



---

Universidad de Valladolid



PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
AGROALIMENTARIA Y DE BIOSISTEMAS

TESIS DOCTORAL:

**Utilización de dispositivos de membrana  
para la captura de las emisiones de  
amoníaco procedentes de deyecciones de  
ganado porcino y avícola**

Presentada por María Soto Herranz para optar al  
grado de Doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:  
Mercedes Sánchez Báscones

*Si crees en los sueños, ellos se crearán  
y el creer y el crear están a una letra de distancia.*

Mi amigo Felipe

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi Tutora y directora de Tesis, Dña. Mercedes Sánchez Báscones, la confianza que depositó en mi para iniciar junto a ella el desarrollo de un proyecto europeo de tanta repercusión como ha sido el LIFE Ammonia Trapping. Te agradezco tu apoyo durante el desarrollo de la investigación, otorgándome todos los medios necesarios, así como tu ayuda para la publicación de los resultados, asistencia a congresos científicos y corrección de la Tesis, entre otras muchas.

A Juanma, gracias a ti he aprendido a redactar mejor y a prestar atención a los pequeños detalles. Gracias por todos sus comentarios constructivos.

A Pablo, por la ayuda que me has prestado siempre de forma desinteresada, tus consejos, tus opiniones y tus palabras de ánimo, las cuales y más importantes, nunca han faltado. Gracias.

A Matías B. Vanotti, ha sido un honor haberle conocido y haber tenido la posibilidad de poder colaborar con usted. Gracias.

A Jesús, por haberme echado una mano en momentos necesarios, incluso dejando de lado tu trabajo para dedicarme tiempo a mí. Gracias.

A todos los socios del proyecto, en especial a Alberto de Desarrollos Porcinos de Castilla y León (Deporcyl), a Jesús Ciria padre e hijo de La Cañada Soriana y a todo su personal, que han hecho posible poder tener resultados en granja.

A todos los compañeros y compañeras del equipo de Itagra, en especial a Marta, Rosa y Mónica por dejar a mi disposición su laboratorio para realizar análisis imprescindibles para esta tesis. Entre todos formáis un equipo estupendo y ha sido un enorme placer poder trabajar junto a vosotros. Muchas gracias.

A los profesores Salvador Hernández Navarro, Luis Manuel Navas Gracia, Adriana Correa Guimaraes, por su implicación durante en desarrollo del proyecto en el que se enmarca esta Tesis Doctoral y por apoyarme en todo momento.

Al Grupo de Investigación Reconocido de Superficies y Materiales Porosos (SMAP) compuesto por profesionales como Dr. Ángel Lozano, Dr. Antonio Hernández Giménez, Dr. José Ignacio Calvo Díez, Dr. Pedro Lourdes Prádanos del Pico y Dña. Laura Palacio Martínez. Gracias a todos por los medios que habéis puesto a mi disposición y por todo vuestro apoyo. Además, habéis hecho posible que coincidiera con dos bellas personas como son mis compañeras y ahora amigas, Sara y Cenit. Gracias.

A Dr. Joaquín Navarro Hevia, por permitirme como director de la escuela poder utilizar algunas estancias de la escuela para desarrollar mis experimentos. A Dr. Ángel Fombellida por cedernos parte de sus parcelas de ensayo para realizar nuestros experimentos. A los profesores: Dr. Baudilio Herrero y Dr. Juan Andrés Oria por su interés en mi trabajo y bienestar y por sus constantes ánimos. Gracias a todos.

A todos los demás profesores del área: Francisco, Rafa, Olga, Belén y Merche. Gracias a todos por vuestro interés y apoyo a lo largo de estos 5 años.

A Juan Carlos y Carmen, por vuestra ayuda en laboratorio y con la resolución de dudas. No os hacéis a la idea de lo fundamentales que sois, sobre todo para todos nosotros, los predoctorales. Gracias por todo.

A los técnicos, Feli, Eve, Susana y Javi por las conversaciones de café tan necesarias y por transmitirme toda vuestra energía para continuar.

A mis compañeros/as de trabajo: Diego, Ernesto, Miguel Ángel e Isma. Sin vosotros nada de esto podría haber salido adelante. Ha sido un placer conoceros y poder compartir tiempo con vosotros. Mil millones de gracias.

A mis compañeras/os de la ETSIIA: Dafne, Ruth, Marina, Dani, Sara, Nacho, Eva y Laura. Gracias por vuestro apoyo, vuestros consejos y ánimos. Sois muy buena gente y espero que os vaya todo genial.

A mis chicas de la limpieza (Merche, Mariví, Mayte, Montse y Susana) y al personal de conserjería (Julián, Ángel, Ricardo, Maria José, Andrés, Javi, Juan, Rafa, Ana...) por animarme día a día y darme fuerzas para seguir. Y a las chicas de secretaría (Josefina y Sara), de reprografía (Covadonga) y del servicio de cafetería (Paqui, José, Carmen y Delia) por estar ahí siempre que les he necesitado. A todos, gracias.

A mis padres, por su apoyo incondicional en todo momento. A mi madre, porque, aunque ya no esté físicamente, cuento con su fuerza, valentía, lucha, temperamento y valores, cualidades a las que siempre me he aferrado para alcanzar cualquier meta. A mi padre, por escucharme y hacerme reír cuando le contaba mis peores experiencias durante el transcurso de la tesis. Sois los mejores y os quiero mucho.

A mi familia, por darme las fuerzas necesarias para no rendirme. Gracias por formar parte de mi vida y estar a mi lado en cada paso.

A mi pareja, por su infinita paciencia, sus opiniones, consejos, risas y palabras de ánimo diarias.

A mi familia política. Gracias a todos por vuestros constantes ánimos. En especial a la pequeña de la casa, Melissa, que hace que me olvide por completo de los obstáculos del día a día.

A mis amigos/as de siempre porque, aunque no os veo tanto como me gustaría, siempre estáis ahí para compartir ratos y conversaciones. En especial a David por transmitirme tus fuerzas y decirme que no sea "llorica".

A mis nuevos amigos/as de Palencia, porque os habéis convertido en un pilar fundamental para mi lejos de casa. En especial a Felipe, por ser una persona extraordinaria cuyos ánimos no han decaído nunca.

¡Mil millones de gracias a todos!

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Marco de referencia .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Fuentes de emisiones de amoniaco y problemas medioambientales asociados .....</b>	<b>5</b>
1.2.1. El amoniaco .....	5
1.2.2. Química del amoniaco y problemas ambientales asociados .....	6
<b>1.3. Emisiones de amoniaco en la ganadería .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4. Factores que influyen en las emisiones de NH<sub>3</sub> en los edificios de ganado .....</b>	<b>10</b>
1.4.1. Suelo .....	10
1.4.2. Temperatura, humedad relativa y ventilación .....	11
1.4.3. Etapa fisiológica .....	11
1.4.4. Características de la dieta .....	12
1.4.5. Sistema de eliminación de estiércol .....	12
<b>1.5. Situación del sector ganadero .....</b>	<b>14</b>
1.5.1. Evolución del sector ganadero a escala mundial y europea .....	14
1.5.2. Evolución de la ganadería en España .....	21
<b>1.6. Normativa aplicable al amoniaco .....</b>	<b>23</b>
1.6.1. Normativa relativa al amoniaco en relación a las emisiones .....	23
1.6.2. Normativa relativa al amoniaco en relación a la contaminación por nitratos .....	27
<b>1.7. Estrategias para reducir las emisiones de NH<sub>3</sub> en la ganadería .....</b>	<b>29</b>
1.7.1. Tecnologías para mejorar el manejo del estiércol .....	30
1.7.2. Tecnologías para el tratamiento del NH <sub>3</sub> presente en los alojamientos de ganado .....	31
<b>1.8. Tecnología de membranas permeables al gas (MPG) para la captura de NH<sub>3</sub> .....</b>	<b>39</b>
1.8.1. Tecnología MPG para la recuperación de NAT en el estiércol crudo y digerido .....	40
1.8.2. Tecnología V-MPG asistida para la recuperación de NAT en el estiércol digerido .....	42
1.8.3. Tecnología MPG para la reducción de las emisiones de NH <sub>3</sub> presentes en la atmósfera de los alojamientos de ganado .....	42
1.8.4. Tecnología MPG acoplada al proceso de digestión anaerobia (DA) para la reducción del contenido de NH <sub>3</sub> del estiércol .....	44
1.8.5. Tecnología MPG acoplada al compostaje para la reducción de las emisiones de NH <sub>3</sub> .....	45
1.8.6. Tecnología MPG combinada con procesos de recuperación de nutrientes como N y P .....	47
<b>2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL .....</b>	<b>49</b>
<b>2.1. Objetivos generales .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2. Objetivos específicos .....</b>	<b>49</b>
<b>3. COHERENCIA TEMÁTICA Y METODOLÓGICA ENTRE LAS DISTINTAS PUBLICACIONES QUE FORMAN EL CUERPO PRINCIPAL DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL .....</b>	<b>50</b>
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>61</b>
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>73</b>
<b>7. REFERENCIAS .....</b>	<b>76</b>
<b>8. PUBLICACIONES .....</b>	<b>109</b>

## RESUMEN

La presente Tesis Doctoral constituye una aportación enmarcada en el área de calidad del aire en el sector agroganadero. La contribución de la investigación realizada se centra en la optimización de una tecnología de membranas permeables al gas (MPG) con aplicaciones en la reducción de emisiones de amoníaco procedentes de los alojamientos de ganado o de procesos de gestión de residuos como el compostaje.

En primer lugar, se han optimizado a nivel de laboratorio los parámetros del proceso para favorecer la captura de amoníaco a través de las membranas. Posteriormente, a escala real en granja, se han seleccionado las mejores condiciones y se han aplicado en una planta piloto para recuperar el amoníaco emitido a la atmósfera por las excretas, tanto en la atmósfera de los alojamientos del ganado como en procesos de compostaje de los estiércoles.

La tecnología MPG ha demostrado ser una alternativa viable respecto a otras tecnologías como los biofiltros, filtros percoladores y los sistemas de absorción (*stripping*) para la captura de las emisiones de amoníaco de los edificios de ganado. Presenta una alta eficiencia de recuperación de N (de hasta un 98%), comparable o superior a la del resto de las tecnologías, con costes energéticos y de funcionamiento mínimos, siendo el mantenimiento de la membrana el principal factor limitante en la actualidad.

La tecnología MPG desarrollada es una alternativa prometedora para abordar el reto de reducir las emisiones de amoníaco a la atmósfera procedentes del sector agroganadero, contribuyendo al cumplimiento de los compromisos nacionales de reducción de emisiones recogidos en el Art. 4 de la Directiva Europea 2016/2284/UE en materia de medioambiente.

**Palabras clave:** membranas permeables al gas (MPG), captura de amoníaco, emisiones de amoníaco, sector ganadero.

## **ABSTRACT**

This Ph.D. Thesis is a contribution framed in the area of air quality in the agro-livestock sector. The research contribution focuses on the optimization of a gas-permeable membrane (GPM) technology with applications in the reduction of ammonia emissions from livestock housing or waste management processes such as composting.

Firstly, the process parameters have been optimized at laboratory level to favour ammonia capture through the membranes. Subsequently, at farm scale, the best conditions have been selected and applied in a pilot plant to recover the ammonia emitted to the atmosphere by excreta, both in the livestock house atmosphere and in manure composting processes.

GPM technology has proven to be a viable alternative to other technologies such as biofilters, trickling filters, and stripping systems for capturing ammonia emissions from livestock buildings. It has a high N recovery efficiency (up to 98%), comparable to or higher than those of other technologies, with minimal energy and operating costs, with membrane maintenance being the main limiting factor at present.

The GPM technology developed is a promising alternative to address the challenge of reducing ammonia emissions to the atmosphere from the agro-livestock sector, contributing to the fulfillment of national commitments to reduce emissions collected in Art. 4 of the European Directive 2016/2284/EU on the environment.

**Keywords:** gas-permeable membrane (GPM), ammonia capture, ammonia emissions, livestock sector.

---

# *INTRODUCCIÓN*



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Marco de referencia

El modelo ganadero en España sufrió una gran transformación a finales de la década de 1950, pasando de ser un modelo agrario con baja capacidad de producción de carne basado en razas autóctonas nativas adaptadas a los agroecosistemas, a ser una actividad industrial a principios de la década de 2000, donde la producción ganadera se multiplicó por diez para cubrir las necesidades alimentarias de una población humana en constante crecimiento, debilitándose así la conexión de la ganadería con los agroecosistemas locales [1]. Este nuevo modelo ganadero condujo a que los animales se alojaran en espacios confinados de alta densidad y con una distribución concentrada en determinadas zonas del territorio, lo que supone la producción de grandes volúmenes de estiércol cuya gestión en el suelo puede suponer un exceso de nutrientes tanto para las plantas como para la actividad microbiológica del suelo [2]. En estos casos, se produce un desequilibrio de nutrientes, contribuyendo al deterioro de la calidad del agua y a emisiones de gases a la atmósfera procedentes de fuentes agrícolas [3].

El estiércol animal contiene nitrógeno (N) y fósforo (P), nutrientes que pueden dañar la calidad del ecosistema. El nitrógeno es fácilmente soluble y se transporta en las aguas de escorrentía y en los lixiviados. El fósforo es moderadamente soluble y no es tan móvil en los suelos como el nitrógeno. Sin embargo, la erosión puede transportar cantidades considerables de fósforo absorbido por los sedimentos a las aguas superficiales, lo cual puede producirse en tierras que han superado los niveles de retención de fósforo en el suelo [4]. Ambos son responsables de problemas ambientales como la eutrofización, la acidificación del suelo y el calentamiento global [5–7]. Además, la intensificación de la producción ganadera también ha supuesto el aumento de las emisiones de gases a la atmósfera. Entre todos los impactos mencionados, la producción ganadera en Europa contribuyó en un 73% a la pérdida de la calidad del agua y cerca del 80% a la biodiversidad, calidad del aire, acidificación del suelo y calentamiento global causado por todo el sector agropecuario [8].

En respuesta, la Unión Europea (UE) y algunos de sus Estados miembros han puesto en marcha políticas gubernamentales para mejorar la utilización de los nutrientes del estiércol en la agricultura y, por tanto, disminuir su impacto medioambiental [9]. La Directiva sobre los nitratos [10] ha sido la principal fuerza motriz para desarrollar y aplicar métodos de gestión que adopten planes de fertilización adecuados, adaptados a las necesidades de los suelos y los cultivos. A través del establecimiento de Buenas Prácticas Agrícolas, en cada país, los agricultores deben diseñar y validar una planificación de gestión de nutrientes, donde se incluya la adopción de estrategias centradas en la minimización de los volúmenes de estiércol y los nutrientes producidos, la optimización del transporte y la planificación de la fertilización. Así mismo, la Directiva sobre techos nacionales de emisión [11] establece unos niveles límites de emisión para cada Estado Miembro y para los cuatro contaminantes precursores causantes de la acidificación, la eutrofización o el ozono troposférico: dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno

(NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV), material particulado (PM 2,5) y amoníaco (NH<sub>3</sub>). Los Estados miembros deben comprometerse a limitar, prevenir y reducir paulatinamente las emisiones de estos contaminantes atmosféricos y, con ello, a luchar contra la contaminación transfronteriza. En virtud de ello, todos los países deben presentar información sobre la evolución de los contaminantes en un inventario anual de emisiones.

Estas políticas han contribuido al desarrollo de tecnologías para el tratamiento del estiércol orientadas a reducir las emisiones de amoníaco y otros gases de efecto invernadero procedentes del estiércol animal como el uso de inhibidores de la ureasa, adsorbentes, aditivos acidificantes, saponinas o aditivos biológicos digestivos [12–16], a producir energía renovable a partir del estiércol como el biogás mediante la digestión anaerobia [17], a la recuperación de nutrientes específicos a través de técnicas de stripping, precipitación química, intercambio iónico y absorción, membranas de flujo a alta y baja presión o tratamientos térmicos [18–21] o a la mejora de la manipulación y el transporte del estiércol y al incremento del valor agronómico del estiércol [22]. Además, los precios de los fertilizantes han aumentado desde la década de los años setenta [23], por lo que actualmente existe incipiente interés en el desarrollo de tecnologías para recuperar y reciclar los nutrientes del estiércol, lo que se ha identificado como uno de los cinco principales retos en la gestión de residuos dentro de una economía circular [24].

Entre las tecnologías más aplicadas para la recuperación del P contenido en los estiércoles, destacan: las estruvitas o precipitación de P en forma de fosfato amónico de magnesio ((NH<sub>4</sub>)MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) [25,26], la precipitación de P en forma de fosfato de calcio [27], el proceso Quick Wash (QW) que combina ácido, cal hidratada y polielectrolitos orgánicos para extraer y recuperar selectivamente el P [28,29] y la precipitación de P por medio de sales metálicas como alumbre (Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>), sulfato férrico [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] y cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), las cuales reducen la solubilidad del P pero también desestabilizan las partículas coloidales mediante coagulación [30–32].

Respecto a las tecnologías aplicadas para la recuperación del N contenido en los estiércoles, se pueden clasificar en tres tipos: tecnologías de tipo físico, químico y biológico.

Entre las físicas, destacan los depuradores de aire químicos y/o biológicos y los biofiltros. Esta tecnología se basa en la transferencia de NH<sub>3</sub> del vapor residual al aire, y la absorción del aire en una solución ácida fuerte que genera una sal de amonio [33–36]. Otra tecnología es la filtración por membrana mediante membranas de nanofiltración (NF) [37] que pueden retener moléculas con un peso molecular bajo, en el rango de 150 a 300 Da, con un rechazo al resto de moléculas con tamaños fuera de este rango [38]. O filtración por ósmosis inversa (OI). En ambos casos, el nitrógeno amoniacal total (NAT) presente en el estiércol se divide entre el amoníaco (NH<sub>3</sub>), que permea a través de las membranas y, los iones de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), son retenidos debido a la formación de complejos con los aniones del estiércol, como el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y los ácidos grasos

volátiles, lo que permite la concentración de amonio [39,40]. La ósmosis inversa retiene los sólidos disueltos y las sales y deja pasar el disolvente puro, el cual se puede descargar directamente al campo o reutilizarse en la planta de producción como agua de proceso o agua potable para animales [41]. También está ampliamente extendido el uso de zeolitas, aluminosilicatos con propiedades de adsorción, intercambio catiónico, deshidratación-rehidratación y catálisis que hacen que tenga gran afinidad y selectividad por el  $\text{NH}_4^+$  y que, por tanto, pueda emplearse en el tratamiento de este tipo de residuos [42,43] y las técnicas de evaporación en digestato, que generan un condensado rico en nitrógeno que puede reutilizarse para la maceración en el proceso de bioetanol y sustituirá al agua de proceso y a la fuente de nitrógeno en la fermentación de la levadura [44].

Entre las tecnologías químicas para la recuperación de nitrógeno, destaca la precipitación de estruvita, la cual mezcla iones de magnesio, iones de amonio e iones de fosfato en el agua en una proporción superior a 1:1:1 para formar el precipitado de fosfato de amonio y magnesio para lograr la eliminación del amoníaco [25,45].

Asimismo, también se aplican tratamientos biológicos orientados a la eliminación del contenido de nitrógeno de aguas residuales, como: los procesos de nitrificación-desnitrificación [46,47] donde se produce primero una oxidación aeróbica del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) a nitrito ( $\text{NO}_2$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3$ ) por bacterias nitrificantes autótrofas y, en segundo lugar, se produce una reducción anóxica del nitrato a nitrito y nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) por bacterias heterótrofas; el proceso anammox [48,49] que implica la oxidación de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) junto con la reducción de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) a gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) por bacterias anaeróbicas autótrofas oxidantes de amonio; pilas de combustible microbianas [50] en las que se produce el transporte de amonio al cátodo por migración, donde se convierte en amoníaco volátil debido al elevado pH, el cual se recupera por volatilización y posterior absorción en una solución ácida; tratamiento con microalgas para eliminar el exceso de nutrientes en las aguas residuales y obtener productos de biomasa con alto contenido en proteínas, lípidos y pigmentos naturales [51,52] o el uso de bacterias fotosintéticas, que en presencia de escasa materia orgánica, utilizan el nitrógeno amoniacal y el sulfato para realizar su metabolismo en presencia de luz, formando gas nitrógeno y óxido nitroso [53,54].

Los procesos físicos y químicos tradicionales tienen limitaciones operativas y costes elevados, lo que dificulta su aplicación real. Los depuradores de aire y las técnicas de adsorción con zeolita requieren un pretratamiento del estiércol y pueden producir contaminación del aire si este no se recicla [55,56], la ósmosis inversa requiere altas presiones de trabajo y la precipitación de estruvita requiere aditivos [55]. En cuanto a las técnicas de tratamiento biológico, indicar, que las bacterias pueden inhibir su actividad por la presencia de altos contenidos de materia orgánica y nitrógeno [57,58]. Además, especialmente en el caso de las microalgas y las bacterias fotosintéticas, suelen emplearse cuando las concentraciones de NAT son medias o bajas y, su actividad puede estar limitada por la intensidad de luz [56].

La tecnología de membranas permeables al gas (MPG) es una tecnología puntera para la recuperación de  $\text{NH}_3$  del aire de los alojamientos de ganado [59,60] o bien de los efluentes líquidos animales [61] que ha adquirido gran interés a lo largo de este último siglo, de la cual todavía no hay muchas investigaciones realizadas a escala piloto y es la que se desarrolla en la presente Tesis Doctoral. Se fundamenta en el paso de  $\text{NH}_3$  gas a través de una membrana hidrofóbica microporosa y su posterior captura y concentración en una solución ácida de extracción al otro lado de la membrana [62–65]. Especialmente, en los alojamientos animales, el empleo de este tipo de tecnología permitiría obtener un aire más limpio, contribuyendo así a la consecución de los objetivos fijados por la Directiva 2016/2284 (UE) [11] y a la reducción de los costes de ventilación y a la salud y bienestar de personas y animales. Además, permitiría obtener una sal de amonio líquida concentrada que podría emplearse como solución nutritiva para las plantas.

El Centro Común de Investigación (CCI) de la Comisión Europea definió una nueva categoría de fertilizantes N derivados del reciclaje (RDFs), denominados materiales RENURE, productos fertilizantes reciclados procedentes del estiércol animal, que ya no pueden considerarse como estiércol y pueden funcionar como sustitutos de los fertilizantes sintéticos. Los RDF, como el nitrato de amonio u otras sales de amonio, así como el agua amoniacal obtenidos por ejemplo de procesos como stripping-scrubbing, son un material RENURE [66,67]. Por lo que, la aplicación de la tecnología MPG para la recuperación del  $\text{NH}_3$  del aire, permitiría obtener un abono RENURE con un comportamiento en campo similar al de los fertilizantes mineral de N.

Asimismo, el amoníaco ha sido identificado recientemente como un candidato potencial para servir como portador de energía de hidrógeno en los vehículos de motor debido a su alta densidad gravimétrica, lo que facilita una economía libre de carbono. Las emisiones tóxicas liberadas por los motores diésel afectan a su sustentabilidad, por lo que el empleo de combustibles ecológicos alternativos como el amoníaco, ofrece una solución para la descarbonización de estos motores, cumpliendo así con los objetivos de emisión de gases de efecto invernadero (GEI) con potencial de calentamiento global. Aunque, deben abordarse todavía múltiples desafíos a la hora de emplear el amoníaco como combustible en motores de encendido por compresión, entre los que destaca: la alta temperatura de autoignición del amoníaco, que tiene un efecto perjudicial en las características de combustión y el rendimiento del motor y una baja velocidad de combustión laminar, larga distancia de extinción y el nitrógeno ligado al combustible, dan como resultado emisiones basadas en nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y amoníaco no quemado [68]. Con fin de resolver estos problemas, se ha estudiado la adición de una cantidad moderada de hidrógeno para reducir los inconvenientes asociados al amoníaco y mejorar así el rendimiento de los motores de combustión de amoníaco. Sin embargo, con el aumento de la fracción de hidrógeno, la formación de  $\text{NO}_x$  debido al amoníaco se reduce, pero la formación de  $\text{NO}_x$  debido al aumento de la temperatura máxima por la combustión del hidrógeno aumenta, en cuyo caso una solución práctica sería aplicar la reducción catalítica selectiva [69]. Otra posible solución sería la aplicación de un dispositivo de postratamiento para restringir las emisiones.

En comparación al resto de tecnologías empleadas para la recuperación de nutrientes, la tecnología MPG no requiere alta presión de trabajo, ni un tratamiento previo de clarificación del estiércol, ni adición de aditivos, tiene un bajo consumo de energía ( $0,18 \text{ kWh-kgNH}_3^{-1}$ ) y puede combinarse con otras tecnologías de tratamiento para mejorar su rendimiento como la digestión anaerobia (DA), ya que reduce la inhibición de la producción de biogás al capturar el  $\text{NH}_3$  [55] y, además, su aplicabilidad no perjudica el funcionamiento de la actividad ganadera. En la actualidad, el principal inconveniente de esta tecnología es el coste de establecimiento y mantenimiento de las membranas [56].

No obstante, la aplicación de las tecnologías de tratamiento del estiércol en la práctica es limitada y está dispersa por regiones en la UE, donde menos del 10% de la producción total de estiércol animal se trató en la UE-27 en 2010 [70]. Para facilitar el desarrollo adecuado de la tecnología de tratamiento del estiércol, es necesario mejorar la comprensión sobre las razones de su aplicación, especialmente en las regiones con alta densidad de animales, y, no sólo desde el punto de vista del rendimiento técnico, medioambiental y económico de las tecnologías de tratamiento del estiércol, sino también mediante el estudio de los incentivos financieros, el apoyo técnico y de servicios, y la aceptación social de las tecnologías [71].

## **1.2. Fuentes de emisiones de amoníaco y problemas medioambientales asociados**

### **1.2.1. *El amoníaco***

El nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) constituye el 78% de la troposfera (hasta 10-15 km por encima de la superficie de la Tierra). Las especies de N en la atmósfera se presentan como gases vapores y partículas. Son los  $\text{NO}_x$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , nitratos de peroxi-acetilo, el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y otros nitratos inorgánicos y orgánicos ( $\text{NO}_3^-$ ) [72].

Entre todas ellas, el  $\text{NH}_3$  se emite por multitud de fuentes, como la volatilización de residuos animales y fertilizantes sintéticos, la quema de biomasa, las pérdidas de los suelos bajo la vegetación autóctona, los cultivos agrícolas y la quema de combustibles fósiles [73,74]. Aunque los procesos responsables se consideran "naturales", las emisiones generadas por los estiércoles pueden considerarse de naturaleza antropogénica, debido a la influencia de la gestión humana, tanto en lo que se refiere al aporte de nitrógeno a la alimentación del ganado como a la concentración espacial en los llamados "puntos calientes de emisión" debido a las prácticas agrícolas intensivas de alta densidad [74].

Entre las principales fuentes, las actividades agrícolas, principalmente la gestión del estiércol y la aplicación de fertilizantes minerales, son las fuentes más importantes de  $\text{NH}_3$ , que representan aproximadamente el 70% del total de las emisiones de  $\text{NH}_3$  a nivel mundial [73]. El  $\text{NH}_3$  procedente de residuos ganaderos representa el 39%, fuentes naturales (19%), volatilización de fertilizantes a base de N (17%), quema de biomasa (13%), cultivos (7%) y emisiones de seres humanos, animales domésticos y aguas residuales (5%) [75]. En la actualidad, las emisiones de  $\text{NH}_3$  relacionadas con los excrementos de ganado ya suponen entre el 40 y 49% de las emisiones mundiales [76]. En el caso de las pérdidas de  $\text{NH}_3$  en la aplicación de fertilizantes de N pueden ir desde

cantidades insignificantes hasta el 50%, dependiendo del tipo de fertilizante (orgánico o mineral), de la práctica de aplicación (inyección, aplicación superficial) y de las condiciones ambientales [77–80]. Las emisiones de  $\text{NH}_3$  se producen en todas las etapas de gestión del estiércol y, por tanto, pueden reducirse en cualquier etapa. Sin embargo, dado que la aplicación a campo es la etapa final de la gestión del estiércol, es especialmente importante minimizar las emisiones en esta fase [74].

Se prevé que las emisiones mundiales de  $\text{NH}_3$  aumenten en un 15% de 2015 a 2030 [81] debido a cambios en factores como la demografía, la cultura, las preocupaciones ambientales o éticas, el bienestar animal y de salud, que actúan como determinantes en los cambios de hábito respecto al consumo de carne. Aunque, el crecimiento de la población es claramente el principal motor del aumento del consumo. Se prevé un aumento de la población mundial en un 11%, lo que conllevará un incremento estimando del 14% en el consumo mundial de carne para 2030, en comparación con el año 2018. Se estima que, principalmente el consumo de carne de ave aumente en todo el mundo hasta alcanzar los 152 millones de toneladas en el año 2030, lo que supone el 52% del consumo de carne consumida [82]. Las previsiones de cara al año 2030 respecto a las emisiones de  $\text{NH}_3$ , por tanto, son negativas.

### **1.2.2. *Química del amoníaco y problemas ambientales asociados***

El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es un gas alcalino, soluble y reactivo que se encuentra de forma natural en la atmósfera [74]. Tiene la capacidad de reaccionar fácilmente con sustancias ácidas como el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), el ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ), o el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) [72] y neutralizar una parte sustancial del ácido producido por los dióxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) [74]. Estos procesos forman partículas finas secundarias (tamaño  $< 2,5$   $\mu\text{m}$ ) que incluyen sales de amonio como sulfato de amonio, nitrato de amonio y cloruro de amonio, y como resultado, el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es un componente principal de los aerosoles atmosféricos [74,83].

La formación de partículas finas de sales de  $\text{NH}_4^+$  es un mecanismo muy eficaz para eliminar el  $\text{NH}_3$  gaseoso de la atmósfera [72]. La conversión de  $\text{NH}_3$  en  $\text{NH}_4^+$  se produce principalmente en los primeros 100 m de la atmósfera por encima de la superficie [84]. El  $\text{NH}_4^+$  tiene una vida en la atmósfera más larga que el  $\text{NH}_3$ , pudiendo permanecer durante varias semanas antes de ser arrastrado por las precipitaciones ("deposición húmeda"). Mientras, el  $\text{NH}_3$ , tiene una vida corta (de horas a días) antes de convertirse en  $\text{NH}_4^+$  o depositarse en la superficie cerca de las fuentes por "deposición seca" [74].

La deposición seca se produce por la mezcla del aire con la impactación de gases y partículas en la vegetación de la superficie. Debido a la combinación de una baja altura de las emisiones y la facilidad con la que el  $\text{NH}_3$  se deposita en la vegetación, las concentraciones de  $\text{NH}_3$  a nivel del suelo suelen ser elevadas, sobre todo en las inmediaciones de la fuente [74,85]. La concentración de  $\text{NH}_3$  disminuye rápidamente tras los primeros 1-2 km desde las fuentes, lo que provoca una gran variación espacial de la deposición seca de  $\text{NH}_3$  en el paisaje [86]. Una proporción significativa del gas emitido

puede depositarse en la vegetación provocando daños en un radio de en torno a 1 km de la fuente, dependiendo del tipo de cobertura del suelo y de las condiciones meteorológicas [87,88]. Los efectos adversos en la vegetación se producen cuando la tasa de absorción foliar de  $\text{NH}_3$  es mayor que la capacidad de asimilación de las plantas.

Entre los efectos adversos que el  $\text{NH}_3$  puede producir sobre las plantas, destacan: el alargamiento de entrenudos, aumento de la transpiración, pérdida de agua y alteraciones de crecimiento [88–90] que son detectables a concentraciones de  $\text{NH}_3$  bajas, con exposiciones de 1 ppm durante semanas o meses [91]; desequilibrio nutricional y tolerancia a la sequía y a las heladas [72,92], detectables si se intensifican y perduran en el tiempo los efectos anteriores; desacoplamiento en el transporte de electrones [93], disfunción de la membrana, manchas foliares y necrosis, que son detectables a simple vista debido a exposiciones a altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  [88,94].

La deposición húmeda se produce cuando las gotas de nubes, niebla, lluvia y nieve barren el material en la atmósfera y lo depositan en la superficie del suelo [74]. Los excesos de N en los ecosistemas derivados de este tipo de mecanismos podrían provocar acidificación de suelos, contaminación por nitratos de las aguas subterráneas, eutrofización de las aguas superficiales y crecimiento de especies indeseables [90,95–97].

El  $\text{NH}_3$ , como se ha indicado, es precursor de la formación de partículas finas ( $\text{PM}_{2,5}$ ) en la atmósfera pudiendo perjudicar la visibilidad, dispersando la luz y puede afectar a la salud humana ya que, cuando se inhala puede alcanzar las regiones periféricas de los bronquiolos e interferir en el intercambio de gases dentro de los pulmones. La exposición crónica a partículas contribuye al riesgo de desarrollar enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como cáncer de pulmón. En animales, los efectos de exposiciones prolongadas al  $\text{NH}_3$  se pueden manifestar mediante cambios de comportamiento o enfermedades respiratorias con daños en las mucosas [91]. Se estimó que la contaminación del aire ambiental (exterior) tanto en las ciudades como en las zonas rurales causó 4,2 millones de muertes prematuras en todo el mundo por año en 2016; debida a la exposición a partículas finas de  $< 2,5$  micras [98].

Asimismo, aunque el  $\text{NH}_3$  no es un gas de efecto invernadero, presenta una importante relación con dichos gases (GEI), concretamente con la emisión de  $\text{N}_2\text{O}$ . Esta relación se produce principalmente en la troposfera por la presencia de emisiones no ionizantes y por ser uno de los precursores necesarios para la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  [99,100]. Se debe considerar que, el  $\text{N}_2\text{O}$  tiene un gran potencial de efecto invernadero (1 g de  $\text{N}_2\text{O}$  emitido equivale a 298 g de  $\text{CO}_2$ ), por lo que es importante investigar el impacto del tratamiento con  $\text{NH}_3$  sobre las emisiones de GEI [101].

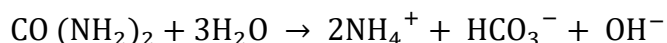
### **1.3. Emisiones de amoníaco en la ganadería**

Las operaciones de cría de ganado a gran escala, tales como los sistemas intensivos, reducen los costes operativos de la cría de ganado, pero son importantes fuentes de emisiones atmosféricas, incluyendo amoníaco [102]. A escala mundial, los sistemas agroganaderos contribuyen en un 70% al total de las emisiones antropogénicas a la atmósfera de  $\text{NH}_3$ . Por

lo general, sólo entre el 5-30% de la proteína vegetal se transforma en proteína animal, dependiendo del tipo de animal y del manejo [103]. Van der Hoek, [104] estima que la eficiencia global del uso del N por parte del ganado oscila en el 4% para las cabras, el 6% para las ovejas, el 20% para los cerdos y el 34% para las aves de corral, con un valor medio del 10%. Por tanto, entre el 70 al 95% restante se excreta a través de la orina y el estiércol en forma de N orgánico [103]. Aproximadamente entre un 25-30% del nitrógeno del purín se puede volatilizar en forma de NH<sub>3</sub> dependiendo de la forma de aplicación en la etapa de aplicación a campo [105].

El NH<sub>3</sub> presente en los alojamientos ganaderos se produce como resultado de la descomposición química y biológica de las excretas del ganado [106], originándose a partir de la mineralización del N orgánico por las bacterias heterótrofas [107]. En el interior de los alojamientos animales la concentración de NH<sub>3</sub> no debe superar las 20 ppm para asegurar un bienestar humano y animal favorable [108].

La principal fuente de NH<sub>3</sub> es la rápida hidrólisis de la urea de la orina por la enzima fecal ureasa que conduce a la formación de carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e iones de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en un medio acuoso [109]. Otra fuente de NH<sub>3</sub> es la degradación de las proteínas no digeridas, pero esta vía es lenta y de importancia secundaria [107]. Los procesos bioquímicos de la ureólisis pueden simplificarse como se indica en la siguiente ecuación:



Por tanto, el mayor contenido de nitrógeno amoniacal total (NAT = NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>) en el estiércol es la causa principal de las emisiones de NH<sub>3</sub> [110]. Aunque, existen otros factores que influyen en las emisiones de amoniaco, como: el pH del estiércol, la temperatura, la velocidad del aire sobre la superficie del estiércol o el gradiente de concentración de NH<sub>3</sub> entre el estiércol y el aire [111,112].

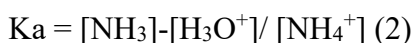
En soluciones acuosas como los purines, el NAT se encuentra en un estado de equilibrio entre el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ionizado y el NH<sub>3</sub> no ionizado [107]:



Este equilibrio está influenciado por el pH y la temperatura del estiércol.

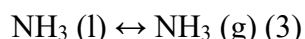
A valores de pH inferiores a 7, casi todo el NAT estará presente en forma ionizada NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A un pH > 7, la fracción no ionizada aumentará mucho y a valores de pH de 11 o superiores el NAT está principalmente en forma de NH<sub>3</sub> y el potencial de volatilización será grande.

Una mayor temperatura favorece una mayor concentración de NH<sub>3</sub>, debido a la influencia positiva de la temperatura en la constante de disociación entre las formas NH<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (K<sub>a</sub>), que se define como:



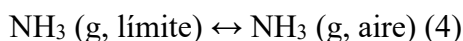


La volatilización del  $\text{NH}_3$  a la fase gaseosa (g) está controlada por la ley de Henry. La presión parcial de  $\text{NH}_3$  (g), es proporcional a la concentración de  $\text{NH}_3$  (l) [113]:



Este equilibrio depende de la temperatura, una mayor temperatura implica una mayor cantidad de  $\text{NH}_3$  (g).

El  $\text{NH}_3$  es el producto del coeficiente de transferencia de masa de  $\text{NH}_3$  y la diferencia de presión parcial entre los dos medios (la capa límite y el aire):



El coeficiente de transferencia de masa para el  $\text{NH}_3$  depende de la temperatura, la velocidad del aire en la capa límite y la superficie de emisión [114].

Por tanto, se puede decir que, la diferencia en el gradiente de concentración de  $\text{NH}_3$  entre el estiércol y el aire constituye la fuerza impulsora de transferencia de masa para la liberación del  $\text{NH}_3$  [115]. El pH y la temperatura afectan a la concentración de amoníaco libre en estiércol líquido y la temperatura y la velocidad del aire gobiernan el proceso de transferencia de masa por convección [112].

En el estiércol, el  $\text{NH}_3$  puede incorporarse a los compuestos orgánicos por la acción de los microorganismos, cuya actividad se ve favorecida en condiciones aeróbicas y cuando las relaciones C/N son altas, en torno a 30 [113].

El ion  $\text{NH}_4^+$  es sustrato para las bacterias nitrificantes, las cuales convierten el  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_3^-$ , el cual a su vez puede convertirse posteriormente en gas  $\text{N}_2$  por las bacterias desnitrificantes en condiciones anóxicas. Durante la nitrificación y la desnitrificación,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  pueden escapar a la atmósfera. Las estimaciones sobre la pérdida total de estos gases por los sistemas de alojamiento animal y los sistemas de almacenamiento de estiércol oscilan entre el 10% del N excretado en el estiércol y la orina del ganado lechero hasta más del 30% en el caso del ganado porcino y las aves de corral. Y entre el 10 y el 50% del N total del estiércol puede escaparse como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  del suelo tras su aplicación a tierras agrícolas [103]. Todo ello dependerá de factores como el tipo sistema de cría de ganado, el número de animales en las explotaciones o los sistemas de gestión de estiércol que se apliquen en cada caso.

Es importante tener en cuenta las cantidades relativas de emisiones procedentes de las diferentes etapas de la gestión del estiércol. En la mayoría de los países, las mayores proporciones de emisiones de  $\text{NH}_3$  procedentes de la producción ganadera proceden de los edificios que albergan al ganado y de la aplicación de estiércol a la tierra, cada una de las cuales suele representar el 30-40 % de las emisiones de  $\text{NH}_3$  resultantes de la producción ganadera. Las emisiones procedentes del almacenamiento y del ganado al aire libre suelen representar cada una el 10-20 % del total [116].

#### **1.4. Factores que influyen en las emisiones de NH<sub>3</sub> en los edificios de ganado**

A lo largo de los años se han ido desarrollando y aplicando acciones para reducir las emisiones de GEI y NH<sub>3</sub> procedentes del sector agroganadero. Se han realizado modificaciones y mejoras en el diseño de las instalaciones productivas, como en los sistemas de ventilación, tipos de alojamiento y diseño y manejo de las fosas de almacenamiento de purines [113,117].

Otras acciones aplicadas son las relacionadas con el manejo, gestión y tratamiento de los estiércoles, como el tratamiento de estos residuos mediante técnicas como la acidificación, la separación sólido-líquido o cubiertas de balsas [118–120].

También se han desarrollado alternativas de reducción de emisiones en el ámbito nutricional, basadas en la modificación de la composición de las heces y la orina debido a la modificación en el contenido de proteína bruta de la dieta o la adición de aditivos, alterando así el potencial de emisión de GEI y NH<sub>3</sub> del estiércol [121–124].

##### **1.4.1. Suelo del alojamiento de ganado**

Las principales condiciones de un alojamiento de ganado intensivo se basan en suelo de rejilla o de cama [107].

En el interior de los alojamientos ganaderos se requiere un drenaje favorable del estiércol, reduciendo en la medida de lo posible las áreas sucias que suponen fuentes significativas de NH<sub>3</sub> [125,126].

Las propiedades de drenaje del suelo dependerán de las características del material, el diseño de las rejillas y la anchura de las aberturas. Por lo general, es preferible el hormigón como material óptimo para las rejillas por encima de los materiales plásticos o el hierro fundido, ya que soporta mucho peso y evita problemas vinculados con el bienestar animal [127], además, su coste es significativamente menor que el del resto de materiales. El diseño de sección transversal trapezoidal de las rejillas favorece el drenaje del estiércol en comparación con los bordes salientes [128] y el aumento de la abertura de las rejillas puede también limitar la producción de NH<sub>3</sub>.

Los sistemas de cama implican un coste superior a los suelos de rejilla dado que se requiere paja y mano de obra para la gestión de la yacija [121]. En este tipo de suelo, el tipo de sustrato, la cantidad y la frecuencia de suministro, el tratamiento de la hojarasca y la estrategia de retirada suponen un impacto significativo en las emisiones de NH<sub>3</sub>. Por ejemplo, la cama a base de serrín implica menores emisiones que la cama a base de paja [129] y el tratamiento de la cama de paja con turba, favorece la absorción de NH<sub>3</sub>, contribuyendo así a reducir también las emisiones de NH<sub>3</sub> [130]. El material de cama suele tener una relación C/N alta en relación con los excrementos animales, por lo que una mayor cantidad de sustrato en la cama aumentaría la relación C/N y favorecería el proceso de inmovilización de N que, en consecuencia, disminuiría las emisiones de NH<sub>3</sub> [131]. El suministro semanal y superficial de estiércol reduce las emisiones de NH<sub>3</sub> en un 50% respecto al suministro semanal profundo del mismo [132].

### **1.4.2. *Temperatura, humedad relativa y ventilación***

Como se ha visto en el apartado 1.3, las emisiones de  $\text{NH}_3$  están relacionadas con la temperatura ambiente, ya que de ello depende el desarrollo de la actividad ureasa con la consiguiente volatilización de  $\text{NH}_3$  del estiércol. Existe una relación positiva entre la tasa de emisión por unidad de superficie y la temperatura ambiente [133,134]. Se necesitan temperaturas de hasta  $10^\circ\text{C}$  para tener un efecto sustancial sobre la degradación y la volatilización [135]. Temperaturas elevadas podrían acelerar la amonificación bacteriana, la producción y la transferencia de masa de  $\text{NH}_3$ .

La humedad relativa se correlacionó negativamente con las emisiones de  $\text{NH}_3$  [136,137], aunque es un factor secundario dependiente de otros parámetros como la temperatura y la ventilación. La actividad microbiana es un factor dependiente de la humedad que influye en la volatilización del  $\text{NH}_3$ . Las bacterias responsables de la descomposición del ácido úrico son principalmente aeróbicas, por lo que una cama excesivamente húmeda debería suprimir la producción de  $\text{NH}_3$ , debido a las condiciones anaeróbicas imperantes [138].

La influencia del tipo y la tasa de ventilación sobre las emisiones de  $\text{NH}_3$  ha sido estudiada por muchos investigadores, los cuales han demostrado que la emisión de  $\text{NH}_3$  está relacionada con el índice de ventilación [137,139]. Mayores caudales de ventilación provocan, en general, mayores velocidades de aire en el interior de las granjas, y por tanto menores concentraciones de gases [137,139,140], ya que la velocidad del aire sobre la superficie libre del estiércol está relacionada positivamente con el coeficiente de transferencia de masa [112].

### **1.4.3. *Etapas fisiológicas***

La fase fisiológica de los animales también influye en la tasa de excreción y las emisiones de  $\text{NH}_3$ . En la fase inicial de crecimiento, la retención de N es baja en comparación con la fase de acabado. En las fases fisiológicas en las que la tasa de retención de N y, por tanto, las necesidades de proteínas y aminoácidos del animal son bajas, una cantidad de la proteína cruda que supere las necesidades tendrá un gran impacto negativo en la reducción de las emisiones de  $\text{NH}_3$  [141].

En el caso del ganado porcino, las emisiones de  $\text{NH}_3$  asociadas a la etapa de lactancia son mayores que las asociadas a la etapa de gestación. Estas diferencias se deben a la ingesta de proteína bruta, inferior en la fase de gestación por estar restringida, lo que se traduce en una menor excreción de N [107]. Los cerdos de engorde son los que mayor cantidad de emisiones de  $\text{NH}_3$  producen, incrementándose con el peso, debido al incremento en la cantidad de alimento y una mayor producción de estiércol [107,142], lo que implica una mayor contaminación del suelo [112]. A escala mundial, los cerdos de engorde son los principales contribuyentes a las emisiones totales de  $\text{NH}_3$  relacionadas con los cerdos (70%), mientras que las cerdas productivas y destetados son responsables del 20% y el 10% de las emisiones respectivamente [143].

#### **1.4.4. Características de la dieta**

Las dietas con bajo contenido de proteína bruta y suplementación con aminoácidos sintéticos, ayudan a reducir la excreción de N al disminuir la fracción urinaria susceptible de rápida descomposición, lo que se traduce en una mejor utilización bacteriana de los nutrientes y una reducción significativa de las emisiones de NH<sub>3</sub>. Al incorporar aminoácidos sintéticos a las dietas, se reduce el pH, el contenido de nitrógeno total (NT) y NAT en el estiércol, induciendo la acidificación de la orina, lo cual influye en el equilibrio de disociación del NH<sub>3</sub>. La reducción del pH del estiércol sumado a la menor excreción de N, contribuyen a reducir la volatilización del NH<sub>3</sub> [144].

Las emisiones de NH<sub>3</sub> procedentes del estiércol pueden reducirse también incorporando alimentos ricos en fibra en las dietas, que inducen una fácil fermentación en el intestino, lo que produce un incremento de la población bacteriana, las cuales son capaces de incorporar el N de la urea y las proteínas dietéticas a sus propias proteínas bacterianas, más estables. Así, lo que se consigue es reducir el contenido de N excretado en forma de urea aumentando la excreción de N en las heces en forma de proteínas bacterianas de más lenta degradación, reduciendo así las emisiones de NH<sub>3</sub> [107,145]. Las dietas ricas en polisacáridos no amiláceos también contribuyen a reducir las emisiones de NH<sub>3</sub>, ya que inducen una reducción del pH del estiércol debido a la formación de ácidos grasos volátiles durante el proceso de fermentación [146,147]. Las dietas proteicas con suplemento enzimático no presentan efectos destacables sobre la digestibilidad y el crecimiento, pero sí sobre las emisiones de NH<sub>3</sub> según el tipo de cereal [148,149]. En dietas a base de cebada las emisiones de NH<sub>3</sub> se incrementaron un 30% [148], en aquellas basadas en avena no se observaron efectos sobre estas emisiones [150] y, en las basadas en trigo, se observaron reducciones de aproximadamente el 20% [148]. O'Connell et al. [151] y Leek et al. [149] obtuvieron resultados similares mediante estudios de emisión de NH<sub>3</sub> in vitro. La adición de sales acidificantes [CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, ácido benzoico o ácido adípico y las dietas bajas en dEB (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> - Cl<sup>-</sup>)] también reducen el pH de la orina y el estiércol y, por tanto, las emisiones de NH<sub>3</sub> [152–154]. Otros estudios han demostrado que, la incorporación de pequeñas proporciones de extracto de yuca en las dietas proteicas del ganado puede contribuir a la reducción de las emisiones de NH<sub>3</sub> [155–157] debido a las saponinas que contienen, las cuales se cree que podrían inhibir la actividad ureasa [158]. Otro tipo de aditivos incorporados a las dietas animales son las zeolitas, un mineral que favorece el crecimiento de los animales y su conversión alimenticia [159] debido a su capacidad para retener nutrientes y favorecer la digestibilidad de las proteínas [160] o los probióticos con esporas de *Bacillus subtilis* y *Bacillus licheniformis*, que son capaces de reducir las emisiones de NH<sub>3</sub> debido fundamentalmente a la reducción del pH del estiércol tratado con los probióticos [161].

#### **1.4.5. Sistema de eliminación de estiércol**

El diseño de las fosas de purines, la retirada frecuente del estiércol, el lavado y la separación de la orina de las heces son medios adecuados para disminuir las emisiones de NH<sub>3</sub> del edificio de ganado [107].

Las fosas deben diseñarse de modo que se reduzca la superficie de emisión, por ejemplo, mediante la presencia de paredes inclinadas [107].

Timmermand et al. [162] desarrollaron cuatro sistemas de fosa en los alojamientos para cerdas en grupo (Sistema A: paredes inclinadas con sistema de refrigeración y listones de hormigón, sistema B: bandejas de estiércol prefabricadas con listones de hormigón, sistema C: paredes inclinadas con listones de hormigón y D: paredes inclinadas con listones de hormigón y metal) y evaluaron su eficiencia en la disminución de las emisiones de  $\text{NH}_3$ . Los sistemas B, C y D redujeron la emisión de  $\text{NH}_3$  en un 5, 14 y 24% respecto a las medidas con el sistema A, siendo estas de 4,5, 4,0, 3,6 y 3,2 kg de  $\text{NH}_3$  por cerda y año. Aun así, ninguna cumplió con el valor máximo de emisión de 2,6 kg de  $\text{NH}_3$  por plaza de cerda al año exigido por la normativa holandesa. De ello se concluyó que el diseño de fosas de paredes inclinadas con listones de hormigón y metal eran el más efectivo en lo que respecta a las emisiones de  $\text{NH}_3$ .

Aarnink et al. [126] comparó corrales con una superficie de suelo de rejilla del 50% con corrales con una superficie de rejilla del 25%. En el caso de los cerdos de cría, la emisión de  $\text{NH}_3$  de los corrales con un 25% de rejilla era un 20% menor que la de los corrales con un 50% de rejilla. En el caso de los cerdos de engorde, la diferencia fue del 10%, por lo que pudo concluir que las emisiones de  $\text{NH}_3$  se relacionaban con la superficie y frecuencia de producción de orina. Además, estudió la influencia del tipo de rejilla sobre el comportamiento de excreción de los cerdos de engorde. Comparó dos suelos de rejilla de hormigón, un suelo de rejilla de hierro fundido y dos suelos cuyas rejillas metálicas eran de sección transversal triangular. La volatilización de  $\text{NH}_3$  de los suelos de listones metálicos fue un 27% menor en comparación con la volatilización de los suelos de listones de hormigón estándar. El mejor resultado (menor ensuciamiento) se obtuvo con el suelo con listones, que tuvo una reducción de las emisiones del 35% en comparación con el suelo de hormigón estándar. Y concluyeron que, los suelos de listones de material más liso y con más espacio abierto reducían significativamente las emisiones de  $\text{NH}_3$ .

En cuanto a la retirada del estiércol, se ha demostrado que, con una retirada quincenal del estiércol, se consigue una reducción de las emisiones de  $\text{NH}_3$  del 20% [163], mientras que, con una retirada semanal, las emisiones se redujeron un 35% [164] en comparación con el sistema tradicional de foso profundo y con una retirada cada 2-3 días se redujeron hasta un 46% [165] en comparación con una frecuencia de eliminación semanal. Estos resultados lo apoyan también autores como Nicholson et. [166], quienes investigaron el potencial de reducción de las emisiones de  $\text{NH}_3$  mediante la modificación de la gestión del estiércol de las aves de corral. Observaron que la limpieza dos veces por semana reducía las pérdidas de  $\text{NH}_3$  en un 50% en comparación con la limpieza semanal.

El lavado de fosas es una acción que permite reducir las emisiones de  $\text{NH}_3$  en los alojamientos de ganado [107].

Lim et al. [167] observaron una reducción del 41% y un 34% de las emisiones de  $\text{NH}_3$  con el lavado diario de fosas en comparación con las fosas estáticas lavadas cada quince y siete días, respectivamente. El aumento de la frecuencia, la cantidad de agua, el empleo de agua fresca (no reciclada) y la presión del agua de limpieza también influyen en la

mitigación de las emisiones de  $\text{NH}_3$ , siendo más eficaz la limpieza frecuente y en períodos cortos en comparación con el lavado prolongado. El lavado de los suelos con agua cada 2-3 horas supuso una reducción de hasta el 50-70% de las pérdidas de  $\text{NH}_3$  en los establos lecheros [168,169]. Sin embargo, estas prácticas pueden aumentar el volumen de los purines que hay que manipular y también aumentan el coste de su utilización, por lo que se debe llegar a un compromiso entre la frecuencia de lavado, la cantidad de agua empleada, el uso de agua fresca y la respectiva reducción adicional de las pérdidas de  $\text{NH}_3$  [170].

Respecto a las técnicas que permiten separar heces de orina, una de las más eficaces es el sistema raspador en forma de V con dos superficies inclinadas con pendiente del 1%, el cual permite separar por gravedad la fracción líquida, dirigiéndola al exterior del edificio [107]. La fracción sólida permanece en la superficie del sistema antes de ser raspada [165]. Con este tipo de sistema como medida única se han logrado reducciones de  $\text{NH}_3$  de aproximadamente 50% [114,165]. En cambio, si este sistema se combinara con lavados, se podrían alcanzar reducciones de  $\text{NH}_3$  del 65% con lavado con agua o hasta el 80% si el lavado se realiza con formaldehído diluido [114].

Otra técnica son las cintas transportadoras perforadas, en las que la fracción líquida cae a un pozo y la fracción sólida se transporta en la cinta donde se seca hasta su eliminación [171]. Estos autores compararon las emisiones de  $\text{NH}_3$  de tres sistemas de alojamiento de ponedoras en jaulas: un foso profundo de estiércol líquido y una cinta de estiércol con secado natural o por aire forzado y obtuvieron que los sistemas de cintas de estiércol redujeron entre un 92 y un 94% las emisiones de  $\text{NH}_3$  con respecto al sistema de fosa profunda. Otros autores encontraron eficiencias menores por el uso de este tipo de sistemas con reducciones del 47 y 49% de las emisiones de  $\text{NH}_3$  respecto a un diseño de fosa [165,172]. Estas técnicas son ventajosas porque la separación facilita el reciclaje y el tratamiento del estiércol, reduce las necesidades de almacenamiento y los costes de transporte, y ofrece materiales más homogéneos para el esparcimiento en tierra [173].

## **1.5. Situación del sector ganadero**

### **1.5.1. *Evolución del sector ganadero a escala mundial y europea***

La ganadería es un factor clave para el desarrollo sostenible en la agricultura. Ésta contribuye a la seguridad alimentaria, la nutrición, el alivio de la pobreza y el crecimiento económico. Mediante la adopción de buenas prácticas, el sector puede reducir sus impactos ambientales y ser más eficiente en el uso de los recursos.

Los sistemas ganaderos ocupan alrededor del 30% de la superficie terrestre libre de hielo del mundo [174] y constituyen un importante activo mundial valorado en 1,4 trillones de dólares. Actualmente, la ganadería es uno de los subsectores agrícolas que más está creciendo, principalmente en países en desarrollo [175] en los que el incremento de la producción ganadera se estima que pasará de ser del 55% en 2005/2007 al 68% en 2050. Se prevé que la demanda global de productos agrícolas crezca un 1,1% anual entre 2005/2007-2050 [176]. El crecimiento de la población en 2050 será de aproximadamente

9.1 billones, donde el aumento del consumo per cápita y los cambios en las dietas, conducirán al consumo de más productos de origen animal [174].

Estos factores impulsarán el aumento de la producción mundial de carne y el crecimiento del sector, fomentado la concentración y la intensificación de las explotaciones de cría de animales [177], lo que provocará modificaciones en los sistemas de abastecimiento de insumos, de alojamiento, de alimentación y de manejo de los animales, así como de la gestión de los desechos generados [178]. Se prevé que la producción mundial de carne se duplique, pasando de 229 millones de toneladas en 1999/2001 a 465 millones de toneladas en 2050 [174]. La expansión, intensificación y concentración ganadera requerirá más uso de tierra y agua dulce y aumentará la producción de excrementos, lo que generará una presión importante sobre los ecosistemas mediante la competencia por el uso de recursos hídricos y por la descarga de emisiones de NH<sub>3</sub> y GEI junto con el aporte de un exceso de nutrientes al suelo [179–181]. Por tanto, el manejo adecuado del estiércol se está convirtiendo en un desafío creciente [182,183].

Es por tanto de especial importancia el procesamiento del estiércol con fin de recuperar la energía del estiércol, haciendo que este sea más estable o eliminar y/o recuperar nutrientes para evitar excedentes en los cultivos [70].

En Europa el índice de densidad ganadera alcanzó las 0,8 unidades de ganado (LSU) por hectárea de superficie agrícola utilizada en el año 2016, siendo la densidad del ganado de pastoreo de 1,0 LSU por área de forraje (Figura 1).

**Densidad de ganado y ganado de pastoreo, UE-28, 2016**  
(unidades de ganado por hectárea)

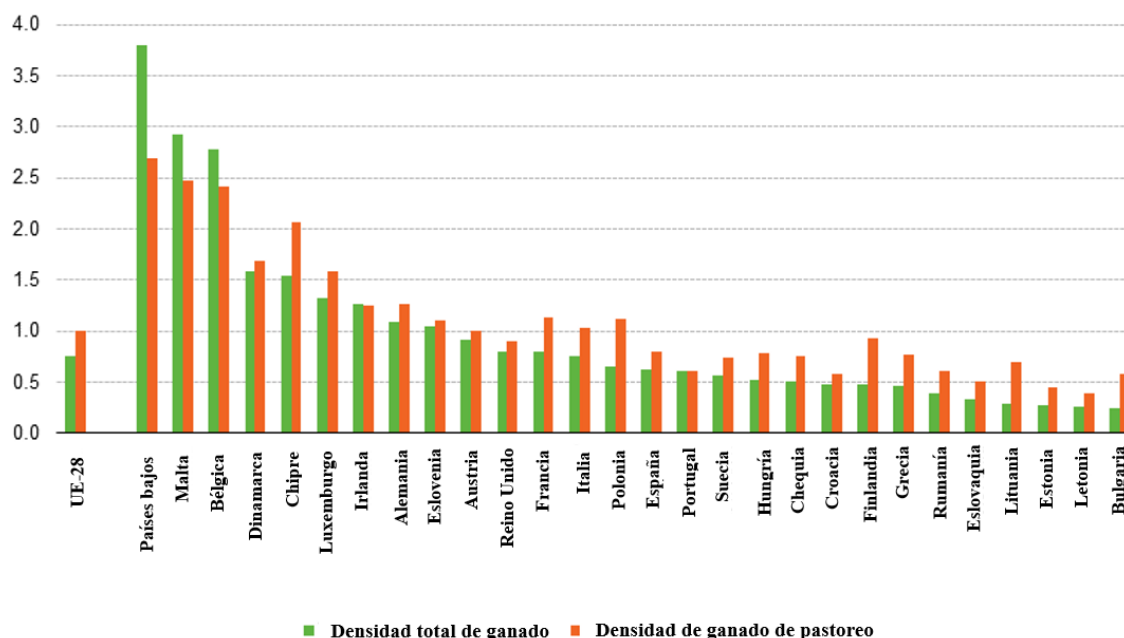


Figura 1. Densidad de ganado total y densidad de ganado de pastoreo, EU-28, 2016 (unidades de ganado por hectárea, últimos datos actualizados). Fuente: EUROSTAT, [184].

Los Países Bajos presentaron la mayor densidad de ganado, 3,8 LSU/ha en 2016, seguido por Malta y Bélgica, con 2,9 y 2,8 LSU/ ha respectivamente. Los mismos tres países registraron las densidades más altas de ganado en pastoreo. Por el contrario, las densidades totales de ganado más bajas de los países de la EU se observaron en Bulgaria (0,2 LSU/ ha), Eslovaquia y los tres países bálticos (todos 0,3 LSU/ ha). Otros Estados miembros con baja densidad de ganado, pero con aumentos relativos considerables fueron Portugal (0,6 LSU/ ha, un 9,2% más) y Hungría (0,5 LSU/ ha, un 7,9% más). Letonia (0,4 LSU en pastoreo/ ha de superficie de forraje) fue el Estado miembro con la densidad de ganado en pastoreo más baja [184].

La densidad de ganado por regiones en Europa se representa en la Figura 2. Las densidades ganaderas más altas por regiones se encontraban en el sur y centro de los Países Bajos, el norte de Bélgica y el oeste de Alemania, con entre 4,0 LSU/ ha – 8,2 LSU/ha en Países Bajos, 3,7 LSU/ ha – 6,3 LSU/ha en Bélgica y 3,8 LSU/ ha en Alemania. Mientras, regiones como Malta, Bretaña (Francia), Lombardía (Italia) y Cataluña y Galicia (España) indicaron densidades de ganado de entre 2,0 y 2,9 LSU/ ha. Las densidades de ganado más bajas se registraron en regiones con capitales como Viena, París, Helsinki y Bruselas, Jadranska Hrvatska y Algarve, así como áreas que tienen una alta proporción de pastos en bruto como las Tierras Altas de Escocia [184].



**Densidad ganadera por regiones NUTS 2, UE-28, 2016**  
(unidades de ganado por hectárea de superficie agrícola utilizada)

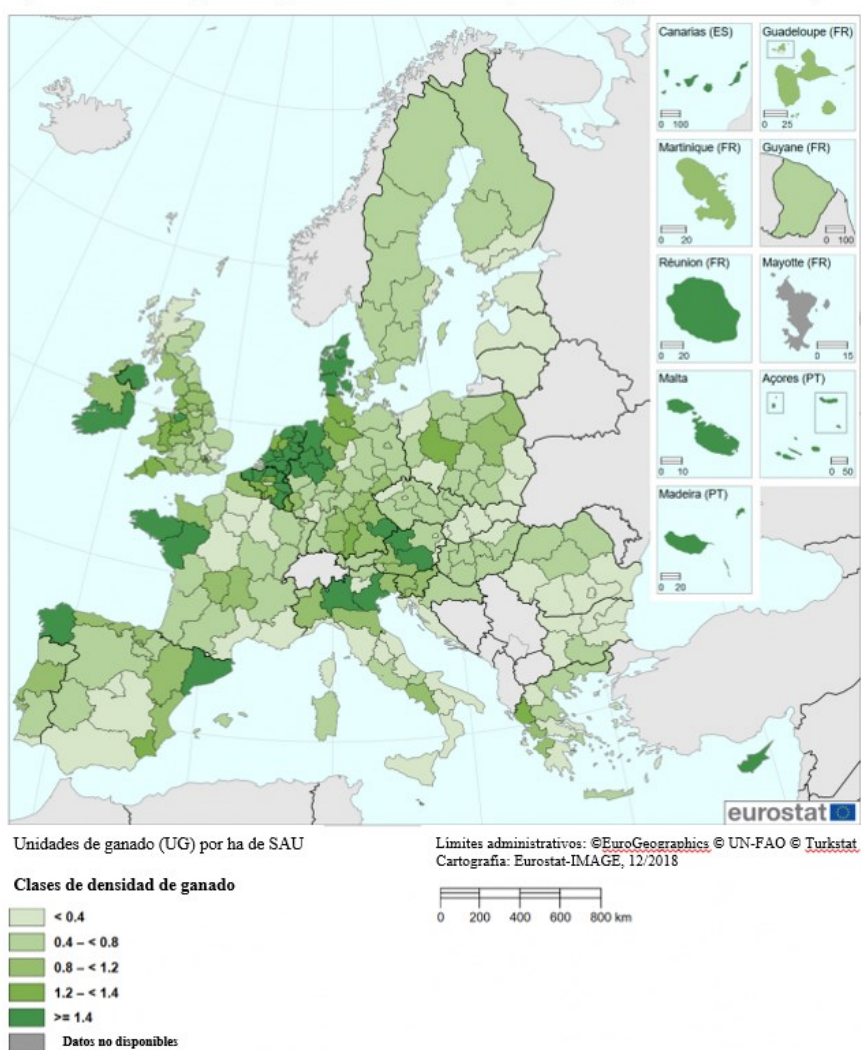


Figura 2. Densidad de ganado por regiones, EU-28, 2016 (unidades de ganado por hectárea de superficie agrícola utilizada, últimos datos actualizados). Fuente: EUROSTAT, [184].

La distribución de las unidades de ganado en Europa por tipo de ganadería se representa en la figura 3. En 2016, había un total de 131 millones de unidades de ganado (LSU) en la EU-28; aproximadamente una cuarta parte (25,2%) representaba al ganado porcino y cerca de una sexta parte (15,8%) eran aves de corral. En términos absolutos, Francia tuvo el mayor número de unidades totales de ganado (22,1 millones de LSU), seguida de Alemania (18,2 millones de LSU), España (14,4 millones de LSU) y el Reino Unido (13,3 millones de LSU). Por otro lado, el número más bajo de LSU se registró en Malta (32 470 LSU) [184].

### Población ganadera en unidades de ganado por tipo, UE-28, 2016

(% del total de unidades ganaderas)

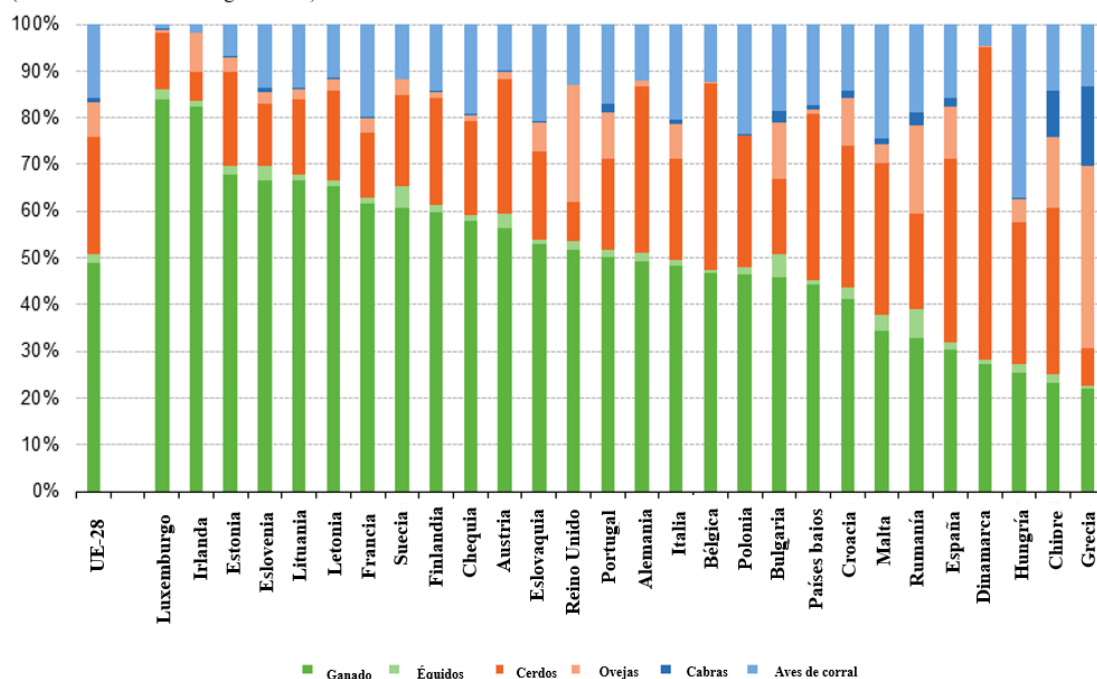
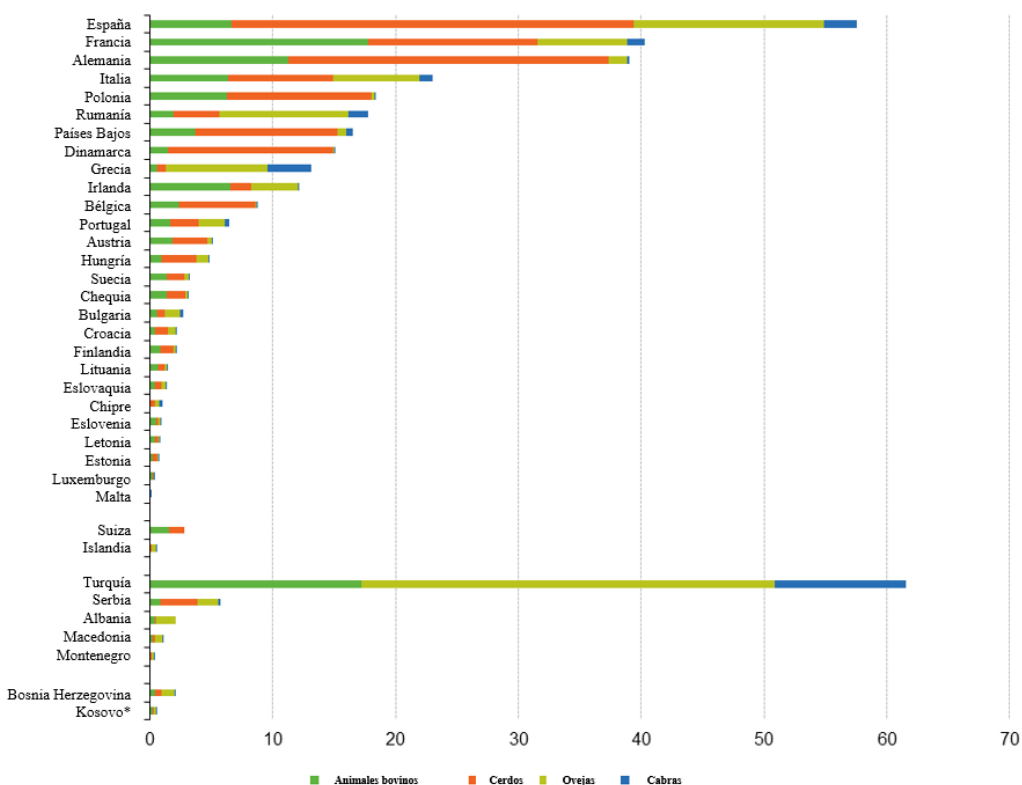


Figura 3. Población de ganado en unidades de ganado por tipo, EU-28, 2016 (% del total de unidades de ganado, últimos datos actualizados). Fuente: EUROSTAT, [184].

La ganadería de porcino representó dos tercios (66,8%) de la población ganadera en Dinamarca en 2016, seguida por Bélgica (39,9%), España (39,3%), Alemania y los Países Bajos (ambos 35,6%) y Chipre (35,3%). En Dinamarca, Chipre y España, los cerdos constituían la categoría de ganado más numerosa. Las aves de corral representaron la mayor parte de la población ganadera en Hungría (37%), seguida de Malta (24,2%), Polonia (23,6%), Eslovaquia (20,8%) e Italia (20,4%) [184].

La UE presenta una población de ganado importante y principalmente concentrada en algunos países (Figura 4). En 2020 contaba con 146 millones de ganado porcino, 76 millones de ganado bovino y 75 millones entre ganado ovino y caprino [185]. Respecto al ganado porcino de la UE, un 22,4% se encontraba en España [185].

### Poblaciones ganaderas (millones de cabezas, 2020)



Nota: incluye estimaciones y datos provisionales, así como datos de 2019 para el ganado ovino y caprino cuando no se dispone de datos de 2020. En el caso de Turquía, los datos se refieren a 2018 (bovinos) y 2017 (ovinos y caprinos).  
 \*Esta designación se hace sin perjuicio de las posiciones sobre el estatuto, y está en consonancia con la Resolución 124 del Consejo de Seguridad de las Naciones Unidas y el Dictamen de la CIJ sobre la Declaración de Independencia de Kosovo.

eurostat

Figura 4. Población ganadera en el año 2020 (millones de cabezas de ganado). Fuente: EUROSTAT, [185].

Con respecto a la producción de carne (Figura 5), la UE produjo 23,0 millones de toneladas en 2020, siendo Alemania y España los máximos productores con 5,1(22,1%) y 5,0 (21,8%) millones de toneladas, respectivamente [185].

En cuanto a la producción de carne de aves de corral, la UE produjo 13,6 millones de toneladas en 2020. Los principales países productores fueron Polonia (19,8%, con 2,7 millones de toneladas), España (12,6%, con 1,7 millones de toneladas), Francia (12,3%, con 1,7 millones de toneladas), Alemania (11,9% con 1,6 millones de toneladas) e Italia (10,2% con 1,4 millones de toneladas). Entre estos productores clave, los niveles de producción aumentaron en Polonia (+4,0%), Alemania (+1,8%) e Italia (+1,7%) [185].

**Cuota de la cantidad de producción de carne de la UE  
(%, 2020)**

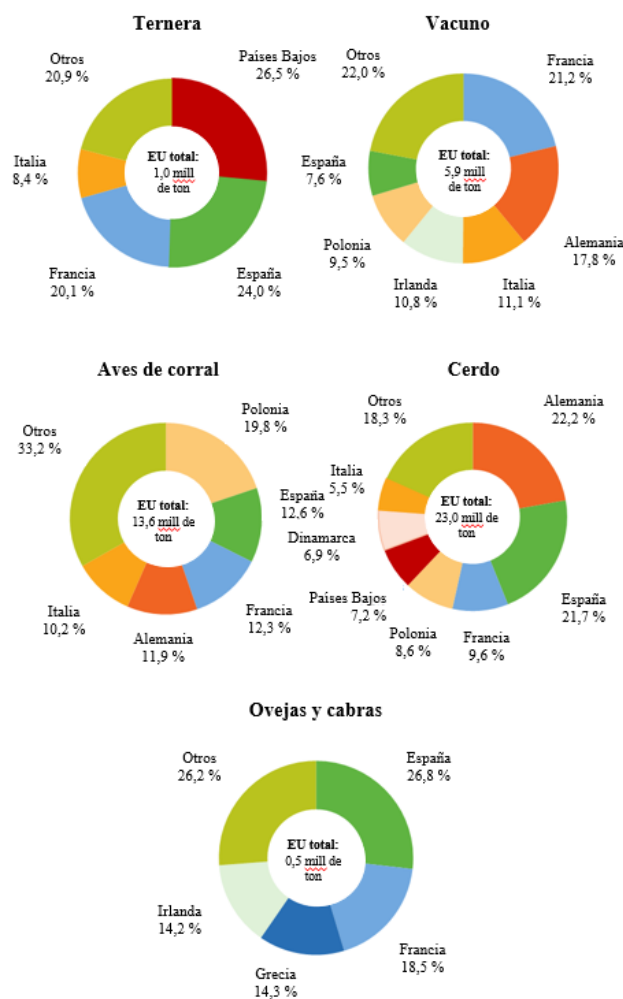


Figura 5. Producción de carne en la UE en 2020 (%). Fuente: EUROSTAT, [185].

La producción de estiércol de la UE potencialmente disponible para su transformación asciende a 1.400 millones de toneladas. Sobre todo, en el caso de las granjas intensivas donde se producen elevadas cantidades de estiércol y no se disponga de tierras agrícolas suficientes para aplicar el estiércol, podría resultar necesario destinar una parte o la totalidad de los estiércoles a instalaciones de tratamiento.

En la UE únicamente se trata el 7,8% de la producción de estiércol, entendiendo esto como su procesamiento mediante la aplicación de procesos controlados que cambian las propiedades físicas y/o químicas del estiércol o con la finalidad de recuperar la energía del estiércol, hacer que el estiércol sea más estable o eliminar nutrientes de la corriente principal. La cantidad tratada equivale a 108 millones de toneladas, que contienen 556.000 toneladas de nitrógeno y 139.000 toneladas de fósforo. La mayor parte de la producción de estiércol animal se procesa en Italia, Grecia y Alemania, con un 36,8, 34,6 y 14,8% de su producción de estiércol, respectivamente [70].

### 1.5.2. Evolución de la ganadería en España

El aumento de la producción ganadera ocurrido en los últimos años, se ha asociado a la modernización, la intensificación y el incremento del tamaño de las explotaciones. Esto supone, en principio, un mejor aprovechamiento de los recursos y una mayor eficiencia en la producción, pero, podría producir efectos negativos sobre el medio ambiente relacionados con la concentración de explotaciones en ciertas zonas, como contribuir al calentamiento global por la emisión de gases GEI, a la generación de otras emisiones como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, COVNM, partículas o metales pesados o el aporte de un exceso de nutrientes al suelo y al agua.

El sector de porcino blanco es el mayoritario en España con 32,6 millones de cerdos en 2020. En su mayoría lo conforman explotaciones en intensivo, las cuales representan el 78% del total, seguido por las de extensivo (16,5%) y las mixtas (1,4%). Durante los últimos años el sector porcino ha crecido prácticamente en todas las Comunidades autónomas, siendo las grandes productoras en el año 2020 Cataluña (24%), Aragón (27%), Castilla y León (14%) y Andalucía (8%) [186] (Figura 6).

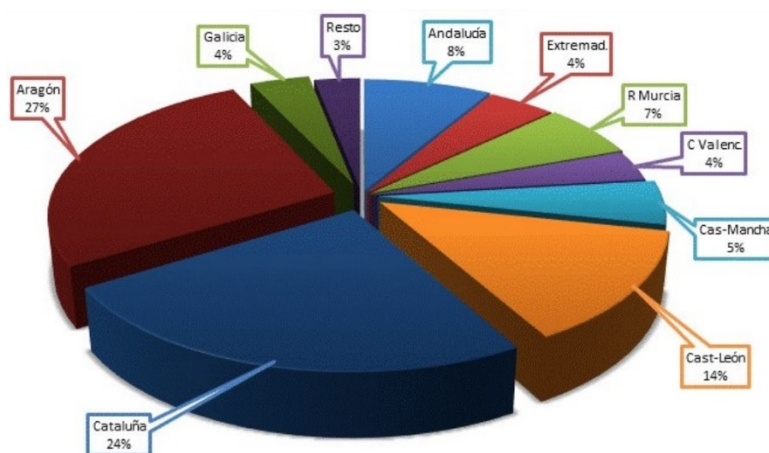


Figura 6. Distribución del censo total de porcino por Comunidades Autónomas. Fuente: S.G. de Análisis, Coordinación y Estadística; MAPA, 2020.

Las CC.AA. principales productoras de carne de cerdo con datos actualizados al año 2020, son: Cataluña (40,1%), Aragón (18,5%), Castilla y León (12,9%) y Castilla la Mancha (8,1%), entre las que suman casi el 80% de la producción de carne de cerdo en España [186] (Figura 7).

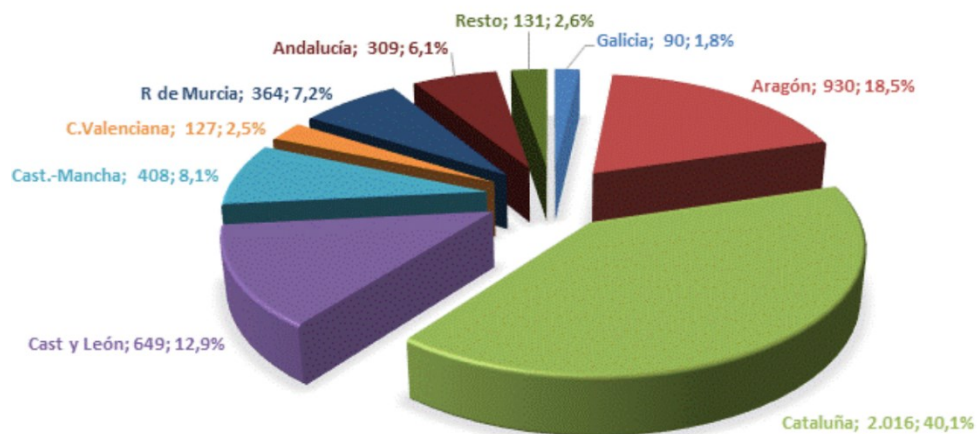


Figura 7. Distribución de la carne de cerdo por CC.AA. en el año 2020. Fuente: S.G. de Análisis, Coordinación y Estadística; MAPA, 2020.

El sector avícola de carne es uno de los mayores en España con 1,7 millones de toneladas de carne de aves en 2020. La distribución de la producción de aves de carne por CC.AA. en el año 2020 es: Andalucía (25,5%), Cataluña (21,5%) y Galicia (13,3%) [187] (Figura 8).

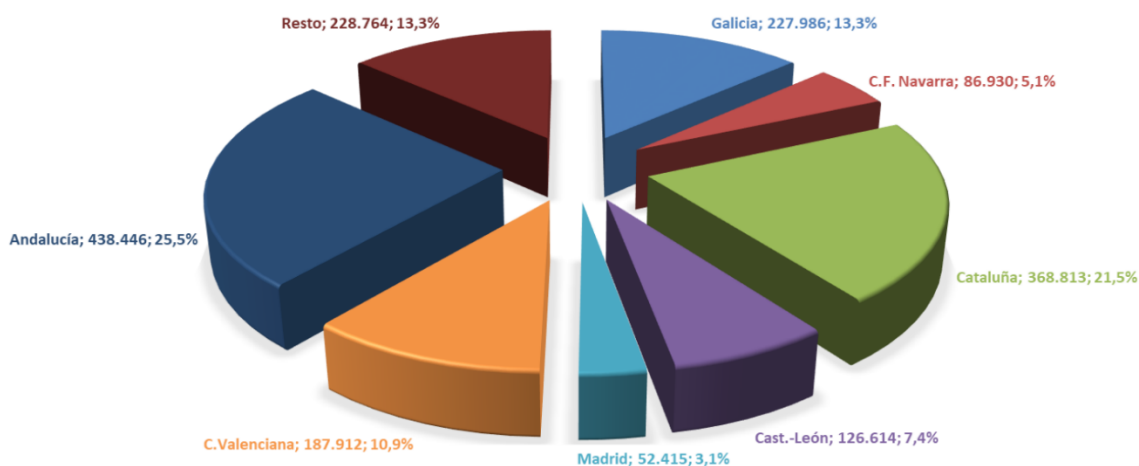


Figura 8. Distribución de la producción de carne de ave por CC.AA. en el año 2020. Fuente: S.G. de Análisis, Coordinación y Estadística; MAPA, 2020.

## **1.6. Normativa aplicable al amoníaco**

### **1.6.1. Normativa relativa al amoníaco en relación a las emisiones**

La contaminación atmosférica cruza fronteras, por lo que supone un problema de escala internacional. Se conoce como contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia y, se define como la liberación a la atmósfera por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o de energía que tengan una acción nociva de tal magnitud que ponga en peligro la salud humana, dañe los recursos biológicos y los ecosistemas, deteriore los bienes materiales y afecte o dañe los valores recreativos y otros usos legítimos del medio ambiente, cuya fuente física esté situada totalmente o parcialmente en una zona sometida a la jurisdicción nacional de un Estado que produzca efectos perjudiciales en una zona sometida a la jurisdicción de otro Estado a una distancia tal que generalmente no sea posible distinguir las aportaciones de las fuentes individuales o de grupos de fuentes de emisión [188].

Debido al alcance del problema, se llevaron a cabo iniciativas internacionales como la firma en 1979 del Convenio de Ginebra sobre Contaminación Transfronteriza a gran distancia, el cual establece un marco de cooperación intergubernamental para proteger la salud y el medio ambiente contra la contaminación atmosférica que puede afectar a varios países. La Comunidad Económica Europea aprobó el Convenio en 1981 [188] y España lo ratificó en junio de 1982. Esa cooperación se refiere a la elaboración de políticas adecuadas, el intercambio de información, la realización de actividades de investigación y la aplicación y desarrollo de un mecanismo de vigilancia, en el que las partes firmantes se comprometen a limitar, prevenir y reducir paulatinamente las emisiones de contaminantes atmosféricos y, con ello, a luchar contra la contaminación transfronteriza consiguiente [189].

Tras los acuerdos alcanzados en este Convenio, se elaboraron ocho protocolos de actuación específicos para la reducción de diferentes contaminantes atmosféricos. Entre ellos, el Protocolo de Gotemburgo, relativo a la reducción de la acidificación, la eutrofización y el ozono en la troposfera, firmado en 1999. La Unión Europea (UE) se adhirió al mismo en junio de 2003, mediante la Decisión (UE) 2003/507/CE [190].

El Protocolo de Gotemburgo fija los niveles máximos permitidos de las emisiones (límites de emisión) para los cuatro contaminantes precursores causantes de la acidificación, la eutrofización o el ozono troposférico: dióxido sulfúrico (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH<sub>3</sub>) [191] con fin de controlar y reducir dichas emisiones causadas por actividades antropogénicas y que pueden producir efectos nocivos sobre la salud, los ecosistemas naturales, los materiales y los cultivos debido a la acidificación, la eutrofización o la formación de ozono troposférico como consecuencia de la transmisión atmosférica transfronteriza a larga distancia, y procurar que los depósitos de origen atmosférico y las concentraciones en la atmósfera no sobrepasen los valores establecidos para cada parte [190]. El cumplimiento de estos valores límite requiere que se apliquen las mejores técnicas disponibles para mantener bajas las emisiones. Por lo que en los documentos de orientación adoptados

junto con el Protocolo, se proporciona una amplia gama de instrumentos económicos para la reducción de las emisiones en los sectores pertinentes. Así mismo, los agricultores deben tomar medidas específicas para controlar las emisiones de amoníaco. Las partes involucradas tienen la obligación de informar sobre sus emisiones una vez al año y proporcionar proyecciones de sus futuras emisiones [191]. En el año 2012 se revisa el Protocolo de Gotemburgo y se establecen nuevos compromisos de reducción de las emisiones de estos contaminantes, añadiendo compromisos de reducción para las emisiones de material particulado de menos de 2,5 micras (PM 2,5). Este nuevo protocolo actualizado lo ratificó la Unión europea mediante la Decisión (UE) 2017/1757 [192] del Consejo, el 17 de julio de 2017 y España lo ratificó en diciembre de 2017, publicado en el BOE, entrando en vigor el 7 de octubre de 2019.

Los límites máximos de emisiones y los compromisos de reducción de contaminantes fijados para los años posteriores a 2020 en relación con las emisiones del año 2005 son los que se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1: Límites máximos de emisiones y compromisos de reducción de contaminantes para los años posteriores a 2020 en relación con las emisiones del año 2005.

<b>Contaminante</b>	<b>Cantidad (Gg.)</b>	<b>Porcentaje variación</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	1282	-67%
<b>NO<sub>x</sub></b>	1292	-41%
<b>COVNM</b>	809	-22%
<b>NH<sub>3</sub></b>	365	-3%
<b>PM<sub>2,5</sub></b>	93	-15%

En 2013, la Comisión Europea indicó que la calidad del aire en Europa había mejorado notablemente, pero aún no se habían alcanzado los objetivos fijados. La evaluación, recogida en su comunicación [193], estaba acompañada por la adopción de la Directiva (UE) 2016/2284 [11] relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos .

La Directiva sobre techos nacionales de emisión, Directiva UE 2016/2284 [11], garantiza que los techos de emisión que estaban en vigor para 2010 (establecidos en la Directiva NEC de 2001) sigan siendo aplicables hasta finales de 2019. Después de esta fecha, se aplican nuevos compromisos de reducción de emisiones para los años 2020 a 2029, y después para 2030. En virtud de la nueva Directiva, los Estados miembros presentan información sobre el inventario anual de emisiones. En 2019, los Estados miembros debían notificar versiones actualizadas de sus proyecciones de emisiones de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, COV y PM 2,5. Estas proyecciones abarcan los años 2020, 2025, 2030 y, si están disponibles, 2040 y 2050, para evaluar si los Estados miembros están en vías de cumplir sus compromisos de reducción para 2020 y 2030. Para garantizar avances demostrables hacia la consecución de los compromisos de 2030, los Estados miembros deberán determinar en 2025 unos niveles indicativos de emisión técnicamente viables y que no supongan costes desproporcionados. En caso de que un Estado miembro no esté en vías de cumplir con los compromisos de reducción de emisiones fijados, debe informar



sobre las proyecciones estimadas de acuerdo con un escenario en el que se apliquen medidas adicionales (WaM) para la reducción de las emisiones citadas. Dieciséis Estados miembros comunicaron proyecciones WaM para los cinco principales contaminantes tanto para 2020 como para 2030. Concretamente, en relación con el NH<sub>3</sub>, seis Estados miembros (Austria, Croacia, Alemania, Irlanda, los Países Bajos y España) superaron sus techos de NH<sub>3</sub> en 2017. Los mayores rebasamientos, en términos porcentuales, se registraron en España (47 %) y Croacia (25 %), siendo los mayores emisores Alemania, Francia y España.

Para España, la Directiva UE 2016/2284 [11] fijó un compromiso de reducción de emisiones de NH<sub>3</sub> del -3% para los años comprendidos entre 2020 y 2029 y de -16% para los años posteriores a 2030 comparándolos con los valores del año 2005. Según el Sistema Nacional de Inventario las emisiones nacionales de NH<sub>3</sub> en el año 2019 se cifran en 474,4 kt. Esto supone una reducción del 0,8 % a nivel nacional respecto al año anterior (478 kt) por una reducción de los fertilizantes nitrogenados inorgánicos. Este tipo de emisiones, son producidas principalmente por las actividades agrícolas y ganaderas y alcanzaron sus máximos niveles en la primera mitad de los años 2000 (Figura 9). Posteriormente, se observa una disminución debido a la aplicación de técnicas de control de las emisiones en la aplicación de fertilizantes en campo y mejoras en la alimentación animal y técnicas de gestión de estiércoles, que llegaron a situar las emisiones en 2012 un -10 % por debajo de los niveles de 1990. Desde 2013 se observa un nuevo aumento, vinculado al incremento de la cabaña ganadera y un repunte en el uso de fertilizantes orgánicos e inorgánicos. En cualquier caso, las emisiones de NH<sub>3</sub> superan el techo de emisión de 353 kt fijado en la Directiva 2001/81/CE [194] durante todo el periodo.

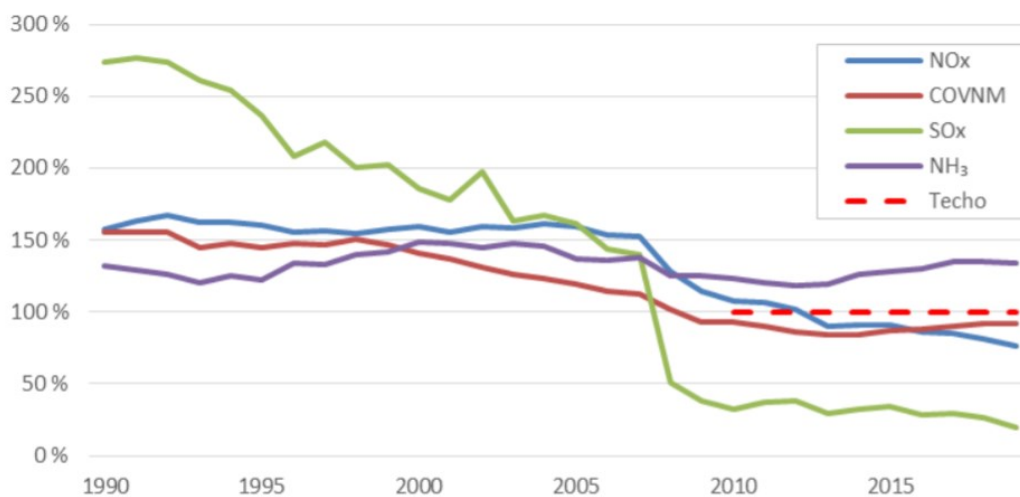


Figura 9. Evolución de emisiones (%) respecto al techo de emisión. MITECO, 2021.

Dado que la emisión de gases contaminantes a la atmósfera dentro del ámbito ganadero presenta un impacto significativo en los ecosistemas, especialmente en relación con la producción de nitratos y la emisión de amoníaco a la atmósfera, se crea la necesidad de llevar a cabo una adecuada gestión de los estiércoles y desarrollar un programa de reducción de emisiones.

La adecuada gestión de los estiércoles es crucial, siendo los titulares de las granjas los principales responsables de su correcta gestión. La Ley 7/2022 [195], de 8 de abril de residuos y suelos contaminados tiene como objeto impulsar medidas que prevengan la generación de residuos y mitigar los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente asociados a su generación y gestión, mejorando la eficiencia en el uso de los recursos. Cabe aclarar que, en relación con los estiércoles, la Ley 7/2022 [195], de 8 de abril, no se aplica entre otras sustancias a las materias fecales si son utilizadas en explotaciones agrícolas y ganaderas mediante procedimientos o métodos que no pongan en peligro la salud humana o dañen el medio ambiente. Sin embargo, en las granjas intensivas donde se produzcan elevadas cantidades de estiércoles y no se disponga de tierras agrícolas suficientes para aplicar el estiércol, podría resultar necesario destinar una parte o la totalidad de los estiércoles a instalaciones de tratamiento, en cuyo caso sería de aplicación, sin perjuicio de la normativa aplicable en materia de subproductos de origen animal no destinados a consumo humano.

En cuanto al programa de reducción de emisiones, se establece la aplicación obligatoria en todas las granjas (excepto las reducidas, de autoconsumo y granjas con menos de un número concreto de animales) de Mejores Técnicas Disponibles, definidas en la Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación [196]. Merecen especial atención las granjas de cría intensiva de aves de corral y cerdos, las cuales, a su vez, se ven afectadas por la Decisión de Ejecución (UE) 2017/302 de la Comisión [197], de 15 de febrero de 2017, por la que se establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) en el marco de la Directiva 2010/75/UE [198] del Parlamento Europeo y del Consejo respecto a la cría intensiva de aves de corral o de cerdos. En particular, deberá tenerse en cuenta para estas granjas la obligación de obtener una Autorización Ambiental Integrada en la que se determinen todos los condicionantes ambientales que debe cumplir la actividad de que se trate, y donde se fijen los valores límite de emisión de los contaminantes al aire, al agua, al suelo y de condicionantes ambientales referidos a los residuos y cualquier otra condición necesaria para garantizar la protección ambiental. La Ley 16/2002 [196] incorpora las medidas establecidas en el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica y contribuye al cumplimiento de los compromisos adquiridos por España en materia de reducción de amoníaco a través de la Directiva (CE) 2016/2284 [11], relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2033/35/CE y se deroga la Directiva 2001/81/CE y su posterior incorporación a la normativa nacional con el Real Decreto 818/2018 [199], de 6 de julio, sobre medidas para la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos. Las medidas propuestas en este real decreto contribuyen además al cumplimiento de los objetivos climáticos de España recogidos en el Reglamento (UE) 2018/842 [200] del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018 sobre reducciones anuales vinculantes de las emisiones de gases de efecto invernadero por parte de los Estados miembros entre 2021 y 2030 que contribuyan a la acción por el clima, con objeto de cumplir los compromisos contraídos en el marco del Acuerdo de París, y por el que se modifica el Reglamento (UE) 525/2013.

Asimismo, en España se aplican planes que contemplan normas básicas de ordenación para las instalaciones ganaderas en función del tipo de animal, como las granjas avícolas (RD 637/2021, de 27 de julio [201]) o porcinas intensivas (RD 306/2020, de 11 de febrero [202]) dirigidas a implementar normas básicas en materia de capacidad productiva, condiciones mínimas de las infraestructuras, equipamiento y manejo, ubicación, bioseguridad, condiciones sanitarias y requisitos medioambientales que permitan el correcto y eficaz desarrollo de la actividad ganadera en cada sector.

### **1.6.2. Normativa relativa al amoníaco en relación a la contaminación por nitratos**

Puesto que la ganadería produce también efectos negativos en la calidad del suelo y del agua, la correcta gestión del nitrógeno cuando se emplea el estiércol como nutriente, es esencial para disminuir la contaminación de las aguas superficiales y profundas, especialmente en zonas vulnerables. En relación a la protección de las aguas frente a la contaminación por nitratos, el principal instrumento legal es la Directiva 91/676/CEE [10], incorporada a la normativa nacional a través del Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias, derogada por el actual Real Decreto 47/2022 [203] de 18 de enero, “sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producido por los nitratos procedentes de fuente agrarias”. El objetivo de su aplicación es establecer las medidas necesarias para reducir la contaminación de las aguas causada por los nitratos procedentes de fuentes agrarias, y actuar preventivamente contra nuevas contaminaciones de esa clase. Es por ello que la directiva impone a los Estados miembros la obligación de identificar las aguas afectadas por este tipo de contaminación, vigilando la concentración de nitratos a través de estaciones de muestreo. En las masas de aguas superficiales, esta normativa establece que para alcanzar el buen estado ecológico el límite de concentración por nitratos es 25 mg de  $\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ , mientras que, en las masas de agua subterráneas, se fija un límite de 37,5 mg de  $\text{NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ .

La normativa de la Unión Europea establece unos límites de nitratos que, en caso de superarse, obliga a los Estados Miembros a identificar las zonas de drenaje de las aguas que son vulnerables a la contaminación por compuestos nitrogenados y que requieren una protección especial, siendo conocidas como “zonas vulnerables a nitratos”. En concreto, afecta en España a un 22% de las masas de agua superficial y al 23% de las masas de agua subterráneas. En estas zonas, la normativa obliga al control de las concentraciones de nitratos en el suelo y las aguas superficiales mediante una gestión adecuada del terreno, limitando la aplicación de nitrógeno procedente de purines, estiércoles o lodos hasta un máximo de 170 kg N/ha por año [105]. La aplicación de la nueva norma conllevará un incremento de hasta el 50% de la superficie de las zonas protegidas que se han identificado como vulnerables a este tipo de contaminación.

A escala comunitaria, la Orden MAV/398/2022 [204], de 29 de abril, por la que se aprueba el programa de actuación de las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes de origen agrícola y ganadero designadas en Castilla y León indica que en la CC.AA. de Castilla y León hay un total de 387 municipios con 14.414 km<sup>2</sup> declarados como zonas vulnerables a la contaminación con nitratos, lo que supone tener

esta figura de protección sobre el 15% de la superficie de la Comunidad, que representa el 20% de la superficie agraria útil de Castilla y León, la cual está directamente relacionada con el uso inadecuado de fertilizantes (orgánicos o inorgánicos) en la actividad agrícola, produciendo un exceso de nitrógeno del orden de más de 25 kg/ha de superficie agraria útil.

En consecuencia, la adecuada gestión de los estiércoles es crucial, siendo los responsables de las granjas los primeros en certificar su correcto manejo, incluyendo la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles para la disminución de las emisiones. En este sentido se emplea el instrumento consolidado de evaluación ambiental, el cual se aplica en el ámbito internacional, mediante el Convenio sobre evaluación del impacto en el medio ambiente, en un contexto transfronterizo, de 25 de febrero de 1991 [205] conocido como Convenio de Espoo, ratificado por nuestro país el 1 de septiembre de 1992 y su Protocolo sobre evaluación ambiental estratégica, ratificado el 24 de junio de 2009. A escala comunitaria, se aplica mediante la Directiva 2001/42/CE [206], de 27 de junio, sobre evaluación de las repercusiones de determinados planes y programas en el medio ambiente, y la Directiva 2011/92/UE [207], de 13 de diciembre, de evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente, que la presente ley transpone al ordenamiento interno. En España, es la Ley 21/2013 [208] de evaluación ambiental la cual establece con carácter obligatorio la presentación de una evaluación ambiental a todo plan, programa o proyecto que pueda tener efectos significativos sobre el medio ambiente.

Serán objeto de evaluación de impacto ambiental ordinaria, dentro del sector de la ganadería, las instalaciones destinadas a la cría de animales que superen las siguientes capacidades: a) 40.000 plazas para gallinas, b) 55.000 plazas para pollos, c) 2.000 plazas para cerdos de engorde, d) 750 plazas para cerdas de cría. Por lo tanto, a estas instalaciones será de aplicación la Decisión de ejecución 2017/302 de la Comisión por la que se establecen las conclusiones sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) en el marco de la Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo respecto a la cría intensiva de aves de corral o de cerdos. Las conclusiones de las MTD inciden fundamentalmente en las actividades y procesos agropecuarios como la gestión nutricional de cerdos y aves de corral o cría (alojamiento), almacenamiento de estiércol o procesado y aplicación al campo del estiércol. Por su parte, serán objeto de una evaluación de impacto ambiental simplificada las instalaciones destinadas a la cría de animales que superen las siguientes capacidades: a) 2.000 plazas para ganado ovino y caprino, b) 300 plazas para ganado vacuno de leche, c) 600 plazas para vacuno de cebo, d) 20.000 plazas para conejos, e) granjas no incluidas en los anexos I ni II de la Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental, que puedan afectar de forma apreciable, directa o indirectamente, a Espacios Protegidos Red Natura 2000 (art. 7 de la Ley 21/2013).

## 1.7. Estrategias para reducir las emisiones de NH<sub>3</sub> en la ganadería

Como se ha visto en secciones anteriores, las perspectivas futuras indican que las emisiones de NH<sub>3</sub> procedentes de los sistemas de cría de ganado seguirán aumentando debido a la creciente demanda de proteína animal inducida por el aumento de la población [103], a menos que se apliquen medidas de mitigación eficaces en la práctica. Dado que la mayoría de estas emisiones se originan en las actividades agrícolas y, en particular, en la gestión del estiércol, la mayoría de los esfuerzos se han destinado a desarrollar métodos para reducir el flujo de N en todas las etapas de manejo del estiércol [74]. Debido al alto costo de los fertilizantes comerciales en el mercado actual, la conservación y recuperación de N es esencial. Por lo tanto, existe un gran interés entre los productores y el público en implementar tecnologías de control que permitan disminuir las emisiones de NH<sub>3</sub> de las operaciones de ganado capturando y recuperando N [60].

Es por ello que, las autoridades competentes, cuentan con documentos técnicos de referencia como la Decisión de Ejecución 2017/302 [197] y el Documento orientativo CEPE/ONU [209] para establecer medidas que ayuden a cumplir con los techos de emisión fijados para cada contaminante en los programas como la Directiva (UE) 2016/2284 [11]. Las medidas establecidas en estos documentos de referencia se aplican a las explotaciones ganaderas, a los alojamientos, a la alimentación, así como al almacenamiento y a la aplicación de purines o estiércoles [105].

Entre las tecnologías más utilizadas para la reducción del NH<sub>3</sub> en los alojamientos animales, está el aumento de la frecuencia de ventilación [210] o los sistemas de ventilación independientes del sistema de ventilación habitual, que permiten extraer el aire más cerca de la cama, donde los niveles de NH<sub>3</sub> están más concentrados [211]. Existen otras estrategias que tratan de minimizar la volatilización de NH<sub>3</sub> antes de la excreción mediante, por ejemplo, el ajuste de la ingestión de proteína bruta de acuerdo con las necesidades del animal y su etapa de crecimiento [212], la adición de cantidades controladas de aminoácidos esenciales o de aditivos autorizados para así reducir la excreción de N [105].

La volatilización de NH<sub>3</sub> procedente de las instalaciones de alojamiento animal o almacenamiento de estiércol puede reducirse también mediante el uso de aditivos como enzimas, sales acidificantes, alumbre, adsorbentes o probióticos [59,148,159,213,214]. Por lo general lo que hacen es inhibir la transformación microbiana del N orgánico en NH<sub>3</sub> o bien, favorecer la conversión de NH<sub>3</sub> a NH<sub>4</sub> no volátil, haciendo que el N se conserve en forma no volátil. Sin embargo, presentan desventajas como: al trabajar con grandes volúmenes de estiércol es difícil realizar correctamente el mezclado con los aditivos, además, su eficiencia depende mucho de las fluctuaciones de pH y de temperatura. Por tanto, su aplicación y su actuación en condiciones de producción resulta en ocasiones cuestionable. Variables como el clima, el tipo y el peso del animal, también son factores determinantes de la eficacia de un aditivo [215]. Además, añadir aditivos al estiércol no permite recuperar el NH<sub>3</sub> como producto separado, lo que sería deseable para poder exportarse fuera de la granja, evitando así problemas de excedentes de N en zonas de alta concentración ganadera.

El tratamiento del estiércol se ha convertido en un tema central en las actuales políticas nacionales y europeas en relación con los objetivos de energía renovable, reducción de la pérdida de nutrientes vegetales en el medio ambiente, reducción de los gases de efecto invernadero y gestión de residuos en la agricultura. Las tecnologías de procesamiento de estiércol comprenden procesos o técnicas que permiten modificar las propiedades fisicoquímicas del estiércol con fin de recuperar energía, transformarlo en un material estable o eliminar y/o recuperar nutrientes [216]. Estos autores recopilaron en un documento elaborado para la Comisión Europea titulado "Actividades de transformación del estiércol en Europa", todas las tecnologías de tratamiento de estiércol aplicadas a escala de la UE.

### **1.7.1. *Tecnologías para mejorar el manejo del estiércol***

Entre las tecnologías aplicadas en Europa que permiten mejorar el manejo del estiércol, están: la separación sólido-líquido (que engloba los tratamientos de coagulación-floculación [217], electrocoagulación [218], separación por rejilla [216], separación por prensado de tornillo [219], separación por tamices [220,221], separación por prensado de filtros [119], separación por centrifugación [222], flotación por aire [223], separación por filtros de tambor [224] y separación por sedimentación natural [225]) aplicado en 11.130 instalaciones que tratan 49 millones de toneladas de estiércol, equivalente al 3,1% de toda la producción de estiércol de la UE; aditivos (incluyen los tratamientos de acidificación [12,226], encalado [227] y tratamientos de temperatura y presión [228] y aplicación de otros aditivos al estiércol) aplicado en 668 instalaciones que tratan 7,5 millones de toneladas de estiércol, equivalente al 0,5% de toda la producción de estiércol de la UE.

Otras tecnologías permiten obtener un producto final con mayor valor añadido en el mercado, entre las que se encuentran: la digestión anaerobia, que consiste en la descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno, en cuyo proceso el metano producido se utiliza para producir calor y energía eléctrica en motores de cogeneración [229]. Se realiza en 5.256 instalaciones que tratan 88 millones de toneladas de estiércol, lo que equivale al 6,4% de toda la producción de estiércol de la UE. El proceso de producción de biogás podría mejorarse mediante el pretratamiento de los sustratos [230,231], la adición de aditivos [232,233] o bien, al combinarse con otras tecnologías de procesamiento del estiércol como las membranas para la recuperación de nutrientes, con fin a mejorar la producción de biogás y producir digestato con buenas propiedades [234–236]. Otra tecnología englobada dentro de este grupo es el tratamiento de la fracción sólida (donde se incluye el compostaje [237,238], vermicompostaje [239,240], biodesecado [241,242], secado térmico [243,244], pelletizado [245], combustión [246,247], gasificación térmica [248], pirólisis [249,250] y oxidación húmeda [251]. Se desarrolla en 1.486 instalaciones que tratan 10,4 millones de toneladas de estiércol y otros productos, lo que equivale al 0,8% de toda la producción de estiércol de la UE.

Otras tecnologías permiten la eliminación y/o recuperación de nutrientes, como son: el tratamiento de la fracción líquida (que engloba la microfiltración [252,253],

ultrafiltración [254,255], ósmosis inversa [256,257], concentración por evaporación al vacío y atmosférica [258], separación y absorción de amoníaco [34,259], electro oxidación [260,261], ozonización [262], digestión aeróbica y autotérmica [263,264], nitrificación-desnitrificación [46,265], anammox autotrófica [266], precipitación de estruvita [267,268] y precipitación de fosfato cálcico [269,270], producción de algas en sustratos de estiércol líquido [271]) donde el objetivo general que todas comparten es reducir el contenido de N de la fracción líquida del estiércol para reducir la carga de nutrientes en la zona de aplicación. Se realiza en 587 instalaciones que tratan 9,4 millones de toneladas de estiércol y otros productos, lo que equivale al 0,7% de toda la producción de estiércol de la UE. Además, también están las tecnologías relacionadas con la limpieza del aire (lavadores de aire [272], biofiltración de aire [273,274] y biodepuración [275]) cuyo objetivo es capturar el N del aire y concentrarlo mediante un proceso químico. Existen 69 instalaciones que tratan 4 millones de toneladas de estiércol, lo que equivale al 0,3% de toda la producción de estiércol de la UE.

En general, el mayor uso de estas tecnologías de procesamiento de estiércol se encuentra en las zonas de la UE con mayor densidad de ganado [70,276].

### **1.7.2. Tecnologías para el tratamiento del $\text{NH}_3$ presente en los alojamientos de ganado**

La importancia de las emisiones de  $\text{NH}_3$  para la calidad del aire ha llevado a los investigadores a explorar y desarrollar diferentes tecnologías de reducción para varias fuentes de emisión de  $\text{NH}_3$  [277]. Una de las estrategias para reducir o minimizar las emisiones de  $\text{NH}_3$  de la producción ganadera es el uso de depuradores de aire y biofiltros químicos, biológicos o combinados, en los que aire extraído de los establos es conducido a través de un lecho húmedo empaquetado para eliminar los componentes solubles en agua [278]. Las tecnologías empleadas para la depuración del aire del interior de los alojamientos animales no deben contribuir a la formación de compuestos secundarios más contaminantes que los propios compuestos volatilizados en los establos, ya que esto supondría un problema medioambiental mayor. En el caso de los procesos biológicos con oxidación de amoníaco, puede producirse una transformación no intencionada de amoníaco en NO y  $\text{N}_2\text{O}$ . Los filtros biotrickling y los biofiltros convencionales al presentar material filtrante orgánico pueden contribuir significativamente a las emisiones secundarias de gases traza si no hay suficiente descarga de agua (filtros biotrickling) o cambio de material (biofiltros). En todos los casos, este hecho debe documentarse y resolverse [279]. Por ello, se han de evaluar las implicaciones de los diferentes sistemas de limpieza para la eliminación del  $\text{NH}_3$  del aire de los alojamientos animales.

Se han desarrollado depuradores de pulverización a gran escala para la recuperación de amoníaco en instalaciones avícolas de aves de corral con una eficiencia de eliminación del 71 al 81% [280], y también para instalaciones de cerdos con una eficiencia media de eliminación de amoníaco del 88% [281]. Melse y Ogink [272] informaron de eficiencias de eliminación de amoníaco del 91 al 99% en los depuradores ácidos y del 35% al > 90% en los biofiltros biotrickling.

### 1.7.2.1. Lavadores ácidos o químicos

El funcionamiento de esta tecnología se representa en la figura 10, el cual consiste en el contacto de la fase gaseosa con otra líquida ácida en la que se captura el  $\text{NH}_3$  a través de un lecho sintético con una gran superficie específica. El aire cargado de  $\text{NH}_3$  se transfiere a una fase líquida compuesta por agua y ácido sulfúrico para formar sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). En los depuradores químicos, se rocía la parte superior del lecho con agua ácida y el aire residual se incorpora por la parte inferior del lecho, de tal manera que, parte del agua de lavado se recircula hacia la parte inferior y otra parte se descarga y se reemplaza por líquido nuevo para evitar la acumulación de sal de sulfato de amonio [101]. La concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se suele regular a un nivel de  $150 \text{ gL}^{-1}$ , que corresponde aproximadamente al 40% de la solubilidad máxima [272]. Las eficiencias de eliminación de  $\text{NH}_3$  alcanzadas por esta tecnología oscilan aproximadamente entre el 70% y el 99% [272,278]. Los costes operativos para esta tecnología alcanzan los 0,43 € por plaza de broiler y año o los 13,69 € por plaza de cerdo y año [272]. Esta tecnología no promueve la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  [101,282].

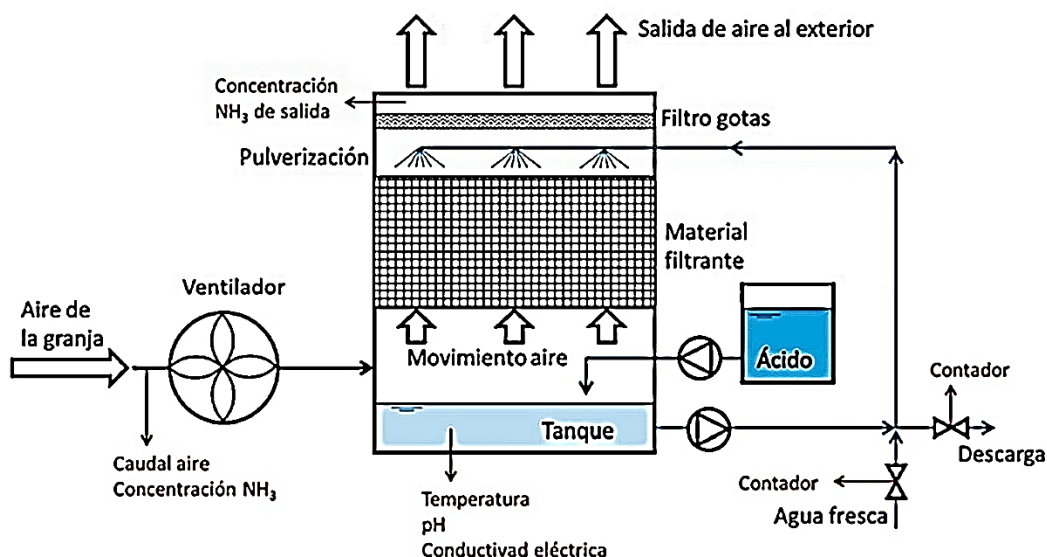


Figura 10. Esquema de un lavador de aire ácido circulación contra corriente. En rojo se indican los parámetros de medida y control. Fuente: adaptado de Van der Heyden et al. [278].

Los sistemas de tratamiento biológico también pueden utilizarse para tratar las emisiones gaseosas ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , gases de efecto invernadero y olores) procedentes de la gestión del estiércol con el fin de mejorar la calidad del aire. El tratamiento biológico del aire se basa en la capacidad de los microorganismos para transformar los contaminantes orgánicos e inorgánicos en compuestos no tóxicos y sin olores [283]. Dentro de este grupo, se incluyen:

### 1.7.2.2. Lavadores biológicos o bioscrubbers

El funcionamiento es similar al depurador químico. En este caso el líquido de lavado es agua y el material de empaque está formado por biomasa fijada al mismo. Se requieren descargas de agua frecuentes para evitar la acumulación de N en el sistema, lo cual produciría la inhibición de la nitrificación y, por tanto, afectaría al rendimiento del



biodepurador [278,282]. En la figura 11 se representa un esquema del funcionamiento de un bioscrubber. En este tipo de sistemas, cada etapa del proceso de tratamiento está separada: los contaminantes se transfieren primero a una solución líquida en una unidad de absorción y, a continuación, el líquido de lavado se regenera en un reactor biológico que, por lo general, se asemeja a un reactor de lodos activados. Existen varios tipos de absorbentes, como la torre empaquetada, el ciclón húmedo, la torre de pulverización y el lavador venturi. El flujo de aire y agua puede inducirse a contracorriente o a favor de la corriente. La velocidad del aire puede variar entre 1,5 m/s y 20 m/s en una torre de pulverización, puede alcanzar 25 m/s en un ciclón húmedo y entre 40 y 50 m/s en un lavador de venturi. Los bioscrubbers sólo son adecuados para el tratamiento de compuestos altamente solubles en agua (coeficiente de Henry inferior a 0,01). De este modo, los bioscrubbers han aumentado el ámbito de aplicación para el tratamiento biológico de los gases residuales [283].

Las eficiencias de eliminación de  $\text{NH}_3$  son muy variables, desde el 90% al 99%. Sin contar con la descarga de agua, los costes de inversión y operativos de esta tecnología para una media del 70% de eliminación de  $\text{NH}_3$ , serían similares a los de un depurador químico [272]. Los costes totales por cerdo de engorde al año son de 15,50 DM, lo que suponen unos 7,91 € por plaza de cerdo al año [284]. Esta tecnología sí parece promover la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  [275,282] debido a los procesos de nitrificación-desnitrificación.

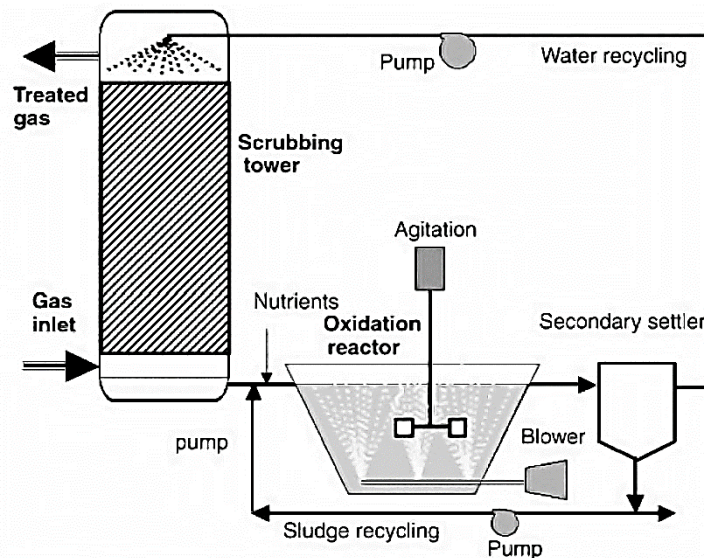


Figura 11. Diagrama de un bioscrubber consistente en un lavador de gases y un reactor biológico (Fuente: Revah y Morgan-Sagastume. [285]).

La principal ventaja de los bioscrubbers en comparación con los biofiltros y los filtros biopercoladores es la capacidad de producir y mantener una gran cantidad de masa microbiana activa en unidades más pequeñas. Además, presentan una respuesta rápida a los cambios en las condiciones de funcionamiento y una vida útil más larga. Sin embargo, la investigación experimental sobre estas dos tecnologías acaba de empezar y, sólo se

dispone de soluciones específicas para aplicaciones concretas y resultados parciales. No existen muchos estudios experimentales sobre estos sistemas a escala real [283].

### 1.7.2.3. *Filtros biopercoladores (Biotrickling filters)*

Los filtros biopercoladores emplean material de empaque inorgánico con la solución líquida recirculando continuamente sobre el lecho del filtro. Un esquema de su funcionamiento se representa en la Figura 12. Los filtros biopercoladores deben inocularse con una variedad de microorganismos, ya que los lechos filtrantes inorgánicos generalmente no contienen bacterias [283], de tal manera que las bacterias se inmovilizan en una biopelícula sobre el material de empaque. Sin embargo, el exceso de nutrientes puede conducir a una sobreproducción de biomasa y eventualmente obstruir el reactor [283].

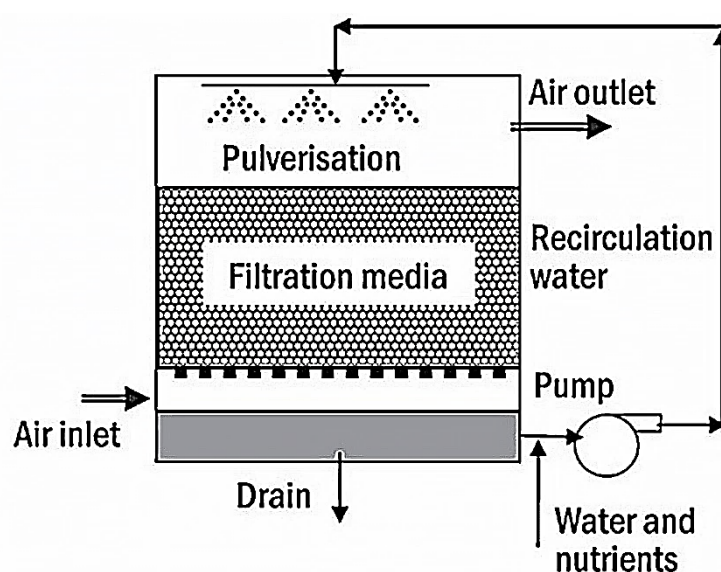


Figura 12. Diagrama de un filtro biopercolador (Fuente: Girard et al. [283]).

Esta tecnología ofrece ventajas como: fácil control de parámetros operativos (temperatura, pH, suministro de nutrientes y concentración de compuestos tóxicos), bajas caídas de presión, requisitos de espacio reducidos y vida larga del medio filtrante. Una desventaja importante que presentan es la mayor complejidad de construcción y funcionamiento, además el control de la caída de presión es complejo. Cuando se aplican para el tratamiento de contaminantes como sulfuro de hidrógeno, amoníaco o compuestos clorados, la degradación produce productos finales ácidos en el agua de drenaje, lo cual requiere de un procesamiento adicional [283].

En Instituto de Investigación y Desarrollo Agroambiental (IRDA), se desarrolló un filtro biopercolador de flujo cruzado para el tratamiento del aire de una nave de porcino, el cual consiguió reducir las emisiones de  $\text{NH}_3$  en un 68% y los olores en un 82% [283]. Van der Heyden et al. [286] estudiaron el rendimiento de dos biofiltros a escala real de 3 y 2 etapas para la eliminación del  $\text{NH}_3$  del aire de una nave de cerdos de engorde y evaluaron también la producción de  $\text{N}_2\text{O}$ . Encontraron una eficiencia media de eliminación de  $\text{NH}_3$  del 50,5% y del 70%, con una media de producción de  $\text{N}_2\text{O}$  de 39,1% y 31,0% para el filtro biotrickling de tres etapas y de dos etapas, respectivamente.

Deshusses y Webster [287] diseñaron y construyeron un filtro de biotrickling de 8,7 m<sup>3</sup> para el tratamiento de aire residual y realizaron un análisis de costes de tratamiento. Indicaron que, para un tiempo de contacto de lecho vacío de 90 segundos, los costes totales de tratamiento eran de 8,7 \$/1000 m<sup>3</sup> de aire tratado (sin tratamiento de compuestos clorados), mientras que ascendía a 14 \$/1000 m<sup>3</sup> de aire en caso de tratamiento de compuestos clorados, siendo el total de costes de construcción del reactor a escala piloto de aproximadamente 180000 \$. Lo habitual, de forma general, es que los costes oscilen entre 1,9 y 3,8 \$/1000 m<sup>3</sup> de aire tratado, lo que es muy competitivo en comparación con técnicas de tratamiento convencionales [288].

Los costes totales por cerdo de engorde al año son de 15,50 DM, lo que suponen unos 7,91 € por plaza de cerdo al año [284]. Esta tecnología sí podría promover la formación de N<sub>2</sub>O [273,289] debido a los procesos de nitrificación-desnitrificación.

#### 1.7.2.4. *Biofiltros*

Un método comúnmente aplicado para tratar el aire de salida de los alojamientos de animales con ventilación forzada es el uso de biofiltros [212]. En esta tecnología los microorganismos se fijan a un material de soporte húmedo (turba, tierra, compost, etc.) y la corriente de gas a tratar se inyecta a través del lecho empacado [101], de tal manera que, los contaminantes pasan de la fase gaseosa a la fase líquida y luego al biofilm, donde se degradan por los microorganismos [290]. Una solución nutritiva líquida puede ser rociada periódicamente sobre el lecho filtrante para mantener los niveles de humedad adecuados y para complementar ciertos nutrientes si es necesario. El contenido de humedad del equipo de filtración y el mantenimiento de la biopelícula son elementos esenciales para mantener el rendimiento de este reactor biológico [283]. Otros factores críticos que afectan al rendimiento general de un biofiltro son las propiedades y características del medio de soporte, (porosidad, el grado de compactación, la capacidad de retención de agua y la capacidad de albergar poblaciones microbianas) así como el inóculo microbiano, el pH del medio y la temperatura [291].

Las bacterias nitrificantes oxidan el NH<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> pero, debido a la compactación del medio con el tiempo o a la distribución no uniforme de la humedad en el lecho, podrían producirse zonas anaeróbicas en las que el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> puede ser desnitrificado a N<sub>2</sub> [101]. En estos procesos de nitrificación-desnitrificación tiene su origen la formación de N<sub>2</sub>O como producto de la desnitrificación incompleta [292,293].

El tipo más común de biofiltro es el biofiltro abierto (Figura 13), ya que es ideal para aplicaciones en las que el espacio no es una limitación, puesto que el lecho filtrante se encuentra a 1,0 – 1,5 m del suelo [283] y, se trata de una solución de bajo coste para el control de olores en comparación con el biofiltro cerrado [294]. Aunque, también existen los biofiltros cerrados (figura 14), más complejos, los cuales permiten un mejor control de parámetros de funcionamiento (temperatura, humedad, nutrientes y pH) y son menos sensibles a las condiciones atmosféricas [283].

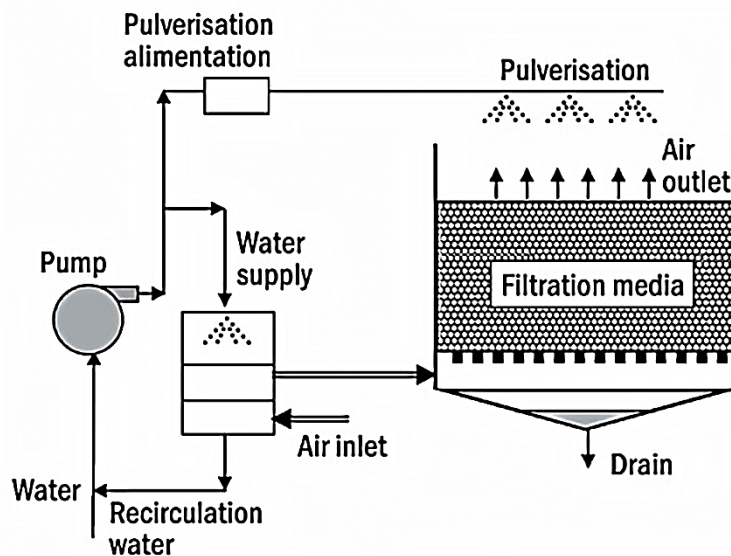


Figura 13. Diagrama de un sistema de biofiltro abierto (Fuente: Girard et al. [283]).

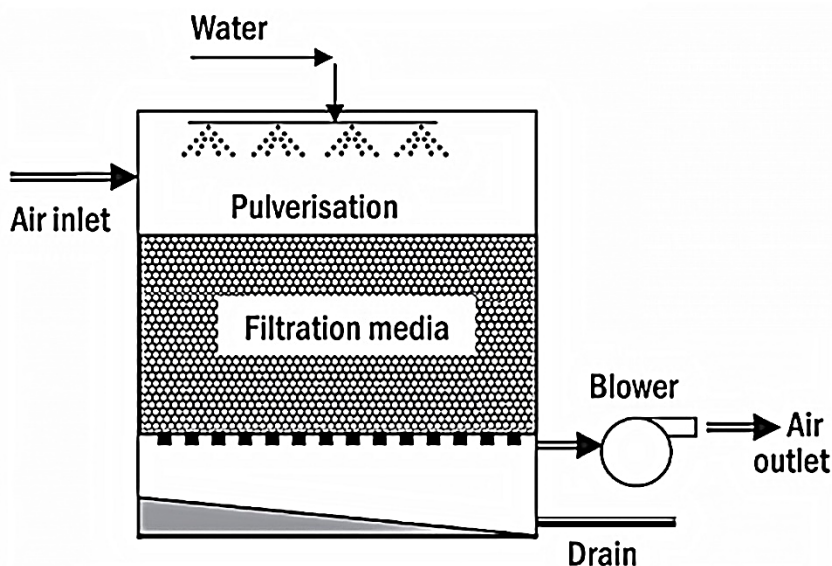


Figura 14. Diagrama de un sistema de biofiltro cerrado (Fuente: Girard et al. [283]).

La biofiltración ha sido objeto de numerosas publicaciones científicas y actualmente hay varias unidades instaladas en todo el mundo. Se ha demostrado su eficacia para reducir los olores,  $\text{NH}_3$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  emitidos por los sistemas de producción. Sin embargo, a pesar de la ventaja de ser sencillos, el uso de biofiltros en naves ganaderas está limitado por presentar problemas como la acumulación de contaminantes, el potencial de obstrucción, las elevadas pérdidas de carga y la degradación relativamente rápida del lecho filtrante [283].

Este tipo de tecnología de depuración muestra una eficiencia de eliminación media de  $\text{NH}_3$  de entre el 15 y el 72% [278], pudiendo ser inferior debido a fugas de aire a través del lecho filtrante y/o la extracción de amoníaco. Otros autores como Sheridan et al. [295] observaron altas eficiencias de eliminación de  $\text{NH}_3$ , de hasta el 93%, comparando tres sistemas de biofiltración a escala piloto para el tratamiento del aire de los establos de cerdos, con humedades de lecho de entre el 64 y 69% y cargas volumétricas de entre 769

y 1898 m<sup>3</sup> de aire/m<sup>3</sup> de filtro/h. Krivolapov et al. [296] encontraron eficiencias de eliminación de NH<sub>3</sub> similares, hasta el 92% empleando biofiltros para la depuración del aire tras el compostaje acelerado de una mezcla de estiércol bovino y paja. Se alcanzó esta máxima eficiencia con un contenido de humedad del 47% del material filtrante y un 58% p/p de compost a 30 °C.

Actualmente, de acuerdo con el reciente “Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para la cría intensiva de aves o cerdos” [212], el uso de biofiltros de una sola etapa para la eliminación de NH<sub>3</sub> en los establos no se recomienda, debido a la formación de gases traza secundarios y a la rápida descomposición del material filtrante. No obstante, dado que se ha demostrado que los biofiltros son eficaces para eliminar los olores, se pueden utilizar combinados con otras técnicas de limpieza de aire como sistemas de pulido después de un lavador químico o biológico. Los costes operativos para esta tecnología alcanzan los 0,43 € por plaza de broiler y año o 13,2 € por plaza de cerdo y año [272].

#### 1.7.2.5. Membranas permeables a los gases a baja presión

La separación de gases mediante membranas poliméricas permeables a los gases es una tecnología recientemente desarrollada en el siglo XX para separar gases y componentes volátiles como el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el metano y el NH<sub>3</sub> de las mezclas gaseosas. En la figura 15 se representa el funcionamiento de las membranas de separación de gases. Esta tecnología se basa en los principios de difusión de gases y en la tensión superficial de los líquidos. El tamaño de los poros de las membranas en contacto con la molécula de líquido crea una película que no deja pasar la molécula de líquido, pero sí la molécula de gas disuelta, que es capaz de penetrar a través de la membrana hasta su captura en una solución receptora [297].

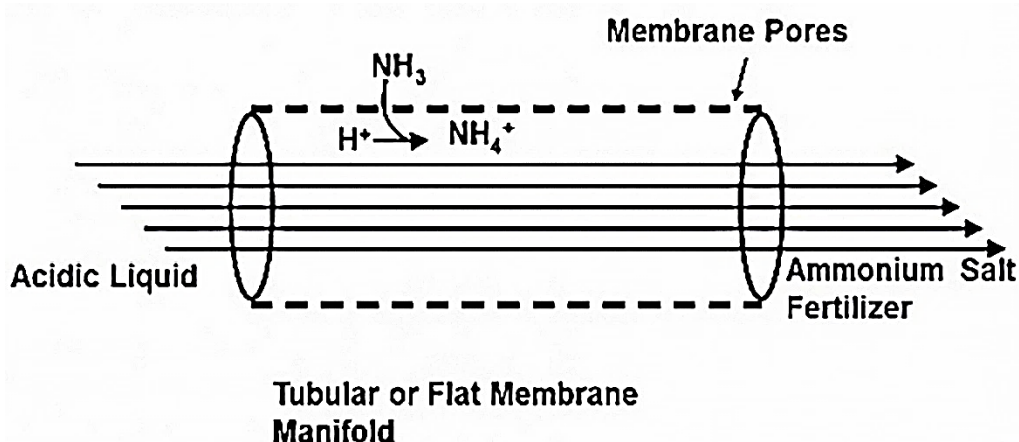


Figura 15. Diagrama de la sección transversal de una membrana tubular hidrófoba permeable a los gases (MPG). Fuente: Rothrock et al. [60].

Las membranas permeables al gas (MPG) de estructura polimérica son las más utilizadas para la separación de gases en la medicina y la industria. Pueden estar fabricadas en polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), etileno-propileno fluorado (FEP), perfluoroalcoxi (PFA)

etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), polietereetercetona (PEEK), politetrafluoroetileno (PTFE) y politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) y se usan para diferentes aplicaciones [298]. Entre todas, las membranas de PTFE y ePTFE ya sea planas o tubulares son las más utilizadas para la extracción de  $\text{NH}_3$  de fuentes de NAT. Varios estudios recientes han demostrado que las membranas permeables al gas hechas de PTFE o ePTFE eran eficaces para eliminar el  $\text{NH}_3$  gaseoso del aire de la atmósfera de las naves, del estiércol líquido de cerdo y de la atmósfera de sistemas que emplean soluciones sintéticas como fuentes de NAT [55,59–61,63,64,299–301]. El proceso de recuperación del  $\text{NH}_3$  utilizando membranas permeables a los gases está influenciado por parámetros como la concentración de  $\text{NH}_3$  de la fuente de NAT, relacionado a su vez con la concentración de  $\text{NH}_3$  en el espacio de aire [60,63,64,300,301], la estructura y morfología de la membrana [302,303], el pH y la temperatura de la fuente de NAT, el caudal de circulación y tipo de solución de extracción [55,59,300,301,304,305].

Las membranas permeables al gas han mostrado una eficiencia de recuperación de  $\text{NH}_3$  en sistemas sumergidos de hasta el 98% del  $\text{NH}_4^+$  de las aguas residuales porcinas [55,62,63] mientras que, en sistemas suspendidos bajo condiciones controladas de laboratorio se han alcanzado eficiencias de recuperación de  $\text{NH}_3$  en el rango 88-96% [59,60,301] y con este mismo sistema, a escala piloto, se han logrado eficiencias de recuperación de  $\text{NH}_3$  entre el 80-100%, durante la limpieza del aire de cama de aves de corral y de un proceso de compostaje de gallinaza [60,306]. Esta tecnología no promueve la formación de compuestos contaminantes secundarios. El coste neto de aplicación de esta tecnología en sistemas sumergidos a escala piloto asciende a 2,07 € por kg N recuperado o 54208 €/año [307] y en sistemas suspendidos asciende a 2846 €/año [306], lo que corresponde con un coste de 3,02 € por plaza de cerdo y año ó 0,33 € por plaza de gallina y año.

Zarebska et al. [40] revisaron los pros y los contras de todos los métodos de recuperación de N e indicaron que el consumo de energía del proceso de membrana permeable al gas era uno de los más bajos ( $0,18 \text{ kW h kg NH}_3^{-1}$ ). Sin embargo, su principal inconveniente era el coste de los productos químicos alcalinos para aumentar el pH del estiércol. Otro inconveniente importante de esta tecnología es que su rendimiento puede verse afectado por cambios en la presión del líquido. El aumento de la presión en el lado del líquido debido al incremento de la velocidad de flujo puede producir la humectación de los poros de la membrana, creando una resistencia a la difusión del gas  $\text{NH}_3$  en la membrana al repeler las moléculas de  $\text{NH}_3$  [297,308], reduciendo el rendimiento de la membrana a largo plazo.

## 1.8. Tecnología de membranas permeables al gas (MPG) para la captura de NH<sub>3</sub>

El incremento de la población mundial está conduciendo a un aumento de la demanda de alimento, lo que conlleva una mayor producción de estiércol y de residuos de tipo alimentario (RSU). Un manejo inadecuado o una mala gestión de los residuos podría provocar un problema grave de contaminación ambiental y constituir una amenaza para la salud pública [309,310] debido a su aplicación directa al suelo, dado que presentan un alto contenido de amoníaco (NH<sub>3</sub>). Se requiere, por tanto, una mejor gestión y/o tratamiento de los residuos, reduciendo la carga de nitrógeno para equilibrar la composición de nutrientes y el valor fertilizante al tiempo que se minimizan las emisiones de NH<sub>3</sub> [311].

El nitrógeno al igual que el fósforo presente en los residuos, son nutrientes esenciales para los cultivos y, por tanto, deben ser considerados recursos. En los últimos años se ha despertado el interés por recuperar los nutrientes de los flujos de residuos debido a una combinación de consideraciones económicas, medioambientales y energéticas [20,312]. De esta forma sería posible un mayor control sobre la aplicación de nutrientes, lo que evita las pérdidas por lixiviación; se reducirían los costes de transporte de la aplicación del estiércol, ya que la reducción de la concentración de nitrógeno en el estiércol tratado permitiría esparcir una mayor cantidad de volumen de estiércol más cerca de las granjas [307]; o bien, exportar los nutrientes fuera de la granja, lo que podría resolver los problemas de excedentes de N y P en la producción ganadera concentrada y la posibilidad de sustituir los fertilizantes comerciales [20,61,313].

Las tecnologías empleadas para la recuperación de P se centran en la precipitación de estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) [25] y la precipitación de fosfato de calcio con Ca (OH)<sub>2</sub> a pH > 9 [265].

Entre las tecnologías aplicadas para reducir el contenido de N de los desechos, están los procesos de la nitrificación-desnitrificación [46], las pilas de combustible microbianas [50], el proceso anammox [49], arrastre de amoníaco mediante torres de stripping y absorción de ácidos [33], adsorción de zeolitas mediante intercambio iónico [42], precipitación de estruvita mediante coprecipitación con fosfato y magnesio [45], ósmosis inversa [314], nanofiltración [37] y, más recientemente, la tecnología de membranas permeables a gases a baja presión [55,61,63].

La tecnología de membranas permeables a los gases presenta múltiples ventajas respecto a las tecnologías tradicionales de recuperación de NH<sub>3</sub>, como su gran superficie de contacto entre el residuo a tratar y la solución de captura de NH<sub>3</sub>, baja presión de trabajo y no requiere pretratamiento de las aguas residuales ni adición de aditivos para su correcto funcionamiento [55,315]. Beckinghausen et al. [316] indicaron que los costes energéticos de la tecnología MPG oscilaban entre los 0,22 a 1,2 kWh kg NH<sub>3</sub><sup>-1</sup> en comparación con la extracción típica de amoníaco/absorción de ácido (23,6 a 49,6 kWh kgN<sup>-1</sup>). Esta tecnología sólo emplea ácido diluido para recuperar el nitrógeno, el cual se valoriza como fertilizante al formar junto al amoníaco una sal de amonio y, el control del pH se realiza mediante aireación de baja tasa, lo que reduce los costos operativos en un

57 % en comparación con la adición de productos químicos alcalinos [55]. Sin embargo, el principal inconveniente de esta tecnología es el coste de la membrana, el cual oscila aproximadamente en torno a los  $115 \text{ €}\cdot\text{m}^{-2}$  [62].

### **1.8.1. Tecnología MPG para la recuperación de NAT en el estiércol crudo y digerido**

La tecnología de membranas permeables a los gases (MPG) no presurizadas ha sido aplicada ampliamente para la recuperación del N amoniacal (NAT) del estiércol crudo y del estiércol digerido anaeróbicamente [55,61-64,297,308,315,317-320].

García-González et al. [55] evaluaron la efectividad del uso de la tecnología MPG de e-PTFE sumergida para recuperar  $\text{NH}_3$  del estiércol crudo de cerdo controlando el pH mediante aireación a baja tasa para promover la liberación de  $\text{NH}_3$  gas (FA) y aumentar así la tasa de recuperación del amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Los resultados mostraron una recuperación de  $\text{NH}_3$  del 98% %. El nuevo enfoque evitó el empleo de productos químicos alcalinos y, por tanto, supuso un enorme ahorro económico y medioambiental.

Vanotti y Szogi, [61] investigaron el uso de la tecnología MPG de e-PTFE sumergida para capturar y recuperar el  $\text{NH}_3$  de estiércol porcino (estiércol líquido digerido y no digerido) con un contenido de 300 a 1500 mg/L de  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Con el sistema de membranas instalado, en 9 días la concentración de  $\text{NH}_4\text{-N}$  en el estiércol disminuyó aproximadamente un 50%, de 1.290 mg/L a 663 mg/L, aumentando al mismo tiempo la concentración de  $\text{NH}_4\text{-N}$  en la solución de extracción de 0 mg/L a 1950 mg/L y reduciendo el amoníaco libre (FA) en un 95%.

Dube et al. [62] emplearon la tecnología MPG de e-PTFE para recuperar el  $\text{NH}_3$  del estiércol de cerdo digerido de lagunas anaerobias aplicando aireación a baja tasa para aumentar el pH y favorecer la tasa de recuperación de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Encontraron que, con aireación, se obtuvo una recuperación del 96 al 98% en 5 días y, sin aireación, se necesitaban 25 días para tratar el  $\text{NH}_4^+$ .

García-González y Vanotti, [63] investigaron la recuperación de N del estiércol porcino utilizando la tecnología MPG de e-PTFE sumergida con y sin ajuste de pH del estiércol. Demostraron que, sin ajustar el pH, la recuperación de  $\text{NH}_3$  fue del 55%, mientras que con ajuste de pH fue del 81%.

Fillingham et al. [64] aplicaron la tecnología MPG de e-PTFE para capturar el  $\text{NH}_3$  del estiércol lácteo y del digestato para disminuir los efectos adversos de la inhibición del amoníaco en la producción de biogás, reducir la pérdida de nitrógeno reactivo (N) en el medio ambiente y producir un fertilizante de N mineral como subproducto. Se utilizó un prototipo a escala de laboratorio con el que el sistema MPG capturó amoníaco a una tasa de entre el 2,2 y el 6,3% de  $\text{NH}_3$  al día. La captura diaria de amoníaco utilizando el digestato imitando las condiciones dentro de un digestor anaeróbico fue del 12,8%. El digestato tuvo una tasa de captura máxima de  $4600 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ , mientras que el estiércol crudo tuvo una tasa de captura máxima de  $680 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ , demostrando que el digestato es un material óptimo para la captura de amoníaco.



Majd [297] emplearon la tecnología MPG de e-PTFE sumergida para reducir las emisiones de  $\text{NH}_3$  procedentes de estiércol licuado fresco procedente de una laguna de un establo lechero como fuente de NAT. Para realizar el experimento, emplearon cuatro tamaños diferentes (1X, 2X, 4X y 8X) de cámara en los que la profundidad del estiércol líquido se mantuvo constante con el fin de estudiar el efecto de la membrana llena de ácido en la extracción de  $\text{NH}_3$  de diferentes áreas superficiales (1X, 2X, 4X y 8X) del estiércol líquido. Los resultados mostraron que casi el 50% del  $\text{NH}_3$  presente en el estiércol líquido fue capturado en menos de 20 días. El experimento con la cámara 4X presentó una extracción óptima de  $\text{NH}_3$ , pero su pH final era de 0,67 y no era aplicable como nutriente para las plantas, por lo que la solución de solución de captura se diluyó a pH 2, 3, 4 y 5 y se hizo circular en la cámara 4X. Los resultados mostraron que el experimento de pH 2 produjo una mayor captura, donde el aumento de caudal de 5,6 a 36  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  incrementó la difusión del  $\text{NH}_3$  en la membrana y mejoró la recuperación global de  $\text{NH}_3$  en la solución receptora en más de un 30%.

Majd y Muhktar, [308] estudiaron la influencia de la velocidad de circulación de la solución de captura sobre la recuperación de  $\text{NH}_3$  contenido en estiércol líquido porcino empleando la tecnología MPG de e-PTFE en condiciones de laboratorio y de campo. A escala de laboratorio, se evaluaron dos sistemas MPG para recuperar por separado el  $\text{NH}_3$  del residuo, sistema sumergido y suspendido. Se obtuvo que el aumento de la tasa de flujo de la solución receptora de 5,6 a 36  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  mejoró un 30% la recuperación  $\text{NH}_3$ . En el campo, se utilizó un solo sistema MPG, con una mayor superficie de membrana y sumergida en el estiércol líquido de una laguna lechera. Con ella, un aumento de la velocidad de flujo de la solución receptora de 40 a 280  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  mejoraba la concentración de  $\text{NH}_3$  un 16,5 %.

Daguerre-Martini et al. [315] utilizaron la tecnología MPG de e-PTFE para recuperar el  $\text{NH}_3$  de efluentes de ganado aireados a baja velocidad. En su caso, estudiaron el papel del carbono inorgánico y de la materia orgánica en el proceso de recuperación de N. Para determinar la influencia del carbono inorgánico, emplearon efluentes sintéticos con varias relaciones molares de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{HCO}_3^-$  de 0,5, 1,0, 1,5 y 2,0. Obtuvieron altas eficiencias de eliminación de  $\text{NH}_4^+ > 96\%$  con proporciones de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{HCO}_3^- \leq 1$ . Para determinar el efecto del aumento de la materia orgánica, utilizaron ácidos húmicos (3000 a 6000  $\text{mg L}^{-1}$ ) y, observaron que el proceso no fue inhibido por altos niveles de materia orgánica en las aguas residuales.

Munasinghe-Arachchige et al. [317] evaluaron el uso de la tecnología MPG de e-PTFE para recuperar el NAT de aguas residuales resultantes de la digestión anaeróbica de lodos residuales, siendo capaz de recuperar el 98% del NAT, con valores de captura por superficie de membrana entre 21 y 133  $\text{g de N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .

Oliveira et al. [318] evaluaron la eficiencia de la tecnología MPG de e-PTFE en la recuperación del NAT presente en el estiércol porcino (SM) y tres digestatos generados a partir de la codigestión anaerobia de mezclas estiércol, lodos hortofrutícolas (FVS) procedentes de la industria de las hortalizas y subproductos de la industria de

transformación del tomate (TW). El porcentaje de eliminación de  $\text{NH}_4^+$  fue mayor y más consistente entre los efluentes codigeridos, alrededor del 78%. Mientras, el porcentaje de recuperación de  $\text{NH}_4^+$  fue de aproximadamente el 96%.

Sümerli et al. [319] evaluaron el rendimiento de eliminación y recuperación de  $\text{NH}_3$  de una membrana tubular no porosa de PDMS sumergida en estiércol de pollo operándola en modo de gas de barrido a diferentes caudales de aire, valores de pH y NAT. La tasa de captura de NAT alcanzada fue de  $1,33 \pm 0,10 \text{ g de N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  comparable a los valores obtenidos con membranas de e-PTFE empleadas en la recuperación de  $\text{NH}_3$  a partir de digestato anaeróbico.

Riaño et al. [320] evaluaron una nueva configuración operativa de MPG de e-PTFE para recuperar el N a partir de estiércol porcino, recuperando  $3451 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de NAT en modo semicontinuo. El sistema funcionó con una tasa de aireación baja (para elevar el pH), y con tiempos de retención hidráulica (TRH) de siete días (periodo I) y cinco días (período II) que proporcionaron tratamientos de tasa de carga total de nitrógeno amoniacal (ALR) de 491 y 696  $\text{mg NAT} \cdot \text{L}^{-1}$  de reactor por día. Los resultados mostraron una tasa de recuperación de NAT de  $27 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , independientemente de la ALR aplicada y de la concentración de NAT del estiércol en el reactor. La eliminación de NAT alcanzó el 79% en el periodo I y el 56% en el periodo II, con un 90% de recuperación por la membrana en ambos periodos.

### ***1.8.2. Tecnología V-MPG asistida para la recuperación de NAT en el estiércol digerido***

Otros estudios investigaron el empleo de la tecnología V-MPG asistida por vacío para la eliminación del  $\text{NH}_3$  de digestatos de estiércol de cerdo y pollo [321,322]. He et al. [321] encontraron que, trabajando a temperaturas de 70-80 °C con una presión del sistema igual a la presión de vapor de agua, se podía conseguir una alta tasa de recuperación de  $\text{NH}_3$  de hasta el 90% cuando la relación de área de membrana/volumen a tratar era de unos 46,6  $\text{m}^2 / \text{m}^3$  empleando digestatos de purines de cerdo. Chen et al. [322] mostraron una recuperación de  $\text{NH}_3 > 80\%$  en condiciones de 70 °C y 30 kPa empleando digestato de estiércol de pollo, obteniendo una producción de metano que aumentó de 1,0 L/g-VS a 2,4 L/g-VS en ensayos sin y con aplicación de membrana.

### ***1.8.3. Tecnología MPG para la reducción de las emisiones de $\text{NH}_3$ presentes en la atmósfera de los alojamientos de ganado***

Existe muy poca literatura sobre la aplicación de la tecnología MPG para la reducción de las emisiones de  $\text{NH}_3$  de la atmósfera de los alojamientos de ganado [59,60,323] y se trata de un problema importante que es necesario abordar. La aplicación de este tipo de tecnologías, además de generar un aire más limpio en las granjas, supondrían una reducción de los costes de ventilación y permitiría obtener una sal de amonio líquida concentrada que podría utilizarse como solución nutritiva para las plantas. Es en este punto donde se ha fijado la atención para la consecución del objetivo principal de la

presente Tesis Doctoral, ampliando el conocimiento a través de dos publicaciones científicas [301,324].

Rothrock et al. [59] investigaron el uso de la tecnología MPG de e-PTFE para la recuperación del  $\text{NH}_3$  procedente de la cama de las aves de corral, obteniendo una recuperación de  $\text{NH}_3$  del 96%. Rothrock et al. [60] aplicaron MPG planas de e-PTFE para capturar y recuperar el  $\text{NH}_3$  en naves avícolas en sistemas a escala de laboratorio y piloto, obteniendo una recuperación de  $\text{NH}_3$  del 88% y el 100%, respectivamente, lo que suponía una reducción de  $\text{NH}_3$  en el aire del 70% al 97%.

Buabeng et al. [323] investigaron el empleo de la tecnología MPG de ePTFE para capturar y recuperar el  $\text{NH}_3$  de las naves avícolas. Planteó dos tratamientos, control (sala sin sistemas de membranas, RWOMS) y tratamiento (sala con sistemas de membrana tubular y plana, RWMS). Los resultados demostraron una diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) de la concentración de amoníaco en el aire entre salas. El tratamiento RWMS permitió un cambio en la concentración de equilibrio NAT en la cama, favoreciendo una disminución del contenido de  $\text{NH}_4\text{-N}$  en la cama que fue del 37% respecto al contenido de  $\text{NH}_4\text{-N}$  en RWOMS. Además, observaron que la tasa de mortalidad de las aves se redujo en  $\sim 46,6\%$  en RWMS, lo que indica que la reducción de  $\text{NH}_3$  del aire dio lugar a una mayor supervivencia de las aves.

Soto-Herranz et al. [301] analizaron el efecto de los parámetros “concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$ ”, “superficie de membrana”, “velocidad de flujo de captura” y “tipo de solución de captura” a escala de laboratorio sobre la recuperación de  $\text{NH}_3$  presente en el aire empleando tecnología MPG de e-PTFE en sistema suspendido. Encontraron una relación directa entre la cantidad de  $\text{NH}_3$  capturado y la concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en la solución emisora de N, y entre la cantidad de  $\text{NH}_3$  capturado y la superficie de la membrana en las dos concentraciones probadas más bajas (3000 y 6000  $\text{mg NH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Además, un mayor caudal de ácido (2,1  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) supuso un aumento sustancial de la absorción de amoníaco, de 165 a 262  $\text{mg de NH}_3\text{-N}\cdot\text{d}^{-1}$  en 14 días. También determinaron una alta recuperación de  $\text{NH}_3$  (81% en 7 días), comparable a la obtenida con la solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (88%), cuando se utilizó agua refrigerada como solución de captura, lo que lleva a pensar que el agua refrigerada podría utilizarse como alternativa a las soluciones ácidas convencionales para la recuperación de  $\text{NH}_3$ .

Soto-Herranz et al. [324] presentan los resultados obtenidos de la aplicación de la tecnología MPG de e-PTFE en sistema suspendido a escala piloto para la captura de  $\text{NH}_3$  presente en la atmósfera de alojamientos de porcino y avícola. Los resultados a escala piloto mostraron que la tasa de recuperación de  $\text{NH}_3$  al final del periodo de funcionamiento continuo en ambos alojamientos fue de 2,3 y 0,4  $\text{g NAT}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , respectivamente. Concluyeron que el factor limitante para el proceso de captura fue la concentración de  $\text{NH}_3$  presente en el aire, produciéndose la mayor recuperación en la atmósfera más concentrada. Asimismo, determinaron diferencias en la captura entre estaciones y alojamientos, con eficiencias de captura de 1,62 y 0,33  $\text{g NAT}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  en verano y de 3,85 y 1,20  $\text{g NAT}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  en invierno para las explotaciones porcinas y

avícolas, respectivamente. Las diferencias se debieron a la mayor frecuencia de ventilación en los meses de verano, que dio lugar a una menor concentración de  $\text{NH}_3$  dentro de las naves. Sugieren que la tecnología MPG es prometedora para limitar las emisiones de  $\text{NH}_3$  de alojamientos ganaderos con concentraciones ambientales de  $\text{NH}_3$  altas o como parte de las instalaciones de almacenamiento de estiércol.

#### **1.8.4. Tecnología MPG acoplada al proceso de digestión anaerobia (DA) para la reducción del contenido de $\text{NH}_3$ del estiércol**

La digestión anaeróbica (DA) es uno de los enfoques más eficaces para el tratamiento de los residuos y se aplica ampliamente para el tratamiento del estiércol en Europa [236]. Se trata de un proceso que permite producir energía renovable en forma de metano (biogás) mientras que reduce las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) [325]. En cambio, el tratamiento de DA no permite reducir la concentración de N en el estiércol, por lo que no resolvería el problema del exceso de N en zonas de alta concentración ganadera [236]. Además, la presencia de altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  en los efluentes empleados en la DA puede inhibir la actividad de los microorganismos metanógenos, reduciendo de forma drástica la producción de biogás [326]. Las moléculas de amoníaco libre (FA) pueden difundirse a través de la membrana celular microbiana y provocar un desequilibrio de protones y/o una deficiencia de potasio [327–329], perjudicando el rendimiento del proceso.

Se han propuesto varios enfoques para reducir y/o eliminar la inhibición del  $\text{NH}_3$  en la DA, como: la eliminación del  $\text{NH}_3$  mediante tratamiento fisicoquímico como el intercambio de iones o la precipitación [45,330]; la adaptación de los microorganismos y el aumento de los consorcios microbianos tolerantes al  $\text{NH}_3$  [331]; la codigestión con residuos de alta relación C/N [332], la dilución del contenido del reactor [333], la adición de oligoelementos [303] y la reducción de la concentración de NAT del efluente antes o durante el proceso de DA [334]. Los métodos fisicoquímicos son complejos y no son rentables en la práctica. La adaptación de muchos microorganismos a la DA bajo altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  es difícil de alcanzar y, en la codigestión, la fuente de sustrato no es fiable y constante. Además, en todos estos casos, el NAT en el reactor no suele recuperarse, lo que aumenta el coste del tratamiento del digestato y desperdicia el recurso [335]. Por tanto, los métodos que reducen la concentración de NAT de la DA mediante su recuperación, parecen ser los más deseables por razones económicas y ambientales [336]. La aplicación de este tipo de tecnologías permitiría mejorar el proceso de la DA mediante la eliminación del inhibidor  $\text{NH}_3$ , favoreciendo una mayor producción de metano y transformando los desechos en subproductos de alto valor que cierran el ciclo del N [337].

Entre las tecnologías desarrolladas para recuperar NAT en el proceso AD, destaca la extracción de flujo lateral aplicada durante la DA de residuos alimentarios en un estudio de Serna-Maza et al. [338], quienes emplearon una columna de extracción para tratar el contenido del reactor y la recuperación de amonio con especies de fosfato a partir de residuos acuosos utilizando la precipitación de estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [45]. Sin

embargo, para alcanzar una recuperación efectiva del contenido de N del residuo mediante el empleo de estas tecnologías, o bien se requieren temperaturas muy altas de trabajo y condiciones alcalinas [338] o bien, la recuperación es baja, inferior al 15 % a través de la estruvita [20]. Es por ello que, en los últimos años se ha comenzado a investigar sobre el empleo de la tecnología de membranas permeables al gas (MPG) acoplada a reactores de DA para eliminar la inhibición del  $\text{NH}_3$  y favorecer la producción de biogás [236,311,334,335,339].

Lauterböck et al. [334] estudiaron la combinación de DA con separación MPG de fibra hueca durante la DA de residuos de matadero. Obtuvieron una captura de FA del 70 % y un mayor rendimiento de biogás, con un aumento promedio del 57 % en comparación con un reactor AD de control sin recuperación de N.

García-González et al. [236] investigaron el efecto de la eliminación del  $\text{NH}_3$  mediante la tecnología MPG de e-PTFE sobre el rendimiento del proceso de DA y la producción de biogás, utilizando estiércol de cerdo como materia prima. Obtuvieron una reducción de la concentración de nitrógeno NAT de un 28% en los experimentos por lotes y un 23% de media en el experimento semicontinuo en comparación con el reactor sin recuperación de  $\text{NH}_3$  y, se mejoró el rendimiento de metano aumentando un 9% en el experimento por lotes y un 17% de media en el experimento semicontinuo.

Molinuevo-Salces et al. [311] emplearon la tecnología MPG de e-PTFE combinada con la DA para el tratamiento del estiércol porcino. Obtuvieron eficiencias de recuperación de NAT del 66,7% respecto al contenido inicial y un rendimiento de metano de  $105 \pm 2 \text{ mL CH}_4 \text{ g TCOD}^{-1}$  (demanda química de oxígeno total) para el tratamiento combinado, resultando en una eficiencia de eliminación de la materia orgánica del 68,6%, siendo la TCOD inicial de  $54,69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Shi et al. [335] estudiaron la combinación de AD con tecnología MPG de e-PTFE desarrollando un sistema de reactor anaeróbico de absorción de membranas (GAMAR) utilizando residuos de alimentos. Descubrieron que una reducción del 57 % en la concentración de FA dentro del reactor AD debido a la captura de N por MPG favoreció la abundancia de metanógeno y aumentó la producción de biogás en un 58 %.

Bayrakdar et al. [339] utilizaron la DA en seco combinada con la separación del amoníaco mediante MPG de fibra hueca para tratar estiércol de pollo. Encontraron que el digestor con la membrana podía funcionar con una tasa de carga orgánica de  $6,00 \text{ kg VS m}^{-3}$  y una concentración de NT de  $15,0 \text{ g L}^{-1}$  en el afluente, mientras que el reactor de control se inhibía con una carga orgánica de  $3,85 \text{ kg VS m}^{-3}$  y una concentración de NTK de  $8,2 \text{ g L}^{-1}$ .

### **1.8.5. Tecnología MPG acoplada al compostaje para la reducción de las emisiones de $\text{NH}_3$**

Además de la aplicación del proceso de digestión anaerobia (DA) para el tratamiento y gestión de los residuos, el compostaje también resulta una tecnología sencilla, rentable y

viable para la valorización de los residuos, permitiendo su transformación higiénica a un material homogéneo y estable con alto valor fertilizante [340,341].

Se trata de un proceso en el que los microorganismos descomponen la materia orgánica de los residuos en condiciones aeróbicas y en ambientes húmedos y cálidos, utilizando N y C para producir su propia biomasa [342], al tiempo que reducen la supervivencia de las bacterias patógenas, el olor y el volumen producido [343,344], para poder así emplearlo como biofertilizante [345]. Sin embargo, en caso de no controlar adecuadamente los factores para un correcto compostaje, el proceso puede generar importantes emisiones al aire ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ ), lo cual reduce el valor agronómico del compost y daña al medio ambiente. Las emisiones de  $\text{NH}_3$  representan 46,8-98% de las pérdidas totales de N durante el compostaje [346,347], por lo que la pérdida de N debida a las emisiones de  $\text{NH}_3$  sería la principal razón de la disminución de la calidad del compost y de la contaminación por olores en el proceso de compostaje [348].

Para reducir las pérdidas de N asociadas a estas emisiones, además de realizar un buen control de los parámetros de proceso (pH, humedad, relación C/N y temperatura), varios estudios han demostrado que la aplicación de aditivos al compost como el biochar,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , arcilla, o bacterias inoculadas en lodos y residuos de hongos [349–354] son estrategias eficaces para disminuir las emisiones de  $\text{NH}_3$  durante el compostaje. Los aditivos fisicoquímicos tienen buenas propiedades de retención de N, pero cuentan con la desventaja de aportar iones salinos y crear un efecto de acumulación desconocido en el suelo y, los aditivos microbianos, son ventajosos en términos de coste y respeto al medio ambiente ambiental, pero no han sido ampliamente estudiados hasta la fecha [355]. Por ello, y dadas las ventajas que supone la tecnología de membranas permeables al gas (MPG) como se ha mencionado anteriormente, frente a otras tecnologías utilizadas para la captura de  $\text{NH}_3$ , autores como Sun et al. [356], Ma et al. [357] y Sun et al. [358] han planteado el uso de la tecnología MPG para reducir las emisiones de  $\text{NH}_3$  producidas durante un proceso de compostaje ya que, aunque no mejora la calidad del compost, es capaz de reducir las emisiones de  $\text{NH}_3$  asociadas al compostaje. Los autores Sun et al. [356], Ma et al. [357] demostraron una reducción del 20-30% de las emisiones de  $\text{NH}_3$  en reactores de compostaje aeróbico utilizando cubiertas de membrana de e-PTFE a escala de laboratorio. Mientras, Sun et al. [358] estudiaron la aplicabilidad de un sistema de cubierta de membrana semipermeable de e-PTFE en un proceso de compostaje a escala piloto, consiguiendo una reducción del 65% en las emisiones de  $\text{NH}_3$ .

Sin embargo, estos estudios no contemplaban la posibilidad de aplicar también el sistema MPG a la recuperación del N perdido durante el compostaje como sal fertilizante, lo que supone un punto interesante para el sector agrícola dado al elevado coste de los fertilizantes amoniacales comerciales [61]. Esto alentó nuestra investigación, cuyos resultados quedan recogidos en la publicación científica Soto-Herranz et al. [306] dentro del contenido de la presente Tesis Doctoral. Soto-Herranz et al. [306] estudiaron la aplicabilidad de dos sistemas MPG de e-PTFE para recuperar el N liberado durante un proceso de compostaje de estiércol de gallina en un biorreactor discontinuo de  $3,7 \text{ m}^3$ . En

el sistema 1 (S1) la tecnología MPG estaba localizada en el interior del compostador, mientras que, en el sistema 2 (S2), la tecnología MPG estaba dispuesta en un módulo externo unido al compostador a través de una tubería. Encontraron que la cantidad NAT recuperado fue similar en los dos sistemas (0,61 kg en S1 y 0,65 kg en S2) debido a las superficies de las membranas elegidas, pero la tasa de recuperación de NAT fue seis veces mayor en el sistema S1 ( $6,9 \text{ g NAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) respecto a  $1,9 \text{ g NAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  en S2, debido a la presencia de una mayor concentración de  $\text{NH}_3$  en el aire en contacto con la membrana. Concluyeron que, independientemente de la configuración de membrana elegida, la tecnología MPG permitía una recuperación de N óptima, pudiendo ser empleada para la obtención de una solución salina de amonio estable y concentrada aplicable como fertilizante en los cultivos.

#### **1.8.6. Tecnología MPG combinada con procesos de recuperación de nutrientes como N y P**

Actualmente se ha despertado mucho interés en la comunidad científica por desarrollar una tecnología combinada capaz de recuperar al mismo tiempo nitrógeno (N) y fósforo (P) de los residuos ganaderos [20,359,360].

Vanotti et al. [20] emplearon la tecnología MPG de e-PTFE para recuperar el  $\text{NH}_3$  de estiércol líquido de porcino combinada con la recuperación de P a través de la precipitación de  $\text{MgCl}_2$ . Obtuvieron una recuperación de P del 100% con el proceso combinado, con una composición de 37- 46%  $\text{P}_2\text{O}_5$  y menor de N, similar a la composición de biomíneral berilio ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Pradhan et al. [359] desarrollaron una técnica de NPharvest que recupera tanto el nitrógeno como el fósforo de la orina por separado en el mismo proceso, permitiendo su uso de forma independiente. Emplearon  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para aumentar el pH de la orina favoreciendo la producción de FA y precipitando simultáneamente el P con Ca. El  $\text{NH}_3$  se recupera mediante una membrana MPG. Observaron que más del 98% (p/p) de N y P puede ser recuperado de la orina en 8 horas a 30 o 20 °C.

Kaljunen et al. [360] emplearon un proceso de recuperación de nitrógeno (N) y fósforo (P) mediante la técnica NPharvest con diferentes flujos de desechos líquidos (aguas de rechazo de un digestor, lixiviados de vertederos y orina). Probaron el sistema con diferentes cargas hidráulicas en el rango de 12–133 L/h y, obtuvieron que la eficiencia de recuperación de N alcanzó un máximo de 92,5 % con el agua de rechazo del digestor mesófilo empleando un flujo máximo de amoníaco de 481,1 mg/L·h, variando la recuperación de P entre el 79% y 97%.

---

*OBJETIVOS Y COHERENCIA*  
*TEMÁTICA*



## **2. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL**

### **2.1. Objetivos generales**

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal contribuir a la reducción de las emisiones de amoníaco a la atmósfera procedentes de deyecciones ganaderas mediante el desarrollo de una tecnología de membranas permeables a los gases (MPG). Se busca así contribuir al cumplimiento de Directiva Europea 2016/2284/UE, orientada a mejorar el problema de la contaminación transfronteriza a larga distancia, en un contexto en el que las emisiones de amoníaco procedentes del sector agrícola y ganadero están aumentando como consecuencia del crecimiento de la cabaña ganadera y el incremento en el uso de fertilizantes.

Como objetivo general secundario, se pretende contribuir a la economía circular del sector, pues el producto resultante del proceso de captura de amoníaco es una sal de amonio con alto valor fertilizante susceptible de comercialización.

### **2.2. Objetivos específicos**

Para desarrollar el objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos:

- OE1. Sintetizar y caracterizar nuevas membranas de matriz mixta (MMMs) con nitruro de carbono ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) con buenas propiedades en la separación de gases.
- OE2. Evaluar la efectividad de diferentes membranas permeables a los gases (MPG) comerciales fabricadas en politetrafluoroetileno expandido (e-PTFE) con propiedades de alta hidrofobicidad, microporosidad y resistencia mecánica y química en la reducción de las emisiones de amoníaco.
- OE3. Optimizar las variables que influyen en el proceso de captura de amoníaco mediante MPG, tales como el caudal de circulación de la solución de extracción, la superficie de membrana empleada, la concentración de nitrógeno amoniacal total (NAT) presente en la fuente de emisión, o el tipo y temperatura de la solución de extracción, por su importancia en la posterior aplicación a escala de campo.
- OE4. Evaluar la efectividad del uso de la tecnología GPM para la captura de amoníaco a escala piloto en el alojamiento de animales de ganado porcino y avícola y en procesos de compostaje de estiércol avícola en biodigestor cerrado discontinuo.
- OE5. Divulgar los resultados a la comunidad científica, en revistas indexadas y conferencias nacionales e internacionales.

### **3. COHERENCIA TEMÁTICA Y METODOLÓGICA ENTRE LAS DISTINTAS PUBLICACIONES QUE FORMAN EL CUERPO PRINCIPAL DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL**

La presente Tesis Doctoral es una compilación de 6 artículos científicos (5 de ellos indexados en revistas de alto impacto JCR y otro en SJR) sobre el objetivo general y los objetivos específicos planteados en la sección anterior.

Desde un punto de vista temático, el hilo conductor de la Tesis Doctoral es el desarrollo y aplicación –a escala de laboratorio y a escala piloto– de una tecnología novedosa para la reducción de las emisiones de amoníaco procedentes del sector agroganadero basada en membranas permeables a los gases. Dicha temática está ligada al proyecto europeo LIFE *Ammonia Trapping* (referencia LIFE15/ENV/ES/000284), centrado en la prioridad temática de calidad del aire, incluida dentro del subprograma de medioambiente del programa LIFE de la Unión Europea y del Proyecto Green Ammonia (LIFE 20 ENV/ES/000858).

En relación con el OE1, relativo a la búsqueda de nuevas membranas con buenas propiedades de separación de gases, la síntesis y evaluación de membranas de matriz mixta (MMMs) ha sido abordada en el artículo #1. Dicho artículo se centra en el desarrollo de membranas compuestas por un polímero comercial de bajo coste, como es Matrimid<sup>®</sup>, y un nanomaterial bidimensional, el nitruro de carbono, que potencia sus propiedades de purificación de gases. En concreto, se evaluaron los efectos de la protonación del nitruro de carbono mediante el tratamiento con monohidrato de hidracina y plasma de oxígeno sobre la efectividad de las membranas MMMs para la separación de gases.

Pese a los prometedores resultados obtenidos con las nuevas MMMs desarrolladas, las limitaciones derivadas de la imposibilidad de producir cantidades suficientes de nitruro de carbono a un coste competitivo llevaron al estudio de membranas disponibles comercialmente. El artículo #2 da respuesta al OE2, abordándose la adecuación de diferentes tipos de membranas comerciales de e-PTFE con diferentes características físicas (diámetro, porosidad, espesor de pared, permeabilidad al aire y al agua, etc.) en la recuperación gas amoníaco. Esto permitió seleccionar el tipo de membrana de e-PTFE que sería empleada posteriormente en el resto de ensayos que componen la presente Tesis Doctoral, por su buena relación entre prestaciones y coste.

Los artículos #3 y #6 pertenecen a la misma línea de trabajo y atienden al OE3 sobre optimización de parámetros de control de proceso. El artículo #3 recoge los resultados de optimización de las variables caudal de circulación de solución ácida de captura, superficie de membrana de e-PTFE empleada y concentración de nitrógeno en la fuente emisora, mientras que el artículo #6 resume los resultados obtenidos empleando distintas soluciones de captura, así como la influencia de la temperatura de la solución de extracción sobre la recuperación de amoníaco.

Una vez determinadas las condiciones de trabajo más favorables para la captura del amoníaco a escala de laboratorio, se procedió al ensayo de la tecnología desarrollada en condiciones reales de campo (OE4). Este objetivo específico engloba los artículos #4 y #5 de la Tesis Doctoral. En el artículo #4 se aborda el estudio de la efectividad a escala piloto de la tecnología MPG para la reducción de las emisiones de amoníaco en dos granjas, una de ganado porcino y otra de ganado avícola. Los resultados obtenidos permitieron determinar en qué situaciones la tecnología MPG de recuperación de amoníaco resulta más efectiva. Dado que la captura se ve fuertemente influenciada por la concentración de amoníaco en el ambiente (limitada en las naves ganaderas por razones de bienestar animal), se procedió a ampliar el ámbito de aplicación de la tecnología MPG a procesos en que dicha concentración no tiene umbrales máximos, como el compostaje (artículo #5).

El tratamiento metodológico común empleado en estos artículos incluye la construcción de cámaras cerradas con posibilidad de mantenimiento de la hermeticidad para asegurar unas condiciones óptimas de recuperación de amoníaco gas a través de las membranas. En los artículos en que se recuperó el amoníaco a partir de emisiones de estiércol de ganado, se realizó una caracterización completa inicial y final para análisis de contenido de humedad, sólidos volátiles, pH y conductividad eléctrica, análisis elementales (LECO), análisis del contenido en NT y NAT, fósforo total y asimilable y contenido en nutrientes y oligoelementos (ICP-OES). Un método complementario de caracterización utilizado ha sido la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). En los artículos en que se han empleado soluciones sintéticas como fuentes emisoras de N, la metodología pudo simplificarse, realizándose únicamente seguimiento del pH, la conductividad eléctrica, la temperatura y la concentración de NT y NAT (tanto en las soluciones de captura como en las soluciones sintéticas emisoras de N).

---

# *MATERIALES Y MÉTODOS*

#### 4. MATERIALES Y MÉTODOS

El resumen sobre el conjunto de materiales, métodos de síntesis o diseño experimental, caracterización, equipos y softwares estadísticos utilizados para realizar los estudios presentados en los artículos que componen la presente Tesis Doctoral, se muestran en esta sección.

##### Artículo #1

###### ❖ Materiales:

- Polímero Matrimid<sup>®</sup> 5218, Huntsman Chemical, Advanced Materials Americas Inc. (Los Ángeles, CA, EE.UU.).
- Cianurato de melamina, Ferro-plast S.r.l. (Vimodrone, Italia) con una pureza superior al 99%.
- N-N-dimetilacetamida (DMAc) con pureza  $\geq 99\%$ .
- Monohidrato de hidracina, Sigma-Aldrich (Múnich, Alemania) con pureza del 98%.

###### ❖ Métodos de síntesis:

- Síntesis del nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) mediante modificación del método de oxidación térmica. Consistió en el calentamiento a 650°C durante 4 h en un horno con aireación del cianurato de melamina y su posterior enfriamiento y molienda. Posteriormente, se secaron a 105 °C durante 24 h.
- Síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> protonado mediante la adición de 2 g de la muestra prístina anterior de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre 12 mL de solución diluida de HCl al 3%, tratando la mezcla con 2 h de ultrasonidos. Posteriormente, se secaron a 105 °C durante 24 h.
- Modificación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con plasma de oxígeno y monohidrato de hidracina cuyas técnicas incorporan grupos -OH o -NHNH<sub>2</sub> en la superficie de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mejorando su dispersibilidad.
- Preparación de las membranas de matriz mixta Matrimid/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (MMMs) mediante mezclas sonicadas de solución de polímero Matrimid en disolvente DMAc con diferentes cargas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,5 p/p y 2% p/p). Las membranas se formaron por el método de colada, empleando una placa de vidrio a 25°C, donde se formaron y secaron a 60°C durante 24 h para completar la eliminación del disolvente.

❖ Caracterización y equipos:

- Espectrofotómetro de infrarrojos por transformación de Fourier (FTIR) Nicolet iS50 de Thermo Scientific (Waltham, MA, USA) → información vibracional del dopante y las MMMs.
- Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) QUANTA 200F de FEI (Hillsboro, OR, USA) → información sobre la morfología del dopante y las MMMs.
- Análisis termogravimétrico (TG) Mettler Toledo (Columbus, OH, EE.UU.) → información sobre la estabilidad térmica y/o oxidativa del dopante y las MMMs
- Sistema de permeación isocórico (volumen constante, presión variable) → información sobre las propiedades de permeabilidad de las membranas.

❖ Cálculo de datos:

- Permeabilidad las MMMs, a partir de la ecuación (1):

$$P = \frac{Q \times L}{\Delta P \times A} \quad (1)$$

donde  $P$  es la permeabilidad en barrer ( $1 \text{ barrer} = (10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \times \text{cm}) / (\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg})$ ),  $Q$  es el caudal volumétrico [ $\text{cm}^3 (\text{STP})/\text{s}$ ],  $L$  es el espesor de la membrana [ $\text{cm}$ ],  $\Delta P$  es la diferencia de presión entre dos lados de la membrana [ $\text{cmHg}$ ] y  $A$  es el área efectiva de la membrana [ $\text{cm}^2$ ].

- Perm-selectividad  $\alpha_{A/B}$ : relación de los coeficientes de permeabilidad de dos gases A y B ( $P_A$  y  $P_B$ ), según la ecuación (2):

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

## Artículos #2, #3 y #6

❖ Materiales comunes empleados en los tres artículos:

- Ácido sulfúrico (CAS 7664-93-9, 98%) (Panreac AppliChem ITW Reagents, Illinois, Chicago, EE. UU.).
- Cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) con pureza del 99,5% para análisis (Panreac AppliChem ITW Reagents, Illinois, Chicago, EE. UU.).
- Sodio hidrógeno carbonato ( $\text{NaHCO}_3$ ) con pureza del 99,7 para análisis (Panreac AppliChem ITW Reagents, Illinois, Chicago, EE. UU.).
- N-Allylthiourea ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2$ ) con pureza del 98% para análisis (Sigma Aldrich, San Luis, Misuri, EE. UU.).

- Bomba peristáltica Pumpdrive 5001 (Heidolph, Schwabach, Alemania).
- Tubería de membrana de politetrafluoroetileno expandido (e-PTFE) (Zeus Industrial Products Inc., Orangeburg, SC, USA).

Además de todos los elementos anteriores, en los artículos #3 y #6, también se emplearon:

- Botella de CO<sub>2</sub> L50 Air Liquide (París, Francia). Además, en el artículo #6 también se emplearon ácido fosfórico (CAS 7664-38-2, 85%), ácido nítrico (CAS 7697-37-2, 65%), ácido acético (CAS 64-19-7, 99.7%), ácido cítrico (CAS 77-92-9, 99.5%) y ácido maleico (CAS 110-16-7, 99%).
- Armario refrigerado con aire forzado Medilow JP Selecta® (Laboquimia, Lardero, La Rioja, España)

❖ Diseño experimental común utilizado en los tres artículos:

- En todos los ensayos se empleó un depósito compuesto por una solución de captura ácida (1 L, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a temperatura ambiente (25°C). Asimismo, en los artículos #3 y #6, se utilizaron además de la anterior, otras soluciones para capturar el amoníaco: ácidos fosfórico, nítrico, carbónico, acético, cítrico, maleico y agua. Se trabajó con ellas tanto a dos temperaturas 25°C y 2°C. En el caso del ácido carbónico, se dosificó alternativamente CO<sub>2</sub> directamente sobre un depósito de agua de 1 L a una presión de 0,1 bar en función del pH presente en el medio (pH < 6,36) [361].
- Disoluciones sintéticas emisoras de nitrógeno (N) formadas por 1 L de una mezcla compuesta por NH<sub>4</sub>Cl + NaHCO<sub>3</sub> + N-Allylthiourea a diferentes concentraciones: 11,9 g de NH<sub>4</sub>Cl·L<sup>-1</sup> + 20,9 g de NaHCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup> (3000 mg de NH<sub>3</sub>-N·L<sup>-1</sup>); 23,8 g de NH<sub>4</sub>Cl·L<sup>-1</sup> + 41,8 g de NaHCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup> (6000 mg de NH<sub>3</sub>-N·L<sup>-1</sup>); y 47,5 g de NH<sub>4</sub>Cl·L<sup>-1</sup> y 83,6 g de NaHCO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup> (12.000 mg de NH<sub>3</sub>-N·L<sup>-1</sup>). En todas ellas se añadieron 10 mg·L<sup>-1</sup> de N-Allylthiourea (98%) como inhibidor de la nitrificación [62].
- Se utilizaron cámaras herméticas cerradas a temperatura ambiente con capacidad de 11 L para recuperar el amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>) desprendido de las soluciones sintéticas emisoras de N (1 L). La membrana tubular se suspendió en el aire de las cámaras. Las membranas estaban conectadas al depósito de solución ácida, cuya solución circulaba por el interior de la membrana a caudal de 2,1 L·h<sup>-1</sup> de forma continua mediante la bomba peristáltica, con retorno de nuevo al depósito de solución ácida. En este trayecto, capturaba el NH<sub>3</sub> presente en el aire de la cámara y lo transformaba en sal de amonio.

❖ Metodología de análisis y equipos:

- Medida de pH, conductividad eléctrica (CE) y temperatura en soluciones de captura y en soluciones sintéticas emisoras de N con un Crison GLP22 m (Crison Instruments S.A., Barcelona, España).
- Medida de la concentración de NH<sub>3</sub>-N en soluciones de captura y en soluciones sintéticas emisoras de N por destilación con recogida de destilado en tampón borato y posterior valoración con 0,2 mol·L<sup>-1</sup> HCl (Kjeltec™ 8100; Foss Iberia S.A., Barcelona, España).
- Estudio de la morfología superficial de las membranas mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) QUANTA 200F de FEI (Hillsboro, OR, USA) → información sobre la morfología del dopante y las MMMs.
- Estudio de la distribución el tamaño de poro (poros/m<sup>2</sup>), la porosidad y la permeabilidad al agua y al aire de las membranas mediante un equipo de porosimetría (Coulter Porometer II).

❖ Cálculo de datos:

- Cálculo de la masa de NH<sub>3</sub>-N eliminada (mg de NH<sub>3</sub>-N): diferencia entre la cantidad de NH<sub>3</sub>-N en el momento inicial de dar comienzo al ensayo (NH<sub>3</sub>-N inicial) y la presente al final en la solución sintética emisora de N.
- Cálculo de la masa de NH<sub>3</sub>-N recuperada (mg de NH<sub>3</sub>-N): cantidad de NH<sub>3</sub>-N capturada al final del experimento en la solución ácida.
- Eficiencia de eliminación de N (%): cociente entre la masa recuperada por la masa eliminada.
- Flujo de masa de NH<sub>3</sub>-N o flujo de N (J) a través de la membrana (mg NH<sub>3</sub>-N·cm<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>): se determinó considerando la masa de N capturada por día y la superficie de la tubería de membrana utilizada, mediante la ecuación 3.

$$J = \frac{C \times V}{S \times t} \quad (3)$$

donde  $C$  es la concentración de NH<sub>3</sub>-N en la solución ácida (mg·L<sup>-1</sup>),  $V$  es el volumen de la solución ácida (L),  $S$  la superficie de contacto de la membrana (cm<sup>2</sup>) y  $t$  el tiempo (d).



❖ Software:

- Software R, para análisis estadísticos:
  - Prueba de Shapiro-Wilks → comprobación de la homogeneidad y homocedasticidad de los datos.
  - Análisis de varianza de una o dos vías (ANOVA) y comparación post hoc de las medias mediante la prueba de Tukey a  $p < 0,05$ .

**Artículos #4 y #5**

❖ Localización de la planta piloto para la captura de  $\text{NH}_3$ :

1°. Interior de una nave de cerdas gestantes con 912 plazas, con sistema de ventilación natural en Guardo (Palencia, España). Art #4

2°. Exterior de una nave de gallinas ponedoras camperas con 8350 plazas, con sistema de ventilación natural, en Aldealafuente (Soria, España). Art #4

3°. Exterior de una nave de gallinas ponedoras camperas con 8350 plazas, con sistema de ventilación natural unido a un compostador aeróbico cerrado, en Aldealafuente (Soria, España). Art #5

❖ Componentes de la planta piloto para la captura de  $\text{NH}_3$ :

- Estructura de acero de  $2,6 \text{ m}^3$ .
- Treinta y dos paneles de membrana de e-PTFE ( $14,8 \text{ m}^2$  / panel). Total, de  $7,7 \text{ m}^2$  de membrana.
- Ventilador monofásico de 150 W.
- Dos sensores de  $\text{NH}_3$  DURTOX IP65-v07 (Duran® Electrónica, Madrid, España).
- Bomba de circulación de solución ácida de  $0,56 \text{ kW}$  a caudal de  $2,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .
- Tanque de almacenamiento de solución ácida de  $0,25 \text{ m}^3$ . Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con pureza del 96% para análisis (Panreac AppliChem ITW Reagents, Illinois, Chicago, EE. UU.).
- Sondas de pH y temperatura.
- Manómetro para el control de la presión de líquido. La presión seleccionada para conducir la solución de captura es de  $0,2 \text{ bares}$ , siendo  $0,5 \text{ bares}$  la presión de salida más alta admisible para evitar daños en las membranas.
- Panel PLC (Siemens, Munich, Alemania) para controlar el equipo.

#### ❖ Diseño experimental:

En el Art #4 se realizó una comparativa entre la eficiencia de captura de  $\text{NH}_3$  obtenida en laboratorio empleando purín porcino y estiércol de gallina, respecto a la eficiencia lograda a escala piloto. En el caso de los ensayos de laboratorio se empleó el mismo diseño experimental que en los artículos #2, #3 y #6 bajo cámaras herméticas durante 60 días. A escala piloto, la planta piloto extrajo el aire de las naves de porcino y avícola a un caudal de  $52,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  y lo dirigió a la estructura del prototipo, donde el  $\text{NH}_3$  fue capturado por las membranas sobre un depósito con  $0,15 \text{ m}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N.

En el Art #5 se realizó una comparativa entre la eficiencia de captura de  $\text{NH}_3$  alcanzada a escala piloto por dos sistemas de membranas diferentes combinados con un proceso de compostaje cerrado discontinuo durante 44 días. El primer sistema (S1) consistió en un compostador aeróbico cerrado portátil de  $3,7 \text{ m}^3$  de capacidad en cuyo interior se disponían  $120 \text{ m}^2$  de membrana. Por el interior de la membrana se circularon  $45 \text{ L}$  de solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N mediante una bomba de recirculación de líquidos, retornando al depósito de solución ácida. A la mezcla de compostaje, se le suministraba oxígeno a mediante aireación forzada a través de tuberías de pvc a un intervalo de  $10 \text{ min} / 24 \text{ h}$  con un ventilador centrífugo de  $1,5 \text{ kW}$  a caudal de ventilación de  $0,35 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . El segundo sistema (S2) consistió en el mismo tipo de compostador y mezcla de compostaje empleada en S1, pero, en este caso, se conectó con la planta piloto de captura de  $\text{NH}_3$ , en cuyo interior estaban dispuestos los  $7,7 \text{ m}^2$  de membrana.

#### ❖ Metodología de análisis:

- Análisis de pH, temperatura y CE de solución ácida con un medidor de pH Crison Basic 20 (Crison Instrumentos S.A., Barcelona, España).
- Análisis de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en las soluciones ácidas por destilación (Kjeltec<sup>TM</sup> 8100; Foss Iberia S.A., Barcelona, España)
- Análisis concentración de  $\text{NH}_3$  en el interior de la planta piloto a través de los sensores de  $\text{NH}_3$  y en el aire de las naves a través de un dispositivo portátil Draeger X-700 (Lubeca, Alemania). La medida de concentración de  $\text{NH}_3$  en el aire de los compostadores y en el aire de las cámaras en laboratorio, se realizó mediante tubos colorimétricos de  $\text{NH}_3$  (Gastec 3La/3M, Japón; rango de error:  $\pm 10\%$ ).
- Caracterización completa de muestras de purín porcino, gallinaza y mezclas de compostaje al inicio y final del ensayo (Art #4 y #5), mediante análisis de:
  - Contenido de humedad (H) → secado a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta peso constante.
  - Contenido de materia orgánica total (MOt) → calentamiento a  $575 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h.

- Análisis elemental de carbono y nitrógeno (C/N) → combustión en seco utilizando un analizador LECO CNS928 (Leco Corp., St. Joseph, MI, USA).
  - pH y CE
  - Nitrógeno total y amoniacal (NT, NAT) → analizador Skalar TOC/TN (Skalar Analytical B.V., Breda, Países Bajos).
  - Fósforo total (P) → colorimetría en extractos digeridos por microondas a 430 nm.
  - Contenido en nutrientes y oligoelementos → medido en emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) con un Spectro Arcos (Ametek, Kleve, Alemania)
- Medida de temperaturas de mezclas de compostaje mediante cuatro sondas conectadas a un registrador de datos (HOBO U12-008; Onset, Bourne, MA, USA) para el almacenamiento de datos (sólo Art #5).
  - Análisis espectral de las mezclas de compostaje mediante espectroscopia infrarroja por transformación de Fourier (FTIR) en un equipo PerkinElmer (modelo Spectrum 400) equipado con un sistema de reflectancia total atenuada (ATR) (prisma de ZnSe) con una resolución espectral de 1 cm<sup>-1</sup> sobre el rango de 400-4000 cm<sup>-1</sup> (sólo Art #5).

❖ Cálculo de datos:

Los cálculos realizados en el Art #4 son los mismos que se han realizado en los artículos #2, #3 y #6. En el Art #5 se calculó la cantidad de nitrógeno amoniacal total (en kg) capturada multiplicando la concentración de N capturado al final del experimento en la solución ácida por el volumen final de la solución. El flujo de N (g N·m<sup>-2</sup>·día<sup>-1</sup>) a través de la membrana, se determinó teniendo en cuenta el N recuperado por día y la superficie de membrana empleada en cada sistema igual que en los artículos #2, #3 y #6. Además, se determinó la tasa de emisión mediante la ecuación (4):

$$F = \rho \frac{V}{A} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \frac{dCt}{dt} \quad (4)$$

donde F es el flujo de emisión de gas medido (g·m<sup>-2</sup>·día<sup>-1</sup>); V es el volumen del compostador aeróbico portátil (m<sup>3</sup>); A es el área del compostador aeróbico cerrado portátil (m<sup>2</sup>); dCt/dt es la tasa de cambio de la concentración de gas en la cámara (ppm·día<sup>-1</sup>); ρ es la densidad del gas en condiciones estándar (g·m<sup>-3</sup>); T<sub>0</sub> es la temperatura termodinámica en condiciones estándar (273 K); T es la temperatura termodinámica en el momento de la toma de muestras (en K); P<sub>0</sub> es la presión atmosférica absoluta en condiciones estándar (101 kPa); y P es la presión en el lugar de muestreo (en kPa).

---

*RESULTADOS Y  
DISCUSIÓN GENERAL*

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten de forma resumida los resultados más relevantes de cada uno de los artículos que componen esta Tesis Doctoral.

### Artículo #1 Síntesis de membranas de matriz mixta (MMMs).

El empleo de nitruro de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) modificado químicamente como material de relleno para formar membranas de matriz mixta (MMM) con base de Matrimid<sup>®</sup>, confiere a las membranas una alta estabilidad térmica y mecánica y unas propiedades mejoradas para la separación de mezclas de gases como  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2/\text{N}_2$  debido a las fuertes interacciones interfaciales producidas entre el relleno y la matriz. Las MMM con 0,5 % en peso de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  protonado y con 2 % en peso de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  hidroxilaminado mostraron altos rendimientos de separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (36,9 % y 52,2 % frente a Matrimid prístina). Mientras que, el tratamiento con plasma de oxígeno en cargas al 0,5 % en peso mejoró la selectividad de  $\text{O}_2/\text{N}_2$  en un 26,3 % respecto a Matrimid prístina.

El análisis ATR-FTIR de las MMM dopadas con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  evidenció desplazamientos de bandas:  $819 \rightarrow 824 \text{ cm}^{-1}$ ,  $849 \rightarrow 858 \text{ cm}^{-1}$ ,  $919 \rightarrow 924 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1475 \rightarrow 1489 \text{ cm}^{-1}$  y  $1606 \rightarrow 1618 \text{ cm}^{-1}$ , lo que sugería una buena interacción entre Matrimid y  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Las principales diferencias entre  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  protonado y no protonado fueron patentes en la banda  $1672 \text{ cm}^{-1}$  (estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  de amida), que, después de la protonación, se desplazó a  $1663 \text{ cm}^{-1}$ , debido a que los grupos carbonilo en Matrimid pueden actuar como aceptores de electrones de las unidades  $-\text{NH}^+$  del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  protonado, dando como resultado un material ensamblado a través de interacciones electrostáticas. Además, se observó que los tratamientos del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  con plasma de oxígeno e hidrazina no reflejaban bandas asociadas con los grupos  $\text{N}-\text{OH}$  o  $-\text{NHNH}_2$ , que resultarían de estos tratamientos, lo que se achaca a las bajas dosis de dopante utilizadas [362].

El análisis SEM de la morfología de las MMM con diferentes cargas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y tiempos de sonicación, reveló que las cargas altas formaban agrupaciones grandes de partículas, lo que podría dificultar el rendimiento de separación de gases de las MMM [363]. Las MMM dopadas con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  protonado mostraron una morfología festoneada y ausencia de morfología de tamiz en jaula en las cargas atribuible a una buena interacción polímero-relleno. Las MMM dopadas con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tratado con plasma de oxígeno mostraron un patrón similar a un cráter en cuyo ojo se situaba el relleno tratado, cuya morfología apunta a una adecuada compatibilidad de las cadenas poliméricas de la matriz con el material de relleno [364], mientras, las MMM dopadas con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tratado con hidrazina no mostraron un cambio morfológico acusado respecto a la morfología de Matrimid prística, lo que se debe a una interacción más débil entre la matriz y el relleno.

En análisis termogravimétrico (TGA) de las MMM/  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  mostró que mientras el punto de inflexión en la primera etapa ocurrió a  $351 \text{ }^\circ\text{C}$  para Matrimid prístina, en MMM cargadas con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  protonado, tratado con plasma de oxígeno o hidracina, se produjo a temperaturas más bajas de  $295^\circ\text{C}$ ,  $247^\circ\text{C}$  y  $287^\circ\text{C}$ , respectivamente. Por encima de  $450^\circ\text{C}$ ,

se produjo una descomposición en dos etapas, la cual tuvo lugar entre 518°C y 580°C en Matrimid prístina y entre 517°C y 591°C en el resto de los tratamientos. Este retraso en la descomposición se asocia a la creación de estructuras estables en la matriz tras el tratamiento del relleno con N-OH o N-H<sup>+</sup>.

Respecto al comportamiento de las MMM dopadas con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tratadas, indicar que las MMM dopadas con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> protonado al 0,5% en peso mejoraron la selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en un 36,9 % y redujeron la selectividad O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> un 5,7 % respecto a la Matrimid prístina. En cambio, este mismo tratamiento con cargas al 2 % en peso, redujo la selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en un 16,5 %, manteniendo la selectividad O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En los tratamientos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> al 2 % en peso con plasma de oxígeno, se produjo un aumento de la selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en un 52,2 % contrarrestando a la mejora del 4,4 % al emplear una carga menor. En cambio, a cargas bajas, se observó una mejora de la selectividad O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en un 26,3 %, siendo a cargas altas del 2,7 %. El tratamiento de hidracina mejoró la selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en un 7,5% y 11,4% para los tratamientos de 0,5 % y 2 % en peso, manteniendo la selectividad del O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En general, los tratamientos con plasma de oxígeno e hidracina en cargas de relleno altas (2 % en peso) proporcionan altos valores de permeabilidad debido en el caso del tratamiento con plasma de oxígeno al posible aumento de enlaces de hidrógeno entre el relleno y Matrimid, o bien, a la transferencia de carga entre -OH (aceptor de electrones) y el núcleo aromático de Matrimid (donador de electrones). En el caso del tratamiento con hidracina, este comportamiento podría derivar del entrecruzamiento del relleno con el NH-NH<sub>2</sub>, lo cual modifica la reticulación de la poliimida [365], aumentando el empaquetamiento de la cadena y reduciendo la movilidad intra e inter segmentaria en la matriz, aumentando así la selectividad al gas [366].

## **Artículo #2 Efectividad de diferentes membranas comerciales permeables al gas para la recuperación de amoníaco gas.**

Las membranas hidrofóbicas permeables al gas (MPG) fabricadas en politetrafluoroetileno expandido (ePTFE), al igual que otras membranas poliméricas, son óptimas para la separación y recuperación de gases debido a la menor resistencia a la transferencia, su resistencia orgánica y estabilidad química con soluciones ácidas [60,367]. Las membranas de ePTFE han demostrado tener una alta capacidad para capturar el amoníaco gas desprendido de fuentes emisoras de nitrógeno sintéticas, independientemente de parámetros como diferencias de densidad del material, porosidad, permeabilidad al aire o al agua y grosor de la pared. En cambio, las membranas con mayores diámetros (8,6 mm vs 3,0 mm), superficies (282,3 vs 66,0 cm<sup>2</sup>) y en las que la velocidad de flujo por el interior de la membrana era mayor ( $5,8 \pm 0,7 \text{ mg N}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  vs  $1,7 \pm 0,2 \text{ mg N}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ), mostraron las mayores capturas de amoníaco.

La mayor tasa de emisión de amoníaco se produjo en el primer día, manteniéndose constante en días posteriores en todos los casos [59], debido a la alta concentración de amoníaco en la fase gaseosa los primeros días como consecuencia de la alta emisión. Tras el primer día, un porcentaje significativo de amonio se había eliminado y, por tanto, la fuerza motriz del transporte disminuyó. En todos los sistemas de membrana, la

acumulación de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en la solución ácida fue lineal. Las tasas de captura fueron mayores con membranas de mayor diámetro y superficie ( $487 \pm 71$  y  $518 \pm 4$   $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{d}^{-1}$ ) en comparación con otra más pequeña ( $380 \pm 44$   $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{d}^{-1}$ ), aunque las eficiencias de captura fueron similares en todos los casos (57-69%). En la membrana más pequeña el flujo de N por el interior de la misma fue 3 veces mayor al obtenido con las membranas de mayor diámetro, mostrando una velocidad de fluido de  $2653,9$   $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  en comparación con las membranas de mayor diámetro ( $54,2$  a  $69,0$   $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y a una renovación más frecuente de la solución ácida en el interior de la membrana. En los tres casos, el flujo de fluido fue laminar ( $\text{Re } 64 - 415$ ) aunque, la mayor velocidad de fluido y  $\text{Re}$  en la membrana más pequeña dio lugar a un mayor flujo N.

En un segundo experimento se emplearon dos velocidades de recirculación ( $0,83$  y  $1,5$   $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) y dos tipos de membranas con diferentes diámetros ( $2,9$  y  $6,2$  mm) pero con la misma superficie ( $125,5$   $\text{cm}^2$ ) para estudiar únicamente el efecto de la velocidad de flujo en la captura de  $\text{NH}_3$ . La velocidad del fluido aumentó en el rango de  $49$  a  $315$   $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  y  $\text{Re}$  varió de  $49$  a  $155$ , lo que indicó que las diferencias en la velocidad del fluido y  $\text{Re}$  afectaron significativamente a la masa de  $\text{NH}_3\text{-N}$  recuperada y al flujo de N por superficie.

### **Artículo #3 Optimización de parámetros de proceso: efecto de la tasa de flujo de ácido, el área de superficie de membrana, la concentración de $\text{NH}_3\text{-N}$ de la fuente de emisión de N y el tipo de solución de extracción sobre la captura de amoníaco mediante el sistema MPG.**

En vista a optimizar el funcionamiento de la tecnología de membranas permeables al gas para la captura del  $\text{NH}_3$  gas presente en el aire, se evaluó la influencia de algunos parámetros de proceso que pueden influir en la recuperación de  $\text{NH}_3$  por la membrana, entre ellos: la superficie de membrana utilizada ( $81,7$  vs  $163,4$   $\text{cm}^2$ ), la concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$  presente en la fuente emisora de N ( $3000$ ,  $6000$  y  $12.000$   $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$ ) o la velocidad de flujo ( $0,8$  vs  $2,1$   $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) y tipo de solución de captura ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, agua y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) en situación de enfriamiento.

Se encontró que, para una misma área de membrana, el  $\text{NH}_3\text{-N}$  recuperado aumentó proporcionalmente al contenido de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en solución sintética [64], alcanzándose la mayor eficiencia de recuperación con la combinación de la mayor superficie de membrana ( $163,4$   $\text{cm}^2$ ) y mayor concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en la solución sintética ( $12.000$   $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Sin embargo, mientras que a concentraciones de  $3000$  a  $6000$   $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$  la cantidad de  $\text{NH}_3$  recuperado se duplicó en función de la superficie de la membrana, lo cual se entendía lógico, esta relación no se observó en la concentración más alta de  $12.000$   $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$ , lo que indicaba que otro factor limitante, como el caudal, debería tenerse en cuenta. En cuanto al flujo de N, éste aumentó a medida que aumentaba la concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en la en la solución sintética en todos los casos, con valores entre  $0,6\text{-}3,4$  y  $0,7\text{-}1,9$   $\text{mg N}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  para las superficies de membrana de  $81,7$  y  $164,3$   $\text{cm}^2$ . Una mayor concentración de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en solución emisora de N, producía una alta cantidad de  $\text{NH}_3$  al aire, aumentando la concentración presente en el aire de las cámaras,

favoreciendo su captura por las membranas, siendo generalmente mayor al emplear más superficie de membrana.

El efecto del caudal de ácido sobre la eficacia de la captura de  $\text{NH}_3$  se evaluó para una superficie de membrana intermedia ( $122,5 \text{ cm}^2$ ) y una concentración de solución sintética emisora de N ( $6000 \text{ mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Se observaron diferencias significativas en cuanto a la masa de  $\text{NH}_3$  recuperada en función del caudal, con el valor más alto ( $3669 \pm 30 \text{ mg N}$ ) para el mayor caudal ( $2,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) siendo un 37% mayor respecto al caudal más bajo ( $0,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ), dado que un flujo ácido más rápido eliminaba las moléculas de  $\text{NH}_3$  de la de la membrana y abría espacios para que las moléculas de  $\text{NH}_3$  adyacentes se difundieran mejor a través la membrana, reduciendo el efecto de la capa límite [368]. El flujo de N fue también significativamente mayor en caudales más altos ( $2,14 \text{ mg N}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  vs  $1,15 \text{ mg N}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) dado que la renovación de ácido por el interior de la membrana mejora la reacción entre el amoníaco y el ácido, reduciendo el espesor de la capa límite [304].

Combinando una superficie de  $163,4 \text{ cm}^2$  y una concentración de solución sintética emisora de N de  $6000 \text{ mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando un flujo constante de líquido dentro de la membrana de  $2,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , se estudió el efecto de diferentes soluciones ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, agua y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) para la captura de  $\text{NH}_3$ . No se observaron diferencias significativas en cuanto a la masa de  $\text{NH}_3$  capturada entre las soluciones de captura de agua y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N, mientras que sí se observaron diferencias significativas entre estas y las soluciones de captura de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , siendo mayor en las de agua y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N ( $1760 \pm 134$ ,  $1602 \pm 73$  y  $414 \pm 36 \text{ mg}$  de  $\text{NH}_3$ , respectivamente), ya que la masa de  $\text{NH}_3$  capturada en las soluciones de captura de ácido y de agua fue similar y, por tanto, la recuperación por superficie también fue similar. Esto también se observó en el flujo de N por el interior de la membrana, siendo significativamente mayor en las soluciones de captura de agua y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N que en las de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $1,5$ ,  $1,4$  y  $0,4 \text{ mg N}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , respectivamente). La mayor eficiencia de recuperación de amoníaco se obtuvo con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N (88%) debido a la fuerte interacción entre el amonio y el anión de la disociación del ácido, seguido del agua (81%) y el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (49%). En cambio, los buenos rendimientos obtenidos con el agua fueron inesperados, lo que podría explicarse por la presencia en solución no sólo de la forma  $\text{NH}_4\text{OH}$  sino también de  $\text{NH}_3$  (aq). El  $\text{NH}_3$  forma enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, lo que hace que sea muy soluble en agua, lo cual podría mejorar al disminuir la temperatura [369] al producirse un cambio de equilibrio dinámico entre las dos especies ( $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$ ) a pHs más básicos [370]. Por el contrario, otros autores como Damtie, et al. [371] y Zhang, et al. [372] observaron eficiencias de recuperación de  $\text{NH}_3$  lentas empleando agua como solución de captura debido a la ocupación de los poros de la membrana, lo que deterioraba el rendimiento. El uso de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  como absorbente probablemente produjo una retrodispersión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , como resultado de la ocupación competitiva de los poros de la membrana, lo que condujo a un deterioro de la red de flujo de  $\text{NH}_3$ .



#### **Artículo #4 Aplicabilidad de la tecnología MPG a escala piloto para la recuperación de las emisiones de NH<sub>3</sub> procedentes de alojamientos animales de ganado porcino y avícola.**

Teniendo en cuenta los parámetros de proceso más favorables para la recuperación de NH<sub>3</sub> obtenidos a escala de laboratorio, se diseñó y construyó una planta piloto para la captura del NH<sub>3</sub> presente en el aire del interior de los alojamientos animales, mediante el empleo tecnología MPG. La planta se instaló en dos ubicaciones, la primera fue en el interior de una nave con 912 cerdas gestantes y, la segunda, en el exterior de una nave con 8300 gallinas ponedoras camperas, tratando en ambos casos el aire procedente del interior de las naves. En las dos localizaciones se mantuvo en funcionamiento continuo durante aproximadamente 8 meses.

Con fin de asegurar el correcto funcionamiento de la planta, en ambas instalaciones se realizó un seguimiento de los valores de pH y conductividad eléctrica (CE) de muestras de solución ácida durante todo el proceso, observando un comportamiento óptimo del proceso de captura de NH<sub>3</sub>, por medio de la reducción de la CE y el aumento del pH, debido a la reacción del NH<sub>3</sub> con los protones libres del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de forma que, a medida que la concentración de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución era más alta, el medio se alcalinizaba por la reducción de la cantidad de los iones H<sup>+</sup>. Sin embargo, en la nave avícola, dado que la concentración de NH<sub>3</sub> en el ambiente era muy baja (del orden de 3-9 μL de NH<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>) en relación con la medida en la granja de porcino (~20 μL de NH<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>), la absorción de NH<sub>3</sub> fue menor y las variaciones de pH y CE más suaves en comparación con lo obtenido en la nave de porcino. La captación de NH<sub>3</sub> depende de su concentración ambiental, por lo que concentraciones más altas conducen a una variación más rápida del pH y la CE [307]. Durante el estudio de los datos de pH y CE, se observó una relación directa entre el contenido de nitrógeno amoniacal total (NAT) presente en solución ácida y los valores de CE, por lo que se aplicó el coeficiente de correlación de Pearson entre ambos parámetros, obteniendo una fuerte correlación (-0,982). Cuando la solución ácida tiene una alta concentración de sales disueltas, hay menos iones libres disponibles para reaccionar con el NH<sub>3</sub>, por lo que los valores de CE son más bajos [373]. En vista de esta relación estrecha entre la CE de la disolución de captura y la concentración de NAT presente en disolución, concluimos que la medida de un parámetro simple como es la CE podría ser un buen indicador del progreso de captura de amoníaco, por lo que sería factible automatizar el proceso con la utilización de sensores de conductividad sin necesidad de proceder a realizar analíticas en laboratorio.

La captura de NH<sub>3</sub> en ambas localizaciones fue lineal y progresiva en el tiempo, alcanzando una concentración final de NAT en solución ácida para las naves de porcino y avícola de 28,22 ± 0,04 g NAT·L<sup>-1</sup> y 5,40 ± 0,04 g NAT·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esto se traduce en 4,1 kg de NAT y 0,8 kg de NAT capturado en cada una, con tasas de captura media diaria de 17,7 g de NAT·d<sup>-1</sup> y 3,14 g de NAT·d<sup>-1</sup>. Las tasas de recuperación de NH<sub>3</sub> al final del proceso fueron de 2,29 g de NAT·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> y 0,41 g de NAT·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. De los resultados obtenidos en cada ubicación se deduce que la captura de NH<sub>3</sub> fue > 5 veces mayor en la granja de porcino respecto a la avícola debido como se ha indicado

anteriormente, a una mayor concentración de  $\text{NH}_3$  en el ambiente (aprox.  $20 \mu\text{L de NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  vs  $3\text{-}9 \mu\text{L de NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ) producida como consecuencias de las diferencias en las prácticas de gestión medioambiental de las dos explotaciones. Además, aunque la ventilación en ambas granjas era natural, en la granja avícola adicionalmente también se abrían trampillas para dar salida al exterior a las gallinas, lo que también influyó en la disminución de la concentración ambiental de  $\text{NH}_3$  y, por tanto, en la captura del  $\text{NH}_3$ . Durante el estudio de los datos de los parámetros de proceso de las granjas, se evidenciaron diferencias de captación de NAT importantes entre períodos estacionales en ambas ubicaciones. Por ello, se tomó como referencia un período de 30 días de un mes de invierno y otro de verano, con fin de realizar su estudio en profundidad. Se encontró una mayor captura de NAT en invierno en ambas explotaciones, con una eficiencia de captura de NAT que superaba en más del doble a la de verano en el caso de la nave de porcino y en más del triple en el caso de la nave avícola ( $3,85/1,62$  y  $1,20/0,33 \text{ g de NAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  en invierno/verano). Lo cual es coherente con una mayor concentración de  $\text{NH}_3$  en el aire del interior de los alojamientos en invierno respecto al en verano, en el que es necesario ventilar de forma más frecuente debido a las altas temperaturas y a la concentración de gases nocivos presentes en el interior de las naves de ganado [374].

Puesto que el rendimiento de la captura de amoníaco a escala de granja era difícil de determinar debido a las variaciones en la concentración de  $\text{NH}_3$  en el entorno resultantes de las operaciones de gestión (ventilación, apertura de puertas, etc.), estos valores se caracterizaron en laboratorio bajo condiciones controladas durante 60 días, empleando purín y estiércol de aves de corral como fuentes de emisión de N. Los valores de captura fueron significativamente más bajos en laboratorio respecto a la granja, debido principalmente a las diferentes superficies de membrana utilizadas en cada caso, aunque también a la producción de residuos continua con la consiguiente emanación de olores y emisiones asociadas que se produce en las granjas diariamente. En laboratorio, la fuente de  $\text{NH}_3$  se agota a medida que avanzan los experimentos. Mientras que, con relación a los flujos de masa de N, se observaron valores similares en el caso del purín entre la escala de laboratorio y granja, siendo de  $1,4$  y  $2,3 \text{ g de NAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , respectivamente. En el caso de utilizar estiércol de aves de corral, los resultados de granja fueron muy inferiores a los obtenidos en laboratorio ( $0,41$  frente a  $5,1 \text{ g de NAT} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) fundamentalmente por la ventilación en los alojamientos, que reduce la concentración de  $\text{NH}_3$  en el aire. Además, en la granja se contaba con cama de paja, que absorbía los excrementos, reduciendo aún más la volatilización del  $\text{NH}_3$  en comparación con las condiciones de laboratorio, en las que no se utilizó cama, por lo que la atmósfera de la cámara estaba muy concentrada en  $\text{NH}_3$  y, por tanto, se produjo una alta absorción de  $\text{NH}_3$  en relación con la superficie de membrana empleada. Las eficiencias de recuperación de NAT conseguidas a escala de laboratorio fueron del  $73,3\%$  al emplear purín como fuente de N y del  $98,4\%$  al utilizar estiércol de aves de corral.

A la hora de comparar los resultados obtenidos con tecnología a escala piloto para la captura del  $\text{NH}_3$  del aire de alojamientos de ganado respecto a otro ensayo similar realizado también a escala real como el de Rothrock et al. [60], indicar que, en líneas

generales, es imprescindible mejorar el proceso de forma que haya posibilidad de concentrar el  $\text{NH}_3$  antes de su recuperación. Estos autores emplearon una cantidad fija de 32,5 kg de lecho avícola como fuente emisora y obtuvieron una eficiencia de recuperación de entre 10,4 y 28,6  $3 \text{ gN}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , muy superior a la lograda con esta planta piloto, a pesar de emplear una superficie de membrana 20 veces menor a la utilizada en este estudio. Lograron una concentración de  $\text{NH}_3$  100 veces superior a la alcanzada en este estudio. En vista de los resultados obtenidos, la instalación del sistema de captura de  $\text{NH}_3$  en las naves ganaderas sólo es eficaz en condiciones de altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  en el ambiente. En cambio, considerando la legislación vigente en materia de bienestar animal (Directiva 2007/43/CE, que establece las medidas mínimas para la protección de los pollos destinados a la producción de carne) se establecen 20 ppm de  $\text{NH}_3$  como límite permitido para los parámetros ambientales en el interior de los alojamientos, por lo que será adecuado instalar este tipo de sistema en instalaciones ganaderas con sistemas de ventilación forzada, en sistemas de ventilación natural durante los períodos invernales, como complemento a los sistemas de almacenamiento de purines cubiertos o concentrando el amoníaco antes de pasarlo por las membranas.

#### **Artículo #5 Aplicabilidad de la tecnología MPG acoplada a un proceso de compostaje cerrado discontinuo para la recuperación de las emisiones de $\text{NH}_3$ producidas durante en compostaje.**

En este estudio se aborda por primera vez con éxito la idea de aplicación de la tecnología MPG combinada con un proceso de compostaje cerrado a escala piloto como enfoque prometedor para abordar el reto de reducir las pérdidas de amoníaco a la atmósfera producidas durante los procesos de compostaje, al mismo tiempo que se recupera el N como nutriente.

Las mezclas de compostaje realizadas en compostadores cerrados mantuvieron temperaturas de entre 40 y 60 °C hasta el final del proceso, con una humedad > 55%, lo que favoreció una descomposición uniforme y eficiente de la mezcla, donde la relación C/N iba disminuyendo por las pérdidas de C y N debido a la volatilización de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  como consecuencia de la degradación oxidativa de la materia orgánica debido a la actividad de los microorganismos aerobios. En ambos sistemas, se observaron dos bandas débiles a 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la degradación de la hemicelulosa que iban perdiendo intensidad durante el compostaje. Al igual que ocurrió con las bandas a 2920/1634  $\text{cm}^{-1}$  por la degradación de la biomasa orgánica y la banda pequeña a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con la presencia de amoníaco adsorbido en enlaces de ácidos de Lewis [375], debido al aumento de los microorganismos de crecimiento rápido, que produjeron una absorción general de nitrógeno [376], disminuyendo las emisiones de  $\text{NH}_3$ . Por el contrario, la banda a 1634  $\text{cm}^{-1}$  atribuible al C=O de los xilanos (hemicelulosa) o de la lignina, a la vibración de tensión C=C o a la vibración de deformación asimétrica del amoníaco coordinado a los sitios de los ácidos de Lewis actuaba como marcador del proceso de descomposición que llevaba a la formación de sustancias húmicas por lo que aumentó su intensidad durante el compostaje. Al igual que ocurrió con las bandas a 1412  $\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento simétrico de COO- de los carboxilatos y a la vibración de

los anillos de lignina, indicativo de una mayor estabilidad y madurez del producto y con la banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  atribuible a las vibraciones de estiramiento de C-O y C- y a la contribución del enlace glicosídico, signo de una mayor estabilidad de la mezcla. Las emisiones de amoníaco en el interior de los compostadores alcanzaron el máximo el día 12 en ambos sistemas (320 ppm en S1 y 210 ppm en S2) y los flujos medios de emisión en las dos primeras semanas fueron de 3,5 y  $3,4\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$  para S1 y S2. Esto se debe al incremento de la liberación de  $\text{NH}_3$  por la mineralización del N orgánico durante la fase termofílica [377], coincidiendo con las observaciones de autores como Sun et al. [378] y Chowdhury et al. [379]. En fases posteriores, las bacterias nitrificantes convirtieron el  $\text{NH}_3$  en nitrato, lo que llevó a la rápida disminución de la concentración de  $\text{NH}_3$  en la última etapa [380]. Respecto a la emisión acumulada de  $\text{NH}_3$ , tras los primeros quince días, en el sistema S1 fue 1,7 veces el valor alcanzado en S2, llegando al final del proceso siendo un 33% mayor ( $223\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  en S1 frente a  $168\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  en S2).

Respecto al comportamiento de captación de  $\text{NH}_3$  en cada sistema por separado, hay que indicar que en S1 se produjo un rápido aumento del pH de la solución ácida debido a una alta captación de  $\text{NH}_3$  como consecuencia de una alta concentración de  $\text{NH}_3$  en el aire en contacto con la membrana, lo que reduce la abundancia de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución ácida, aumentando la alcalinidad. Mientras, en S2 el aumento de pH fue mucho más lento debido a que el  $\text{NH}_3$  producido se extraía hacia la planta piloto donde era capturado por las membranas, por lo que la concentración de  $\text{NH}_3$  en contacto con las membranas era mucho menor y, por tanto, la captura fue más lenta. Además, el volumen de solución ácida utilizado en S2 era mayor que en S1, por lo que se necesitaría una mayor cantidad de  $\text{NH}_3$  que en S1 para detectar un cambio sustancial en el pH. No obstante, en ambos sistemas se observó un aumento lineal de la cantidad de nitrógeno amoniacal total (NAT) presente en solución ácida al inicio del compostaje, coincidiendo con los días de mayor emisión de  $\text{NH}_3$  y, a partir del día 20, la captación fue constante. Se recuperaron cantidades similares de amoníaco en solución ácida para ambos sistemas (0,61 y 0,68 kg TAN para S1 y S2) debido probablemente a la mayor superficie de membrana utilizada en S2, que contrarrestó el efecto de la mayor concentración de  $\text{NH}_3$  presente en contacto con la membrana en S1, haciendo que la cantidad recuperada fuera semejante en ambos sistemas. En cambio, las tasas de recuperación en cada sistema fueron de 6,9 y  $1,9\text{ g}\cdot\text{TAN}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$  para S1 y S2, lo que indicaba que la captación de  $\text{NH}_3$  estaba claramente influenciada por la concentración de  $\text{NH}_3$  en contacto con la membrana. El producto final obtenido en ambos sistemas fue un concentrado estable de solución de sulfato de amonio con una concentración de 13,6 y  $4,6\text{ g NAT}\cdot\text{L}^{-1}$  en S1 y S2, lo que hace que con un 1,4% de N como es el caso de S1, la solución obtenida pueda ser considerada para su aplicación en fertirrigación [381]. A la vista de los resultados obtenidos, la instalación del sistema S1 sería eficaz, por ejemplo, en compostaje comunitario, dado que la implantación de la tecnología de membranas es todavía costosa,  $156,25\text{ €}\cdot\text{m}^{-2}$  (precio de mercado actual). De este modo, el compostaje se aplicaría como técnica de gestión de los residuos y el producto final podría utilizarse como enmienda agrícola. El sistema S2 sería más útil en las instalaciones ganaderas que hayan aplicado tecnologías para la gestión del estiércol,

como la separación sólido-líquido o la digestión anaeróbica, en cuyo caso sería interesante acoplar la tecnología MPG para recuperar el N y contribuir a la mitigación de olores.

#### **Artículo #6 Optimización de parámetros de proceso: efecto del tipo y temperatura de la solución de extracción sobre la captura de amoníaco mediante el sistema MPG.**

La tecnología de membranas permeables a los gases (MPG) se ha utilizado ampliamente para la recuperación de N de residuos de ganado o aguas residuales. Su funcionamiento ha sido evaluado mediante el estudio de parámetros de proceso como el caudal de circulación, la superficie de membrana o la concentración de NAT de la fuente emisora. En cambio, según el conocimiento de los autores, no existen estudios que aborden la eficacia de diferentes soluciones para la recuperación de NH<sub>3</sub> en sistemas de MPG en suspensión. En este artículo se persigue dar respuesta a esta cuestión. Como objetivo secundario, se analizó la influencia de la temperatura de la solución de captura en la recuperación de NH<sub>3</sub>, un aspecto importante para la aplicación de esta tecnología en instalaciones ganaderas.

Las soluciones de captura formadas por ácido sulfúrico y nítrico mostraron buena respuesta en términos de captura de NH<sub>3</sub> a 25°C debido a la mayor interacción entre el amonio y el anión resultante de la disociación del ácido [371]. Respecto a los ácidos orgánicos, la captura de NH<sub>3</sub> asociada al ácido cítrico fue significativamente diferente del ácido sulfúrico, pero no de los ácidos nítrico y fosfórico, y el ácido maleico también fue comparable al ácido fosfórico. El ácido cítrico presenta tres iones H<sup>+</sup> por molécula de ácido y es más fuerte que los otros dos ácidos orgánicos ensayados, lo que explica que se obtengan mejores resultados de captura de NH<sub>3</sub>. Dicho comportamiento dista del observado por Jamaludin et al. [382], quienes encontraron que el ácido cítrico lograba un rendimiento de stripping similar al del ácido sulfúrico para un sistema de captura de NH<sub>3</sub> de digestato anaeróbico. La solución compuesta por agua a 25°C obtuvo resultados de captura favorables y comparables a los ácidos orgánicos, debido a la alta solubilidad del NH<sub>3</sub> en agua debido a su polaridad [369], quedando retenido en la solución a pH <9,2 [372]. Asimismo, la difusión conjunta de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> a través de la membrana, es responsable de la presencia de hidróxido de amonio, NH<sub>3</sub> (aq) y también de bicarbonato de amonio en la solución de captación, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Vanotti et al. [383], quienes demostraron que el NH<sub>3</sub> gaseoso desprendido de una cama de aves de corral se recuperaba como sal de bicarbonato de amonio debido a la permeación de CO<sub>2</sub> a través de la membrana que impulsaba la fijación del NH<sub>3</sub> con el agua. El rendimiento de la captura de NH<sub>3</sub> a 25 °C osciló entre el 62% (agua) y el 87% (ácido sulfúrico).

El ácido acético no fue una solución de captura prometedora a 25°C dado a su baja fuerza ácida y a su elevada constante de volatilidad de Henry, siendo >1012 veces mayor que la del ácido sulfúrico ( $7,69 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1}$ ) o ácido cítrico ( $3,33 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1}$ ) [382,384]. Tampoco resultó eficiente la solución de ácido carbónico, dado que el CO<sub>2</sub> que no se absorbe en el agua, en la fase gaseosa, puede generar una ocupación competitiva de los poros de la membrana, reduciendo el flujo de NH<sub>3</sub> en el interior de la

misma, lo que a su vez conduce a una reducción de la captura de  $\text{NH}_3$  [372]. Sus eficiencias de captura fueron del 6% y 11%, respectivamente.

La recuperación de  $\text{NH}_3$  a 2 °C aumentó en todas las soluciones de captura en comparación con los mismos valores a 25 °C. Al tratarse de soluciones acuosas, la mejora observada puede atribuirse principalmente al aumento de la solubilidad del  $\text{NH}_3$  en el agua con la disminución de la temperatura [385]. Sin embargo, no se descartan las diferencias asociadas al ácido presente en la solución de captura. Las mejoras sustanciales se produjeron en las soluciones de ácido fosfórico (64→79%), ácido cítrico (65→81%), ácido maleico (55→77%) y agua (62→74%).

Los rendimientos de captura de  $\text{NH}_3$  con ácidos inorgánicos fueron similares a los alcanzados por autores como Zhang et al. [372], quienes obtuvieron eficiencias del 75% para el ácido fosfórico y del 73% para el ácido sulfúrico utilizando un sistema CapAmm y Reig et al. [386] los cuales obtuvieron recuperaciones de  $\text{NH}_3$  del 74% y el 85% con ácido nítrico y fosfórico utilizando contactores de membrana líquido-líquido de fibra hueca (HF-LLMC) combinados con intercambio iónico para la recuperación de N de corrientes de plantas de tratamiento de aguas residuales. Los rendimientos obtenidos con agua fueron superiores a los alcanzados por otros autores como Jamaludin et al. [382] y Zhang et al. [372], 35-61%. En cambio, los rendimientos obtenidos con ácido cítrico o carbónico fueron inferiores a los obtenidos por estos mismos autores.

Si se consideran los costes totales (operativos y químicos) asociados al uso de cada solución de captura en ambos escenarios (verano e invierno), la opción más viable para la captura de  $\text{NH}_3$  en ambos casos sería el agua, con un coste total de 2,52 €/g de N en verano y 2,13 €/g de N en invierno, un resultado consistente con el obtenido por Zhang et al. [372] para un sistema CapAmm. Aunque la eficiencia de captura de  $\text{NH}_3$  utilizando esta solución de captura no fue la más alta, el ahorro de reactivos la convierte en una opción muy interesante. Las soluciones de ácido cítrico o fosfórico también serían opciones viables para la captura de  $\text{NH}_3$ , con unos costes totales asociados de 3,96 y 3,20 €/g N, respectivamente (frente a los 3,33 €/g N del ácido sulfúrico) en el escenario de invierno, y de 4,96 y 3,93 €/g N, respectivamente (frente a los 3,43 €/g N del ácido sulfúrico) en el escenario de verano. El uso de ácido cítrico puede ser interesante para producir fertilizantes orgánicos adecuados para la agricultura ecológica [387], que no pueden producirse a partir de ácidos minerales. La elección del ácido fosfórico estaría respaldada por consideraciones económicas y de seguridad (en comparación con los ácidos sulfúrico y nítrico). Además, se debe considerar que, los productos finales obtenidos por estas soluciones tienen un alto valor de mercado, con precios de 1,30 €/kg N en el caso de soluciones amoniacales, frente a los 0,69 €/kg N de la sal de sulfato amónico al 21%. En cuanto a los productos finales procedentes de ácidos débiles, los precios de mercado del  $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$  y del citrato de amonio son del orden de 1,10 y 1,06 €/kg de N, también superiores a los del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Los ingresos adicionales de estos productos finales harían que las soluciones de captura de agua y ácido fosfórico fueran atractivas y podrían ayudar a compensar los mayores costes asociados al uso del ácido cítrico. Por tanto, el uso de agua como solución de captura sería la opción más

recomendable, ya que tiene un rendimiento de captura de  $\text{NH}_3$  moderado/alto independientemente de la temperatura de funcionamiento y los costes asociados serían bajos. En cuanto a la utilización de ácidos débiles, el ácido fosfórico sería más barato que los ácidos fuertes en condiciones invernales. El uso de ácido cítrico como solución de captura alternativa también puede ser ventajoso en invierno. Dado que la concentración de  $\text{NH}_3$  en las granjas es mayor en los meses de invierno debido a la reducción de la ventilación [137,388,389] y en vista de que el coste total asociado al uso de este tipo de soluciones de captura en condiciones invernales sería similar al del ácido sulfúrico, sería interesante estudiar la aplicación a escala real de soluciones de captura de  $\text{NH}_3$  como agua, ácido fosfórico o ácido cítrico.

---

# *CONCLUSIONES*



## 6. CONCLUSIONES

Del trabajo experimental realizado en la presente Tesis Doctoral (“Utilización de dispositivos de membrana para la captura de las emisiones de amoníaco procedentes de deyecciones de ganado porcino y avícola”) se han obtenidos las siguientes conclusiones:

**Primera:** El dopaje de Matrimid<sup>®</sup> con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modificado químicamente mediante protonación o hidroxilaminación a cargas de 0,5 y 2% en peso supuso una mejora del 36,9% y 52,2% respecto a la selectividad en la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en comparación con la membrana de Matrimid<sup>®</sup> prístina<sup>®</sup>. La modificación química del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con plasma de oxígeno a cargas del 0,5% en peso mejoró la selectividad O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en un 26,3%. Por tanto, la modificación química de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede emplearse como un enfoque prometedor para el dopaje de Matrimid<sup>®</sup> y otras membranas, confiriendo buenas propiedades de separación de gases.<sup>1</sup>

**Segunda:** En condiciones similares de emisión, la superficie de membrana de e-PTFE empleada y la velocidad de recirculación de la solución de captura son factores clave que conllevan diferencias significativas en la cantidad de amoníaco recuperado, no así la densidad del material, porosidad, permeabilidad al aire o grosor de la pared de la membrana.<sup>2</sup>

**Tercera:** El aumento de la superficie de membrana conlleva un aumento proporcional de del amoníaco recuperado en la solución de captura cuando la concentración de nitrógeno amoniacal total (NAT) en la fuente es menor de 6000 mg NH<sub>3</sub>-N·L<sup>-1</sup>. No obstante, tal proporcionalidad no se mantiene cuando se trabaja con concentraciones de N más altas, del orden de 12000 mg de mg NH<sub>3</sub>-N·L<sup>-1</sup>, por la existencia de otros factores limitantes en el proceso de captura, como el caudal de circulación.<sup>3</sup>

**Cuarta:** La eficacia del sistema de membranas permeables al gas puede llegar a incrementarse en un factor de 3 ajustando la velocidad de circulación de la solución de captura.<sup>2</sup> No obstante, cuando otros parámetros del proceso han sido optimizados, las mejoras no son tan acusadas: un incremento de la velocidad de recirculación de la solución de captura de NH<sub>3</sub> de 0,8 a 2,1 L·h<sup>-1</sup> conlleva un aumento de la recuperación de amoníaco del 37%.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Artículo #1: “Effects of Protonation, Hydroxylamination, and Hydrazination of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the Performance of Matrimid<sup>®</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membranes”

<sup>2</sup> Artículo #2: “Effect of the Type of Gas-Permeable Membrane in Ammonia Recovery from Air”

<sup>3</sup> Artículo #3: “Effect of Acid Flow Rate, Membrane Surface Area, and Capture Solution on the Effectiveness of Suspended GPM Systems to Recover Ammonia”

**Quinta:** La elección de la solución de captura empleada tiene importantes implicaciones no sólo sobre el rendimiento del sistema MPG, sino también sobre sus costes de operación. Frente al empleo de ácidos inorgánicos fuertes para la recuperación de  $\text{NH}_3$ , el uso de agua como solución de captura –a pesar de su menor rendimiento de recuperación de  $\text{NH}_3$ – es una alternativa viable, barata y segura, tanto en condiciones de verano como de invierno. También serían opciones aconsejables el uso de ácido fosfórico y cítrico en condiciones de invierno, escenario en el que las concentraciones de  $\text{NH}_3$  en el interior de las naves de ganado son más elevadas. Estas tres soluciones de captura alternativas permiten obtener productos finales con valores de mercado más altos, lo que compensaría en parte los costes asociados a la implantación de la tecnología MPG.<sup>6</sup>

**Sexta:** Dada la fuerte correlación presente entre ambas variables la concentración de nitrógeno amoniacal total presente en la solución de captura y la conductividad eléctrica, es posible estimar de forma sencilla e indirecta la primera a través de la medición de la segunda, sin necesidad de recurrir a análisis de laboratorio, lo que simplifica y abarata la monitorización del proceso de recuperación de amoníaco al emplear tecnología MPG.<sup>4</sup>

**Séptima:** La concentración de amoníaco presente en el aire de los alojamientos es un factor limitante clave para la obtención de buenos rendimientos de captura de amoníaco mediante la tecnología MPG. Atmosferas más concentradas mostraron mejores rendimientos de captura, alcanzando un 73% de  $\text{NH}_3$  recuperado en porcino y un 98% en avícola. Dentro de los límites de concentración de  $\text{NH}_3$  fijados por normativa de bienestar animal, es especialmente importante adaptar los caudales de ventilación de las explotaciones en que se implante este tipo de tecnología para lograr altas recuperaciones.<sup>4</sup>

**Octava:** La tecnología MPG puede ser especialmente eficaz para reducir las emisiones de amoníaco del aire del interior de los alojamientos de ganado durante los meses de invierno y en naves con sistemas de ventilación forzada. Alternativamente, esta tecnología puede ser acoplada a biodigestores o estanques de purín con cubiertas sólidas, donde las concentraciones de amoníaco en el aire son especialmente altas.<sup>4</sup>

**Novena:** La tecnología MPG ha demostrado ser efectiva para reducir las emisiones de amoníaco asociadas a procesos de compostaje, permitiendo la recuperación del N perdido en forma de sal de amonio fertilizante. Su ámbito de aplicación puede extenderse a otros sistemas de tratamiento de residuos para recuperar nutrientes y reducir olores.<sup>5</sup>

---

<sup>4</sup> Artículo #4: “Pilot Plant for the Capture of Ammonia from the Atmosphere of Pig and Poultry Farms Using Gas-Permeable Membrane Technology”

<sup>5</sup> Artículo #5: “Reduction of Ammonia Emissions from Laying Hen Manure in a Closed Composting Process Using Gas-Permeable Membrane Technology”

<sup>6</sup> Artículo #6: “Evaluation of Different Capture Solutions for Ammonia Recovery in Suspended Gas Permeable Membrane Systems”

---

# *BIBLIOGRAFÍA*

## 7. REFERENCIAS

1. Ríos-Núñez, S.M.; Coq-Huelva, D.; García-Trujillo, R. The Spanish livestock model: A coevolutionary analysis. *Ecol. Econ.* **2013**, *93*, 342–350, doi:10.1016/j.ecolecon.2013.06.019.
2. Vanotti, M.B.; García-González, M.C.; Szögi, A.A.; Harrison, J.H.; Smith, W.B.; Moral, R. Removing and Recovering Nitrogen and Phosphorus from Animal Manure. *Anim. Manure Prod. Charact. Environ. Concerns, Manag.* **2020**, 275–321, doi:10.2134/asaspecpub67.c22.
3. FAO, **2016**. Estado mundial del recurso del suelo (EMRS) - Resumen Técnico; Roma.
4. Gollehon, N. R., Caswell, M., Ribaud, M., Kellogg, R. L., Lander, C., & Letson, D. Confined Animal Production and Manure Nutrients. *Resour. Econ. Div. Econ. Res. Serv. U.S. Dep. Agric.* **2001**, 771, 1-35, doi: 10.22004/ag.econ.33763 .
5. Zhang, H.C.; Cao, Z.H.; Shen, Q.R.; Wong, M.H. Effect of phosphate fertilizer application on phosphorus (P) losses from paddy soils in Taihu Lake Region I. Effect of phosphate fertilizer rate on P losses from paddy soil. *Chemosphere* **2003**, *50*, 695–701, doi:10.1016/S0045-6535(02)00207-2.
6. Van Egmond, K.; Bresser, T.; Bouwman, L. The European nitrogen case. *Ambio* **2002**, *31*, 72–78, doi:10.1579/0044-7447-31.2.72.
7. Carpenter, S.R.; Caraco, N.F.; Correll, D.L.; Howarth, R.W.; Sharpley, A.N.; Smith, V.H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Appl.* **1998**, *8*, 559–568, doi:10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2.
8. Leip, A.; Billen, G.; Garnier, J.; Grizzetti, B.; Lassaletta, L.; Reis, S.; Simpson, D.; Sutton, M.A.; De Vries, W.; Weiss, F.; et al. Impacts of European livestock production: Nitrogen, sulphur, phosphorus and greenhouse gas emissions, land-use, water eutrophication and biodiversity. *Environ. Res. Lett.* **2015**, *10*, doi:10.1088/1748-9326/10/11/115004.
9. Oenema, O.; Bleeker, A.; Braathen, N.A.; Budňáková, M.; Bull, K.; Čermák, P.; Geupel, M.; Hicks, K.; Hoft, R.; Kozlova, N.; et al. Nitrogen in current European policies. *Eur. Nitrogen Assess.* **2011**, 62–81, doi:10.1017/cbo9780511976988.007.
10. European Council. Directive of 12 December 1991 Concerning the Protection of Waters Against Pollution Caused by Nitrates from Agricultural Sources (91/676/EEC). *Off. J.* **1991**, *375*, 1–8.;
11. EC—European Commission. Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC. *Off. J. Eur. Common.* **2016**, L344, 1–31.
12. McCrory, D.F.; Hobbs, P.J. Additives to Reduce Ammonia and Odor Emissions from Livestock Wastes: A Review. *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 345–355, doi:10.2134/jeq2001.302345x.

13. Abalos, D.; Sanz-Cobena, A.; Misselbrook, T.; Vallejo, A. Effectiveness of urease inhibition on the abatement of ammonia, nitrous oxide and nitric oxide emissions in a non-irrigated Mediterranean barley field. *Chemosphere* **2012**, *89*, 310–318, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.04.043.
14. Bernal, M.P.; Lopez-Real, J.M.; Scott, K.M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. *Bioresour. Technol.* **1993**, *43*, 35–39, doi:10.1016/0960-8524(93)90079-Q.
15. Kai, P.; Pedersen, P.; Jensen, J.E.; Hansen, M.N.; Sommer, S.G. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *Eur. J. Agron.* **2008**, *28*, 148–154, doi:10.1016/j.eja.2007.06.004.
16. Kuroda, K.; Tanaka, A.; Furuhashi, K.; Nakasaki, K. Application of *Bacillus* sp. TAT105 to reduce ammonia emissions during pilot-scale composting of swine manure. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2017**, *81*, 2400–2406, doi:10.1080/09168451.2017.1389607.
17. Holm-Nielsen, J.B.; Al Seadi, T.; Oleskowicz-Popiel, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5478–5484, doi:10.1016/j.biortech.2008.12.046.
18. Wei, S.P.; van Rossum, F.; van de Pol, G.J.; Winkler, M.K.H. Recovery of phosphorus and nitrogen from human urine by struvite precipitation, air stripping and acid scrubbing: A pilot study. *Chemosphere* **2018**, *212*, 1030–1037, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.08.154.
19. Huang, X.; Guida, S.; Jefferson, B.; Soares, A. Economic evaluation of ion-exchange processes for nutrient removal and recovery from municipal wastewater. *npj Clean Water* **2020**, *3*, doi:10.1038/s41545-020-0054-x.
20. Vanotti, M.B.; Dube, P.J.; Szogi, A.A.; García-González, M.C. Recovery of ammonia and phosphate minerals from swine wastewater using gas-permeable membranes. *Water Res.* **2017**, *112*, 137–146, doi:10.1016/j.watres.2017.01.045.
21. Huang, W.; Yuan, T.; Zhao, Z.; Yang, X.; Huang, W.; Zhang, Z.; Lei, Z. Coupling hydrothermal treatment with stripping technology for fast ammonia release and effective nitrogen recovery from chicken manure. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3704–3711, doi:10.1021/acssuschemeng.6b00315.
22. Schröder, J. Revisiting the agronomic benefits of manure: A correct assessment and exploitation of its fertilizer value spares the environment. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 253–261, doi:10.1016/j.biortech.2004.05.015.
23. USDA/ERS, 2014. Fertilizer use and prices Available online: <http://www.ers.usda.gov/data-products/fertilizer-use-and-price.aspx#26727> (accessed on Jan 28, 2022).
24. Bernal, M.P. Grand Challenges in Waste Management in Agroecosystems. *Front. Sustain. Food Syst.* **2017**, *1*, 1–4, doi:10.3389/fsufs.2017.00001.
25. Nelson, N.O.; Mikkelsen, R.L.; Hesterberg, D.L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of

- rate constant. *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 229–236, doi:10.1016/S0960-8524(03)00076-2.
26. Burns, R.T.; Moody, L.B.; Celen, I.; Buchanan, J.R. Optimization of phosphorus precipitation from swine manure slurries to enhance recovery. *Water Sci. Technol.* **2003**, *48*, 139–146, doi:10.2166/wst.2003.0037.
  27. Song, Y. H., Donnert, D., Ute, B. E. R. G., Weidler, P. G., & Nueesch, R. Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery. *J. Environ. Sci.* **2007**, *19*, 591–595, doi:10.1016/S1001-0742(07)60098-9.
  28. Szögi, A.A.; Vanotti, M.B.; Hunt, P.G. Phosphorus recovery from poultry litter. *Trans. ASABE* **2008**, *51*, 1727–1734.
  29. Szogi, A.A.; Takata, V.H.; Shumaker, P.D. Chemical extraction of phosphorus from dairy manure and utilization of recovered manure solids. *Agronomy* **2020**, *10*, 1–15, doi:10.3390/agronomy10111725.
  30. Zhao, X.H.; Zhao, Y.Q.; Kearney, P. Phosphorus recovery as AlPO<sub>4</sub> from beneficially reused aluminium sludge arising from water treatment. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2013**, *34*, 263–268, doi:10.1080/09593330.2012.692714.
  31. Thistleton, J.; Berry, T.A.; Pearce, P.; Parsons, S.A. Mechanisms of chemical phosphorus removal II. Iron (III) salts. *Process Saf. Environ. Prot. Trans. Inst. Chem. Eng. Part B* **2002**, *80*, 265–269, doi:10.1205/095758202762277623.
  32. Badea, G.; Roman, M.-D.; Giurca, I.; Safirescu, O.; Aşchilean, I.; Mureşan, D. Chemical precipitation of phosphorus on a wastewater treatment pilot plant. *Recent Adv. Urban Plan. Constr.* **1989**, 11–15.
  33. Bonmatí, A.; Flotats, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: Characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Manag.* **2003**, *23*, 261–272, doi:10.1016/S0956-053X(02)00144-7.
  34. Ferraz, F.M.; Povinelli, J.; Vieira, E.M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2013**, *34*, 2317–2326, doi:10.1080/09593330.2013.767283.
  35. Hansen, M.J.; Liu, D.; Guldborg, L.B.; Feilberg, A. Application of proton-transfer-reaction mass spectrometry to the assessment of odorant removal in a biological air cleaner for pig production. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 2599–2606, doi:10.1021/jf300182c.
  36. Jun, Y.; Wenfeng, X. Ammonia biofiltration and community analysis of ammonia-oxidizing bacteria in biofilters. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 3869–3876, doi:10.1016/j.biortech.2009.03.021.
  37. Kertész, S.; Beszédes, S.; László, Z.; Szabó, G.; Hodúr, C. Nanofiltration and reverse osmosis of pig manure: Comparison of results from vibratory and classical modules. *Desalin. Water Treat.* **2010**, *14*, 233–238, doi:10.5004/dwt.2010.1076.
  38. Ray, H.; Perreault, F.; Boyer, T.H. Ammonia recovery and fouling mitigation of

- hydrolyzed human urine treated by nanofiltration and reverse osmosis. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2022**, *8*, 429–442, doi:10.1039/d1ew00601k.
39. Masse, L.; Massé, D.I.; Pellerin, Y. The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325*, 914–919, doi:10.1016/j.memsci.2008.09.017.
  40. Zarebska, A.; Romero Nieto, D.; Christensen, K. V.; Fjerbæk Søtoft, L.; Norddahl, B. Ammonium fertilizers production from manure: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *45*, 1469–1521, doi:10.1080/10643389.2014.955630.
  41. Fleming, R.; MacAlpine, M. Membrane filtration of untreated vs. anaerobically digested swine manure. *2007 ASABE Annu. Int. Meet. Tech. Pap.* **2007**, *8 BOOK*, doi:10.13031/2013.23243.
  42. Milan, Z.; Sánchez, E.; Weiland, P.; De Las Pozas, C.; Borja, R.; Mayari, R.; Roviroso, N. Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite. *Chem. Eng. J.* **1997**, *66*, 65–71, doi:10.1016/S1385-8947(96)03180-4.
  43. Ellersdorfer, M.; Pesendorfer, S.; Stocker, K. Nitrogen recovery from swine manure using a zeolite-based process. *Processes* **2020**, *8*, 1–12, doi:10.3390/pr8111515.
  44. Drog, B.; Fuchs, W.; Meixner, K.; Waltenberger, R.; Kirchmayr, R.; Braun, R.; Bochmann, G. Anaerobic digestion of stillage fractions ... Estimation of the potential for energy recovery in bioethanol plants. *Water Sci. Technol.* **2013**, *67*, 494–505, doi:10.2166/wst.2012.574.
  45. Uludag-Demirer, S.; Demirer, G.N.; Chen, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochem.* **2005**, *40*, 3667–3674, doi:10.1016/j.procbio.2005.02.028.
  46. Riaño, B.; García-González, M.C. On-farm treatment of swine manure based on solid-liquid separation and biological nitrification-denitrification of the liquid fraction. *J. Environ. Manage.* **2014**, *132*, 87–93, doi:10.1016/j.jenvman.2013.10.014.
  47. Staunton, E.T.; Bunk, S.R.; Walters, G.W.; Whalen, S.C.; Rudek, J.; Aitken, M.D. Coupling Nitrogen Removal and Anaerobic Digestion for Energy Recovery from Swine Waste Through Nitrification/Denitrification. *Environ. Eng. Sci.* **2015**, *32*, 741–749, doi:10.1089/ees.2015.0057.
  48. Winkler, M.K.; Straka, L. New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *57*, 50–55, doi:10.1016/j.copbio.2018.12.007.
  49. Molinuevo, B.; García, M.C.; Karakashev, D.; Angelidaki, I. Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: Effect of organic matter content on process performance. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2171–2175, doi:10.1016/j.biortech.2008.10.038.
  50. Kuntke, P.; Śmiech, K.M.; Bruning, H.; Zeeman, G.; Saakes, M.; Sleutels, T.H.J.A.; Hamelers, H.V.M.; Buisman, C.J.N. Ammonium recovery and energy

- production from urine by a microbial fuel cell. *Water Res.* **2012**, *46*, 2627–2636, doi:10.1016/j.watres.2012.02.025.
51. McGriff, E.C.; McKinney, R.E. The removal of nutrients and organics by activated algae. *Water Res.* **1972**, *6*, 1155–1164, doi:10.1016/0043-1354(72)90015-2.
  52. Park, J.; Jin, H.F.; Lim, B.R.; Park, K.Y.; Lee, K. Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga *Scenedesmus* sp. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8649–8657, doi:10.1016/j.biortech.2010.06.142.
  53. Yang, A.; Zhang, G.; Meng, F.; Zhi, R.; Zhang, P.; Zhu, Y. Nitrogen metabolism in photosynthetic bacteria wastewater treatment: A novel nitrogen transformation pathway. *Bioresour. Technol.* **2019**, *294*, 122162, doi:10.1016/j.biortech.2019.122162.
  54. Yang, A.; Peng, M.; Zhang, G.; Meng, F.; Zhang, Y.; Zou, Z. Effects of light-oxygen conditions on microbial community of photosynthetic bacteria during treating high-ammonia wastewater. *Process Biochem.* **2018**, *72*, 137–142, doi:10.1016/j.procbio.2018.06.003.
  55. García-González, M.C.; Vanotti, M.B.; Szogi, A.A. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of aeration. *J. Environ. Manage.* **2015**, *152*, 19–26, doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.013.
  56. Xiang, S.; Liu, Y.; Zhang, G.; Ruan, R.; Wang, Y.; Wu, X.; Zheng, H.; Zhang, Q.; Cao, L. New progress of ammonia recovery during ammonia nitrogen removal from various wastewaters. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, *36*, 1–20, doi:10.1007/s11274-020-02921-3.
  57. Ni, S.Q.; Ni, J.Y.; Hu, D.L.; Sung, S. Effect of organic matter on the performance of granular anammox process. *Bioresour. Technol.* **2012**, *110*, 701–705, doi:10.1016/j.biortech.2012.01.066.
  58. Jin, R.C.; Yang, G.F.; Yu, J.J.; Zheng, P. The inhibition of the Anammox process: A review. *Chem. Eng. J.* **2012**, *197*, 67–79, doi:10.1016/j.cej.2012.05.014.
  59. Rothrock, M.J.; Szögi, A.A.; Vanotti, M.B. Recovery of ammonia from poultry litter using gas-permeable membranes. *Trans. ASABE* **2010**, *53*, 1267–1275, doi:10.13031/2013.32591.
  60. Rothrock, M.J.; Szögi, A.A.; Vanotti, M.B. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes. *Waste Manag.* **2013**, *33*, 1531–1538, doi:10.1016/j.wasman.2013.03.011.
  61. Vanotti, M. B., Szogi, A. A., & Rothrock Jr, M. J. Removal and Recovery of Ammonia From Liquid Swine Manure and Poultry Litter Using Gas Permeable Membranes. *Trans ASABE Annu. Int. Meet.* **2009**, *0300*, 5–8, doi: 10.13031/2013.29619.
  62. Dube, P.J.; Vanotti, M.B.; Szogi, A.A.; García-González, M.C. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology. *Waste Manag.* **2016**, *49*, 372–377, doi:10.1016/j.wasman.2015.12.011.



63. Garcia-González, M.C.; Vanotti, M.B. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of waste strength and pH. *Waste Manag.* **2015**, *38*, 455–461, doi:10.1016/j.wasman.2015.01.021.
64. Fillingham, M.; VanderZaag, A.C.; Singh, J.; Burt, S.; Crolla, A.; Kinsley, C.; MacDonald, J.D. Characterizing the performance of gas-permeable membranes as an ammonia recovery strategy from anaerobically digested dairy manure. *Membranes (Basel)*. **2017**, *7*, doi:10.3390/membranes7040059.
65. Riaño, B.; Molinuevo-Salces, B.; Vanotti, M.B.; García-González, M.C. Application of gas-permeable membranes for semi-continuous ammonia recovery from swine manure. *Environ. - MDPI* **2019**, *6*, 1–13, doi:10.3390/environments6030032.
66. Huygens D, Orveillon G, Lugato E, Tavazzi S, Comero S, Jones A, Gawlik B, Saveyn HGM. Technical proposals for the safe use of processed manure above the threshold established for Nitrate Vulnerable Zones by the Nitrates Directive (91/676/EEC), EUR 30363 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, **2020**, 1-163, doi:10.2760/373351.
67. Saju, A.; Ryan, D.; Sigurnjak, I.; Germaine, K.; Dowling, D.N.; Meers, E. Digestate-Derived Ammonium Fertilizers and Their Blends as Substitutes to Synthetic Nitrogen Fertilizers. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, doi:10.3390/app12083787.
68. Kurien, C.; Mittal, M. Review on the production and utilization of green ammonia as an alternate fuel in dual-fuel compression ignition engines. *Energy Convers. Manag.* **2022**, *251*, 114990, doi:10.1016/j.enconman.2021.114990.
69. Dinesh, M. H., Pandey, J. K., & Kumar, G. N. Study of performance, combustion, and NOx emission behavior of an SI engine fuelled with ammonia/hydrogen blends at various compression ratio. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.05.287.
70. Foged, Henning Lyngsø, Xavier Flotats, August Bonmati Blasi, Jordi Palatsi, Albert Magri and Karl Martin Schelde. Inventory of manure processing activities in Europe. Technical Report No. I concerning “Manure Processing Activities in Europe” to the European Commission, Directorate-General Environment. **2011**, 138.
71. Montalvo, C. General wisdom concerning the factors affecting the adoption of cleaner technologies: a survey 1990-2007. *J. Clean. Prod.* **2008**, *16*, S7–S13, doi:10.1016/j.jclepro.2007.10.002.
72. Krupa, S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH<sub>3</sub>) on terrestrial vegetation: A review. *Environ. Pollut.* **2003**, *124*, 179–221, doi:10.1016/S0269-7491(02)00434-7.
73. Bouwman, A. F., Lee, D. S., Asman, W. A. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek, K. W., & Olivier, J.G.J. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochem. Cycles* **1997**, *11*, 561–587.
74. Dragosits, U.; Dore, A.J.; Sheppard, L.J.; Vieno, M.; Tang, Y.S.; Theobald, M.R.; Sutton, M.A. Sources, Dispersion and Fate of Atmospheric Ammonia. In *Nitrogen*

- in the Environment*; J.L. Hatfield and R.F. Follett, Ed.; Elsevier, 2008; pp. 333–393 ISBN 9780123743473.
75. Clarisse, L.; Clerbaux, C.; Dentener, F.; Hurtmans, D.; Coheur, P.F. Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations. *Nat. Geosci.* **2009**, *2*, 479–483, doi:10.1038/ngeo551.
  76. Cai, Y.; Tang, R.; Tian, L.; Chang, S.X. Environmental impacts of livestock excreta under increasing livestock production and management considerations: Implications for developing countries. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **2021**, *24*, 100300, doi:10.1016/j.coesh.2021.100300.
  77. Bacon, P.E.; Hoult, E.H.; McGarity, J.W. Ammonia volatilization from fertilizers applied to irrigated wheat soils. *Fertil. Res.* **1986**, *10*, 27–42, doi:10.1007/BF01073903.
  78. Black, A.S.; Sherlock, R.R.; Smith, N.P.; Cameron, K.C. Ammonia volatilisation from urea broadcast in spring on to autumn-sown wheat. *New Zeal. J. Crop Hortic. Sci.* **1989**, *17*, 175–182, doi:10.1080/01140671.1989.10428028.
  79. Freney, J.R.; Denmead, O.T.; Wood, A.W.; Saffigna, P.G.; Chapman, L.S.; Ham, G.J.; Hurney, A.P.; Stewart, R.L. Factors controlling ammonia loss from trash covered sugarcane fields fertilized with urea. *Fertil. Res.* **1992**, *31*, 341–349, doi:10.1007/BF01051285.
  80. Freney, J.R. Strategies to reduce gaseous emissions of nitrogen from irrigated agriculture. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **1997**, *48*, 155–160, doi:10.1023/a:1009735901543.
  81. Mcquilling, A.M.; Adams, P.J. Extended Abstract : Modeling livestock ammonia emissions in the United States : From farms to emissions to particulate matter. In Int. Emission Inventory Conf. Air Quality Challenges: Tracking the Changing Face of Emissions. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, **2015**.
  82. OECD/FAO, 2021. 6 Meat. In Agricultural Outlook 2021-2030; **2021**; 163–177.
  83. Hristov, A.N.; Hanigan, M.; Cole, A.; Todd, R.; McAllister, T.A.; Ndegwa, P.M.; Rotz, A. Review: Ammonia emissions from dairy farms and beef feedlots. *Can. J. Anim. Sci.* **2011**, *91*, 1–35, doi:10.4141/CJAS10034.
  84. Lenhard, U.; Gravenhorst, G. Evaluation of ammonia fluxes into the free atmosphere over Western Germany. *Tellus* **1980**, *32*, 48–55, doi:10.3402/tellusa.v32i1.10480.
  85. Ferm, M. Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: A review. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **1998**, *51*, 5–17, doi:10.1023/A:1009780030477.
  86. Asman, W.A.H.; Sutton, M.A.; Schjørring, J.K. Ammonia: Emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytol.* **1998**, *139*, 27–48, doi:10.1046/j.1469-8137.1998.00180.x.
  87. Fowler, D.; Pitcairn, C.E.R.; Sutton, M.A.; Flechard, C.; Loubet, B.; Coyle, M.; Munro, R.C. The mass budget of atmospheric ammonia within 1 km of livestock

- buildings. *Environmental Pollution* **1998**, 102, 343–348, doi: 10.1016/S0269-7491(98)80053-5.
88. van der Eerden, L.J.M. Toxicity of ammonia to plants. *Agric. Environ.* **1982**, 7, 223–235, doi:10.1016/0304-1131(82)90015-7.
  89. Van der Eerden, L.J.M.; Perez-Soba, M.G.F.J. Physiological responses of *Pinus sylvestris* to atmospheric ammonia. *Trees* **1992**, 6, 48–53, doi:10.1007/BF00224499.
  90. Fangmeier, A.; Hadwiger-Fangmeier, A.; Van der Eerden, L.; Jäger, H.J. Effects of atmospheric ammonia on vegetation-A review. *Environ. Pollut.* **1994**, 86, 43–82, doi:10.1016/0269-7491(94)90008-6.
  91. Estellés Barber, F. Diseño y puesta en funcionamiento de una cámara dinámica para el registro de emisiones de gases procedentes de estiércoles y pequeños animales. Universidad Politécnica de Valencia, **2007**.
  92. Dueck, T. A., Dorel, F. G., Ter Horst, R., & Van der Eerden, L.J. Effects of ammonia, ammonium sulphate and sulphur dioxide on the frost sensitivity of scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Water. Air. Soil Pollut.* **1990**, 54, 35–49, doi:10.1007/BF00298651.
  93. Pearson, J., & Stewart, G.R. The deposition of atmospheric ammonia and its effects on plants. *New Phytol.* **1993**, 125, 283–305, doi:10.1111/j.1469-8137.1993.tb03882.x.
  94. Temple, P. J., Harper, D. S., Pearson, R. G., & Linzon, S.N. Toxic effects of ammonia on vegetation in Ontario. *Environ. Pollut.* **1979**, 20, 297–302, doi:10.1016/0013-9327(79)90152-6.
  95. Butterbach-Bahl, K.; Gundersen, P.; Ambus, P.; Augustin, J.; Beier, C.; Boeckx, P.; Dannenmann, M.; Gimeno, B.S.; Ibrom, A.; Kiese, R.; et al. Nitrogen processes in terrestrial ecosystems. *Eur. Nitrogen Assess.* **2011**, 99–125, doi:10.1017/cbo9780511976988.009.
  96. Dise, N., Ashmore, M., Belyazid, S., Bleeker, A., Bobbink, R., De Vries, W., . . . Van den Berg, L. Nitrogen as a threat to European terrestrial biodiversity. In M. Sutton, C. Howard, J. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, et al. (Eds.), *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives* (pp. 463-494). Cambridge: Cambridge University Press. **2011**, doi:10.1017/CBO9780511976988.023.
  97. Sutton, M.A.; Pitcairn, C.E.R.; Fowler, D. The Exchange of Ammonia Between the Atmosphere and Plant Communities. *Advances in Ecological Research.* **1993**, 24, 301-393, doi: 10.1016/S0065-2504(08)60045-8.
  98. World Health Organization (WHO), **2021**. Air quality and health. Available online: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed on Feb 1, 2022).
  99. Morazán Nuñez, H.J. Emisión de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y gases con efecto invernadero (CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O) en cerdos en crecimiento: efecto del nivel de proteína y fibra de la ración. Universitat de Lleida, **2014**.

100. Monteny, G.J.; Groenestein, C.M.; Hilhorst, M.A. Interactions and coupling between emissions of methane and nitrous oxide from animal husbandry. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **2001**, *60*, 123–132, doi:10.1023/A:1012602911339.
101. Dumont, É. Impact of the treatment of NH<sub>3</sub> emissions from pig farms on greenhouse gas emissions. Quantitative assessment from the literature data. *N. Biotechnol.* **2018**, *46*, 31–37, doi:10.1016/j.nbt.2018.06.001.
102. Aneja, VP, Schlesinger, WH, Nyogi, D., Jennings, G., Gilliam, W., Knighton, RE, ... & Krishnan, S. Emerging national research needs for agricultural air quality. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union.* **2006**, *87*(3), 25–29, doi: 10.1029/2006EO030001 .
103. Follett, R.F.; Hatfield, J.L. Nitrogen in the environment: sources, problems, and management. *ScientificWorldJournal.* **2001**, *1 Suppl 2*, 920–926, doi:10.1100/tsw.2001.269.
104. Van Der Hoek, K.W. Nitrogen efficiency in global animal production. *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 127–132, doi:10.1016/S0269-7491(98)80025-0.
105. Cabello, A., Odón, S., Herrera, T., & Alarcón, J. Guía de las mejores técnicas disponibles para reducir el impacto ambiental de la ganadería. Ministerio de Agricultura y Pesca, A. y M.A., Ed.; **2017**. Available online: <https://www.agroalimentarias.coop/ficheros/doc/05547.pdf> (accessed on 3 January 2022).
106. Koerkamp, P. G., Metz, J. H. M., Uenk, G. H., Phillips, V. R., Holden, M. R., Sneath, R. W., ... & Wathes, C.M. Concentrations and emissions of ammonia in livestock buildings in Northern Europe. *J. Agric. Eng. Res.* **1998**, *70*, 79–95, doi:10.1006/jaer.1997.0281.
107. Philippe, F.X.; Cabaraux, J.F.; Nicks, B. Ammonia emissions from pig houses: Influencing factors and mitigation techniques. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2011**, *141*, 245–260, doi:10.1016/j.agee.2011.03.012.
108. Villalba, T. Código de Protección y Bienestar Animal. Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado, **2021**. Available online:[https://boe.es/biblioteca\\_juridica/codigos/codigo.php?id=204&modo=2&ota=0](https://boe.es/biblioteca_juridica/codigos/codigo.php?id=204&modo=2&ota=0) (accessed on 17 January 2022).
109. Mobley, H.L.T.; Hausinger, R.P. Microbial ureases: Significance, regulation, and molecular characterization. *Microbiol. Rev.* **1989**, *53*, 85–108, doi:10.1128/mmbr.53.1.85-108.1989.
110. Wang, Y.; Xue, W.; Zhu, Z.; Yang, J.; Li, X.; Tian, Z.; Dong, H.; Zou, G. Mitigating ammonia emissions from typical broiler and layer manure management – A system analysis. *Waste Manag.* **2019**, *93*, 23–33, doi:10.1016/j.wasman.2019.05.019.
111. Arogo, J.; Zhang, R.H.; Riskowski, G.L.; Christianson, L.L.; Day, D.L. Mass transfer coefficient of ammonia in liquid swine manure and aqueous solutions. *J. Agric. Eng. Res.* **1999**, *73*, 77–86, doi:10.1006/jaer.1998.0390.
112. Ni, J. Mechanistic models of ammonia release from liquid manure: A review. *J. Agric. Eng. Res.* **1999**, *72*, 1–17, doi:10.1006/jaer.1998.0342.

113. Groot Koerkamp, P.W.G. Review on emissions of ammonia from housing systems for laying hens in relation to sources, processes, building design and manure handling. *J. Agric. Eng. Res.* **1994**, *59*(2), 73–87, doi: 10.1006/jaer.1994.1065.
114. Monteny, G.J.; Erisman, J.W. Ammonia emission from dairy cow buildings: A review of measurement techniques, influencing factors and possibilities for reduction. *Netherlands J. Agric. Sci.* **1998**, *46*, 225–247, doi:10.18174/njas.v46i3.481.
115. Saha, C.K.; Zhang, G.; Kai, P.; Bjerg, B. Effects of a partial pit ventilation system on indoor air quality and ammonia emission from a fattening pig room. *Biosyst. Eng.* **2010**, *105*, 279–287, doi:10.1016/j.biosystemseng.2009.11.006.
116. Amon, B., Hutchings, N., Dämmgen, U., Sommer, S. 3.B Manure management. In EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: Technical guidance to prepare national emission inventories. In: EEA Technical Report (Issue 13). **2019**, 1–70. Available online: <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2019/part-b-sectoral-guidance-chapters/4-agriculture/3-b-manure-management/view>
117. Cabaraux, J.F.; Philippe, F.X.; Laitat, M.; Canart, B.; Vandenneede, M.; Nicks, B. Gaseous emissions from weaned pigs raised on different floor systems. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2009**, *130*, 86–92, doi:10.1016/j.agee.2008.11.016.
118. Fangueiro, D.; Hjorth, M.; Gioelli, F. Acidification of animal slurry– a review. *J. Environ. Manage.* **2015**, *149*, 46–56, doi:10.1016/j.jenvman.2014.10.001.
119. Hjorth, M., Christensen, K. V., Christensen, M. L., & Sommer, S. G. Solid-Liquid Separation of Animal Slurry in Theory and Practice. In: Sustainable Agriculture. E. Lichtfouse, M. Hamelin, M. Navarrete, & P. Debaeke (Eds.). Springer Science+Business Media 2011, 2, 953-986, doi: 10.1007/978-94-007-0394-0
120. VanderZaag, A.C.; Gordon, R.J.; Jamieson, R.C.; Burton, D.L.; Stratton, G.W. Gas emissions from straw covered liquid dairy manure during summer storage and autumn agitation. *Trans. ASABE* **2009**, *52*, 599–608, doi: 10.13031/2013.26832.
121. Philippe, F.X.; Laitat, M.; Canart, B.; Farnir, F.; Massart, L.; Vandenneede, M.; Nicks, B. Effects of a reduction of diet crude protein content on gaseous emissions from deep-litter pens for fattening pigs. *Anim. Res.* **2006**, *55*, 397–407, doi:10.1051/animres:2006029.
122. Sparks, J. A., Ogejo, J. A., Cyriac, J., Hanigan, M. D., Knowlton, K. F., Gay, S. W., & Marr, L.C. The Effects of Dietary Protein Content and Manure Handling Technique on Ammonia Emissions During Short-Term Storage of Dairy Cow Manure. *Trans. ASABE* **2011**, *54*, 675–683, doi:10.13031/2013.36470.
123. Bartoš, P.; Dolan, A.; Smutný, L.; Šístková, M.; Celjak, I.; Šoch, M.; Havelka, Z. Effects of phytogenic feed additives on growth performance and on ammonia and greenhouse gases emissions in growing-finishing pigs. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2016**, *212*, 143–148, doi:10.1016/j.anifeedsci.2015.11.003.
124. Gay, S. W., & Knowlton, K.F. Ammonia Emissions and Animal Agriculture. **2005**.

125. Philippe, F.X.; Laitat, M.; Wavreille, J.; Nicks, B.; Cabaraux, J.F. Floor slat openings impact ammonia and greenhouse gas emissions associated with group-housed gestating sows. *Animal* **2016**, *10*, 2027–2033, doi:10.1017/S1751731116000938.
126. Aarnink, A. J. A., Swierstra, D., Van den Berg, A. J., & Speelman, L. Effect of type of slatted floor and degree of fouling of solid floor on ammonia emission rates from fattening piggeries. *J. Agric. Eng. Res.* **1997**, *66*, 93–102, doi:10.1006/JAER.1996.0121.
127. Courboulay, V., Le Roux, A., Collin, F., Dutertre, C., & Rousseau, P. Incidence du type de sol en maternité sur le confort de la truie et des porcelets. *Journées la Rech. Porc.* **2000**, *32*, 115–122.
128. Svennerstedt, B. Drainage properties and ammonia emissions in slatted floor systems for animal buildings. *J. Agric. Eng. Res.* **1999**, *72*, 19–25, doi:10.1006/jaer.1998.0347.
129. Nicks, B., Laitat, M., Vandenheede, M., Désiron, A., Verhaeghe, C., & Canart, B. Emissions of ammonia, nitrous oxide, methane, carbon dioxide and water vapor in the raising of weaned pigs on straw-based and sawdust-based deep litters. *Anim. Res.* **2003**, *52*, 299–308, doi:10.1051/animres:2003017.
130. Jeppsson, K.H. Volatilization of ammonia in deep-litter systems with different bedding materials for young cattle. *J. Agric. Eng. Res.* **1999**, *73*, 49–57, doi:10.1006/jaer.1998.0387.
131. Sommer, S.G.; Zhang, G.Q.; Bannink, A.; Chadwick, D.; Misselbrook, T.; Harrison, R.; Hutchings, N.J.; Menzi, H.; Monteny, G.J.; Ni, J.Q.; et al. Algorithms Determining Ammonia Emission from Buildings Housing Cattle and Pigs and from Manure Stores. *Adv. Agron.* **2006**, *89*, 261–335, doi:10.1016/S0065-2113(05)89006-6.
132. Groenestein, C.M.; Van Faassen, H.G. Volatilization of ammonia, nitrous oxide and nitric oxide in deep-litter systems for fattening pigs. *J. Agric. Eng. Res.* **1996**, *65*, 269–274, doi:10.1006/jaer.1996.0100.
133. Misselbrook, T.H.; Webb, J.; Gilhespy, S.L. Ammonia emissions from outdoor concrete yards used by livestock—quantification and mitigation. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6752–6763, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.077.
134. Wu, W.; Zhang, G.; Kai, P. Ammonia and methane emissions from two naturally ventilated dairy cattle buildings and the influence of climatic factors on ammonia emissions. *Atmos. Environ.* **2012**, *61*, 232–243, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.050.
135. Nahm, K.H. Evaluation of the nitrogen content in poultry manure. *Worlds. Poult. Sci. J.* **2003**, *59*, 77–88, doi:10.1079/WPS20030004.
136. Cortus, E.L.; Lemay, S.P.; Barber, E.M.; Hill, G.A.; Godbout, S. A dynamic model of ammonia emission from urine puddles. *Biosyst. Eng.* **2008**, *99*, 390–402, doi:10.1016/j.biosystemseng.2007.11.004.
137. Cao, Y.; Bai, Z.; Misselbrook, T.; Wang, X.; Ma, L. Ammonia emissions from

- different pig production scales and their temporal variations in the North China Plain. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2021**, *71*, 23–33, doi:10.1080/10962247.2020.1815895.
138. Schefferle, H.E. The Decomposition of Uric Acid in Built Up Poultry Litter. *J. Appl. Bacteriol.* **1965**, *28*, 412–420, doi:10.1111/j.1365-2672.1965.tb02171.x.
  139. Blunden, J.; Aneja, V.P.; Westerman, P.W. Measurement and analysis of ammonia and hydrogen sulfide emissions from a mechanically ventilated swine confinement building in North Carolina. *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3315–3331, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.040.
  140. Jo, G.; Ha, T.; Jang, Y.; Hwang, O.; Seo, S.; Woo, S.E.; Lee, S.; Kim, D.; Jung, M. Ammonia emission characteristics of a mechanically ventilated swine finishing facility in korea. *Atmosphere (Basel)*. **2020**, *11*, 1–16, doi:10.3390/atmos11101088.
  141. Sajeev, E.P.M.; Amon, B.; Ammon, C.; Zollitsch, W.; Winiwarter, W. Evaluating the potential of dietary crude protein manipulation in reducing ammonia emissions from cattle and pig manure: A meta-analysis. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **2018**, *110*, 161–175, doi:10.1007/s10705-017-9893-3.
  142. Aarnink, A.J.A.; Keen, A.; Metz, J.H.M.; Speelman, L.; Verstegen, M.W.A. Ammonia emission patterns during the growing periods of pigs housed on partially slatted floors. *J. Agric. Eng. Res.* **1995**, *62*, 105–116, doi:10.1006/jaer.1995.1069.
  143. Dourmad, J.Y.; Guingand, N.; Latimier, P.; Sève, B. Nitrogen and phosphorus consumption, utilisation and losses in pig production: France. *Livest. Prod. Sci.* **1999**, *58*, 199–211, doi:10.1016/S0301-6226(99)00009-3.
  144. Sutton, A., Patterson, J., Kelly, D., Kones, D., & Herber, A. Swine diets to reduce ammonia and odor emissions. Purdue University, **1996**.
  145. Galassi, G.; Colombini, S.; Malagutti, L.; Crovetto, G.M.; Rapetti, L. Effects of high fibre and low protein diets on performance, digestibility, nitrogen excretion and ammonia emission in the heavy pig. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2010**, *161*, 140–148, doi:10.1016/j.anifeedsci.2010.08.009.
  146. Clark, O.G.; Moehn, S.; Edeogu, I.; Price, J.; Leonard, J. Manipulation of Dietary Protein and Nonstarch Polysaccharide to Control Swine Manure Emissions. *J. Environ. Qual.* **2005**, *34*, 1461–1466, doi:10.2134/jeq2004.0434.
  147. Lynch, M.B.; O’Shea, C.J.; Sweeney, T.; Callan, J.J.; O’Doherty, J. V. Effect of crude protein concentration and sugar-beet pulp on nutrient digestibility, nitrogen excretion, intestinal fermentation and manure ammonia and odour emissions from finisher pigs. *Animal* **2008**, *2*, 425–434, doi:10.1017/S1751731107001267.
  148. Garry, B.P.; Fogarty, M.; Curran, T.P.; O’Connell, M.J.; O’Doherty, J. V. The effect of cereal type and enzyme addition on pig performance, intestinal microflora, and ammonia and odour emissions. *Animal* **2007**, *1*, 751–757, doi:10.1017/S1751731107720190.
  149. Leek, A.B.G.; Callan, J.J.; Reilly, P.; Beattie, V.E.; O’Doherty, J. V. Apparent component digestibility and manure ammonia emission in finishing pigs fed diets

- based on barley, maize or wheat prepared without or with exogenous non-starch polysaccharide enzymes. *Anim. Feed Sci. Technol.* **2007**, *135*, 86–99, doi:10.1016/j.anifeeds.2006.03.024.
150. O'Shea, C.J.; Sweeney, T.; Lynch, M.B.; Callan, J.J.; O'Doherty, J. V. Effect of  $\beta$ -glucans contained in barley- and oat-based diets and exogenous enzyme supplementation on gastrointestinal fermentation of finisher pigs and subsequent manure odor and ammonia emissions. *J. Anim. Sci.* **2010**, *88*, 1411–1420, doi:10.2527/jas.2009-2115.
  151. O'Connell, J.M.; Sweeney, T.; Callan, J.J.; O'Doherty, J. V. The effect of cereal type and exogenous enzyme supplementation in pig diets on nutrient digestibility, intestinal microflora, volatile fatty acid concentration and manure ammonia emissions from finisher pigs. *Anim. Sci.* **2005**, *81*, 357–364, doi:10.1079/ASC42040357.
  152. Canh, T.T.; Aarnink, A.J.A.; Mroz, Z.; Jongbloed, A.W.; Schrama, J.W.; Verstegen, M.W.A. Influence of electrolyte balance and acidifying calcium salts in the diet of growing-finishing pigs on urinary pH, slurry pH and ammonia volatilisation from slurry. *Livest. Prod. Sci.* **1998**, *56*, 1–13, doi:10.1016/S0301-6226(98)00148-1.
  153. Eriksen, J.; Nørgaard, J. V.; Poulsen, H.D.; Poulsen, H. V.; Jensen, B.B.; Petersen, S.O. Effects of Acidifying Pig Diets on Emissions of Ammonia, Methane, and Sulfur from Slurry during Storage. *J. Environ. Qual.* **2014**, *43*, 2086–2095, doi:10.2134/jeq2014.03.0108.
  154. Velthof, G.L.; Nelemans, J.A.; Oenema, O.; Kuikman, P.J. Gaseous Nitrogen and Carbon Losses from Pig Manure Derived from Different Diets. *J. Environ. Qual.* **2005**, *34*, 698–706, doi:10.2134/jeq2005.0698.
  155. Amon, M.; Dobeic, M.; Misselbrook, T.H.; Pain, B.F.; Phillips, V.R.; Sneath, R.W. A farm scale study on the use of De-Odorase® for reducing odour and ammonia emissions from intensive fattening piggeries. *Bioresour. Technol.* **1995**, *51*, 163–169, doi:10.1016/0960-8524(94)00107-C.
  156. Colina, J. J., Lewis, A. J., Miller, P. S., & Fischer, R.L. Dietary manipulation to reduce aerial ammonia concentrations in nursery pig facilities. *J. Anim. Sci.* **2001**, *79*, 3096–3103, doi:10.2527/2001.79123096x.
  157. Adegbeye, M.J.; Elghandour, M.M.M.Y.; Monroy, J.C.; Abegunde, T.O.; Salem, A.Z.M.; Barbabosa-Pliego, A.; Faniyi, T.O. Potential influence of Yucca extract as feed additive on greenhouse gases emission for a cleaner livestock and aquaculture farming - A review. *J. Clean. Prod.* **2019**, *239*, 118074, doi:10.1016/j.jclepro.2019.118074.
  158. Saeed, M.; Arain, M.A.; Naveed, M.; Alagawany, M.; Abd El-Hack, M.E.; Bhutto, Z.A.; Bednarczyk, M.; Kakar, M.U.; Abdel-Latif, M.; Chao, S. Yucca schidigera can mitigate ammonia emissions from manure and promote poultry health and production. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 35027–35033, doi:10.1007/s11356-018-3546-1.
  159. Kim, J.H.; Kim, S.C.; Ko, Y.D. Effect of Dietary Zeolite Treated on the



- Performance and Carcass Characteristics in Finishing Pigs. *J. Anim. Sci. Technol.* **2005**, *47*, 555–564, doi:10.5187/jast.2005.47.4.555.
160. Leung, S.; Barrington, S.; Wan, Y.; Zhao, X.; El-Husseini, B. Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 3309–3316, doi:10.1016/j.biortech.2006.07.010.
  161. Wang, Y.; Cho, J.H.; Chen, Y.J.; Yoo, J.S.; Huang, Y.; Kim, H.J.; Kim, I.H. The effect of probiotic BioPlus 2B® on growth performance, dry matter and nitrogen digestibility and slurry noxious gas emission in growing pigs. *Livest. Sci.* **2009**, *120*, 35–42, doi:10.1016/j.livsci.2008.04.018.
  162. Timmerman, M., Hoofs, A. I. J., & van Wagenberg, A. V. Ammonia emission from four systems for group-housed sows. In: Swine Housing II Conference. American Society of Agricultural and Biological Engineers, Saint Joseph, MI, USA, 2003, 122-128.
  163. Guingand, N. Influence de la vidange des préfossees sur l'émission d'ammoniac et d'odeurs par les porcheries d'engraissement Résultats préliminaires. *Journées Rech Porc.* **2000**, *32*, 83–88.
  163. Guingand, N. Influence de la vidange des préfossees sur l'émission d'ammoniac et d'odeurs par les porcheries d'engraissement Résultats préliminaires. *Journées Rech Porc.* **2000**, *32*, 83–88.
  164. Guarino, M.; Claudio, F.; Navarotto, P.; Valli, L.; Mascatelli, G.; Rossetti, M.; Mazzotta, V. Ammonia, methane and nitrous oxide emissions and particulate matter concentrations in two different buildings for fattening pigs. *Proc. Int. Symp. Gaseous Odour Emiss. from Anim. Prod. Facil.* **2003**, 140–149.
  165. Lachance, I. Effets de la séparation des déjections porcines sous les planchers lattés sur les émissions gazeuses et d'odeurs, Faculté des Sciences de L'Agriculture et de L'Alimentation. Université la Val, **2005**.
  166. Nicholson, F.A.; Chambers, B.J.; Walker, A.W. Ammonia emissions from broiler litter and laying hen manure management systems. *Biosyst. Eng.* **2004**, *89*, 175–185, doi:10.1016/j.biosystemseng.2004.06.006.
  167. Lim, T. T., Heber, A. J., Ni, J. Q., Kendall, D. C., & Richert, B.R. Effects of manure removal strategies on odor and gas emission from swine finishing. In Proceedings of the ASAE Annual Meeting; American Society of Agricultural and Biological Engineers. **2002**; 1–20, doi: 10.13031/2013.9382..
  168. Kroodsma, W.; Huis in 't Veld, J.W.H.; Scholtens, R. Ammonia emission and its reduction from cubicle houses by flushing. *Livest. Prod. Sci.* **1993**, *35*, 293–302, doi:10.1016/0301-6226(93)90099-4.
  169. Ogink, N.W.M.; Kroodsma, W. Reduction of ammonia emission from a cow cubicle house by flushing with water or a formalin solution. *J. Agric. Eng. Res.* **1996**, *63*, 197–204, doi:10.1006/jaer.1996.0021.
  170. Ndegwa, P.M.; Hristov, A.N.; Arogo, J.; Sheffield, R.E. A review of ammonia emission mitigation techniques for concentrated animal feeding operations. *Biosyst. Eng.* **2008**, *100*, 453–469, doi:10.1016/j.biosystemseng.2008.05.010.
  171. Fournel, S.; Pelletier, F.; Godbout, S.; Lagacé, R.; Feddes, J.J.R. Odour emissions,

- hedonic tones and ammonia emissions from three cage layer housing systems. *Biosyst. Eng.* **2012**, *112*, 181–191, doi:10.1016/j.biosystemseng.2012.03.010.
172. Stewart, K.J.; Lemay, S.P.; Barber, E.M.; Laguë, C.; Crowe, T. Experimental manure handling systems for reducing airborne contamination of fecal origin. *ASAE Annu. Int. Meet. 2004* **2004**, *0300*, 5581–5597, doi:10.13031/2013.17100.
  173. Philippe, F.X.; Nicks, B. Emissions of ammonia, nitrous oxide and methane from pig houses: Influencing factors and mitigation techniques. In European Workshop: Reconciling the environment with livestock management. 2013, 1–10.
  174. Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T. D., Castel, V., Rosales, M., Rosales, M., & de Haan, C. Livestock's long shadow: environmental issues and options. Food & Agriculture Organization, 2006, Rome, 1-20.
  175. Thornton, P.K. Livestock production: Recent trends, future prospects. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2010**, *365*, 2853–2867, doi:10.1098/rstb.2010.0134.
  176. Alexandratos, N., & Bruinsma, J. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. Food & Agriculture Organization, 2012, Rome, 1-147.
  177. EUROSTAT, **2014**. Pig farming in the European Union: considerable variations from one Member State to another. Available online: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Pig\\_farming\\_sector\\_-\\_statistical\\_portrait\\_2014&oldid=330468](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Pig_farming_sector_-_statistical_portrait_2014&oldid=330468) (accessed on Jan 9, 2022).
  178. Antezana, W.O. Análisis de los factores que influyen en las emisiones de amoniaco y metano de purines porcinos: composición del purín y factores nutricionales. Universitat Politècnica de Valencia. 2016, 178.
  179. Delgado, C.; Rosegrant, M.; Steinfeld, H.; Ehui, S.; Courbois, C. Livestock to 2020: The Next Food Revolution. *Outlook Agric.* **2001**, *30*, 27–29, doi:10.5367/000000001101293427.
  180. De Haan, C., Steinfeld, H., & Blackburn, H. Livestock & the environment: Finding a balance. European Commission Directorate-General for Development, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1997, Rome.
  181. Gerber, PJ; Steinfeld, H.; Henderson, B.; Mottet, A.; Opio, C.; Dijkman, J.; Falcucci, A.; Tempío, G. Tackling climate change through livestock: a global assessment of emissions and mitigation opportunities. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2013, Rome.
  182. Bouwman, L.; Goldewijk, K.K.; Van Der Hoek, K.W.; Beusen, A.H.W.; Van Vuuren, D.P.; Willems, J.; Rufino, M.C.; Stehfest, E. Erratum: Exploring global changes in nitrogen and phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900-2050 period (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (2013) DOI: 10.1073/pnas.10128781. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 21196, doi:10.1073/pnas.1206191109.
  183. Ran, Y.; van Middelaar, C.E.; Lannerstad, M.; Herrero, M.; de Boer, I.J.M. Freshwater use in livestock production—To be used for food crops or livestock feed? *Agric. Syst.* **2017**, *155*, 1–8, doi:10.1016/j.agsy.2017.03.008.

184. EUROSTAT, **2019**. Agri-environmental indicator - livestock patterns. Available online: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agri-environmental\\_indicator\\_-\\_livestock\\_patterns#Livestock\\_density\\_at\\_EU\\_level\\_in\\_2016](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agri-environmental_indicator_-_livestock_patterns#Livestock_density_at_EU_level_in_2016) (accessed on 13 January 2022).
185. EUROSTAT, **2021**. Agricultural production - livestock and meat. Available online: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agricultural\\_production\\_-\\_livestock\\_and\\_meat&oldid=427096#Livestock\\_population](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Agricultural_production_-_livestock_and_meat&oldid=427096#Livestock_population) (accessed on 14 January 2022).
186. MAPAMA, **2020**. “EL SECTOR DE LA CARNE DE CERDO EN CIFRAS: Principales indicadores económicos”. Disponible en línea: [https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/estadisticas/indicadoreseconomicossectorporcino2020\\_tcm30-379728.pdf](https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/estadisticas/indicadoreseconomicossectorporcino2020_tcm30-379728.pdf).
187. MAPAMA, **2020**. “EL SECTOR DE LA AVICULTURA DE CARNE EN CIFRAS: Principales Indicadores Económicos”. Disponible en línea: [https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/estadisticas/indicadoreseconomicossectoravicoladecarne2020\\_parapublicar\\_tcm30-419674.pdf](https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/estadisticas/indicadoreseconomicossectoravicoladecarne2020_parapublicar_tcm30-419674.pdf).
188. Council Decision of 11 June 1981 on the conclusion of the Convention on long-range transboundary air pollution (81/462/EEC). *Off. J.* 1981, 171, 39-57.
189. MITECO, 2020. Convenio de Ginebra de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia. Available online: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/normativa/Convenio-Ginebra.aspx> (accessed on 15 January 15 2022).
190. European Council. Decision (EU) of 13 June 2003 on the accession of the European Community to the Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution to Abate Acidification, Eutrophication and tropospheric ozone (2003/507/EC). *Off. J.* 2003, 179, 1–52.
191. Protocol to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone. Available online: <https://unece.org/environment-policy/air/protocol-abate-acidification-eutrophication-and-ground-level-ozone> (accessed on 15 January 2022).
192. European Council. Decision (EU) of 17 July 2017 on the acceptance, on behalf of the European Union, of an amendment to the 1999 Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution to Abate Acidification, Eutrophication and Ground-level Ozone (LRTAP), adopted on 17 July 2017. acidification, eutrophication and tropospheric ozone (2017/1757/EC). *Off. J.* 2017, 248, 3-75.
193. EC—European Commission. Communication from the Commission to the European Parliament, the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Council. Clean Air Programme for Europe (COM(2013) 918 final). *Off. J.* 2013, 1-13.194. EC—European Commission. Directive (EU) 2001/81/EC of the European

- Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants. *Off. J. Eur. Common.* 2001, 309, 22-30.
195. Ley 7 / 2022 , de 8 de abril , de residuos y suelos contaminados para una economía circular. Boletín Oficial del Estado. 2022, 85, 1–137.196. Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, Boletín Oficial del Estado. 2002, 157, 1–42.
  197. European Council. Decision (EU) of 15 February 2017 laying down conclusions on Best Available Techniques (BAT) in the framework of Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council as regards the intensive rearing of poultry and pigs poultry or pigs (2017/302/EC). *Off. J.* 2017, 43, 231-279.198. EC—European Commission. Directive (EU) 2010/75/UE, of the european parliament and of the council of 24 november 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). *Off. J. Eur. Common* 2010, 334,17–119.
  199. RD 818/2018, de 7 de julio, sobre medidas para la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos. Boletín Oficial del Estado 2018, 164, 61561–61567.
  200. Regulation (EU) 2018/842, of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 on binding annual greenhouse gas emission reductions by Member States between 2021 and 2030 which contribute to climate action, in order to meet their commitments under the Paris Agreement and amending Regulation (EU) No 5/2009 of the European Parliament and of the Council of Regulation (EU) No 525/2013. *Off. J.* 2018, 156, 26–42.
  201. RD 637/2021, de 27 de julio, por el que se establecen las normas básicas de ordenación de las granjas avícolas. Boletín Oficial del Estado 2021; 179, 90724–90759.
  202. RD 306/2020, de 11 de febrero, por el que se establecen normas básicas de ordenación de las granjas porcinas intensivas, y se modifica la normativa básica de ordenación de las explotaciones de ganado porcino extensivo. Boletín Oficial del Estado 2020, 38, 13761–13791.
  203. RD 47/2022, de 18 de enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. Boletín Oficial del Estado 2022, 17, 5664–5684.
  204. ORDEN MAV/398/2022, de 29 de abril, por la que se aprueba el programa de actuación de las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos procedentes de fuentes de origen agrícola y ganadero designadas en Castilla y León. Boletín Oficial de Castilla y León 2022; 85, 20873–20903.
  205. Comisión Económica para Europa, 1994. Convenio sobre la evaluación del impacto ambiental en un contexto transfronterizo. Hecho en Espoo (Finlandia) el 25 de febrero de 1991. ECE/ENHS/NONE/2003/25.
  206. EC—European Commission. Directive (EU) 2001/42/EC of the European Parliament and of the Council of 27 June 2001 on the assessment of the effects of certain plans and programmes on the environment. *Off. J. Eur. Common* 2001,

- 197, 30-37.
207. EC—European Commission. Directive (EU) 2011/92/EC of the European Parliament and of the Council of 13 December 2011 on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment *Off. J. Eur. Common* 2011, 26, 1-21.
  208. Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental. Boletín Oficial del Estado. 2013, 296, 1–86.
  209. UNECE. Guidance Document on Preventing and Abating Ammonia Emissions from Agricultural Sources; ECE/EB. AIR/120. 2014; UNECE: Geneva, Switzerland; 1-100.
  210. Xin, H., Berry, I., & Tabler, G. Minimum ventilation requirement and associated energy cost for aerial ammonia control in broiler houses. **1996**, 39, 645–648, doi:10.13031/2013.27547.
  211. Lahav, O.; Mor, T.; Heber, A.J.; Molchanov, S.; Ramirez, J.C.; Li, C.; Broday, D.M. A new approach for minimizing ammonia emissions from poultry houses. *Water. Air. Soil Pollut.* **2008**, 191, 183–197, doi:10.1007/s11270-008-9616-0.
  212. Santonja, G. G., Georgitzikis, K., Scalet, B. M., Montobbio, P., Roudier, S., & Sancho, L. D. Best Available Techniques Reference Document for the intensive rearing of poultry or pigs. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). EUR 28674 EN. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union; 2017, 1-858, doi: 10.2760/02048.
  213. Cook, K.L.; Rothrock, M.J.; Warren, J.G.; Sistani, K.R.; Moore, P.A. Effect of Alum Treatment on the Concentration of Total and Ureolytic Microorganisms in Poultry Litter. *J. Environ. Qual.* **2008**, 37, 2360–2367, doi:10.2134/jeq2008.0024.
  214. Visek, W.J. The mode of growth promotion by antibiotics. *J. Anim. Sci.* **1978**, 46, 1447–1469, doi:10.2527/jas1978.4651447x.
  215. MAPAMA, 2014. Evaluación de Técnicas de Reducción de Emisiones en Ganadería. Sectores de porcino y avicultura de carne y puesta. Madrid, 2014.
  216. Flotats, X., Henning, L., Foged, August Bonmati Blasi, Jordi Palatsi, A.M. and K.M.S. Manure processing technologies. Technical Report No. II concerning “Manure Processing Activities in Europe” to the European Commission, 2011.
  217. Fragoso, R.A.; Duarte, E.A.; Paiva, J. Contribution of Coagulation-Flocculation Process for a More Sustainable Pig Slurry Management. *Water. Air. Soil Pollut.* **2015**, 226, 4–9, doi:10.1007/s11270-015-2388-4.
  218. Chen, R.F.; Wu, L.; Zhong, H.T.; Liu, C.X.; Qiao, W.; Wei, C.H. Evaluation of electrocoagulation process for high-strength swine wastewater pretreatment. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 272, 118900, doi:10.1016/j.seppur.2021.118900.
  219. Fournel, S.; Godbout, S.; Ruel, P.; Fortin, A.; Génereux, M.; Côté, C.; Landry, C.; Pellerin, D. Production of recycled manure solids for bedding in Canadian dairy farms: I. Solid–liquid separation. *J. Dairy Sci.* **2019**, 102, 1832–1846, doi:10.3168/jds.2018-14966.

220. Zhu, J., Ndegwa, P. M., & Luo, A. Changes in swine manure solids during storage may affect separation efficiency. *Appl. Eng. Agric.* **2000**, *16*, 571–575, doi:10.13031/2013.5300.
221. Zhu, J.; Ndegwa, P.M.; Luo, A. Effect of solid-liquid separation on bod and VFA in swine manure. *Environ. Technol.* **2001**, *22*, 1237–1243, doi:10.1080/09593332208618209.
222. Liu, Z.; Carroll, Z.S.; Long, S.C.; Roa-Espinosa, A.; Runge, T. Centrifuge separation effect on bacterial indicator reduction in dairy manure. *J. Environ. Manage.* **2017**, *191*, 268–274, doi:10.1016/j.jenvman.2017.01.022.
223. Porterfield, K.K.; Faulkner, J.; Roy, E.D. Nutrient Recovery from Anaerobically Digested Dairy Manure Using Dissolved Air Flotation (DAF). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1964–1970, doi:10.1021/acssuschemeng.9b06419.
224. Jørgensen, K.; Jensen, L.S. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 3088–3096, doi:10.1016/j.biortech.2009.01.065.
225. Kaparaju, P.; Angelidaki, I. Effect of temperature and active biogas process on passive separation of digested manure. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1345–1352, doi:10.1016/j.biortech.2007.02.003.
226. Wang, K.; Huang, D.; Ying, H.; Luo, H. Effects of acidification during storage on emissions of methane, ammonia, and hydrogen sulfide from digested pig slurry. *Biosyst. Eng.* **2014**, *122*, 23–30, doi:10.1016/j.biosystemseng.2014.03.002.
227. Georgiou, D.; Liliopoulos, V.; Aivasidis, A. Investigation of an integrated treatment technique for anaerobically digested animal manure: Lime reaction and settling, ammonia stripping and neutralization by biogas scrubbing. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *5*, 127–133, doi:10.1016/j.biteb.2019.01.001.
228. Ro, K.S.; Cantrell, K.B.; Hunt, P.G. High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10125–10131, doi:10.1021/ie101155m.
229. Bernal, M., Bescós, B., Burgos, L., Bustamante, M.A., Clemente, R., Fabbri, C., Flotats, X., García-González, M.C., Herrero, E., Mattachini, G., Moscatelli, G., Noguerol, J., Palatsi, J., Piccinini, S., Proniewicz, M., Provolo, G., Riaño, B., Riau, V., Sáez, J.A., Teresa, M., Tey, L., Torrellas, M., Valli, L., Ward, A.J., Wisniewska, H. Evaluación de sistemas de gestión de estiércol en Europa. Zaragoza: Sociedad Aragonesa de Gestión Ambiental. 2015, 57–102.
230. Cesaro, A.; Velten, S.; Belgiorno, V.; Kuchta, K. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. *J. Clean. Prod.* **2014**, *74*, 119–124, doi:10.1016/j.jclepro.2014.03.030.
231. Atelge, M.R.; Atabani, A.E.; Banu, J.R.; Krisa, D.; Kaya, M.; Eskicioglu, C.; Kumar, G.; Lee, C.; Yildiz, Y.; Unalan, S.; et al. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel* **2020**, *270*, 117494, doi:10.1016/j.fuel.2020.117494.
232. Liu, M.; Wei, Y.; Leng, X. Improving biogas production using additives in

- anaerobic digestion: A review. *J. Clean. Prod.* **2021**, *297*, 126666, doi:10.1016/j.jclepro.2021.126666.
233. Xie, S.; Li, X.; Wang, C.; Kulandaivelu, J.; Jiang, G. Enhanced anaerobic digestion of primary sludge with additives: Performance and mechanisms. *Bioresour. Technol.* **2020**, *316*, 123970, doi:10.1016/j.biortech.2020.123970.
  234. Lauterböck, B.; Nikolausz, M.; Lv, Z.; Baumgartner, M.; Liebhard, G.; Fuchs, W. Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulfide. *Bioresour. Technol.* **2014**, *158*, 209–216, doi:10.1016/j.biortech.2014.02.012.
  235. Shi, X.; Zuo, J.; Li, B.; Yu, H. Two-stage anaerobic digestion of food waste coupled with in situ ammonia recovery using gas membrane absorption: Performance and microbial community. *Bioresour. Technol.* **2020**, *297*, 122458, doi:10.1016/j.biortech.2019.122458.
  236. González-García, I.; Riaño, B.; Molinuevo-Salces, B.; Vanotti, M.B.; García-González, M.C. Improved anaerobic digestion of swine manure by simultaneous ammonia recovery using gas-permeable membranes. *Water Res.* **2021**, *190*, doi:10.1016/j.watres.2020.116789.
  237. Bustamante, M.A.; Albuquerque, J.A.; Restrepo, A.P.; de la Fuente, C.; Paredes, C.; Moral, R.; Bernal, M.P. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials for use in agriculture. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *43*, 26–35, doi:10.1016/j.biombioe.2012.04.010.
  238. Tambone, F.; Terruzzi, L.; Scaglia, B.; Adani, F. Composting of the solid fraction of digestate derived from pig slurry: Biological processes and compost properties. *Waste Manag.* **2015**, *35*, 55–61, doi:10.1016/j.wasman.2014.10.014.
  239. Suthar, S.; Kumar, K.; Mutiyar, P.K. Nutrient recovery from compostable fractions of municipal solid wastes using vermitechnology. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2015**, *17*, 174–184, doi:10.1007/s10163-014-0238-x.
  240. Rini, J.; Deepthi, M.P.; Saminathan, K.; Narendhirakannan, R.T.; Karmegam, N.; Kathireswari, P. Nutrient recovery and vermicompost production from livestock solid wastes with epigeic earthworms. *Bioresour. Technol.* **2020**, *313*, 123690, doi:10.1016/j.biortech.2020.123690.
  241. Zawadzka, A.; Krzystek, L.; Stolarek, P.; Ledakowicz, S. Biodrying of organic fraction of municipal solid wastes. *Dry. Technol.* **2010**, *28*, 1220–1226, doi:10.1080/07373937.2010.483034.
  242. Avalos Ramirez, A.; Godbout, S.; Léveillé, F.; Zegan, D.; Larouche, J.P. Effect of temperature and air flow rate on carbon and nitrogen compounds changes during the biodrying of swine manure in order to produce combustible biomasses. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87*, 831–836, doi:10.1002/jctb.3744.
  243. Zawadzka, A., Krzystek, L., & Ledakowicz, S. Autothermal drying of organic fraction of municipal solid waste. *Environ. Prot. Eng.* **2009**, *35*, 123–133.
  244. Arlabosse, P., Ferrasse, J. H., Lecomte, D., Crine, M., Dumont, Y., & Léonard, A. Efficient sludge thermal processing: from drying to thermal valorization. In

- Modern Drying Technology. Energy Savings. 2011, 4: 295–329, doi:10.1002/9783527631681.ch8.
245. Czekala, W. Solid fraction of digestate from biogas plant as a material for pellets production. *Energies* **2021**, *14*, doi:10.3390/en14165034.
  246. Sahu, P.K.; Chakradhari, S.; Dewangan, S.; Patel, K.S. Combustion Characteristics of Animal Manures. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif)*. **2016**, *07*, 951–960, doi:10.4236/jep.2016.76084.
  247. Miranda, T.; Esteban, A.; Rojas, S.; Montero, I.; Ruiz, A. Combustion analysis of different olive residues. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 512–525, doi:10.3390/ijms9040512.
  248. Werle, S.; Sobek, S. Gasification of sewage sludge within a circular economy perspective: a Polish case study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 35422–35432, doi:10.1007/s11356-019-05897-2.
  249. Velghe, I.; Carleer, R.; Yperman, J.; Schreurs, S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *92*, 366–375, doi:10.1016/j.jaap.2011.07.011.
  250. Tokmurzin, D.; Kuspangaliyeva, B.; Aimbetov, B.; Abylkhani, B.; Inglezakis, V.; Anthony, E.J.; Sarbassov, Y. Characterization of solid char produced from pyrolysis of the organic fraction of municipal solid waste, high volatile coal and their blends. *Energy* **2020**, *191*, 1–34, doi:10.1016/j.energy.2019.116562.
  251. Lissens, G.; Thomsen, A.B.; De Baere, L.; Verstraete, W.; Ahring, B.K. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3418–3424, doi:10.1021/es035092h.
  252. Gerardo, M.L.; Zacharof, M.P.; Lovitt, R.W. Strategies for the recovery of nutrients and metals from anaerobically digested dairy farm sludge using cross-flow microfiltration. *Water Res.* **2013**, *47*, 4833–4842, doi:10.1016/j.watres.2013.04.019.
  253. Jin, Z.; Gong, H.; Temmink, H.; Nie, H.; Wu, J.; Zuo, J.; Wang, K. Efficient sewage pre-concentration with combined coagulation microfiltration for organic matter recovery. *Chem. Eng. J.* **2016**, *292*, 130–138, doi:10.1016/j.cej.2016.02.024.
  254. Xing, C.H.; Tardieu, E.; Qian, Y.; Wen, X.H. Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *J. Memb. Sci.* **2000**, *177*, 73–82, doi:10.1016/S0376-7388(00)00452-X.
  255. Avula, R.Y.; Nelson, H.M.; Singh, R.K. Recycling of poultry process wastewater by ultrafiltration. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2009**, *10*, 1–8, doi:10.1016/j.ifset.2008.08.005.
  256. Zhou, Z.; Chen, L.; Wu, Q.; Zheng, T.; Yuan, H.; Peng, N.; He, M. The valorization of biogas slurry with a pilot dual stage reverse osmosis membrane process. *Chem. Eng. Res. Des.* **2019**, *142*, 133–142, doi:10.1016/j.cherd.2018.12.005.
  257. Hoeksma, P.; de Buissonjé, F.E.; Aarnink, A.J.A. Full-scale production of mineral



- concentrates from pig slurry using reverse osmosis. In 9th Int. Livest. Environ. Symp. 2012, 6, 8-12. Valencia, Spain.
258. Bonmatí, A.; Flotats, X. Pig slurry concentration by vacuum evaporation: Influence of previous mesophilic anaerobic digestion process. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2003**, *53*, 21–31, doi:10.1080/10473289.2003.10466112.
  259. Jiang, A.; Zhang, T.; Zhao, Q.B.; Li, X.; Chen, S.; Frear, C.S. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure. *Biosyst. Eng.* **2014**, *119*, 117–126, doi:10.1016/j.biosystemseng.2013.10.008.
  260. Mallick, S.P.; Ryan, D.R.; Venkiteshwaran, K.; McNamara, P.J.; Mayer, B.K. Electro-oxidation to convert dissolved organic nitrogen and soluble non-reactive phosphorus to more readily removable and recoverable forms. *Chemosphere* **2021**, *279*, 130876, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130876.
  261. Lourinho, G.; Santos, D.M.F.; Brito, P.S.D. Electrooxidation studies of swine effluents before and after the anaerobic digestion process. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104712, doi:10.1016/j.jece.2020.104712.
  262. Ahn, K.H.; Park, K.Y.; Maeng, S.K.; Hwang, J.H.; Lee, J.W.; Song, K.G.; Choi, S. Ozonation of wastewater sludge for reductio and recycling. *Water Sci. Technol.* **2002**, *46*, 71–77, doi:10.2166/wst.2002.0293.
  263. Massé, D.I.; Croteau, F.; Masse, L. The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2819–2823, doi:10.1016/j.biortech.2006.07.040.
  264. Rico, C.; Rico, J.L.; Tejero, I.; Muñoz, N.; Gómez, B. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Manag.* **2011**, *31*, 2167–2173, doi:10.1016/j.wasman.2011.04.018.
  265. Vanotti, M.B.; Millner, P.D.; Hunt, P.G.; Ellison, A.Q. Removal of pathogen and indicator microorganisms from liquid swine manure in multi-step biological and chemical treatment. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 209–214, doi:10.1016/j.biortech.2004.05.010.
  266. Magrí, A.; Béline, F.; Dabert, P. Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic digester supernatants in manure processing - An overview. *J. Environ. Manage.* **2013**, *131*, 170–184, doi:10.1016/j.jenvman.2013.09.021.
  267. Kumar, R.; Pal, P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 17453–17464, doi:10.1007/s11356-015-5450-2.
  268. Cerrillo, M.; Palatsi, J.; Comas, J.; Vicens, J.; Bonmatí, A. Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant - removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 1135–1143, doi:10.1002/jctb.4459.
  269. Bauer, P.J.; Szogi, A.A.; Vanotti, M.B. Agronomic effectiveness of calcium

- phosphate recovered from liquid swine manure. *Agron. J.* **2007**, *99*, 1352–1356, doi:10.2134/agronj2006.0354.
270. Vanotti, M. B., Szogi, A. A., & Hunt, P.G. Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater. *Trans. ASAE* **2003**, *46*, 1665–1674, doi: 10.13031/2013.15637.
271. Hu, Y.; Kumar, M.; Wang, Z.; Zhan, X.; Stengel, D.B. Filamentous microalgae as an advantageous co-substrate for enhanced methane production and digestate dewaterability in anaerobic co-digestion of pig manure. *Waste Manag.* **2021**, *119*, 399–407, doi:10.1016/j.wasman.2020.10.041.
272. Melse, R. W., & Ogink, N.W.M. Air scrubbing techniques for ammonia and odor reduction at livestock operations: Review of on-farm research in the Netherlands. *Trans. ASAE* **2005**, *48*, 2303–2313, doi:10.13031/2013.20094.
273. Dumont, E.; Hamon, L.; Lagadec, S.; Landrain, P.; Landrain, B.; Andrès, Y. NH<sub>3</sub> biofiltration of piggery air. *J. Environ. Manage.* **2014**, *140*, 26–32, doi:10.1016/j.jenvman.2014.03.008.
274. Melse, R.W.; Hol, J.M.G. Biofiltration of exhaust air from animal houses: Evaluation of removal efficiencies and practical experiences with biobeds at three field sites. *Biosyst. Eng.* **2017**, *159*, 59–69, doi:10.1016/j.biosystemseng.2017.04.007.
275. Liu, F.; Fiencke, C.; Guo, J.; Rieth, R.; Cuhls, C.; Dong, R.; Pfeiffer, E.M. Bioscrubber treatment of exhaust air from intensive pig production: Case study in northern Germany at mild climate condition. *Eng. Life Sci.* **2017**, *17*, 458–466, doi:10.1002/elsc.201600169.
276. Flotats, X.; Bonmatí, A.; Palatsi, J.; Foged, H.L. Trends on Manure Processing in Europe. In Proceedings of the Book of Proceedings, 2nd International Conference of wastes: solutions, treatments and opportunities; Braga, 2013; 11–13.
277. Ullman, J.L.; Mukhtar, S.; Lacey, R.E.; Carey, J.B. A review of literature concerning odors, ammonia, and dust from broiler production facilities: 4. Remedial management practices. *J. Appl. Poult. Res.* **2004**, *13*, 521–531, doi:10.1093/japr/13.3.521.
278. Van der Heyden, C.; Demeyer, P.; Volcke, E.I.P. Mitigating emissions from pig and poultry housing facilities through air scrubbers and biofilters: State-of-the-art and perspectives. *Biosyst. Eng.* **2015**, *134*, 74–93, doi:10.1016/j.biosystemseng.2015.04.002.
279. *VERA test protocol for air cleaning technologies, Version 2:2018-09 ©; 2018.*
280. Hadlocon, L.J.S.; Manuzon, R.B.; Zhao, L. Development and evaluation of a full-scale spray scrubber for ammonia recovery and production of nitrogen fertilizer at poultry facilities. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2015**, *36*, 405–416, doi:10.1080/09593330.2014.950346.
281. Hadlocon, L.S.; Zhao, L.Y.; Manuzon, R.B.; Elbatawi, I.E. An acid spray scrubber for recovery of ammonia emissions from a deep-pit swine facility. *Trans. ASABE* **2014**, *57*, 949–960, doi:10.13031/trans.57.10576.

282. Van der Heyden, C.; Brusselman, E.; Volcke, E.I.P.; Demeyer, P. Continuous measurements of ammonia, nitrous oxide and methane from air scrubbers at pig housing facilities. *J. Environ. Manage.* **2016**, *181*, 163–171, doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.006.
283. Matthieu Girard, Joahnn H. Palacios, M.B.; Pelletier, S.G. and F. Biodegradation in Animal Manure Management. In *Biodegradation-Engineering and Technology*; IntechOpen, Ed.; IntechOpen. 2013; 251–274.
284. Lais, S.; Buscher, W. Reduzierung von Ammoniak- und Geruchsemissionen a us der Tierhaltung durch biologische Abluftwasche Reduction of Ammonia and Odour Emission from Livestock Buildings by Bioscrubbers. *Agrartechnische Forschung*, 1995, *2*, 102–108.
285. Revah, S.; Morgan-Sagastume, J.M. Methods of odor and VOC control. In: *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. Z Shareefdeen, A Singh (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg, 2005, 29-64, doi: 10.1007/3-540-27007-8\_3.
286. Van der Heyden, C.; De Mulder, T.; Volcke, E.I.P.; Demeyer, P.; Heyndrickx, M.; Rasschaert, G. Long-term microbial community dynamics at two full-scale biotrickling filters treating pig house exhaust air. *Microb. Biotechnol.* **2019**, *12*, 775–786, doi:10.1111/1751-7915.13417.
287. Deshusses, M.A.; Webster, T.S. Construction and economics of a pilot/full-scale biological trickling filter reactor for the removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2000**, *50*, 1947–1956, doi:10.1080/10473289.2000.10464220.
288. Deshusses, M. A., & Cox, H.H. A cost benefit approach to reactor sizing and nutrient supply for biotrickling filters for air pollution control. *Environ. Prog.* **1999**, *18*, 188–196, doi:10.1002/ep.670180315.
289. Melse, R.W.; Ploegaert, J.P.M.; Ogink, N.W.M. Biotrickling filter for the treatment of exhaust air from a pig rearing building: Ammonia removal performance and its fluctuations. *Biosyst. Eng.* **2012**, *113*, 242–252, doi:10.1016/j.biosystemseng.2012.08.010.
290. Andres, Y.; Dumont, E.; Le Cloirec, P.; Ramirez-Lopez, E. Wood bark as packing material in a biofilter used for air treatment. *Environ. Technol.* **2006**, *27*, 1297–1301, doi:10.1080/09593332708618747.
291. Devinny, J. S., Deshusses, M. A., & Webster, T.S. *Biofiltration for air pollution control*; CRC press, Ed.; Lewis publishers, 2017.
292. Maia, G.D.N.; Day V, G.B.; Gates, R.S.; Taraba, J.L. Ammonia biofiltration and nitrous oxide generation during the start-up of gas-phase compost biofilters. *Atmos. Environ.* **2012**, *46*, 659–664, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.10.019.
293. Dumont, E.; Lagadec, S.; Landrain, P.; Landrain, B.; Andrès, Y. N<sub>2</sub>O generation resulting from piggery air biofiltration. *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 337–341, doi:10.1016/j.cej.2014.03.058.
294. Pinnette, J.R.; Giggey, M.D.; Hendry, G.E.; Richardson, C.M. Moisture balance of an open biofilter. *Compost Sci. Util.* **1993**, *1*, 8–22,

doi:10.1080/1065657X.1993.10757867.

295. Sheridan, B.; Curran, T.; Dodd, V.; Colligan, J. Biofiltration of odour and ammonia from a pig unit - A pilot-scale study. *Biosyst. Eng.* **2002**, *82*, 441–453, doi:10.1006/bioe.2002.0083.
296. Krivolapov, I.; Astapov, A.; Akishin, D.; Korotkov, A.; Shcherbakov, S. Determination of the air purification efficiency when using a biofilter. *J. Ecol. Eng.* **2019**, *20*, 232–239, doi:10.12911/22998993/113581.
297. Samani Majd, A.M. Application of Gas-Permeable Membranes for Mitigation of Ammonia Gas from Animal Manure, 2015.
298. ZEUS Polymer Extrusions. Catalog 11; 2011.
299. EL-Bourawi, M.S.; Khayet, M.; Ma, R.; Ding, Z.; Li, Z.; Zhang, X. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. *J. Memb. Sci.* **2007**, *301*, 200–209, doi:10.1016/j.memsci.2007.06.021.
300. Ahn, Y.T.; Hwang, Y.H.; Shin, H.S. Application of PTFE membrane for ammonia removal in a membrane contactor. *Water Sci. Technol.* **2011**, *63*, 2944–2948, doi:10.2166/wst.2011.141.
301. Soto-Herranz, M.; Sánchez-Báscones, M.; Antolín-Rodríguez, J.M.; Vanotti, M.B.; Martín-Ramos, P. Effect of acid flow rate, membrane surface area, and capture solution on the effectiveness of suspended gpm systems to recover ammonia. *Membranes (Basel)*. **2021**, *11*, doi:10.3390/membranes11070538.
302. Kong, J., & Li, K. An improved gas permeation method for characterising and predicting the performance of microporous asymmetric hollow fibre membranes used in gas absorption. *J. Memb. Sci.* **2001**, *182*, 271–281, doi:10.1016/S0376-7388(00)00573-1.
303. Zhang, L.; Lee, Y.W.; Jahng, D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 5048–5059, doi:10.1016/j.biortech.2011.01.082.
304. Schneider, M.; Marison, I.; Von Stockar, U. Principles of an efficient new method for the removal of ammonia from animal cell cultures using hydrophobic membranes. *Enzym. Microb. Technol.* 1994, *16*, 957–963, doi: 10.1016/0141-0229(94)90004-3.
305. Semmens, M.J.; Foster, D.M.; Cussler, E.L. Ammonia removal from water using microporous hollow fibers. *J. Memb. Sci.* **1990**, *51*, 127–140, doi:10.1016/S0376-7388(00)80897-2.
306. Soto-Herranz, M.; Sánchez-Báscones, M.; Antolín-Rodríguez, J.M.; Martín-Ramos, P. Reduction of Ammonia Emissions from Laying Hen Manure in a Closed Composting Process Using Gas-Permeable Membrane Technology. *Agronomy* **2021**, *11*, 2384, doi:10.3390/agronomy11122384.
307. Molinuevo-Salces, B.; Riaño, B.; Vanotti, M.B.; Hernández-González, D.; García-González, M.C. Pilot-scale demonstration of membrane-based nitrogen recovery from swine manure. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10*, 1–13,

doi:10.3390/membranes10100270.

308. Samani Majd, A.M.; Mukhtar, S. Ammonia recovery enhancement using a tubular gas-permeable membrane system in laboratory and field-scale studies. *Trans. ASABE* **2013**, *56*, 1951–1958, doi:10.13031/trans.56.10261.
309. Wing, S.; Wolf, S. Intensive livestock operations, health, and quality of life among eastern North Carolina residents. *Environ. Health Perspect.* **2000**, *108*, 233–238, doi:10.1289/ehp.00108233.
310. Webb, J.; Menzi, H.; Pain, B.F.; Misselbrook, T.H.; Dämmgen, U.; Hendriks, H.; Döhler, H. Managing ammonia emissions from livestock production in Europe. *Environ. Pollut.* **2005**, *135*, 399–406, doi:10.1016/j.envpol.2004.11.013.
311. Molinuevo-Salces, B.; Riaño, B.; Vanotti, M.B.; García-González, M.C. Gas-Permeable Membrane Technology Coupled With Anaerobic Digestion for Swine Manure Treatment. *Front. Sustain. Food Syst.* **2018**, *2*, 1–12, doi:10.3389/fsufs.2018.00025.
312. Xie, M.; Shon, H.K.; Gray, S.R.; Elimelech, M. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. *Water Res.* **2016**, *89*, 210–221, doi:10.1016/j.watres.2015.11.045.
313. Keyzer, M. Towards a Closed Phosphorus Cycle. *Economist* **2010**, *158*, 411–425, doi:10.1007/s10645-010-9150-5.
314. Masse, L.; Massé, D.I.; Pellerin, Y.; Dubreuil, J. Osmotic pressure and substrate resistance during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* **2010**, *348*, 28–33, doi:10.1016/j.memsci.2009.10.038.
315. Daguerre-Martini, S.; Vanotti, M.B.; Rodriguez-Pastor, M.; Rosal, A.; Moral, R. Nitrogen recovery from wastewater using gas-permeable membranes: Impact of inorganic carbon content and natural organic matter. *Water Res.* **2018**, *137*, 201–210, doi:10.1016/j.watres.2018.03.013.
316. Beckinghausen, A.; Odlare, M.; Thorin, E.; Schwede, S. From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater. *Appl. Energy* **2020**, *263*, 114616, doi:10.1016/j.apenergy.2020.114616.
317. Munasinghe-Arachchige, S.P.; Cooke, P.; Nirmalakhandan, N. Recovery of nitrogen-fertilizer from centrate of anaerobically digested sewage sludge via gas-permeable membranes. *J. Water Process Eng.* **2020**, *38*, 101630, doi:10.1016/j.jwpe.2020.101630.
318. Oliveira Filho, J. de S.; Daguerre-Martini, S.; Vanotti, M.B.; Saez-Tovar, J.; Rosal, A.; Perez-Murcia, M.D.; Bustamante, M.A.; Moral, R. Recovery of Ammonia in Raw and Co-digested Swine Manure Using Gas-Permeable Membrane Technology. *Front. Sustain. Food Syst.* **2018**, *2*, 1–9, doi:10.3389/fsufs.2018.00030.
319. Sürmeli, R.; Bayrakdar, A.; Çalli, B. Removal and recovery of ammonia from chicken manure. *Water Sci. Technol.* **2017**, *75*, 2811–2817, doi:10.2166/wst.2017.116.

320. Riaño, B.; Molinuevo-Salces, B.; Vanotti, M.B.; García-González, M.C. Application of gas-permeable membranes for-semi-continuous ammonia recovery from swine manure. *Environ. - MDPI* **2019**, *6*, doi:10.3390/environments6030032.
321. He, L.; Wang, Y.; Zhou, T.; Zhao, Y. Enhanced ammonia resource recovery from wastewater using a novel flat sheet gas-permeable membrane. *Chem. Eng. J.* **2020**, *400*, 125338, doi:10.1016/j.cej.2020.125338.
322. Chen, B.; Shao, Y.; Shi, M.; Ji, L.; He, Q.; Yan, S. Anaerobic digestion of chicken manure coupled with ammonia recovery by vacuum-assisted gas-permeable membrane process. *Biochem. Eng. J.* **2021**, *175*, 108135, doi:10.1016/j.bej.2021.108135.
323. Buabeng F, Hashem F.M, Millner P, Matias B.V, T.J. and A.A. Controlling poultry house ammonia emissions using gas permeable membrane systems. *Br. J. Environ. Sci.* **2018**, *6*, 1–11.
324. Soto-Herranz, M.; Sánchez-Báscones, M.; Antolín-Rodríguez, J.M.; Martín-Ramos, P. Pilot plant for the capture of ammonia from the atmosphere of pig and poultry farms using gas-permeable membrane technology. *Membranes (Basel)*. **2021**, *11*, doi:10.3390/membranes11110859.
325. Lora Grando, R.; de Souza Antune, A.M.; da Fonseca, F.V.; Sánchez, A.; Barrena, R.; Font, X. Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80*, 44–53, doi:10.1016/j.rser.2017.05.079.
326. I. Angelidaki, B.K.A. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *38*, 560–564, doi:10.1007/BF00242955.
327. Gallert, C.; Bauer, S.; Winter, J. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *50*, 495–501, doi:10.1007/s002530051326.
328. Chen, Y.; Cheng, J.J.; Creamer, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4044–4064, doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057.
329. Shi, X.; Lin, J.; Zuo, J.; Li, P.; Li, X.; Guo, X. Effects of free ammonia on volatile fatty acid accumulation and process performance in the anaerobic digestion of two typical bio-wastes. *J. Environ. Sci. (China)* **2017**, *55*, 49–57, doi:10.1016/j.jes.2016.07.006.
330. Serna-Maza, A.; Heaven, S.; Banks, C.J. Ammonia removal in food waste anaerobic digestion using a side-stream stripping process. *Bioresour. Technol.* **2014**, *152*, 307–315, doi:10.1016/j.biortech.2013.10.093.
331. Fotidis, I.A.; Karakashev, D.; Kotsopoulos, T.A.; Martzopoulos, G.G.; Angelidaki, I. Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition. *FEMS Microbiol. Ecol.* **2013**, *83*, 38–48, doi:10.1111/j.1574-6941.2012.01456.x.
332. Callaghan, F.J.; Wase, D.A.J.; Thayanithy, K.; Forster, C.F. Co-digestion of waste

- organic solids: Batch studies. *Bioresour. Technol.* **1999**, *67*, 117–122, doi:10.1016/S0960-8524(98)00108-4.
333. Kayhanian, M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **1999**, *20*, 355–365, doi:10.1080/09593332008616828.
  334. Lauterböck, B.; Ortner, M.; Haider, R.; Fuchs, W. Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. *Water Res.* **2012**, *46*, 4861–4869, doi:10.1016/j.watres.2012.05.022.
  335. Shi, X.; Zuo, J.; Zhang, M.; Wang, Y.; Yu, H.; Li, B. Enhanced biogas production and in situ ammonia recovery from food waste using a gas-membrane absorption anaerobic reactor. *Bioresour. Technol.* **2019**, *292*, 121864, doi:10.1016/j.biortech.2019.121864.
  336. Romero-güiza, M.S.; Mata-alvarez, J.; María, J.; Rivera, C. Nutrient recovery technologies for anaerobic digestion systems : An overview of nutrient recovery technologies for anaerobic digestion systems. *Bucaramanga* 2015, *29*, 7–26, doi: 10.18273/revion.v29n1-2016001.
  337. Toop, T.A.; Ward, S.; Oldfield, T.; Hull, M.; Kirby, M.E.; Theodorou, M.K. AgroCycle - Developing a circular economy in agriculture. *Energy Procedia* **2017**, *123*, 76–80, doi:10.1016/j.egypro.2017.07.269.
  338. Serna-Maza, A.; Heaven, S.; Banks, C.J. Biogas stripping of ammonia from fresh digestate from a food waste digester. *Bioresour. Technol.* **2015**, *190*, 66–75, doi:10.1016/j.biortech.2015.04.041.
  339. Bayrakdar, A.; Sürmeli, R.Ö.; Çalli, B. Dry anaerobic digestion of chicken manure coupled with membrane separation of ammonia. *Bioresour. Technol.* **2017**, *244*, 816–823, doi:10.1016/j.biortech.2017.08.047.
  340. Bustamante, M.A.; Restrepo, A.P.; Alburquerque, J.A.; Pérez-Murcia, M.D.; Paredes, C.; Moral, R.; Bernal, M.P. Recycling of anaerobic digestates by composting: Effect of the bulking agent used. *J. Clean. Prod.* **2013**, *47*, 61–69, doi:10.1016/j.jclepro.2012.07.018.
  341. Maheshwari, D.K.; Dheeman, S.; Agarwal, M. Decomposition of Organic Materials into High Value Compost for Sustainable Crop Productivity. In *Composting for Sustainable Agriculture*. Springer International Publishing Switzerland 2014, 245–267, doi: 10.1007/978-3-319-08004-8\_12.
  342. Roman, P., Martinez, M. M., & Pantoja, A. *Farmer's Compost Handbook—Experiences in Latin America*. Food and Agriculture Organisation of the United Nations. Regional Office for Latin America and the Caribbean. Santiago, 2015.
  343. Bolan, N.S.; Szogi, A.A.; Chuasavathi, T.; Seshadri, B.; Rothrock, M.J.; Panneerselvam, P. Uses and management of poultry litter. *Worlds. Poult. Sci. J.* **2010**, *66*, 673–698, doi:10.1017/S0043933910000656.
  344. Agyarko-Mintah, E.; Cowie, A.; Van Zwieten, L.; Singh, B.P.; Smillie, R.; Harden, S.; Fornasier, F. Biochar lowers ammonia emission and improves nitrogen retention in poultry litter composting. *Waste Manag.* **2017**, *61*, 129–137,

doi:10.1016/j.wasman.2016.12.009.

345. Boraste, A., Vamsi, K. K., Jhadav, A., Khairnar, Y., Gupta, N., Trivedi, S., ... & Joshi, B. Biofertilizers: A novel tool for agriculture. *Int. J. Microbiol. Res.* **2009**, *1*, 23–31, doi:10.9735/0975-5276.1.2.23-31.
346. Martins, O.; Dewes, T. Loss of nitrogenous compounds during composting of animal wastes. *Bioresour. Technol.* **1992**, *42*, 103–111, doi:10.1016/0960-8524(92)90068-9.
347. Beck-Friis, B.; Smårs, S.; Jönsson, H.; Kirchmann, H. Gaseous emissions of carbon dioxide, ammonia and nitrous oxide from organic household waste in a compost reactor under different temperature regimes. *J. Agric. Eng. Res.* **2001**, *78*, 423–430, doi:10.1006/jaer.2000.0662.
348. Cáceres, R.; Malińska, K.; Marfà, O. Nitrification within composting: A review. *Waste Manag.* **2018**, *72*, 119–137, doi:10.1016/j.wasman.2017.10.049.
349. Janczak, D.; Malińska, K.; Czekala, W.; Cáceres, R.; Lewicki, A.; Dach, J. Biochar to reduce ammonia emissions in gaseous and liquid phase during composting of poultry manure with wheat straw. *Waste Manag.* **2017**, *66*, 36–45, doi:10.1016/j.wasman.2017.04.033.
350. Wang, Y.; Akdeniz, N.; Yi, S. Biochar-amended poultry mortality composting to increase compost temperatures, reduce ammonia emissions, and decrease leachate's chemical oxygen demand. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2021**, *315*, 107451, doi:10.1016/j.agee.2021.107451.
351. Li, Y. bei; Liu, T. ting; Song, J. li; Lv, J. hua; Jiang, J. shao Effects of chemical additives on emissions of ammonia and greenhouse gas during sewage sludge composting. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *143*, 129–137, doi:10.1016/j.psep.2020.05.056.
352. Ren, L.; Schuchardt, F.; Shen, Y.; Li, G.; Li, C. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk. *Waste Manag.* **2010**, *30*, 885–892, doi:10.1016/j.wasman.2009.08.006.
353. Chen, H.; Awasthi, M.K.; Liu, T.; Zhao, J.; Ren, X.; Wang, M.; Duan, Y.; Awasthi, S.K.; Zhang, Z. Influence of clay as additive on greenhouse gases emission and maturity evaluation during chicken manure composting. *Bioresour. Technol.* **2018**, *266*, 82–88, doi:10.1016/j.biortech.2018.06.073.
354. Zhao, Y.; Li, W.; Chen, L.; Meng, L.; Zheng, Z. Effect of enriched thermotolerant nitrifying bacteria inoculation on reducing nitrogen loss during sewage sludge composting. *Bioresour. Technol.* **2020**, *311*, 123461, doi:10.1016/j.biortech.2020.123461.
355. Shan, G.; Li, W.; Gao, Y.; Tan, W.; Xi, B. Additives for reducing nitrogen loss during composting: A review. *J. Clean. Prod.* **2021**, *307*, 127308, doi:10.1016/j.jclepro.2021.127308.
356. Sun, X., Ma, S., Han, L., Huang, G. Design and test on lab-scale intelligent membrane-covered aerobic composting reactor. *Trans. Chin. Soc. Agric. Mach* **2016**, *47*, 240–245, doi:10.604https://doi.org/10.6041/j.issn.1000-



1298.2016.12.029.

357. Ma, S.; Xiong, J.; Cui, R.; Sun, X.; Han, L.; Xu, Y.; Kan, Z.; Gong, X.; Huang, G. Effects of intermittent aeration on greenhouse gas emissions and bacterial community succession during large-scale membrane-covered aerobic composting. *J. Clean. Prod.* **2020**, *266*, doi:10.1016/j.jclepro.2020.121551.
358. Sun, X.; Ma, S.; Han, L.; Li, R.; Schlick, U.; Chen, P.; Huang, G. The effect of a semi-permeable membrane-covered composting system on greenhouse gas and ammonia emissions in the Tibetan Plateau. *J. Clean. Prod.* **2018**, *204*, 778–787, doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.061.
359. Pradhan, S.K.; Mikola, A.; Heinonen-Tanski, H.; Vahala, R. Recovery of nitrogen and phosphorus from human urine using membrane and precipitation process. *J. Environ. Manage.* **2019**, *247*, 596–602, doi:10.1016/j.jenvman.2019.06.046.
360. Uzkurt Kaljunen, J.; Al-Juboori, R.A.; Mikola, A.; Righetto, I.; Konola, I. Newly developed membrane contactor-based N and P recovery process: Pilot-scale field experiments and cost analysis. *J. Clean. Prod.* **2021**, *281*, 125288, doi:10.1016/j.jclepro.2020.125288.
361. Beltrán-Rocha, J.C.; Guajardo-Barbosa, C.; Barceló-Quinta, I.D.; López-Chuken, U.J. Biotreatment of secondary municipal effluents using microalgae: Effect of pH, nutrients (C, N AND P) and CO<sub>2</sub> enrichment. *Rev. Biol. Mar. Oceanogr.* **2017**, *52*, 417–427, doi:10.4067/s0718-19572017000300001.
362. Chen, Y.; Lin, B.; Wang, H.; Yang, Y.; Zhu, H.; Yu, W.; Basset, J. Surface modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by hydrazine: Simple way for noble-metal free hydrogen evolution catalysts. *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 339–346, doi:10.1016/j.cej.2015.10.080.
363. Tian, Z.; Wang, S.; Wang, Y.; Ma, X.; Cao, K.; Peng, D.; Wu, X.; Wu, H.; Jiang, Z. Enhanced gas separation performance of mixed matrix membranes from graphitic carbon nitride nanosheets and polymers of intrinsic microporosity. *J. Memb. Sci.* **2016**, *514*, 15–24, doi:10.1016/j.memsci.2016.04.019.
364. Ebadi Amooghin, A.; Omidkhah, M.; Kargari, A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2015**, *490*, 364–379, doi:10.1016/j.memsci.2015.04.070.
365. Yong, W.F.; Li, F.Y.; Chung, T.S.; Tong, Y.W. Highly permeable chemically modified PIM-1/Matrimid membranes for green hydrogen purification. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13914–13925, doi:10.1039/c3ta13308g.
366. Xiao, Y.; Chung, T.S.; Guan, H.M.; Guiver, M.D. Synthesis, cross-linking and carbonization of co-polyimides containing internal acetylene units for gas separation. *J. Memb. Sci.* **2007**, *302*, 254–264, doi:10.1016/j.memsci.2007.06.068.
367. Guo, Y.; Chen, J.; Hao, X.; Zhang, J.; Feng, X.; Zhang, H. A novel process for preparing expanded Polytetrafluoroethylene(ePTFE) micro-porous membrane through ePTFE/ePTFE co-stretching technique. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2081–2085, doi:10.1007/s10853-006-1214-1.
368. Hasanoğlu, A.; Romero, J.; Pérez, B.; Plaza, A. Ammonia removal from

- wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 530–537, doi:10.1016/j.cej.2010.03.064.
369. Palakodeti, A.; Azman, S.; Rossi, B.; Dewil, R.; Appels, L. A critical review of ammonia recovery from anaerobic digestate of organic wastes via stripping. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *143*, 110903, doi:10.1016/j.rser.2021.110903.
  370. Huang, J.-C.; Shang, C. Air Stripping. *Adv. Physicochem. Treat. Process.* **2006**, *4*, 47–79, doi:10.1007/978-1-59745-029-4\_2.
  371. Damtie, M.M.; Volpin, F.; Yao, M.; Tijing, L.D.; Hailemariam, R.H.; Bao, T.; Park, K.D.; Shon, H.K.; Choi, J.S. Ammonia recovery from human urine as liquid fertilizers in hollow fiber membrane contactor: Effects of permeate chemistry. *Environ. Eng. Res.* **2021**, *26*, 1–9, doi:10.4491/eer.2019.523.
  372. Zhang, C.; Ma, J.; Waite, T.D. The impact of absorbents on ammonia recovery in a capacitive membrane stripping system. *Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 122851, doi:10.1016/j.cej.2019.122851.
  373. Moral, R.; Perez-Murcia, M.D.; Perez-Espinosa, A.; Moreno-Caselles, J.; Paredes, C. Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste Manag.* **2005**, *25*, 719–725, doi:10.1016/j.wasman.2004.09.010.
  374. Tabase, R.K.; Millet, S.; Brusselman, E.; Ampe, B.; De Cuyper, C.; Sonck, B.; Demeyer, P. Effect of ventilation control settings on ammonia and odour emissions from a pig rearing building. *Biosyst. Eng.* **2020**, *192*, 215–231, doi:10.1016/j.biosystemseng.2020.01.022.
  375. Rasmussen, S.B.; Portela, R.; Bazin, P.; Ávila, P.; Bañares, M.A.; Daturi, M. Transient operando study on the NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> interplay in V-SCR monolithic catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *224*, 109–115, doi:10.1016/j.apcatb.2017.10.026.
  376. Jarvis, Å.; Sundberg, C.; Milenkovski, S.; Pell, M.; Smårs, S.; Lindgren, P.E.; Hallin, S. Activity and composition of ammonia oxidizing bacterial communities and emission dynamics of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in a compost reactor treating organic household waste. *J. Appl. Microbiol.* **2009**, *106*, 1502–1511, doi:10.1111/j.1365-2672.2008.04111.x.
  377. Li, Y.; Liu, Y.; Yong, X.; Wu, X.; Jia, H.; Wong, J.W.C.; Wu, H.; Zhou, J. Odor emission and microbial community succession during biogas residue composting covered with a molecular membrane. *Bioresour. Technol.* **2020**, *297*, 122518, doi:10.1016/j.biortech.2019.122518.
  378. Sun, X.; Ma, S.; Han, L.; Li, R.; Schlick, U.; Chen, P.; Huang, G. The effect of a semi-permeable membrane-covered composting system on greenhouse gas and ammonia emissions in the Tibetan Plateau. *J. Clean. Prod.* **2018**, *204*, 778–787, doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.061.
  379. Chowdhury, M.A.; de Neergaard, A.; Jensen, L.S. Potential of aeration flow rate and bio-char addition to reduce greenhouse gas and ammonia emissions during

- manure composting. *Chemosphere* **2014**, *97*, 16–25, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.030.
380. Zhou, G.; Qiu, X.; Chen, L.; Zhang, C.; Ma, D.; Zhang, J. Succession of organics metabolic function of bacterial community in response to addition of earthworm casts and zeolite in maize straw composting. *Bioresour. Technol.* **2019**, *280*, 229–238, doi:10.1016/j.biortech.2019.02.015.
381. CREA. 2005. Available online: <http://crea.uclm.es/siar/publicaciones/files/HOJA11.pdf> (accessed on 14 November 2021).
382. Jamaludin, Z.; Rollings-Scattergood, S.; Lutes, K.; Vaneckhaute, C. Evaluation of sustainable scrubbing agents for ammonia recovery from anaerobic digestate. *Bioresour. Technol.* **2018**, *270*, 596–602, doi:10.1016/j.biortech.2018.09.007.
383. Vanotti, M.B.; Sanchez Bascones, M.; Millner, P.; Szogi, A.A.; Hashem, F. Development of treatment modules for capturing ammonia emissions from poultry manures and recovering the nitrogen. *IV Symp. Agric. Agroindustrial Waste Manag.* **2015**, 7–10.
384. Sander, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 4399–4981, doi:10.5194/acp-15-4399-2015.
385. Hales, J.M.; Drewes, D.R. Solubility of ammonia in water at low concentrations. *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 1133–1147, doi:10.1016/0004-6981(79)90037-4.
386. Reig, M.; Vecino, X.; Gibert, O.; Valderrama, C.; Cortina, J.L. Study of the operational parameters in the hollow fibre liquid-liquid membrane contactors process for ammonia valorisation as liquid fertiliser. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *255*, 117768, doi:10.1016/j.seppur.2020.117768.
387. De Dobbelaere, A.; De Keulenaere, B.; De Mey, J.; Lebuf, V.; Meers, E.; Ryckaert, B.; Schollier, C.; Van Driessche, J. Small-scale anaerobic digestion: Case studies in Western Europe. *Enerpedia* **2015**, doi:10.13140/RG.2.1.1502.0883.
388. Saha, C.K.; Ammon, C.; Berg, W.; Fiedler, M.; Loebstin, C.; Sanftleben, P.; Brunsch, R.; Amon, T. Seasonal and diel variations of ammonia and methane emissions from a naturally ventilated dairy building and the associated factors influencing emissions. *Sci. Total Environ.* **2014**, *468–469*, 53–62, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.015.
389. Guo, L.; Zhao, B.; Jia, Y.; He, F.; Chen, W. Mitigation Strategies of Air Pollutants for Mechanical Ventilated Livestock and Poultry Housing — A Review. *Atmosphere*. **2022**, *13* (3): 452, doi: 10.3390/atmos13030452.

---

***PUBLICACIONES CIENTÍFICAS***

## 8. PUBLICACIONES

En esta sección se recopila producción científica fruto de la presente Tesis Doctoral. Se enumeran los artículos por orden de publicación:

**Art #1.** Effects of Protonation, Hydroxylamination, and Hydrazination of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the Performance of Matrimid<sup>®</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membranes.

Base de indexación: WOS (JCR), Categoría: Materials Science multidisciplinary.

Índice de impacto: 3,564 (Q1, posición de la publicación: 71/293).

Citas: 11 (WOS, JCR) y 13 (Google escolar).

**Art #2.** Effect of the Type of Gas-Permeable Membrane in Ammonia Recovery from Air.

Base de indexación: WOS (JCI), Categoría: Environmental Sciences; SCOPUS, Categoría: Environmental Sciences.

Índice de impacto: JCI: 0,50 (Q3, posición de la publicación: 195/302); SCOPUS: 4,1 (Q1, posición de la publicación: 51/220).

Citas: 6 (WOS, JCI) y 8 (Google escolar).

**Art #3.** Effect of Acid Flow Rate, Membrane Surface Area, and Capture Solution on the Effectiveness of Suspended GPM Systems to Recover Ammonia.

Base de indexación: WOS (JCR), Categoría: Polymer Science.

Índice de impacto: 4,562 (Q1, posición de la publicación: 21/90)

Citas: 2 (WOS, JCR) y 3 (Google escolar).

**Art #4.** Pilot Plant for the Capture of Ammonia from the Atmosphere of Pig and Poultry Farms Using Gas-Permeable Membrane Technology.

Base de indexación: WOS (JCR), Categoría: Polymer Science.

Índice de impacto: 4,562 (Q1, posición de la publicación: 21/90)

Citas: 1 (WOS, JCR) y 2 (Google escolar).

**Art #5.** Reduction of Ammonia Emissions from Laying Hen Manure in a Closed Composting Process Using Gas-Permeable Membrane Technology.

Base de indexación: WOS (JCR), Categoría: Agronomy y Plant Sciences.

Índice de impacto: 3,949 (Q1, posición de la publicación: 18/90 y 55/238)

Citas: 0 (WOS, JCR) y 0 (Google académico).

**Art #6.** Evaluation of Different Capture Solutions for Ammonia Recovery in Suspended Gas Permeable Membrane Systems.

Base de indexación: WOS (JCR), Categoría: Polymer Science.

Índice de impacto: 4,562 (Q1, posición de la publicación: 21/90), correspondiente al año 2021.

Citas: 0 (WOS, JCR) y 0 (Google académico).

▪ **Relación de publicaciones científicas y sus doi**

**Art #1.** Effects of Protonation, Hydroxylation, and Hydrazination of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the Performance of Matrimid<sup>®</sup>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membranes.

<https://doi.org/10.3390/nano8121010>

**Art #2.** Effect of the Type of Gas-Permeable Membrane in Ammonia Recovery from Air.

<https://doi.org/10.3390/environments6060070>

**Art #3.** Effect of Acid Flow Rate, Membrane Surface Area, and Capture Solution on the Effectiveness of Suspended GPM Systems to Recover Ammonia.

<https://doi.org/10.3390/membranes11070538>

**Art #4.** Pilot Plant for the Capture of Ammonia from the Atmosphere of Pig and Poultry Farms Using Gas-Permeable Membrane Technology.

<https://doi.org/10.3390/membranes11110859>

**Art #5.** Reduction of Ammonia Emissions from Laying Hen Manure in a Closed Composting Process Using Gas-Permeable Membrane Technology.

<https://doi.org/10.3390/agronomy11122384>

**Art #6.** Evaluation of Different Capture Solutions for Ammonia Recovery in Suspended Gas Permeable Membrane Systems.

<https://doi.org/10.3390/membranes12060572>

