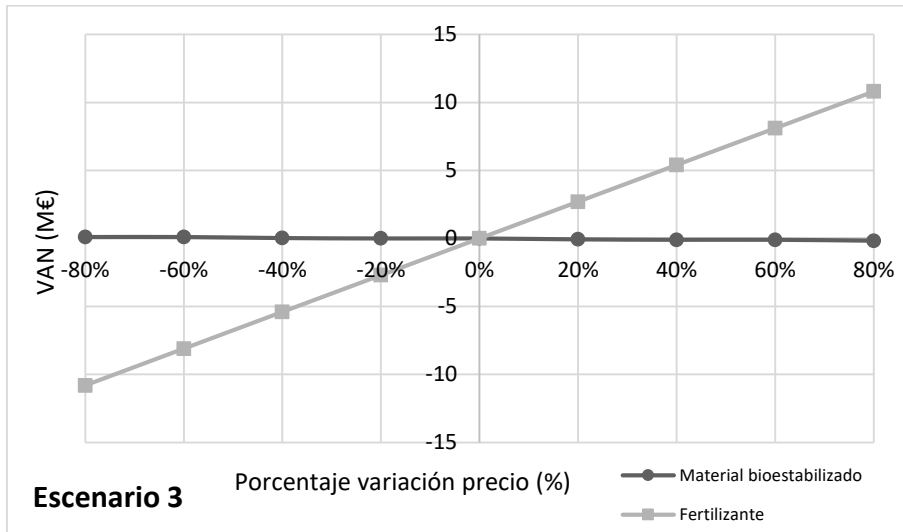
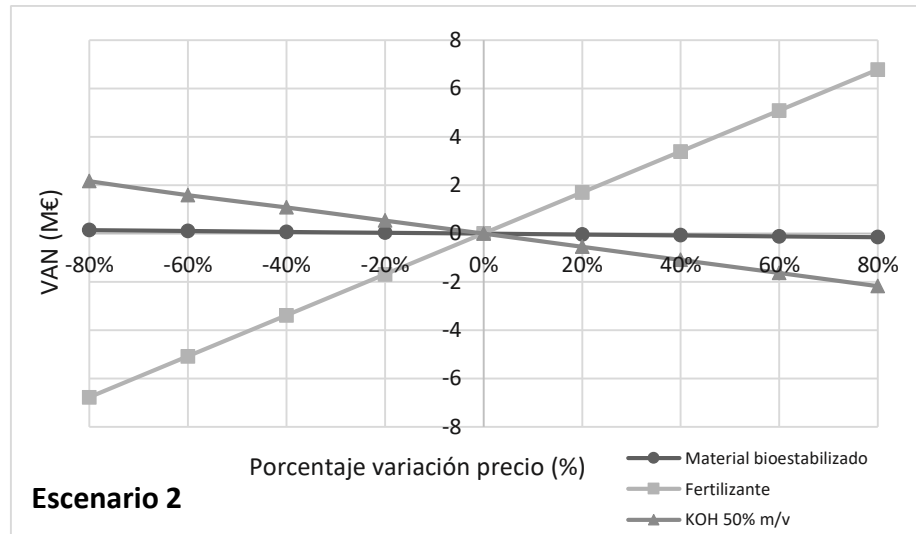
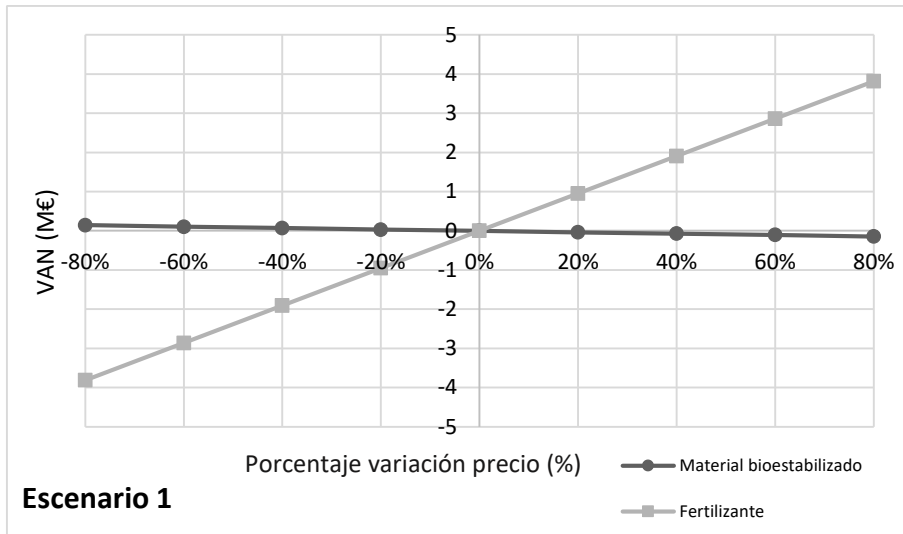


Figura VIII.7. Análisis de sensibilidad de los precios de las materias primas y del fertilizante para los 4 escenarios. Fuente: Elaboración propia.

8.3.3. Estudio ambiental

Dentro de los indicadores ambientales propuestos por la guía IChemE, se han elegido cuatro de ellos para evaluar el impacto en cada uno de los escenarios de estudio, siendo éstos el consumo de energía, el consumo de agua, el calentamiento global y la eutrofización de zonas acuáticas. Los resultados de cada indicador, así como la producción de fertilizante correspondiente a cada uno de los escenarios se muestra en la *Tabla VIII.10*.

Tabla VIII.10. Indicadores ambientales referidos a cada uno de los escenarios planteados. Fuente: Elaboración propia.

Indicador	Unidades	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3	Escenario 4
Fertilizante producido	$\frac{L}{h}$	46,1	515,0	57,7	648,8
Consumo de energía	$\frac{kW \cdot h}{kg_{producto}}$	9,4	0,5	14,2	1,2
Consumo de agua	$\frac{kg}{kg_{producto}}$	352,3	6,5	253,4	0,9
Calentamiento global	$\frac{kg CO_2 eq.}{€}$	0,8	0,3	0,6	0,4
Eutrofización	$\frac{g PO_4^{3-} eq.}{€}$	3,9	29,6	1,6	15,3

La producción de fertilizante en cada escenario (*Tabla VIII.10*) se ha calculado a través del balance de materia, teniendo en cuenta que todos los escenarios tratan 300 kg/h de material bioestabilizado. El fertilizante producido en los escenarios 1 y 3 es en torno a 10 veces más pequeño que el producido en los escenarios 2 y 4. Esto se debe a la necesidad de concentración de los extractos líquidos obtenidos en los escenarios 1 y 3 (extracción con agua) para poder cumplir con los límites establecidos por el Reglamento 2019/1009. Sin embargo, en los escenarios 2 y 4 los líquidos obtenidos tras la extracción no necesitan una etapa posterior de concentración, provocando que la producción sea diez veces menor. La producción influye en los valores de los indicadores ambientales considerados, tal y como se verá a continuación. Por otro lado, si se comparan las tecnologías de producción, son los escenarios 3 y 4 (tecnología de microondas) los que producen más fertilizante en comparación con los escenarios 1 y 2 (tecnología convencional). Esto es debido a que en el escenario 4 se fijó una menor relación S/L (30% m/v frente al 40% m/v de los demás escenarios) y a que en el escenario 3 la relación de concentración necesaria fue menor (1/8 frente a 1/10 en el escenario 1).

Respecto al consumo de energía, en la *Tabla VIII.10* se muestra que los escenarios 1 y 3 tienen un consumo energético considerablemente mayor en comparación con los escenarios 2 y 4. Existen dos causas principales para ello. La primera es la etapa de concentración en la que intervienen un evaporador parcial y un condensador total. Estos equipos consumen una elevada potencia energética (> 550 kW) para poder concentrar los extractos líquidos. La segunda causa es que el indicador está expresado respecto a la producción de fertilizantes, el cual es menor en estos escenarios. Comparando ambas

tecnologías, la *Tabla VIII.10* muestra que los escenarios 3 y 4 tienen un mayor consumo energético por kg de producto obtenido en comparación con los escenarios 1 y 2. Esto indica que la tecnología de microondas, en los escenarios analizados, implica un mayor consumo energético en comparación con las tecnologías convencionales de extracción, debido principalmente a la diferente temperatura empleada. La extracción convencional opera a temperaturas relativamente bajas (45 °C), inferiores a las requeridas cuando se emplea la tecnología de microondas (80 – 160 °C). Utilizar temperaturas altas en el proceso de extracción hace que el indicador del consumo energético sea mayor en la tecnología de microondas en comparación con la tecnología convencional. Además, hay que tener en cuenta que la tecnología de microondas requiere de controladores de proceso, lo cual incrementa el consumo y el coste total del equipo.

De igual manera ocurre con el consumo de agua (*Tabla VIII.10*), el cual tiene en cuenta el agua utilizada para enfriar, el agua de proceso y el agua recirculada. De ahí que en los escenarios 1 y 3, relativos a la extracción con agua, el indicador alcance valores de 250 y 350 kg de agua por kg de fertilizante producido. La etapa de concentración, así como la menor producción de fertilizantes en estos escenarios provoca que el indicador se incremente considerablemente, en comparación con los escenarios 2 y 4, cuyos indicadores toman valores inferiores a 10 kg de agua por kg de producto. Comparando las tecnologías de extracción, son los escenarios 1 y 2, en este caso, los que tienen indicadores mayores que los escenarios 3 y 4, respectivamente. Esto se debe a que la tecnología convencional necesita agua de refrigeración para mantener la temperatura de operación durante la extracción, lo cual unido a que la producción de fertilizante es menor que en la extracción asistida por microondas, provoca que el indicador del consumo de agua sea superior.

Una vez determinado el consumo de energía, se pudo calcular la aportación de cada escenario al calentamiento global. Se puede ver como en todos los casos (*Tabla VIII.10*) el indicador está por debajo de 1 kg CO₂ eq/€. Sin embargo, sí que es posible apreciar como en los escenarios 2 y 4, al presentar un menor consumo de energía y una mayor producción de fertilizante, el indicador del calentamiento global es aproximadamente la mitad respecto a los indicadores obtenidos en los escenarios 1 y 3. Por otro lado, no se pueden apreciar diferencias importantes entre la tecnología convencional y la microondas en cuanto al valor del indicador.

Finalmente, hay que tener en cuenta la posible eutrofización de las zonas acuáticas debido al vertido directo e indirecto de los fertilizantes. Señalar que la eutrofización se produce por un exceso de nutrientes en el agua como, por ejemplo, carbono orgánico, nitrógeno y fósforo. En este caso, son los escenarios 2 y 4 los que muestran mayores valores del indicador debido a que anualmente la producción de fertilizantes supera ampliamente a la de los escenarios 1 y 3. El indicador de eutrofización de estos escenarios (relativos a la extracción alcalina) está comprendido entre 15 y 30 g de fosfato equivalente por ganancias brutas del fertilizante. Por el contrario, en los escenarios 1 y 3, el indicador alcanza un valor inferior a 5 g PO₄³⁻ eq/€. Esto indica que el riesgo eutrofización es menor en el caso de los fertilizantes obtenidos en los

escenarios 1 y 3. Analizando cada tecnología, en la *Tabla VIII.10* se muestra que la tecnología convencional (escenarios 1 y 2) presenta un indicador de eutrofización mayor que la tecnología microondas (escenarios 3 y 4), debido a que su composición en cuanto a nutrientes es superior (*Tabla VIII.6*).

A modo de conclusión, considerando tanto la producción de fertilizante, como los indicadores ambientales considerados, son los **escenarios 2 y 4** los que presentan un menor impacto ambiental, lo que les hace más indicados para producir fertilizantes órgano-minerales líquidos. El escenario 2 presenta un menor consumo energético por kg de producto obtenido. En el escenario 4, se produce una mayor cantidad de fertilizante, por lo que presenta valores inferiores en los indicadores de consumo de agua por kg de producto obtenido y eutrofización por ganancia bruta del producto.

8.4. Conclusiones

En el presente capítulo se ha abordado el análisis comparativo económico y ambiental de cuatro escenarios de producción de fertilizantes a partir de material bioestabilizado basados en la extracción de nutrientes con una disolución alcalina y con agua, mediante extracción convencional o asistida con microondas, para obtener fertilizantes órgano-minerales líquidos que cumplan con el Reglamento Europeo 2019/1009.

Se ha considerado una planta con una capacidad de tratamiento de 300 kg/h de material bioestabilizado con una humedad del 25%, que opera 8000 h/a y tiene una vida útil de 20 años. A partir de la información presentada se pueden extraer las siguientes conclusiones.

En cuanto a los indicadores económicos

- Cuando se lleva a cabo la extracción con solvente alcalino se obtiene una **producción de fertilizante** de 515-650 L/h, usando extracción convencional o asistida por microondas, respectivamente. Sin embargo, con la extracción con agua, la producción es 10 veces menor (45-60 L/h).
- El balance económico concluye que los **precios de venta mínimos** obtenidos cuando la extracción se realiza con solvente alcalino son más competitivos (0,7 - 1,1 €/L) que cuando la extracción se realiza con agua (4,0 – 9,1 €/L) debido al menor rendimiento de producción obtenido cuando se emplea agua como solvente.
- Respecto a la extracción convencional, el **coste total de la inversión** es ligeramente superior cuando la extracción se lleva a cabo con solvente alcalino (1,4 M€ con el solvente alcalino frente a 1,1 M€ con agua).
- Cuando se lleva a cabo la extracción asistida por microondas, **el coste total de la inversión** sufre un aumento considerable frente a la extracción convencional, ya que prácticamente se triplica (3,7 – 4,2 M€), asociado principalmente al mayor coste del equipo de microondas utilizado.

En cuanto a los indicadores ambientales

- Los indicadores ambientales indican que cuando la extracción se lleva a cabo con agua el impacto producido por cantidad de fertilizante es superior que cuando se usa el solvente alcalino.
- Respecto al consumo de agua se observa que cuando se lleva la extracción con agua, el indicador presenta un valor mayor que cuando la extracción se realiza en condiciones alcalinas debido a la etapa de concentración, la cual necesita agua de refrigeración (253 – 352 kg agua/kg fertilizante vs 0,9 – 6,5 kg agua/kg fertilizante). Además, la extracción asistida con microondas consume menos agua que la extracción convencional, independientemente del solvente utilizado.

- Respecto al consumo energético se ha comprobado que los indicadores del proceso de extracción con agua (9,4 – 14,2 kW·h/kg) son superiores a los de la extracción en condiciones alcalinas (0,5 – 1,2 kW·h/kg), asociado a la necesidad de la etapa de concentración cuando se emplea agua como solvente. Igualmente, la extracción asistida con microondas presenta un mayor consumo energético en comparación con la extracción convencional, independientemente del solvente utilizado.
- La extracción convencional presenta un indicador de eutrofización superior al de la extracción con microondas (3,9 – 29,6 g PO₄³⁻/€ vs 1,6 – 15,3 g PO₄³⁻/€).
- En todos los escenarios, el indicador del calentamiento global es menor de 1 kg CO₂ eq/€.

En cuanto al mejor escenario

En vista de los indicadores económicos y ambientales el mejor escenario y, por tanto, el más favorable para realizar el escalado a planta industrial, es el escenario 2, extracción convencional con el solvente alcalino, puesto que:

- La producción de fertilizante es 10 veces mayor que el de la extracción con agua y necesita menos solvente que la extracción asistida con microondas.
- Tiene el precio de venta mínimo más bajo y, por tanto, el que más beneficio puede llegar a obtener en caso de incrementar el precio de venta.
- El coste total de la inversión es similar al de la extracción convencional con agua y 3 veces menor al de la extracción asistida con microondas.
- El consumo de agua y el energético son menores que en la extracción con agua.

8.5. Bibliografía

- Amigun, B., & von Blottnitz, H.** (2009). Cost analyses and predictions for a fuel ethanol plant in a rural and landlocked African country: Lang factor approach. *International Journal of Production Economics*, 119(1), 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2009.02.006>
- Amir, S., Jouraiphy, A., Meddich, A., El Gharous, M., Winterton, P., & Hafidi, M.** (2010). Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.064>
- Aquavall.** (2017). Supply service fees 2017. Disponible en: http://aquavall.es/wp-content/uploads/2017/06/tarifas_agua_2017.pdf (Accedido: 27 de junio de 2019)
- Beneroso, D., Bermúdez, J. M., Arenillas, A., & Menéndez, J. A.** (2014). Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.009>
- Bloem, E., Albiñ, A., Elving, J., Hermann, L., Lehmann, L., Sarvi, M., Schaaf, T., Schick, J., Turtola, E., & Ylivainio, K.** (2017). Contamination of organic nutrient sources with potentially toxic elements, antibiotics and pathogen microorganisms in relation to P fertilizer potential and treatment options for the production of sustainable fertilizers: A review. In *Science of the Total Environment* (Vols. 607–608, pp. 225–242). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.274>
- Canellas, L. P., Olivares, F. L., Aguiar, N. O., Jones, D. L., Nebbioso, A., Mazzei, P., & Piccolo, A.** (2015). Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. In *Scientia Horticulturae* (Vol. 196). <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013>
- Coskun, D., Britto, D. T., Shi, W., & Kronzucker, H. J.** (2017). Nitrogen transformations in modern agriculture and the role of biological nitrification inhibition. In *Nature Plants* (Vol. 3, Issue 6, pp. 1–10). Palgrave Macmillan Ltd. <https://doi.org/10.1038/nplants.2017.74>
- Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Fletcher, L. A.** (2016). Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, 214, 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012>
- El Corte Inglés** (2021) Abono líquido Universal · Compo. Disponible en: <https://www.elcorteingles.es/bricor/A22398846-abono-liquido-universal/> (Accedido: 13 de enero de 2021).
- Elsernagawy, O. Y. H., Hoadley, A., Patel, J., Bhatelia, T., Lim, S., Haque, N., & Li, C.** (2020). Thermo-economic analysis of reverse water-gas shift process with different temperatures for green methanol production as a hydrogen carrier. *Journal of CO₂ Utilization*, 41, 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101280>
- Erismann, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W.** (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1(10), 636–639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>
- Estel, L., Poux, M., Benamara, N., & Polaert, I.** (2017). Continuous flow-microwave reactor: Where are we? *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 113, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.022>
- European Commission** (2018). Directive (EU) 2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 2008/98/EC on waste.
- Fernández-Delgado, M.** (2016). Pretratamiento de ozonólisis de bagazo de caña. <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/18176>

- Humus y Fertilizantes** (2021) Fertilizante líquido Huerto y Frutales Compo. Disponible en: <https://humusyfertilizantes.com/producto/fertilizante-liquido-huerto-y-frutales/> (Accedido: 14 de enero de 2021).
- IChemE** (2002) The Sustainability Metrics. Disponible en: http://nbis.org/nbisresources/metrics/triple_bottom_line_indicators_process_industries.pdf (Accedido: 20 de enero de 2021).
- Islam, M. K., Yaseen, T., Traversa, A., Ben Kheder, M., Brunetti, G., & Coccozza, C.** (2016). Effects of the main extraction parameters on chemical and microbial characteristics of compost tea. *Waste Management*, 52, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.042>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.011>
- Leroy Merlin** (2021) Fertilizante con guano COMPO para todo tipo de plantas interior y terraza 1,3L. Disponible en: <https://www.leroymerlin.es/fp/15760696/fertilizante-con-guano-compo-para-todo-tipo-de-plantas-interior-y-terrazza-1-3l#fichaTecnica> (Accedido: 14 de enero de 2021).
- Marouli, A. Z., & Maroulis, Z. B.** (2005). Cost data analysis for the food industry. *Journal of Food Engineering*, 67(3), 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.031>
- Ministerio de Fomento** (2014) Factores de emisión de CO₂ y coeficientes de paso a energía primaria de diferentes fuentes de energía final consumidas en el sector de edificios en España, Documento Reconocido del Reglamento de Instalaciones Térmicas en los Edificios (RITE). Disponible en: http://www.minetad.gob.es/energia/desarrollo/EficienciaEnergetica/RITE/Reconocidos/Reconocidos/Otros documentos/Factores_emision_CO2.pdf (Accedido: 19 de enero de 2021).
- Monda, H., Cozzolino, V., Vinci, G., Spaccini, R., & Piccolo, A.** (2017). Molecular characteristics of water-extractable organic matter from different composted biomasses and their effects on seed germination and early growth of maize. *Science of the Total Environment*, 590–591, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.026>
- Moreno-Camacho, C. A., Montoya-Torres, J. R., Jaegler, A., & Gondran, N.** (2019). Sustainability metrics for real case applications of the supply chain network design problem: A systematic literature review. In *Journal of Cleaner Production*, 231, 600–618. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.278>
- Noor, I.-, Martin, A., & Dahl, O.** (2020). Techno-economic system analysis of membrane distillation process for treatment of chemical mechanical planarization wastewater in nano-electronics industries. *Separation and Purification Technology*, 248, 117013. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117013>
- Pane, C., Palese, A. M., Spaccini, R., Piccolo, A., Celano, G., & Zaccardelli, M.** (2016). Enhancing sustainability of a processing tomato cultivation system by using bioactive compost teas. *Scientia Horticulturae*, 202. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.02.034>
- Pérez, V., Mota, C. R., Muñoz, R., & Lebrero, R.** (2020). Polyhydroxyalkanoates (PHA) production from biogas in waste treatment facilities: Assessing the potential impacts on economy, environment and society. *Chemosphere*, 255, 126929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126929>
- Planeta Huerto** (2021) Abono universal natural líquido 1 L en Planeta Huerto. Disponible en: https://www.planetahuerto.es/venta-abono-universal-natural-liquido-1-l_122255 (Accedido: 14 de enero de 2021).
- Reglamento (UE) 2019/1009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>

- Resíduos do Nordeste** (2019). Resíduos do Nordeste, EIM - Serviços - Corretivo Orgânico Ferti Trás-Os-Montes. Disponible en: <http://www.residuosdonordeste.pt/ferti/> (Accedido: 27 de junio de 2019)
- Sairem** (2017) Industrial scale microwave-assisted chemical processing. Disponible en: http://astsciencecorp.com/files/file/Sairem/4_SAIREM-INDUSTRY.pdf (Accedido: 25 de febrero de 2021).
- Sairem** (2019a) 915 MHz Microwave Generator . Disponible en: <https://www.sairem.com/wp-content/uploads/2020/04/SAIREM-GLP540-GLP720-GLP1000-MK146-EN.pdf> Accedido: 25 de febrero de 2021).
- Sairem** (2019b) 915 MHz MW Continuous Flow System. Disponible en: <https://www.york.ac.uk/media/chemistry/research/greenchemistry/mcc/2ndmccworkshoppresentations/Jean-Paul Bernard.pdf> (Accedido: 17 de febrero de 2021).
- Shao, Y., Long, Y., Wang, H., Liu, D., Shen, D., & Chen, T.** (2019). Hydrochar derived from green waste by microwave hydrothermal carbonization. *Renewable Energy*, 135, 1327–1334. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.041>
- Siddiqui, Y., Meon, S., Ismail, R., & Rahmani, M.** (2009). Bio-potential of compost tea from agro-waste to suppress *Choanephora cucurbitarum* L. the causal pathogen of wet rot of okra. *Biological Control*, 49(1), 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2008.11.008>
- Sinnott, R. K.** (2005). Costing and Project Evaluation. In *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Volume 6. Chemical Engineering Design* (Fourth, pp. 242–282). Elsevier.
- Tortosa, G., Albuquerque, J. A., Bedmar, E. J., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J.** (2014). Strategies to produce commercial liquid organic fertilisers from “alperujo” composts. *Journal of Cleaner Production*, 82, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.083>
- Usmani, Z., Sharma, M., Awasthi, A. K., Sivakumar, N., Lukk, T., Pecoraro, L., Thakur, V. K., Roberts, D., Newbold, J., & Gupta, V. K.** (2021). Bioprocessing of waste biomass for sustainable product development and minimizing environmental impact. *Bioresource Technology*, 322, 124548. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124548>
- Walling, E., & Vaneckhaute, C.** (2020). Greenhouse gas emissions from inorganic and organic fertilizer production and use: A review of emission factors and their variability. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 276, p. 111211). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111211>

Capítulo IX

Conclusiones generales

En la presente Tesis Doctoral se han analizado diferentes alternativas para la recuperación y concentración de carbono orgánico y nutrientes a partir de material bioestabilizado, con el fin de obtener fertilizantes órgano-minerales líquidos que cumplan con la normativa vigente. Para ello se ha comparado el uso de diferentes tipos de solventes (agua, solventes alcalinos y solventes ácidos) y distintas tecnologías de extracción (convencional y asistida con microondas). Asimismo, todas las alternativas propuestas han sido evaluadas desde un marco económico y ambiental con el fin de comprobar su viabilidad.

Las principales conclusiones de este trabajo se enumeran a continuación:

Respecto a la caracterización del material bioestabilizado y del rechazo del compostaje

1. El residuo que puede utilizarse como materia prima para la recuperación de nutrientes es el material bioestabilizado, ya que la fracción rechazo contiene más de un 50% de impurezas y los nutrientes de interés se encuentran en baja proporción.
2. Los resultados han mostrado que la composición del material bioestabilizado es bastante homogénea y que no sufre variaciones estacionales significativas en cuanto a su composición en carbono orgánico ($281,5 \pm 21,1$ g/kg_{MS}) y nutrientes (NT: $20,1 \pm 2,3$ g/kg_{MS}, P: $6,7 \pm 0,3$ g/kg_{MS}, K: $15,6 \pm 1,5$ g/kg_{MS}). Además, su composición, en materia orgánica y nutrientes, es similar a otros tipos de residuos orgánicos y al compost obtenido a partir de residuos orgánicos. Se comprobó que el contenido en metales pesados en el material bioestabilizado es un parámetro a controlar durante las distintas etapas del proceso con el fin de no superar los requerimientos legales que marca la normativa vigente.

Respecto a la extracción de nutrientes utilizando agua como solvente

3. El proceso de producción de fertilizantes utilizando agua como solvente necesita de dos etapas, una de extracción de los compuestos de interés (mediante tecnología convencional o microondas) y otra de concentración de los extractos líquidos para alcanzar los requerimientos legales del Reglamento 2019/1009 respecto a los fertilizantes órgano-minerales líquidos en cuanto a contenido de carbono orgánico y nutrientes, sin superar en ningún caso el contenido máximo de metales pesados marcado por dicho Reglamento.
4. Utilizando la tecnología de extracción convencional, las condiciones de operación más favorables y que permiten obtener un fertilizante que cumple con el Reglamento 2019/1009 fueron las siguientes: relación S/L: 40% m/v, tiempo: 24 h, temperatura: 45 °C, agitación: 200 rpm, relación de concentración: 1/10. En estas condiciones la composición de los extractos concentrados fue: COT: 17,8%, NT: 2,1%, NO: 1,2% y K como K₂O: 4,2%. Los ensayos de germinación realizados con estos extractos líquidos muestran que la dilución necesaria para obtener un índice de germinación superior al 80% fue 1/100.

5. Respecto a la tecnología de microondas, es necesario moler el sólido antes de realizar la extracción, puesto que se consigue una mayor homogeneidad de la temperatura dentro del reactor y, además, se mejora la extracción de nutrientes.
6. Utilizando la tecnología de extracción asistida con microondas, las condiciones de operación más favorables fueron las siguientes: relación S/L: 40% m/v, tiempo: 2,5 minutos, temperatura: 80 °C, sólido molido ($d_p < 0,5$ mm), relación de concentración: 1/8. En estas condiciones la concentración de los extractos concentrados fue: COT: 9,0%, NT: 2,3%, NO: 0,7% y K como K_2O : 3,1%. Los ensayos de germinación realizados con estos extractos líquidos muestran que la dilución necesaria para obtener un índice de germinación superior al 80% fue 1/1000.
7. Comparando la tecnología convencional y la tecnología de microondas, se ha podido comprobar que se puede reducir considerablemente el tiempo de operación de 24 h a 2,5 minutos al utilizar la extracción asistida con microondas.

Respecto a la extracción de nutrientes utilizando solventes alcalinos

8. La extracción de nutrientes con solventes alcalinos no requiere de una etapa posterior de concentración para cumplir con los límites establecidos por el Reglamento 2019/1009 en cuanto a carbono orgánico y nutrientes.
9. En el caso de la extracción convencional, las condiciones óptimas de operación fueron: relación S/L: 40% m/v, concentración del KOH: 1 M, tiempo: 72 h, temperatura: 45 °C, agitación: 200 rpm y sólido original sin separar por tamaños. En estas condiciones de operación, la composición obtenida fue 6,9% COT, 3,8 % NT, 0,2% P_2O_5 y 8,3% K_2O . Los ensayos de germinación realizados con estos extractos líquidos muestran que la dilución necesaria para obtener un índice de germinación superior al 80% fue 1/100.
10. En el caso de la extracción asistida con microondas, las condiciones óptimas de operación fueron: relación S/L: 30% m/v, molaridad del KOH: 0,87 M, tiempo: 5 minutos, temperatura: 157 °C y sólido molido ($d_p < 0,5$ mm). En estas condiciones de operación, la composición obtenida fue 3,9% COT, 3,4% NT, 0,1% P_2O_5 y 8,2% K_2O . Los ensayos de germinación realizados con estos extractos líquidos muestran que la dilución necesaria para obtener un índice de germinación superior al 80% fue 1/1000.

Respecto a la extracción de nutrientes utilizando solventes ácidos

11. Respecto a las condiciones de operación se comprobó que la temperatura de extracción más favorable fue de 30 °C y se demostró que los ácidos inorgánicos (sulfúrico y nítrico) eran más eficientes a altas concentraciones (0,5 M) en comparación con los ácidos orgánicos (oxálico y cítrico) que mostraron mayores eficacias que los inorgánicos a bajas concentraciones (0,1 M).
12. La optimización de la extracción de fósforo mostró que el ácido sulfúrico 0,5 M alcanzó la mayor eficacia de extracción (94,2%). Sin embargo, el ácido oxálico a

0,1 M es la mejor opción para maximizar la extracción de fósforo, minimizando, a su vez, la extracción de metales pesados, alcanzado una concentración de 2,5 g/kg de fósforo.

13. El contenido de metales pesados en los extractos líquidos muestra que es necesario una etapa posterior a la extracción para eliminar dichos metales pesados antes de precipitar el fósforo en forma de estruvita.
14. Los resultados experimentales de extracción de fósforo con ácidos orgánicos e inorgánicos se ajustan a un modelo cinético de extracción de segundo orden, obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación elevados ($R^2 > 0,99$) y alcanzándose la concentración de equilibrio a un tiempo de extracción de 8 h.
15. El estudio económico preliminar muestra que el precio de venta estimado de la estruvita que podría obtenerse en el proceso no es competitivo. Los resultados más favorables se obtuvieron utilizando ácido sulfúrico 0,5 M, siendo el coste total de la inversión de 130000 € y un precio mínimo de venta del fertilizante sólido (estruvita) de 4,96 €/kg.

Respecto al análisis económico y ambiental de la producción de fertilizantes líquidos

16. La resolución de los balances de materia demuestra que la producción de fertilizantes utilizando solventes alcalinos (515-650 L/h) es diez veces mayor que la producción cuando se usa agua (45-60 L/h).
17. Comparando la extracción convencional y la extracción asistida con microondas utilizando como agua y solventes alcalinos se ha podido comprobar que la mayor producción de fertilizante en condiciones alcalinas repercute directamente en los precios mínimos de venta, puesto que en dichas condiciones se obtienen precios de venta menores (0,7 -1,1 €/L) que cuando la extracción se realiza con agua (4,0 - 9,1 €/L). De este modo, los fertilizantes obtenidos utilizando solventes alcalinos pueden tener un precio competitivo en el mercado de fertilizantes orgánicos. Por otro lado, respecto a las tecnologías de extracción, el coste total de inversión de la tecnología de microondas es tres veces superior (3,7 - 4,2 M€) en comparación con la tecnología convencional (1,1 - 1,4 M€).
18. Respecto a la evaluación ambiental, los indicadores muestran que cuando la extracción se lleva a cabo con agua el impacto producido por cantidad de fertilizante producido es superior que cuando se usa el solvente alcalino, debido, principalmente, a la etapa de concentración del extracto líquido. Comparando las tecnologías de extracción, se demuestra que la extracción asistida con microondas presenta un consumo de agua menor que la extracción convencional, pero un mayor consumo energético.
19. En vista de los resultados obtenidos en el estudio económico y ambiental, el mejor escenario y, por tanto, el más favorable para realizar el escalado a planta industrial, es el de extracción convencional con solvente alcalino.

ANEXOS

ANEXO I

Diseño de los equipos

Tabla A-I.1. Balance de materia relativo al escenario 1. Fuente: Elaboración propia.

Corriente	Temperatura	Material bioestabilizado	Agua	Extracto líquido	Sólido agotado	Flujo másico total
Unidades	°C	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
1	25	225	75	0	0	300
2	25	0	72,4	0	0	72,4
3	25	0	72,4	0	0	72,4
4	88,6	0	487,5	0	0	487,5
5	45	0	0	562,5	225	787,5
6	45	0	0	562,5	225	787,5
7	40	0	0	562,5	225	787,5
8	40	0	0	562,5	225	787,5
9	30	0	0	112,5	213,8	326,3
10	30	0	0	450	11,2	461,3
11	99,6	0	0	34,9	11,2	46,1
12	99,6	0	0	34,9	11,2	46,1
13	99,6	0	415,1	0	0	415,1
14	99,6	0	415,1	0	0	415,1
15	99,6	0	415,1	0	0	415,1

Diseño de los equipos

A continuación, se muestran los parámetros de diseño característicos de cada equipo involucrado en el proceso. En caso de que el equipo no esté diseñado, se adjunta un código QR para la consulta de las hojas de especificaciones comerciales.

Tanque de extracción: R – 101 A/B/C/D

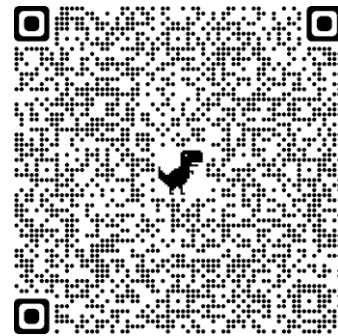
V (m ³)	2,4
Tiempo de residencia (h)	8
H (m)	2,1
D (m)	1,2
ω (rpm)	138
Número agitadores	4
Potencia total (kW)	4,8

Tanque pulmón: B – 101

V (m ³)	1,0
Tiempo de residencia (h)	1
H (m)	1,6
D (m)	0,9

Centrífuga: S – 101

Modelo: GF125 tubular centrifuga tazón. Marca: Hj	
Voltaje (V)	380
Energía (W)	2200
L x W x H (mm)	600 x 1000 x 1600
D interno tambor (mm)	125
ω máxima (rpm)	17500
Factor G	21000
Q máx (m³/h)	2,2



Evaporador parcial: D – 101

Evaporador película ascendente: Fixed and U tube	
Tubos	
Fluido	Fluido del proceso
Número de tubos	33
Longitud (m)	6,1
Diámetro exterior (mm)	16
Espesor (mm)	1,6
Distribución	Triangular
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m²·°C))	3089
Presión (atm)	1
T entrada (°C)	30
T salida (°C)	99,6
Carcasa	
Fluido	Vapor baja presión
Flujo (kg/h)	495,4
Diámetro interior (mm)	159
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m²·°C))	604
Presión (atm)	3
T entrada (°C)	133,5
T salida (°C)	133,5

Condensador total: W – 101

Pull-through floating head: 1 paso por carcasa – 2 pasos por tubos		
Tubos		
Fluido	Agua de refrigeración	
Flujo (kg/h)	14938,9	
Número de tubos	18	
Longitud (m)	3,66	
Diámetro exterior (mm)	25	
Espesor (mm)	2,6	
Distribución	Triangular	
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m ² ·°C))	8221	
Presión (atm)	1	
T entrada (°C)	40	
T salida (°C)	55	
Carcasa		
Fluido	Vapor del proceso	
Diámetro interior (mm)	348	
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m ² ·°C))	13465	
Presión (atm)	1	
T entrada (°C)	99,6	
T salida (°C)	99,6	

Escenario 2: Extracción convencional con solvente alcalino

Balance de materia

La capacidad de tratamiento de la planta es de 200 t/mes de material bioestabilizado. Teniendo en cuenta que la planta opera 8000 h/año, se tiene un flujo de material bioestabilizado de 300 kg/h con un 25% de humedad. Las condiciones de operación del proceso de extracción son: relación S/L: 40% m/v, tiempo: 24 h, temperatura: 45 °C, agitación: 200 rpm y como solvente alcalino KOH 1 M. El diagrama de flujo relativo a la extracción se muestra en la *Figura A-1.2*. En la *Tabla A-1.2* se muestra el balance de materia al sistema.

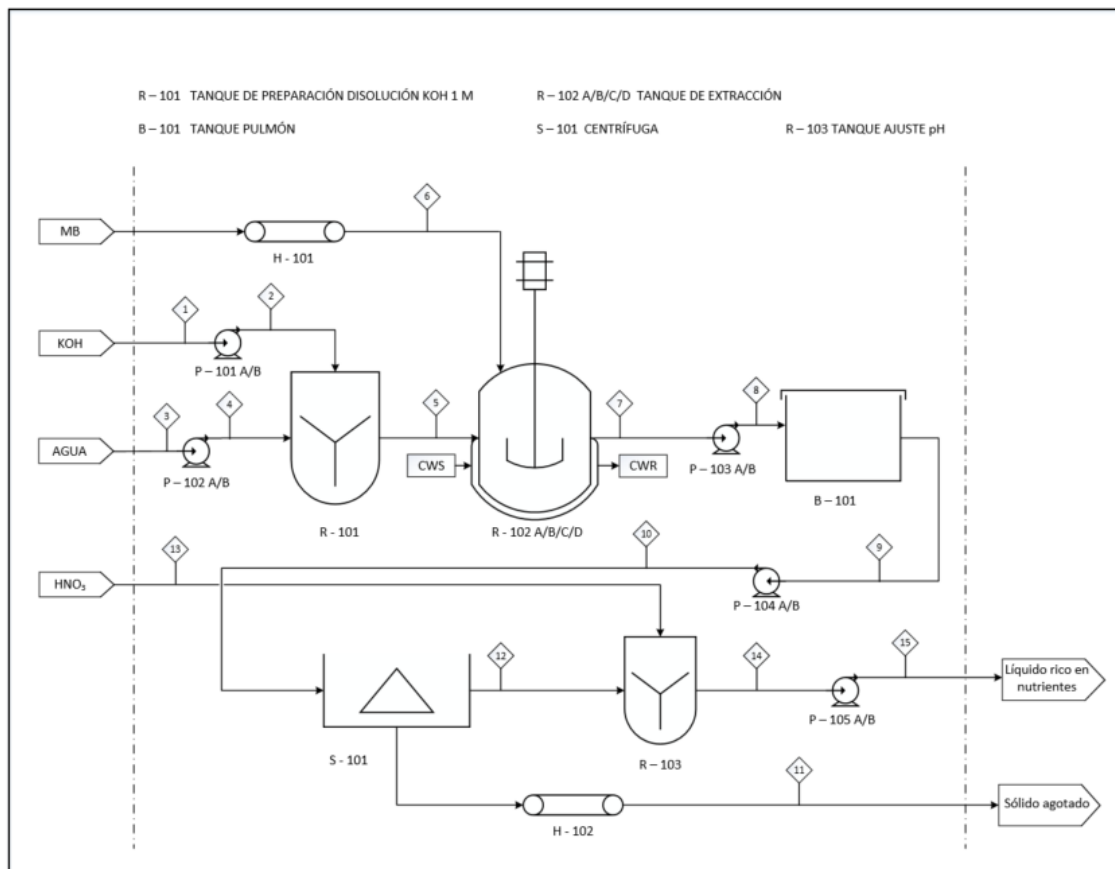


Figura A-1.2. Diagrama de flujo del escenario 2. Fuente: Elaboración propia.

Tabla A-I.2. Balance de materia relativo al escenario 2. Fuente: Elaboración propia.

Corriente	Temperatura	Material bioestabilizado	KOH	Agua	Extracto líquido	Sólido agotado	HNO ₃ 50% m/v	Flujo másico total
unidades	°C	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
1	25	0	31,9	31,9	0	0	0	63,8
2	25	0	31,9	31,9	0	0	0	63,8
3	25	0	0	423,7	0	0	0	423,7
4	25	0	0	423,7	0	0	0	423,7
5	25	0	31,9	455,6	0	0	0	487,5
6	25	225,0	0	75	0	0	0	75
7	45	0	0	0	562,5	225	0	787,5
8	45	0	0	0	562,5	225	0	787,5
9	40	0	0	0	562,5	225	0	787,5
10	40	0	0	0	562,5	225	0	787,5
11	30	0	0	112,5	0	202,5	0	315
12	25	0	0	0	450,0	22,5	0	472,5
13	25	0	0	0	0	0	20	20
14	30	0	0	0	492,5	22,5	0	515
15	30	0	0	0	492,5	22,5	0	515

Diseño de los equipos

A continuación, se muestran los parámetros de diseño característicos de cada equipo involucrado en el proceso. En caso de que el equipo no esté diseñado, se adjunta un código QR para la consulta de las hojas de especificaciones comerciales.

Tanque de preparación disolución KOH: R – 101

V (m ³)	0,15
Tiempo de residencia (h)	0,25
H	0,8
D	0,5
ω (rpm)	654
Número agitadores	5
Potencia (W)	148

Tanque de extracción: R – 102 A/B/C/D

V (m ³)	2,4
Tiempo de residencia (h)	8
H	2,1
D	1,2
Velocidad agitación (rpm)	524
Número agitadores	5
Potencia (kW)	23,8

Tanque pulmón: B – 101

V (m³)	1,2
Tiempo de residencia (h)	1
H	1,7
D	0,9

Centrífuga: S – 101

Mismo modelo que la centrífuga del Escenario 1.

Tanque ajuste pH: R – 103

V (m³)	0,15
Tiempo de residencia (h)	0,25
H	0,8
D	0,5
ω (rpm)	373
Número agitadores	5
Potencia (W)	29,3

Escenario 3: Extracción asistida con microondas con agua

Balance de materia

La capacidad de tratamiento de la planta es de 200 t/mes de material bioestabilizado. Teniendo en cuenta que la planta opera 8000 h/año, se tiene un flujo de material bioestabilizado de 300 kg/h con un 25% de humedad. Las condiciones de operación del proceso de extracción son: relación S/L: 40% m/v, tiempo: 2,5 min, temperatura: 80 °C, y relación de concentración: 1/8. El diagrama de flujo relativo a la extracción se muestra en la *Figura A-I.3*. En la *Tabla A-I.3* se muestra el balance de materia al sistema.

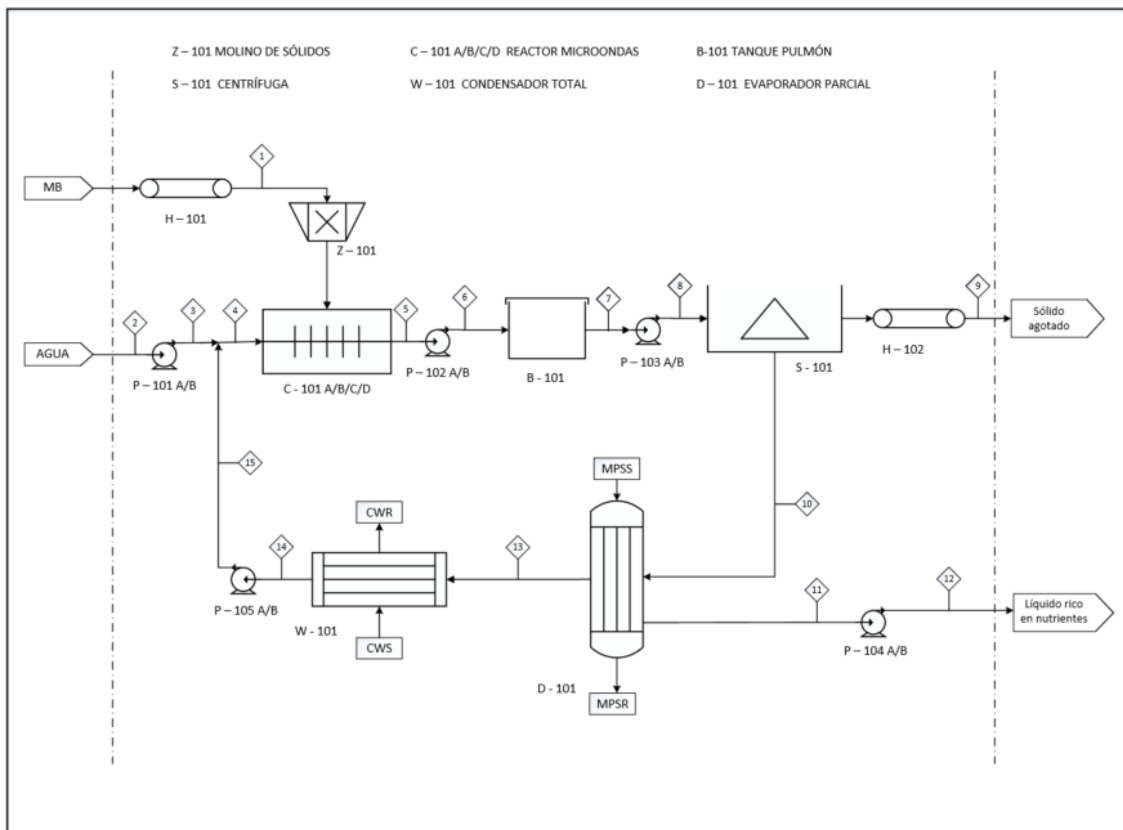


Figura A-I.3. Diagrama de flujo del escenario 3. Fuente: Elaboración propia.

Tabla A-I.3. Balance de materia relativo al escenario 3. Fuente: Elaboración propia.

Corriente	Temperatura	Material bioestabilizado	Agua	Extracto líquido	Sólido agotado	Flujo másico total
Unidades	°C	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
1	25	225	75	0	0	300
2	25	0	83,9	0	0	72,4
3	25	0	83,9	0	0	72,4
4	88,6	0	487,5	0	0	487,5
5	45	0	0	562,5	225	787,5
6	45	0	0	562,5	225	787,5
7	40	0	0	562,5	225	787,5
8	40	0	0	562,5	225	787,5
9	30	0	0	112,5	213,8	326,3
10	30	0	0	450	11,2	461,3
11	99,6	0	0	46,4	11,2	57,7
12	99,6	0	0	46,4	11,2	57,7
13	99,6	0	403,6	0	0	415,1
14	99,6	0	403,6	0	0	415,1
15	99,6	0	403,6	0	0	415,1

Diseño de los equipos

A continuación, se muestran los parámetros de diseño característicos de cada equipo involucrado en el proceso. En caso de que el equipo no esté diseñado, se adjunta un código QR para la consulta de las hojas de especificaciones comerciales.

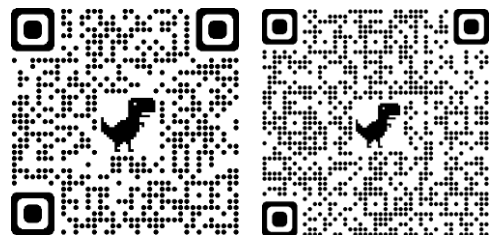
Molino: Z-101

Modelo: MQGg 1212. Marca: Daltea	
Diámetro del cilindro (m)	1,2
Largo del cilindro (m)	1,2
Potencia (kW)	22
L x W x H (m)	3,5 x 2,1 x 1,6
Capacidad (t/h)	0,17 – 4,1
Tipo de molino	Bolas



Reactor microondas: C – 101 A/B/C/D

Modelo: 915 MHz continuous flow. Marca: Sairem	
V (m³)	0,04
Tiempo de residencia (min)	2,5
L (m)	1,5
D (m)	0,1
Potencia total (kW)	75



Tanque pulmón: B – 101

V (m ³)	1,2
Tiempo de residencia (h)	1
H (m)	1,7
D (m)	0,9

Centrífuga: S – 101

Mismo modelo que la centrífuga del Escenario 1.

Evaporador parcial: D – 101

Evaporador película ascendente: Fixed and U tube	
Tubos	
Fluido	Fluido del proceso (x = 0,88)
Número de tubos	27
Longitud (m)	6,1
Diámetro exterior (mm)	16
Espesor (mm)	1,6
Distribución	Triangular
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m ² ·°C))	2845
Presión (atm)	1
T entrada (°C)	80
T salida (°C)	99,6
Carcasa	
Fluido	Vapor media presión
Flujo (kg/h)	461,8
Diámetro interior (mm)	348
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m ² ·°C))	13592
Presión (atm)	6,5
T entrada (°C)	162
T salida (°C)	162

Condensador total: W – 101

Pull-through floating head: 1 paso por carcasa – 2 pasos por tubos	
Tubos	
Fluido	Agua de refrigeración
Flujo (kg/h)	14524
Número de tubos	18
Longitud (m)	3,66
Diámetro exterior (mm)	25
Espesor (mm)	2,6
Distribución	Triangular
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m ² ·°C))	7992
Presión (atm)	1
T entrada (°C)	40
T salida (°C)	55
Carcasa	
Fluido	Vapor del proceso
Diámetro interior (mm)	348
Coefficiente de transferencia de calor (W/(m ² ·°C))	13592
Presión (atm)	1
T entrada (°C)	99,6
T salida (°C)	99,6

Escenario 4: Extracción asistida con microondas con solvente alcalino

Balance de materia

La capacidad de tratamiento de la planta es de 200 t/mes de material bioestabilizado. Teniendo en cuenta que la planta opera 8000 h/año, se tiene un flujo de material bioestabilizado de 300 kg/h con un 25% de humedad. Las condiciones de operación del proceso de extracción son: relación S/L: 30% m/v, tiempo: 5 min, temperatura: 157 °C, y como solvente alcalino KOH 0,87 M. El diagrama de flujo relativo a la extracción se muestra en la *Figura A-I.4*. En la *Tabla A-I.4* se muestra el balance de materia al sistema.

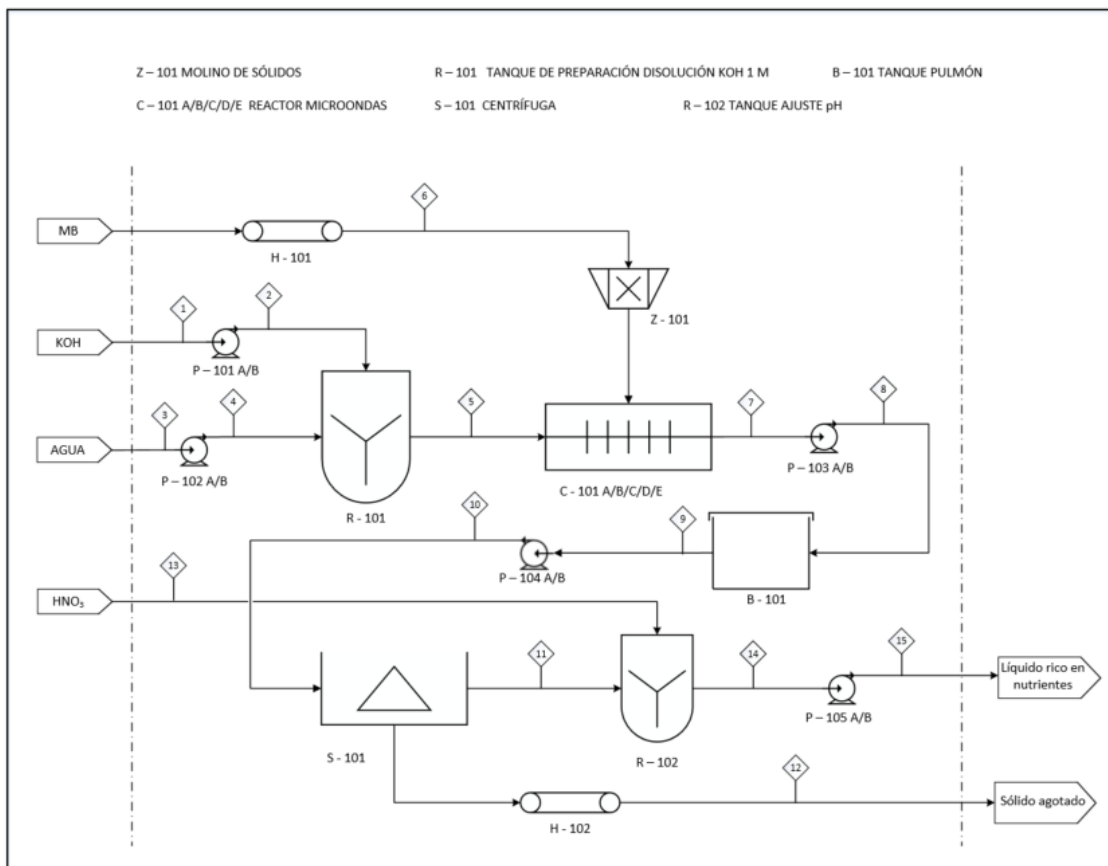


Figura A-I.4. Diagrama de flujo del escenario 4. Fuente: Elaboración propia.

Tabla A-I.4. Balance de materia relativo al escenario 4. Fuente: Elaboración propia.

Corriente unidades	Temperatura °C	Material bioestabilizado kg/h	KOH kg/h	Agua kg/h	Extracto líquido kg/h	Sólido agotado kg/h	HNO ₃ 50% m/v kg/h	Flujo másico total kg/h
1	25	0	36,6	36,6	0	0	0	73,2
2	25	0	36,6	36,6	0	0	0	73,2
3	25	0	0	601,8	0	0	0	601,8
4	25	0	0	601,8	0	0	0	601,8
5	25	0	36,6	638,4	0	0	0	675
6	25	225	0	75	0	0	0	75
7	157	0	0	0	750	225	0	975
8	157	0	0	0	750	225	0	975
9	152	0	0	0	750	225	0	975
10	152	0	0	0	750	225	0	975
11	152	0	0	0	600	22,5	0	622,5
12	152	0	0	0	150	202	0	352,5
13	25	0	0	0	0	0	26,3	0,0
14	150	0	0	0	623,3	22,5	0	648,8
15	150	0	0	0	623,3	22,5	0	648,8

Diseño de los equipos

A continuación, se muestran los parámetros de diseño característicos de cada equipo involucrado en el proceso. En caso de que el equipo no esté diseñado, se adjunta un código QR para la consulta de las hojas de especificaciones comerciales.

Molino: Z-101

El molino es igual que el del Escenario 3.

Tanque de preparación disolución KOH: R – 101

V (m ³)	0,2
Tiempo de residencia (h)	0,25
H	0,9
D	0,5
ω (rpm)	608
Número agitadores	5
Potencia (W)	204,5

Reactor microondas: C – 101 A/B/C/D

Mismo modelo que el reactor microondas del escenario 3.

Tanque pulmón: B – 101

V (m ³)	1,5
Tiempo de residencia (h)	1
H	1,8
D	1,0

Centrífuga: S – 101

Mismo modelo que la centrífuga del Escenario 1.

Tanque ajuste pH: R – 102

V (m³)	0,2
Tiempo de residencia (h)	0,25
H	0,9
D	0,5
ω (rpm)	351
Número agitadores	5
Potencia (W)	39

ANEXO II

Aportaciones científicas

Aportaciones a congresos

- **M. Fernández-Delgado**, S. Pastor, M. Coca, G. González-Benito, M.T. García-Cubero, S. Lucas. *Valorisation of organic rejects from mechanical and biological plants processing non-separated municipal solid waste*. 15th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. 26-29 de junio de 2018, Aveiro, Portugal. Comunicación en formato póster.
- **Marina Fernández-Delgado**, Cristina Benito, Mónica Coca, Gerardo González-Benito, M^ª Teresa García-Cubero, Susana Lucas. *Obtención de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado*. 6^{as} Jornadas de la Red Española de Compostaje. 14-16 de noviembre de 2018. Valencia (Spain). Comunicación oral.
- **M. Fernández-Delgado**, E. del Amo, M. Coca, M.T. García-Cubero, S. Lucas. *Valorisation of mixed municipal waste compost to obtain biofertilizers by conventional and microwave extraction*. 2nd International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials. 4-7 de junio de 2019, Córdoba, España. Comunicación en formato póster.
- **M. Fernández-Delgado**, E. del Amo, M. Coca, M.T. García-Cubero, S. Lucas. *Comparison of conventional and microwaved nutrients extraction of MMWC*. 5th International Conference WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities. 4-6 de septiembre de 2019. Lisboa, Portugal. Comunicación oral.
- **M. Fernández-Delgado**, E. del Amo, C. Méndez-Retamero, M. Coca, M.T. García-Cubero, S. Lucas. *Phosphorus recovery from municipal mixed waste compost: precipitation as struvite*. 5th International Conference WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities. 4-6 de septiembre de 2019. Lisboa, Portugal. Comunicación en formato póster.
- C. Llorente Pérez, **M. Fernández-Delgado**, E. del Amo, M. Coca, S. Lucas, M.T. García-Cubero. *Obtención de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado*. XXV encuentro Galego-Portugués de Química. 20-22 de noviembre de 2019. Santiago de Compostela, España. Comunicación en formato póster.
- **Marina Fernández-Delgado**, Cristina Benito, Mónica Coca, Gerardo González-Benito, M^ª Teresa García-Cubero, Susana Lucas. *Obtención de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado. Evaluación económica y ambiental*. Compostaje Webinars 2020 de la Red Española de Compostaje. Noviembre de 2020. Comunicación online.

Jornadas de investigación

- **Marina Fernández Delgado**. *Obtención de fertilizantes líquidos a partir de material bioestabilizado*. V Jornadas de Doctorandos del Programa de Doctorado en Ingeniería Industrial de la Universidad de Valladolid. 2 de julio de 2018. Valladolid, España. Comunicación oral.
- **Marina Fernández Delgado**. *Evaluación técnico-económica de la obtención de fertilizantes a partir de material bioestabilizado*. VI Jornadas de Doctorandos del

Programa de Doctorado en Ingeniería Industrial de la Universidad de Valladolid. 11 de junio de 2019. Valladolid, España. Comunicación oral.

- **Marina Fernández-Delgado**, Jonathan Cardoso, Mónica Coca, Susana Lucas, Maria Teresa, García-Cubero, Helder Gomes, Paulo Miguel Brito. *Heavy metals removal from leachates through ionic Exchange resins for fertilizers production*. VI Encontro de Jovens Investigadores. 5 de diciembre de 2019. Braganza, Portugal. Comunicación oral.
- **Marina Fernández Delgado**. *Evaluación tecno-económica de extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado en condiciones ácidas*. VII Jornadas de Doctorandos del Programa de Doctorado en Ingeniería Industrial de la Universidad de Valladolid. 10 de septiembre de 2021. Valladolid, España. Comunicación oral.

Artículos científicos

- Fernández-Delgado, M.; Amo-Mateos, E. del; Lucas, S.; García-Cubero, M.T.; Coca, M. (2020). **Recovery of organic carbon from municipal mixed waste compost for the production of fertilizers**, Journal of Cleaner Production, 265 121805, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121805>
- Fernández-Delgado, M.; Amo-Mateos, E. del; García-Cubero, M.T.; Coca, M.; Lucas, S. (2021). **Phosphorus recovery from organic waste for its agronomic valorization: Technical and economic evaluation**, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, <https://doi.org/10.1002/jctb.6926>
- Fernández-Delgado, M.; Amo-Mateos, E. del; Lucas, S.; García-Cubero, M.T.; Coca, M. (2022). **Liquid fertilizer production from organic waste by conventional and microwave-assisted extraction technologies: techno-economic and environmental assessment**. Science of the Total Environment 150904, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150904>

Capítulos de libro

- Fernández-Delgado, M.; Amo-Mateos, E. del; Coca, M.; García-Cubero, M.T.; Lucas, S. (2020). **Nutrient extraction alternatives from mixed municipal waste compost**, en: Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III, págs. 7-12, <https://doi.org/10.1201/9780429289798-2>

Estancias internacionales

Centro: CIMO research centre – Instituto Politécnico de Braganza

- Duración: 3 meses
- Fechas: 09/09/2019 – 09/12/2019
- Lugar: Braganza (Portugal)

- Financiación: Ayudas para estancias breves en el desarrollo de tesis doctorales de la universidad de Valladolid en el año 2019

El objetivo de la estancia fue estudiar a escala laboratorio la viabilidad de la tecnología de adsorción para la eliminación de los metales pesados presentes en los lixiviados generados en la planta de tratamiento mecánico-biológico de residuos no separados de Resíduos do Nordeste (Mirandela, Portugal). Además, se analizó la eficacia de esta técnica para la remoción de los metales pesados presentes en los biofertilizantes obtenidos mediante extracción sólido-líquido del material bioestabilizado generado en la misma planta de tratamiento.