



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

Valorización de residuos orgánicos mediante la obtención de fertilizantes

Autor:

Méndez Retamero, Cristina María

Tutor:

Coca Sanz, Mónica

Cotutor:

Fernández Delgado, Marina

Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, julio 2019

RESUMEN

Este TFG propone un estudio para la recuperación de fósforo en forma de estruvita para su uso como fertilizante agrícola a partir de material bioestabilizado. Se analiza, en primer lugar, la generación, gestión y marco legal de los residuos municipales y las tecnologías de extracción para la recuperación de nutrientes. Se aborda el estudio experimental del proceso, analizando la influencia de las condiciones de operación (tipo de disolvente, temperatura, tiempo) en la recuperación de fósforo. Por último, se realiza un estudio previo de la viabilidad económica de una planta con una capacidad de tratamiento de 800 t/año de material bioestabilizado obteniéndose 100 t/año de estruvita. El proceso consta de un tratamiento de extracción ácida, eliminación de metales mediante membranas y un sistema de precipitación en el que se obtiene estruvita. El estudio económico concluye que el coste de la planta es de 261.626€ recuperándose la inversión en el séptimo año.

Palabras clave: recuperación de nutrientes; residuos municipales; material bioestabilizado; estruvita, economía circular.

ABSTRACT

This TFG proposes a study for the phosphorus recovery in the struvite form for his use as agricultural fertilizer from Municipal Mix Waste Compost (MMWC). First of all, the generation, management and legal framework of municipal waste and extraction technologies for the recovery of nutrients are analyzed. The experimental study of the process, the influence of the operating conditions (type of solvent, temperature, time) are analyzed in the recovery of phosphorus. Finally, a preliminary study of the economic viability of a plant with a treatment capacity of 800 t/year of MMWC is carried out, obtaining 100 t/year of struvite. The process consists of an acid extraction treatment, metal removal by membranes and a precipitation system in which struvite is obtained. The economic study concludes that the cost of the plant is € 261,626 recovering the investment in the seventh year.

Keywords: non-selective collection, municipal waste, bio-stabilized material, struvite, extraction.

4.3.1	Caracterización de muestras sólidas	48
4.3.2	Caracterización de muestras líquidas	51
4.4	PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....	54
4.5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.5.1	Caracterización del material bioestabilizado.....	56
4.5.2	Influencia de los parámetros de operación en la extracción.....	59
4.5.3	Condiciones óptimas de operación	67
4.5.4	Influencia de los parámetros de operación en la precipitación ...	69
5	ANÁLISIS ECONÓMICO.....	73
5.1	COSTE TOTAL DE LA INVERSIÓN	73
5.2	FLUJO DE CAJA Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	75
6	CONCLUSIONES	79
7	BIBLIOGRAFÍA.....	83
	ANEXOS.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Evolución en la recogida de residuos urbanos municipales desde el año 2010 hasta 2016. Adaptación: INE, serie: 2010-2016. Adaptación: (Eurostat, 2017), serie: 1996-2017.....	2
Figura 2 – Gráfico comparativo. (a) Economía circular ft. (b)Economía lineal. Fuente: Elaboración propia	3
Figura 3- Reducción en la recogida de residuos respecto del año anterior. Comparativa España – Media Europea. Adaptación: INE, serie: 2010-2016. Adaptación: (Eurostat, 2017), serie: 1996-2017	3
Figura 4 - Tratamiento que siguen los residuos de competencia municipal generados en España. FORS: Fracción orgánica de recogida separada. Fuente: Elaboración propia.	6
Figura 5 - Residuos municipales: Objetivos de la UE y situación en los Estados miembros. Fuente: (Eurostat, 2017).....	7
Figura 6 –Principio jerárquico de gestión de residuos urbanos (Ley 22/2011). Fuente: Elaboración propia	7
Figura 7- Ciclo de vida de la materia orgánica. Fuente: Elaboración propia. ...	11
Figura 8 – Esquema del proceso de tratamiento de material bioestabilizado para la obtención de biofertilizante. Fuente: Elaboración propia.	29
Figura 9 –Esquema de un proceso de extracción sólido-líquido. Fuente: Elaboración propia.....	30
Figura 10 – Efecto del H ₂ SO ₄ y HCl en el porcentaje de fósforo extraído mediante extracción ácida en medio ácido. Condiciones: 0,1 mol/L de ácido, T(C°): 30, tiempo de contacto 24h. Fuente: Adaptación de (Biswas & Inoue, 2009).....	34
Figura 11 –Efecto de diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ en el porcentaje de fósforo extraído mediante lixiviación en medio ácido. Condiciones: T(C°): 30, tiempo de contacto 24h. Fuente: Adaptación de (Biswas & Inoue, 2009).....	34
Figura 12 –Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ en el porcentaje de fósforo y otros compuestos extraídos. Condiciones: T(C°): 30, tiempo de contacto 24h. Fuente: (Biswas & Inoue, 2009)	35

Figura 13 – Diagrama esquemático de un proceso de extracción líquido-líquido. Fuente: Elaboración propia.	36
Figura 14 – Resultados experimentales en función de la eficacia de extracción de fósforo a 1 bar, tiempo de contacto 6h y diferentes relaciones queroseno/ BDMA. Fuente: (Jiang, 2010)	37
Figura 15 – Estructura del cristal de estruvita clasificada en grupos iónicos. Fuente: (Whitaker & Jeffery, 1970)	38
Figura 16 – Concentración de Magnesio, fósforo soluble y amonio. Fuente: (Jaffer & Clark, 2002)	39
Figura 17 – Resultados de retención de diferentes elementos en membranas de nanofiltración para diferentes condiciones de presión (bar) y pH. Fuente: (Schütte & Niewersch, 2015).....	42
Figura 18 – Diagrama de bloques del proceso seleccionado para la recuperación y purificación del fósforo del material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.	42
Figura 19 – Material bioestabilizado suministrado. Fuente: Elaboración propia.	46
Figura 20 - Incubadores orbitales “Incubator Shaker ES-60” utilizados para llevar a cabo las extracciones. Fuente: Elaboración propia	46
Figura 21 – Fracción sólida y extracto líquido mezclados en el matraz tras la extracción ácida.	47
Figura 22 – Extracto clarificado tras la centrifugación y filtrado a vacío. Fuente: Elaboración propia.	47
Figura 23 – Muestras sometidas a un tratamiento de precipitado sólido en pH básico tras un tiempo de reposo de 24h. Fuente: Elaboración propia....	48
Figura 24 - Equipo Buchi kjelflex k-360 tras un proceso de predestilado y destilado. Dónde el color morado brillante, característico del boro, se tiñe a azulado verdoso tras añadir al Erlenmeyer el condensado de la muestra destilada.	53
Figura 25 – Patrones de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 8 mg/L de P esencial para evaluar la relación concentración de P vs. Absorbancia.	54
Figura 26 – Planificación experimental. Parámetros de operación considerados. Fuente: Elaboración propia	55

Figura 27 –Distribución de tamaño de partículas graficado. Fuente: Elaboración propia.....	57
Figura 28 - Tendencias de los parámetros de operación (Concentración, temperatura y tiempo de extracción). Fuente: Elaboración propia.	68
Figura 29 –Flujo de caja y recuperación de la inversión. Fuente elaboración propia.....	76
Figura 30 – Análisis de sensibilidad de la inversión. Fuente: Elaboración propia.	76
Figura 31 – Relación de costes de venta para diferentes equipos industriales en base a su tamaño. Fuente: (Sinnott, 2005)	109
Figura 32 – Modelo para el cálculo de costes totales de inversión mediante el modelo factorial. Factores “Lang”. Fuente: (Sinnott, 2005).....	111
Figura 33 – Modelo de balance de costes fijos y variables para una planta de producción. Fuente: (Sinnott, 2005)	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1- Cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España. 2016. Fuente: (MITECO, 2016)	4
Tabla 2 – Modelos de separación. FO: Fracción orgánica. Fuente: (MITECO, 2016).....	5
Tabla 3 - Cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España. 2016. Fuente: (MITECO, 2016)	5
Tabla 4 - Gestión de material bioestabilizado en España. 2016. Fuente: Adaptación del MITECO. MT: Millones de Toneladas. (1) Para compostaje. (2) Para compostaje y Biometanización.....	13
Tabla 5 – Requisitos para el uso del material bioestabilizado según la operación R10. Fuente: (Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente, 2013).....	14
Tabla 6 - Clasificación de abonos inorgánicos o “Tipo CE” según su composición. Fuente: Adaptación del Reglamento (CE) nº2003/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003.	16
Tabla 7 - Clasificación de abonos orgánicos según su composición. Fuente: Adaptación del Real Decreto 824/2005, de 8 de Julio. Grupo 2, ANEXO I.	18
Tabla 8 - Contenido mínimo en nutrientes (porcentaje en masa) Abonos órgano-minerales líquidos. Fuente: Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.....	24
Tabla 9 - Clasificación y límites de concentración de metales pesados. (miligramo/kilogramo). Fuente: Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.	25
Tabla 10 - Contenido mínimo en nutrientes (porcentaje en masa) Abonos órgano-minerales líquidos. Fuente: Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el marcado CE”	26
Tabla 11 - Límites de concentración de metales pesados. (miligramo/kilogramo). Fuente: Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el marcado CE.	26

Tabla 12 – Recuperación de nutrientes en los lixiviados. Resultados del diseño: “Towards a method for optimized extraction of soluble nutrients from fresh and composted chicken manures”. Fuente: (Ksheema & Bennetta, 2015)	31
Tabla 13 – Contenido en nutrientes del extracto alcalino. TN: Contenido de Nitrógeno total. TOC: Contenido de carbón orgánico total. Fuente: Adaptación (Baddi & Albuquerque, 2013).....	33
Tabla 14 – Condiciones de operación óptimas para un proceso de lixiviación de fósforo en medio ácido. Fuente: Adaptación de (Biswas & Inoue, 2009)	35
Tabla 15 – Composición en mg/L de una corriente de lodos de depuradora centrifugados. Fuente: Adaptación de (Jaffer & Clark, 2002).....	39
Tabla 16 - Micronutrientes precipitados durante la precipitación de estruvita. Fuente: Adaptación (Tchobanoglous et al., 2014).	40
Tabla 17 –Composición en la alimentación de lodos de depuración.....	41
Tabla 18 – Distribución de tamaño de partículas en el material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.	56
Tabla 19 –Caracterización del material bioestabilizado (MB). Parámetros: Humedad, sólidos y cenizas. Fuente: Elaboración propia.	57
Tabla 20 –Comparación en la composición de diferentes compost de residuos urbanos. Fuente: Elaboración propia.	57
Tabla 21 - Comparación en la composición de diferentes compost de residuos urbanos. Fuente: Elaboración propia.	58
Tabla 22 - Comparación en la concentración de metales pesados y micronutrientes de diferentes compost de residuos urbanos. Fuente: Elaboración propia.....	59
Tabla 23 – Comparación: Resultados obtenidos en metales pesados vs. Límites de concentración de metales pesados. Fuente: Reglamento del Parlamento para productos fertilizantes.....	60
Tabla 24 – Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tipo de disolvente ácido y molaridad	60
Tabla 25 – Influencia de la concentración de H ₂ SO ₄ en la recuperación de nutrientes.	61

Tabla 26 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de fósforo usando H_2SO_4 0.25 M como extractante. Influencia de la concentración del extractivo. (*) Indica una diferencia significativa.	61
Tabla 27 - Influencia de la concentración de HNO_3 en la recuperación de nutrientes.	62
Tabla 28 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de fósforo usando HNO_3 0.5 M como extractante. Influencia de la concentración del extractivo.	62
Tabla 29 - Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tiempo de extracción.	63
Tabla 30 - Evaluación de la influencia del tiempo de extracción usando H_2SO_4 0.25 M como extractante.	63
Tabla 31 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de fósforo usando H_2SO_4 0.25 M como extractante. Influencia del tiempo de extracción. ..	63
Tabla 32 - Evaluación de la influencia del tiempo de extracción usando HNO_3 0.5M como extractante.	64
Tabla 33 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de P usando HNO_3 0.5 M como disolvente. Influencia del tiempo de extracción.	64
Tabla 34 - Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tiempo de extracción.	65
Tabla 35 - Evaluación de la influencia de la temperatura de extracción usando H_2SO_4 0.25M como extractante.	65
Tabla 36 - Prueba de múltiples rangos en la extracción de fósforo usando H_2SO_4 0.25 M como disolvente. Influencia de la temperatura.	66
Tabla 37 - Prueba de múltiples rangos en la extracción de fósforo usando HNO_3 0.5 M como disolvente. Influencia de la temperatura.	66
Tabla 38 - Prueba de múltiples rangos para el fósforo por temperatura de extracción con HNO_3 0.5 M.	67
Tabla 39 - Condiciones de operación óptimas para el proceso de extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado.	68
Tabla 40 - Composición en el extracto obtenido bajo las condiciones: 30°C, 24h, 200rpm, 10% p/V y H_2SO_4 como extractivo.	69

Tabla 41 – Evaluación de la influencia de la relación Mg/P y N/P en la precipitación de fósforo.....	70
Tabla 42 –Composición (mg/g) del sólido precipitado bajo las condiciones óptimas de operación	70
Tabla 43 – Comparativa: Metales pesados en el sólido precipitado vs. Normativa Europea. Fuente: Elaboración propia.....	71
Tabla 44 –Costes físicos de planta, capital fijo y capital de trabajo mediante el método de coeficientes de “Lang”. Fuente: Elaboración propia.	74
Tabla 45 –Resumen de flujos y costes de materias prima y productos para el proceso de recuperación de estruvita. Fuente: Elaboración propia.	75
Tabla 46 –Tabla resumen de resultados para extracción ácida 0.1 M. Concentración (g/L) y porcentaje de recuperación (%). Fuente: Elaboración propia.....	91
Tabla 47 – Tabla resumen de resultados para extracción ácida 0.25 M. Concentración (g/L) y porcentaje de recuperación (%). Fuente: Elaboración propia.....	92
Tabla 48 – Tabla resumen de resultados para extracción ácida 0.5 M. Concentración (g/L) y porcentaje de recuperación (%). Fuente: Elaboración propia.....	93
Tabla 49 – Resumen diseño de un tanque de extracción. Aproximación al modelo de reactor continuo de tanque agitado (RCTA). Fuente: Elaboración propia.....	103
Tabla 50 – Catálogo comercial HYDRANAUTICS S.A - “Membranas de nanofiltración: ESNA1-LF2”	104
Tabla 51 –Relación tiempo de residencia (h) – caudal (L/h) para la estimación del volumen del tanque. Fuente: Elaboración propia.	104
Tabla 52 – Estimación de costes totales de equipos (PCE) en base al número de unidades. Fuente: Elaboración propia	110
Tabla 53 – Balance de costes para una planta de producción de estruvita. Fuente: Elaboración propia.	112
Tabla 54 – Balance económico y flujo de cajas para una planta de producción de estruvita. Fuente: Elaboración propia.	113

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 – Porcentaje de sólidos totales (ST) en base al peso seco.....	53
Ecuación 2 – Porcentaje de humedad en la muestra de biomaterial.....	53
Ecuación 3 – Peso de muestra seca a una temperatura de 105°C.....	54
Ecuación 4 – Porcentaje de cenizas (Inorgánicos) en la muestra.....	54
Ecuación 5 – Contenido de Carbono orgánico total (TOC).....	56
Ecuación 6 – Relación intensidad emitida vs concentración de nitrógeno.....	54
Ecuación 7 – Relación concentración de N y longitud de onda.....	54
Ecuación 8 – Relación concentración de N y volumen de ácido utilizado.....	55
Ecuación 9 – Relación Factores de “Lang” y coste de compra de los equipos principales (PCE).....	73
Ecuación 10 – Relación sólido precipitado (g) vs. Volumen de líquido en el tanque de mezcla.....	96
Ecuación 11 – Proceso de Difusión-Solubilidad en membranas.....	98
Ecuación 12 – Relación entre la superficie y el volumen del equipo con su coste de compra	103

1 INTRODUCCIÓN

La gestión eficiente de residuos ejerce un papel fundamental en el panorama actual. La acumulación de residuos municipales, producto de la sociedad del consumo y del crecimiento demográfico e industrial, supone uno de los principales problemas ambientales, económicos y sociales.

En el presente trabajo, se ofrece una visión alternativa a la valorización de dichos residuos, recuperándolos con el fin de obtener productos de valor añadido. De esta forma se pretende participar de forma activa con las propuestas de la reciente **COP24 de Katowice**, apuntando hacia el desarrollo de la Logística Verde y la eliminación de residuos.

En este apartado introductorio, se presentará la situación actual de los residuos de competencia municipal en el marco español, así como sus alternativas de valorización, prestando una especial atención a la economía circular, utilizando los recursos de una manera más inteligente y sostenible.

1.1 RESIDUOS DE COMPETENCIA MUNICIPAL

El Ministerio para la Transición Ecológica (MITECO, 2016) define residuos de competencia municipal como:

“Aquellos residuos domésticos, generados en hogares, comercios y servicios, tratados por las entidades locales”.

Las Entidades Locales (EELL), o las diputaciones forales cuando proceda, deben prestar el servicio de recogida, transporte y posterior tratamiento de los mismos, de acuerdo con lo establecido en la **Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados**. Dicha ley, obliga al desarrollo de planes y programas de gestión de residuos a las EELL y Comunidades Autónomas (CCAA), en el ámbito de sus competencias, elaborando conjuntamente con el Estado, el Plan Estatal Marco de gestión de residuos.

1.1.1 Producción de residuos municipales

Para una correcta interpretación del panorama actual, es preciso presentar los datos cuantitativos comunicados a la Oficina Europea de Estadística (EUROSTAT) y a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) correspondientes a la generación y tratamiento de residuos municipales en España en 2016.

La siguiente información ha sido proporcionada por el MITECO (MITECO, 2016) en colaboración con el Instituto Nacional de Estadística (INE) y EUROSTAT.

En la **Figura 1** se compara la evolución anual en la generación de residuos de ámbito municipal en España frente a la media europea, en kg per cápita. Los datos aportados por el INE y EUROSTAT se corresponden a residuos comerciales y domésticos gestionados por las EELL y no se incluyen los gestionados por canales privados.

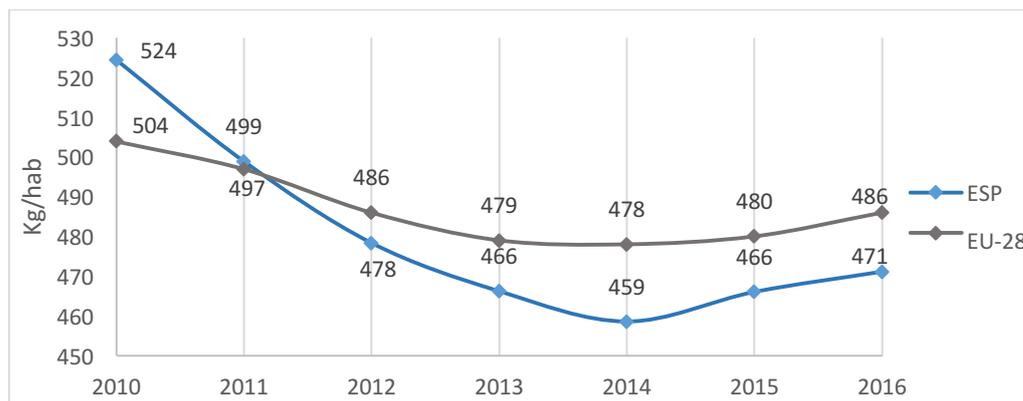


Figura 1 - Evolución en la recogida de residuos urbanos municipales desde el año 2010 hasta 2016.
Adaptación: INE, serie: 2010-2016. Adaptación: (Eurostat, 2017), serie: 1996-2017

Puede observarse que, a pesar de que en el año 2010 España estaba por encima de la media de la Unión Europea en cuanto a generación de residuos urbanos, se siguió una tendencia prácticamente lineal para reducirlos, hasta situarse por debajo de la media en tan solo dos años, coincidiendo con la aplicación de la **Ley 22/2011** y como consecuencia de la crisis económica.

Tras completar en 2015 la aplicación del Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR 2018-2015), las medidas para la gestión de residuos en España en los próximos años se encuentran recogidas en el **Plan Estatal Marco** (PEMAR 2016-2022), en cuyas directrices se pretende que España abandone la economía lineal (Producción, consumo y desecho) por una **economía circular** en la que los materiales que se consideran residuos se reincorporen al proceso productivo como materias primas para producir nuevos productos (**Figura 2**).

Destinar más recursos humanos y económicos, la prevención y reciclado de residuos, así como la **valorización** de los mismos, es la estrategia que se persigue (Herrero, 2017), permitiendo que España continúe con la tendencia que ha seguido en los últimos años, reduciendo el porcentaje de residuos generados de ámbito municipal (**Figura 3**).

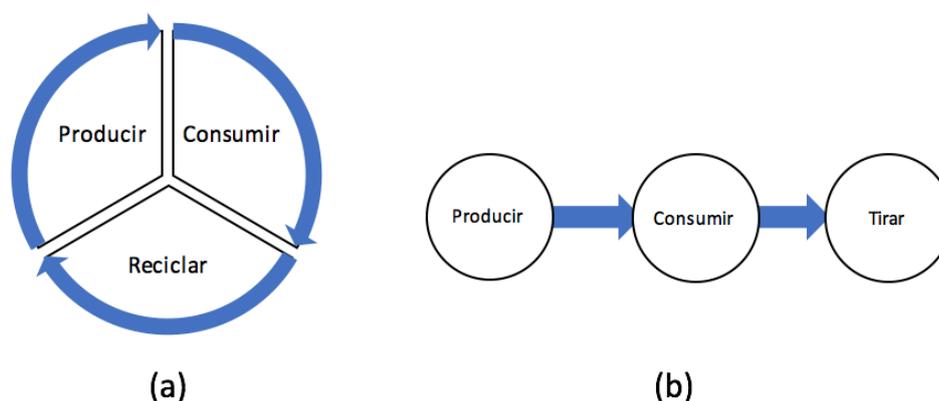


Figura 2 – Gráfico comparativo. (a) Economía circular ft. (b) Economía lineal. Fuente: Elaboración propia

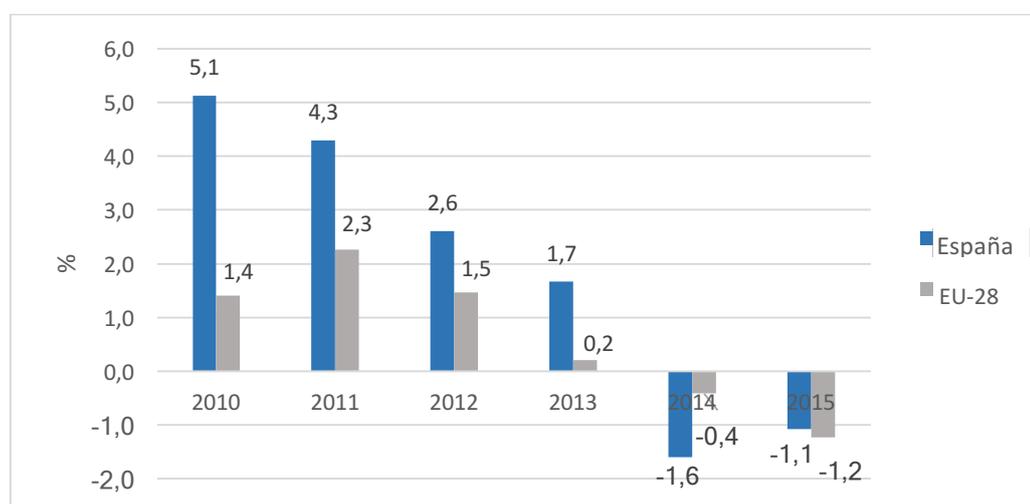


Figura 3- Reducción en la recogida de residuos respecto del año anterior. Comparativa España – Media Europea. Adaptación: INE, serie: 2010-2016. Adaptación: (Eurostat, 2017), serie: 1996-2017

1.1.2 Gestión de residuos municipales: Recogida selectiva y no selectiva

En 2016, la cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España fue de **21,5 Millones de toneladas (Tabla 1)** (MITECO, 2016). Las principales causas (MAPAMA, 2012) del aumento de la generación de residuos son variadas, pero las más destacadas suelen ser las siguientes:

- ✓ La ineficiencia de los sistemas productivos (por cada tonelada de productos consumidos se pueden llegar a generar 20 toneladas de residuos).
- ✓ La reducción de la vida útil de los productos por calidad, aparición de nuevas funcionalidades, moda o tecnología.

- ✓ Las nuevas estrategias de marketing que aumentan la cantidad y diversidad de envases y embalajes de los productos.
- ✓ Rápido crecimiento demográfico unido a la concentración de la población en los centros urbanos.
- ✓ La compra compulsiva de productos.
- ✓ La relación directa entre el aumento de riqueza o PIB de un país y el aumento de residuos.

Tabla 1- Cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España. 2016. Fuente: (MITECO, 2016)

Fuente	Residuo	Generado (Toneladas)
MITECO	Mezclas de residuos municipales	17.141.367
	Papel y cartón	1.021.166
	Vidrio	6.070
	Res. Biodegradables de cocinas y restaurantes	596.985
	Res. Biodegradables de parques y jardines	238.719
	Envases mezclados	611.790
	Envases de vidrio	791.858
	INE	Res. Metálicos
Res. Plástico		25.119
Res. Madera		95.081
Res. Textiles		34.616
Equipos desechados		46.068
Residuos de pilas y acumuladores		1.920
Residuos de mercado y voluminosos		910.708
Tierras y piedras		0
TOTAL		21.541.843

Se debe de tener en cuenta que las características de los residuos recogidos (Tipo de residuo, composición, humedad, granulometría...) está correlacionado con el tamaño de población, poder económico o época del año por lo que los datos presentados son aproximados. En la fase de recogida pueden diferenciarse dos modelos: Selectiva y no selectiva.

Recogida selectiva. Los flujos de residuos son recogidos de forma separada (Bourguignon, 2018). Se trata de aquellos residuos que se depositan de forma diferenciada para facilitar un posterior tratamiento específico según la naturaleza del mismo (Contenedores diferenciados según el tipo de residuo, puntos limpios etc.).

En España, se han configurado hasta seis modelos de separación de residuos de competencia municipal atendiendo a los diferentes orígenes (**Tabla 2**).

Tabla 2 – Modelos de separación. FO: Fracción orgánica. Fuente: (MITECO, 2016)

Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4	Tipo 5	Tipo 6
5 fracciones	Húmedo-seco	Multiproducto	4 fracciones + poda	4 fracciones	3 fracciones
Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Papel-Cartón	Papel-Cartón	Papel-Cartón + Envases	Papel-Cartón	Papel-Cartón	Papel-Cartón
Envases ligeros	Resto + Envases	-	Envases ligeros	Envases ligeros	-
Resto	-	Resto	Resto + FO	Resto + FO	Resto + FO + Envases
Fracc. Orgánica	Fracc. Orgánica	Fracc. Orgánica	Fracc. Orgánica	-	-

Recogida no selectiva. Se corresponde con los flujos de residuos mezclados o “Resto” (**Tabla 3**), es decir, residuos municipales que no han sido clasificados previamente en un contenedor específico. Por lo general contienen una fracción elevada de materia orgánica, entorno a un 34,4% en peso bruto (Cogersa, 2018). Son tratados mediante procesos mecánicos, biológicos, o térmicos (incineración).

Tabla 3 - Cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España. 2016. Fuente: (MITECO, 2016)

	Residuo	T/año	%
Recogida no selectiva	Mezcla de residuos municipales	17141367	84,0
Recogida selectiva	Papel y cartón	1021166	5,0
	Vidrio	6070	0,0
	Residuos biodegradables	835704	4,1
	Envases mezclados	611790	3,0
	Envases de vidrio	791858	3,9

Actualmente, el porcentaje de residuos que no han sido clasificados previamente es aproximadamente de un **84%** de los residuos municipales (**Tabla 3**), de los cuales tan solo un 20% son reciclados o utilizados para compostaje. Esta fracción está muy alejada del objetivo que la Unión Europea establece en la **Directiva (UE) 2018/851** sobre residuos, dónde, para el

próximo año 2020, todos los Estados Miembros de la UE deberían reciclar más del 50% de los residuos que generan. El objetivo para los años próximos es todavía más ambicioso, siendo de al menos un 55% para el 2025, 60% para 2030 y 65% para el 2035 (Comisión Europea, 2018).

1.1.3 Gestión de residuos municipales: Modalidades de tratamiento

El aprovechamiento y valorización de los residuos constituye un elemento importante en las estrategias del desarrollo sostenible, permitiendo reducir la tensión ambiental de residuos acumulados (Herrero, 2017).

El programa que guía la Política Medioambiental Europea actual es el VII *PMA* (Séptimo Programa de Acción para el Medio Ambiente) implantado desde 2013. Éste establece que la prevención y reutilización de residuos son la prioridad actual, mientras que otras opciones como la incineración o el depósito en vertederos son las opciones más dañinas para el medio ambiente y deben reducirse.

Sin embargo, la *Figura 4* muestra de forma esquemática los tratamientos actuales de gestión para cada tipo de residuo en España, dónde el depósito en vertedero sigue siendo la opción más habitual actualmente con 13 millones de toneladas de residuos mezclados vertidos en 2016 (MITECO, 2016).

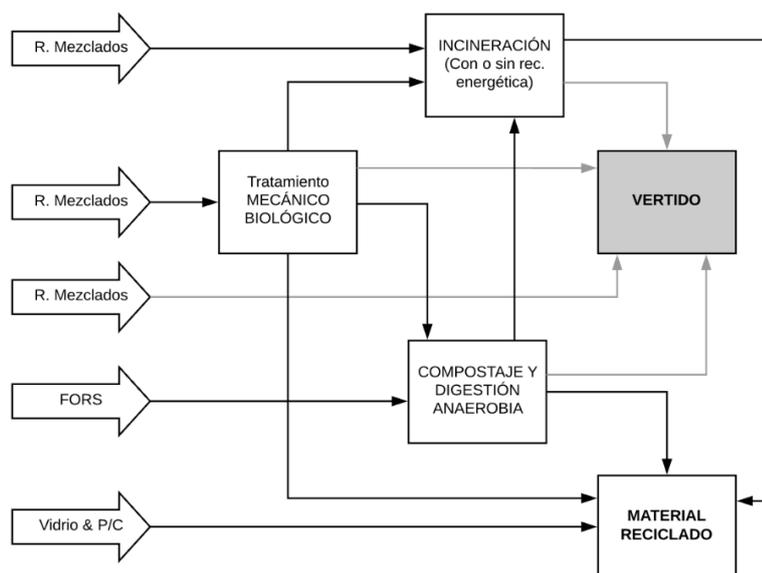


Figura 4 - Tratamiento que siguen los residuos de competencia municipal generados en España. FORS: Fracción orgánica de recogida separada. Fuente: Elaboración propia.

El principal objetivo de la estrategia europea es avanzar hacia una sociedad de reciclaje que se centre en la prevención de residuos y utilice aquellos que se

generen como recurso (Eurostat, 2017). Para ello, en España, **el anteproyecto de ley por el que se modifica la ley 22/2011** (MAPAMA, 2018), limita la cantidad de desechos municipales que pueden verterse al 10%.

Si se observa la **Figura 5**, es patente la necesidad de promover el cambio hacia un modelo sostenible, reduciendo de forma significativa el depósito de residuos en vertederos y aumentando las tasas de reciclaje y compostaje para el aprovechamiento de los mismos. De esta forma se pretende cumplir con el objetivo europeo de reciclar del 65% de los residuos domésticos generados.

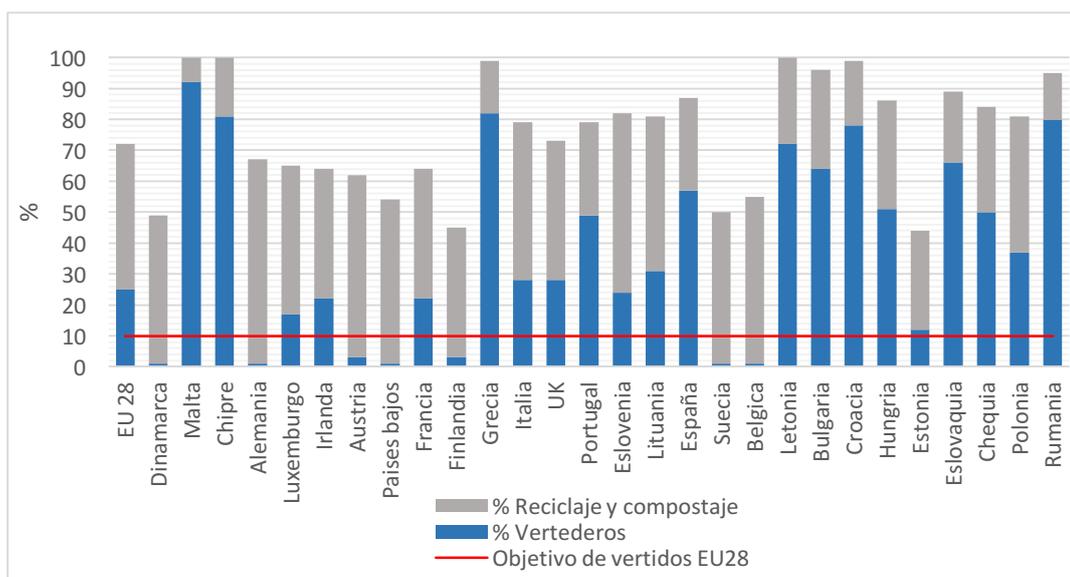


Figura 5 - Residuos municipales: Objetivos de la UE y situación en los Estados miembros. Fuente: (Eurostat, 2017)

La naturaleza heterogénea de los residuos municipales hace de su gestión y valorización un problema complejo. Por ello, en el **anteproyecto de ley** (MAPAMA, 2018) refuerza el principio de jerarquía en la producción y gestión de residuos (**Figura 6**). El principio jerárquico se centra en la prevención, preparación para la reutilización y el reciclaje o valorización, incluida la valorización energética.

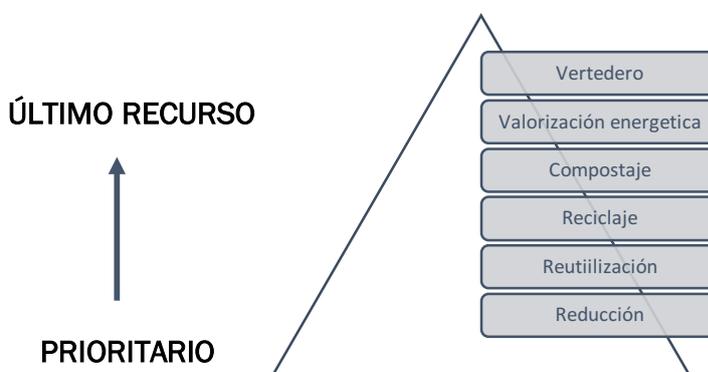


Figura 6 –Principio jerárquico de gestión de residuos urbanos (Ley 22/2011). Fuente: Elaboración propia

i. Tratamientos térmicos. Valorización energética

El MITECO considera como tratamiento térmico de residuos:

“Cualquier proceso destinado a la transformación de residuos mediante la aplicación de energía calorífica”.

Existen diferentes técnicas de tratamientos térmicos, cada una de ellas desarrollada a distinto nivel: Incineración, gasificación, pirólisis y gasificación por plasma.

Estas tecnologías están regidas por la **Directiva 2000/76/CE**, relativa a la incineración de residuos y el **Real Decreto 653/2003**. Ha de tenerse en cuenta que no son tratamientos finales, es decir, en estos tratamientos se generan residuos que deben ser gestionados.

Incineración. Actualmente se permite que los incineradores de residuos municipales sean clasificados como operaciones de valorización energética, siempre que se supere una eficiencia energética del **65%** (**Directiva 2008/98/CE**).

Este tratamiento está diseñado principalmente para la fracción de residuos mixtos o no clasificados. El proceso está basado en la combustión del residuo en presencia de exceso de oxígeno a temperaturas que rondan típicamente los 900 – 1200°C (Tchobanoglous & Kreith, 2002).

Durante la combustión, se genera como producto final energía calorífica en los gases de salida. Esta energía puede aprovecharse para generar vapor o energía eléctrica mediante un conjunto turbina-vapor entre otras aplicaciones.

Sin embargo, también se generan residuos propios del proceso. Los gases de combustión deben ser tratados, puesto que son una mezcla de CO₂, H₂O, O₂, N₂ y otros compuestos como NO_x, SO_x, COVs, que dependerán de la composición del residuo incinerado (Tchobanoglous & Kreith, 2002).

Además, existe un flujo de residuo sólido o escoria, conformado por cenizas, inertes e inquemados que debe ser valorizado.

Pirólisis. La pirólisis se caracteriza por llevar a cabo una degradación térmica en ausencia de oxígeno, es decir, no existen reacciones de combustión. La temperatura de operación oscila entre 300 – 800°C.

Como resultado del proceso, se obtienen tres fracciones de residuo: **Fracción gaseosa**, compuesta por gases condensables formados por moléculas pesadas

y gases permanentes (CO, CO₂, H₂, CH₄ y volátiles). **Fracción líquida**, compuesta por hidrocarburos de cadena largas como alquitranes, aceites o ceras producto de la condensación parcial de la fracción gaseosa. **Fracción sólida**, formado por los materiales que no han sido transformados con un alto contenido en biocarbón y metales pesados (Klose, 2008).

La fracción gaseosa condensable junto a la fracción líquida da lugar al producto líquido de la pirólisis o **bio-oil**, un líquido viscoso y de color oscuro. El bio-oil puede someterse a un proceso de combustión para obtener calor o electricidad para calderas, motores y turbinas (Basu, 2010). La fracción sólida se conoce como biocarbón o **biochar**. Esta última destaca por su uso como enmienda del suelo, mejorando la fertilidad, aumentando el pH en los suelos ácidos (Zwieten & Kimber, 2010) y permitiendo una mejor retención de nutrientes (Liang & Lehmann, 2010)

Gasificación. La técnica de gasificación se basa en la oxidación parcial del residuo en condiciones de defecto estequiométrico de oxígeno. La temperatura de operación es de aproximadamente 800°C (I.I.Ahmed, 2010).

Este proceso resulta de especial interés puesto que la corriente gaseosa producto es **gas de síntesis**, un producto de gran interés industrial para la producción de hidrógeno a gran escala (Lotina, 2012). Sin embargo, esta técnica genera un residuo sólido formado por inertes, muy parecido a las cenizas en la incineración, que debe valorizarse. Eliminando tóxicos, esta fracción de inertes puede utilizarse en la construcción o como sustrato relleno de carreteras (AEVERSU, 2007)

Gasificación por plasma. La técnica de plasma utiliza como fuente de calor la energía térmica del propio plasma, obteniendo como producto final gas de síntesis de una pureza más elevada que el obtenido a partir de la gasificación convencional. La generación del plasma se lleva a cabo haciendo fluir un gas inerte a través de un campo eléctrico a elevadas temperaturas (5000 – 15000°C), formando una mezcla de iones y electrones (I.I.Ahmed, 2010).

ii. Tratamientos mecánico-biológicos (TMB)

Según el MITECO, la proporción en peso de materia orgánica contenida en el residuo es del 48,9%, de manera que es la fracción predominante en los residuos de competencia municipal (MITECO, 2019), por ello, esta modalidad de gestión de residuos combina diferentes procesos físicos y biológicos para el tratamiento de residuos mezclados de ámbito municipal con el objetivo de recuperar su contenido significativo de materia orgánica.

Las instalaciones TMB funcionan con diferentes líneas y tecnologías en función de las necesidades, sin embargo, sus objetivos son siempre los mismos:

- ✓ **Objetivos de los procesos físicos:**
 - Extraer los materiales voluminosos de los residuos de entrada para evitar problemas en los procesos de tratamiento.
 - Separación y recuperación de materiales valorizables.
 - Preparar y acondicionar los residuos para el tratamiento biológico.
- ✓ **Objetivos de los procesos biológicos:**
 - Estabilizar la materia orgánica.
 - Acondicionar los flujos de salida de los procesos para su destino final o valorización.
 - Disminuir el rechazo saliente de planta y aumentar su biodegradabilidad.

iii. Tratamientos biológicos. Digestión anaerobia y compostaje

Los tratamientos biológicos están basados en la biodegradación de la materia orgánica, pudiéndose aplicar a la fracción de residuos recogidos de forma selectiva como a la fracción orgánica de residuos mezclados, sometiendo a este último a un tratamiento previo mecánico.

Digestión anaerobia (Biometanización). Este tratamiento consiste en la obtención de biogás a partir de residuos orgánicos. El biogás, formado mayoritariamente por metano y dióxido de carbono, posee un alto poder calorífico (5750 kcal/m³) (IDAE, 2014), idóneo para su aprovechamiento energético (Soliva, 2011).

El proceso de digestión anaerobia tiene lugar en múltiples etapas que incluyen desde la selección y acondicionamiento del material biodegradable, hasta la digestión anaerobia, donde las bacterias metanogénicas lo transforman en metano y CO₂.

Compostaje. El compostaje es un proceso biológico aerobio, es decir en presencia de oxígeno, que imita la degradación de la materia orgánica en la naturaleza. Bajo condiciones óptimas de ventilación, temperatura y humedad, se consigue homogenizar la masa de material, reducir su volumen e higienizarlo transformándolo en un producto orgánico y estable en un periodo comprendido entre 10 y 16 semanas (M. Zouitina, 2019).

La **ECN** (European Compost Network) solo reconoce como “compost” aquel obtenido a partir de residuos orgánicos procedentes de recogida selectiva. Para

materia orgánica mixta o residuos mezclados se utiliza el término “**material bioestabilizado**” (Winter, 2016).

La gestión de residuos mediante compostaje es de especial relevancia, pues con ella se valoriza la fracción de residuo orgánico, el cual se retorna al suelo cerrando de esta forma el círculo de reciclaje (**Figura 6**).

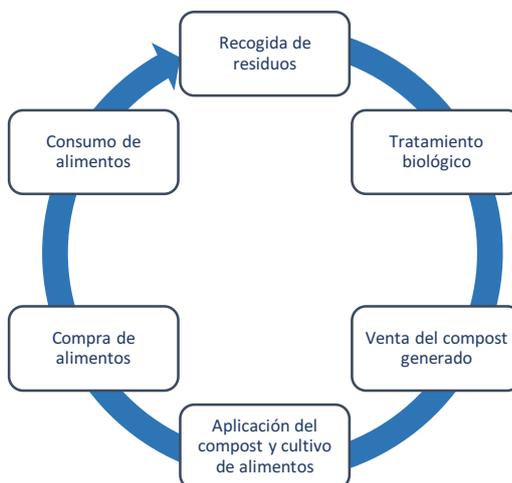


Figura 7- Ciclo de vida de la materia orgánica. Fuente: Elaboración propia.

1.2 COMPOST Y MATERIAL BIOESTABILIZADO

En este apartado se analizarán en mayor profundidad los productos obtenidos de la gestión de residuos urbanos mediante compostaje.

1.2.1 Compost

El compost es el producto obtenido tras el proceso de digestión aerobia de la fracción de residuos de ámbito municipal de recogida **exclusivamente** selectiva. Es un material completamente orgánico, estable e higienizado, es decir, está libre de patógenos e impropios (vidrio, plásticos, arenas, etc.) (**Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados**).

Existen dos variantes del mismo atendiendo a su finalidad: **Compost fresco**, aquel con actividad biológica que mantiene parte de la fracción orgánica (FO) sin degradar y cuyas aplicaciones son sobre la superficie del suelo; y **Compost maduro**, estable y sin FO no degradada. Este último puede utilizarse tanto en superficie como enterrado en el suelo.

Las utilidades finales se encuentran en el ámbito de la agricultura y jardinería, debido a sus propiedades beneficiosas para el suelo. Entre sus numerosas características destacan: la capacidad para la retención de carbono orgánico

en el suelo, la mejora de la retención hídrica y la contribución a evitar o revertir procesos de desertificación, disminuyendo la degradación y la erosión de los suelos.

Las aplicaciones del compost quedan reguladas por el **Real Decreto 824/2005** e incluyen aplicaciones como abono natural en agricultura ecológica, fertilizante y material para la restauración de suelos degradados.

En el último **Congreso Nacional de Medio Ambiente (CONAMA)** que tuvo lugar en noviembre del pasado 2018, se presentaron diferentes proyectos piloto que evidenciaban los beneficios del uso de compost orgánico en el ámbito urbano a través de la salud del suelo. No solo se ha conseguido reducir notablemente el depósito de residuos orgánicos en vertederos municipales, disminuyendo de esta forma las emisiones de metano, lixiviados y olores, sino que su uso como biofertilizante mejoró el paisaje urbano favoreciendo el crecimiento de las plantas y restableciendo la salud del suelo (I. Zuazagoitia, 2018).

1.2.2 Material bioestabilizado

La **Ley 22/2011** introduce la definición de material bioestabilizado como:

“La materia orgánica obtenida a partir del tratamiento biológico aerobio de residuos biodegradables procedentes de la fracción mixta”.

La Directiva Marco de Residuos (**Directiva (UE) 2018/851**, por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos) que promueve medidas para impulsar la recogida separada de biorresiduos para su uso en el ámbito agrícola, de jardinería y de restauración de suelos, no permite emplear el material bioestabilizado para estas aplicaciones. Esta fracción mezclada corresponde al 84% de los residuos generados (**Tabla 3**), aproximadamente 17,14 millones de t/año. Su valorización supondría un avance importante en la gestión eficiente de residuos para alcanzar los objetivos de la UE propuestos donde, el próximo año 2020, todos los Estados Miembros de la UE deben reciclar o compostar en torno al 50% de los residuos (Comisión Europea, 2018).

En la **Tabla 4** se resumen los datos de gestión de material estabilizado proporcionados por el MITECO (MITECO, 2016).

Tabla 4 - Gestión de material bioestabilizado en España. 2016. Fuente: Adaptación del MITECO. MT: Millones de Toneladas. (1) Para compostaje. (2) Para compostaje y Biometanización.

Tipo de Instalación	Nº de Instalaciones	Material recibido (Mt)	Residuos recuperados separados en el Triaje (Mt)	Venta de material (Mt)	Rechazo (Mt)
Triaje y compostaje	66	8,04	0,45 ⁽¹⁾	0,54	5,44
Triaje y Biometanización	22	3,07	0,16 ⁽²⁾	0,19	2,46
Vertederos	126	5,1	-	-	5,1
TOTAL	214	16,21	0,61	0,73	13
%	-	-	3,76	4,5	80,19

Como se observa en la **Tabla 4**, aproximadamente el 80% del material bioestabilizado es rechazado y tan solo un 4,5% se vende. Además, actualmente la venta de este tipo de residuos es de bajo valor añadido.

1.3 ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN DEL MATERIAL BIOESTABILIZADO

Si bien es cierto que parte del material bioestabilizado se puede coincinerar para su valorización energética, su posible aprovechamiento como fertilizante o bioestimulante resultaría en un producto de un valor añadido mucho mayor.

A la espera de la implantación de la propuesta de **Reglamento de fertilizantes de la UE** que entrará en vigor en el año 2022, el uso de este biomaterial en el suelo actualmente tiene la consideración de Operación de Valorización R10 (**Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados**) como tratamiento para suelos que produzca una mejora o beneficio sobre los mismos. Debe ser objeto de autorización previa por la CCAA pertinente según recoge el **Real Decreto 506/2013**, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes

El material bioestabilizado actúa positivamente en el suelo mejorando la fertilidad del mismo gracias al aporte de nutrientes como **nitrógeno, fósforo y potasio**. Por lo tanto, al excluirse la opción de utilizarlo en suelo agrícola, su uso principal es el de restauración de suelos degradados.

El **Decálogo para la utilización del material bioestabilizado** (Dirección general de calidad y evaluación ambiental y medio natural, 2013) implanta los usos potenciales del material bioestabilizado actuales:

- ✓ Restauración de canteras y minas.
- ✓ Restauración/construcción de carreteras y autopistas.
- ✓ En depósitos controlados:
 - . Coberturas intermedias en depósitos en activo.
 - . Coberturas finales en depósitos clausurados.
 - . Restauración paisajística en depósitos clausurados.
- ✓ Uso para terrenos forestales:
 - . Regeneración de zonas incendiadas
- ✓ Jardinería pública.

También establece la frecuencia de análisis los suelos tratados, las condiciones relativas al almacenamiento del biomaterial y las características exigibles para poder ser utilizado.

Tabla 5 – Requisitos para el uso del material bioestabilizado según la operación R10. Fuente: (Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente, 2013)

Materia orgánica total	≥ 25	%
Humedad	20 - 40	%
C _{orgánico} /N _{orgánico}	< 20	-
Partículas < 90mm	≥ 90	%
Impurezas (Vidrios, plásticos etc. > 2mm)	≤ 3	%
Cadmio	< 3	mg/kg de materia seca
Cobre	< 400	
Plomo	< 200	
Mercurio	< 2,5	
Cromo (total)	< 300	

El material bioestabilizado que no cumpla con los requisitos anteriores o no sea valorizado con la operación R10, debe ser gestionado correctamente (Valorización energética o eliminación). (Ley 22/2011).

En cuanto a la calidad del mismo, dependerá de la estabilidad, madurez, granulometría, presencia de semillas con poder germinativo, contenido en nutrientes esenciales para las plantas y presencia de materiales perjudiciales (Metales pesados, patógenos y otros materiales indeseables) (CONAMA 2016).

Según declaró la Comisión Europea en el comunicado de prensa *“Economía circular: nuevo reglamento para impulsar la utilización de abonos orgánicos y obtenidos de los residuos (Bruselas, marzo 2016):*

” Las oportunidades de mercado de las empresas que producen fertilizantes orgánicos son significativas. Hoy en día sólo el 5% de los biorresiduos se reciclan”

Según las estimaciones, si se reciclasen más biorresiduos, se podrían sustituir hasta el 30% de los abonos inorgánicos, reduciendo en ese porcentaje las importaciones de toneladas de fosfatos (Comisión Europea, 2016).

1.4 FERTILIZANTES INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS

Un fertilizante es un material cuya función principal es restituir en los suelos los elementos nutritivos necesarios para el cultivo, los cuales se pierden debido al cultivo intensivo, erosión o lavado (MITECO, 2016).

Tanto los fertilizantes orgánicos como los inorgánicos aportan al suelo los macronutrientes necesarios para permitir un crecimiento óptimo y saludable de las plantas, sin embargo, lo hacen de forma diferente. Los fertilizantes orgánicos son de origen vegetal o animal, residuos finales de procesos naturales. Los fertilizantes inorgánicos son sintéticos, es decir, se fabrican en procesos industriales físico-químicos (Maier, 2018).

Se conoce como **“Abonos CE”** a los abonos de origen inorgánico que cumplen con las características que se recogen en **el Reglamento (CE) nº2003/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 2003 relativo a los abonos**, en cuanto a identificación, obtención, componentes esenciales y contenido mínimo de los mismos.

Los fertilizantes elaborados con materias primas de origen orgánico se regulan en el **Real Decreto 506/2013**, el cual define, entre otras cosas, la lista de los residuos orgánicos biodegradables permitidos y la normativa básica en materia de productos fertilizantes.

1.4.1 Fertilizantes inorgánicos.

Según el **Reglamento (CE) nº2003/2003** se conoce como abono inorgánico o **“Abono CE”**:

“Abono cuyos nutrientes declarados se presentan en forma mineral, obtenida mediante extracción o mediante procedimientos industriales de carácter físico o químico “.

Los fertilizantes inorgánicos son completos y equilibrados. Pueden venir formulados con nutrientes básicos (nitrógeno, fósforo y potasio) o con multinutrientes balanceados dependiendo de las necesidades del agricultor (*Tabla 5*). También pueden incluir **fórmulas de liberación lenta**, que son moléculas grandes y cubiertas que permiten la descomposición lenta en el suelo disminuyendo la posibilidad de quemar la planta o **fertilizantes especialmente formulados** que son aquellos desarrollados específicamente para un tipo de cultivo.

Tabla 6 - Clasificación de abonos inorgánicos o "Tipo CE" según su composición. Fuente: Adaptación del Reglamento (CE) nº2003/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003.

Abonos inorg. simples	Abonos nitrogenados	Producto obtenido químicamente que contiene como componente esencial nitratos. Entre un 10 y un 18% de N según el tipo.
	Abonos fosfatados	Producto obtenido a partir de reacciones químicas del fosforo mineral o roca que contiene como componente esencial fosfatos. Entre un 20 y un 38% de P ₂ O ₅ según el tipo.
	Abonos Potásicos	Producto obtenido a partir de sales potásicas en bruto que contiene entre un 6 y un 47% de K ₂ O según el tipo.
Abonos inorg. compuestos	Abonos NPK	Producto obtenido químicamente sin incorporación de materia orgánica que contiene al menos un 20% de N+ P ₂ O ₅ + K ₂ O balanceado al 5% o multiformulado al 3-5-5% respectivamente.
	Abonos NP	Producto obtenido químicamente sin incorporación de materia orgánica que contiene al menos un 18% de N + P ₂ O ₅ balanceado al 5% o multiformulado al 3-5% respectivamente.
	Abonos NK	Producto obtenido químicamente sin incorporación de materia orgánica que contiene al menos un 18% de N + K ₂ O balanceado al 5% o multiformulado al 3-5% respectivamente.
	Abonos PK	Producto obtenido químicamente sin incorporación de materia orgánica que contiene al menos un 18% de P ₂ O ₅ + K ₂ O balanceado al 5%.
Abonos inorg. con elementos nutrientes secundarios	Las fórmulas multinutrientes contienen nutrientes básicos, así como micronutrientes secundarios como Boro, Cobalto, Cobre, Hierro, Manganeso, Molibdeno y Zinc.	

Los fertilizantes inorgánicos se caracterizan por contener uno de los macronutrientes principales en mayor proporción, por lo que se pueden agrupar en 3 grandes grupos:

Fertilizantes de nitrógeno. El nitrógeno es uno de los nutrientes fundamentales para el correcto crecimiento de las plantas. Los fertilizantes de este tipo se desarrollan en formas diferentes como nitrato de amonio, nitrato de potasio o nitrato de calcio y magnesio. Debe tenerse en cuenta que estos fertilizantes tienden a aumentar el pH del suelo, pudiendo producir quemaduras y daños en el mismo y en la planta (Maier, 2018).

Fertilizantes de fósforo. El fósforo es el segundo macronutriente más importante en la composición del fertilizante debido a que la reactividad que posee favorece la absorción de las plantas. Existen diferentes formas de fósforo en los fertilizantes, tales como fosfato de amonio granular soluble en agua o fosfato de roca, el cual, solo se descompone en suelos acidificados (INTAGRI S.C., 2017).

Fertilizantes de potasio. El potasio ejerce un rol determinante en la calidad de los productos cosechados debido a sus interacciones con el resto de nutrientes. Los fertilizantes inorgánicos de potasio se encuentran en forma de sulfato de potasio, nitrato de potasio o cloruro de potasio (Muriato) (R. Melgar, 2011).

1.4.2 Fertilizantes orgánicos simples y compuestos.

Los fertilizantes orgánicos derivan de materiales carbonados de origen vegetal o animal y, al igual que los fertilizantes inorgánicos, poseen la capacidad de suministrar al suelo los nutrientes necesarios para el crecimiento equilibrado de las plantas. Muchos de estos nutrientes tienen que ser descompuestos por las bacterias u hongos del suelo para que las plantas puedan utilizarlos, es decir, se liberan lentamente, especialmente en épocas frías cuando las bacterias y microbios están menos activos (Penhallegon, 2016).

Una de las principales ventajas de estos fertilizantes es la capacidad de mejora de los suelos, mejorando el movimiento del agua, el drenaje y la estructura, haciendo que sean más fáciles de cultivar trabajar.

Los fertilizantes orgánicos están regulados como materia prima de origen orgánico en el ***Real Decreto 506/2013***.

Dentro de la clasificación (***Tabla 6***), destaca como materia prima tratada y bioestabilizada el ***compost***, el cual actualmente es prácticamente sinónimo de abono orgánico. La combinación heterogénea de desechos orgánicos aporta al suelo una mezcla equilibrada de nutrientes nitrógeno, fósforo y potasio.

Tabla 7 - Clasificación de abonos orgánicos según su composición. Fuente: Adaptación del Real Decreto 824/2005, de 8 de Julio. Grupo 2, ANEXO I.

Abonos orgánicos simples	Nitrogenados	Producto sólido obtenido por tratamiento con o sin mezcla de materia orgánica animal y vegetal. Con un contenido de N entre el 2% y el 10% dependiendo del tipo.
	Fosfatados	Producto sólido obtenido por tratamiento de huesos. Con un contenido mínimo del 25% en P ₂ O ₅
Abonos orgánicos compuestos	NPK	Producto sólido obtenido por tratamiento de materias orgánicas animales con o sin mezclar con materias orgánicas vegetales. Con un contenido N+ P ₂ O ₅ + K ₂ O del 6%
	NP	Producto sólido obtenido por tratamiento con o sin mezcla de materia orgánica animal y vegetal. Con un contenido de N + P ₂ O ₅ entre el 6 y 8% dependiendo del tipo.
	NK	Producto líquido obtenido en la destilación de subproductos de remolacha, caña de azúcar o uva. Con un contenido en N + K ₂ O del 6%

1.4.3 Comparativa

En este apartado va a realizarse una comparación entre las ventajas e inconvenientes que ofrece cada tipo de fertilizante, atendiendo a sus características, aplicaciones, costes e impacto ambiental.

i. Velocidad de actuación

Los **fertilizantes inorgánicos** se disuelven rápidamente, proporcionando de forma inmediata los nutrientes esenciales para las plantas. Sin embargo, dado que son concentrados y muy solubles, habitualmente se aplican de forma incorrecta llegando a disminuir el crecimiento de la planta e incluso marchitarla.

En el caso de los **fertilizantes orgánicos** se precisan organismos propios del suelo para descomponer la materia orgánica en nutrientes cuya liberación progresiva proporciona un ambiente de crecimiento adecuado. Por contra, este retraso puede causar un desarrollo deficiente en los cultivos (G. Navarro, 2014).

ii. Concentraciones

Los **fertilizantes inorgánicos** son ricos en los tres nutrientes esenciales necesarios para los cultivos, con un porcentaje NPK (Nitrógeno:Fósforo:Potasio) entre el 20 y el 60% (Diffen LLC, 2019). Además, el contenido de cada nutriente en el fertilizante se proporciona de forma exacta, permitiendo variaciones que satisfagan las necesidades nutricionales de cada planta.

Los **fertilizantes orgánicos** poseen concentraciones sustancialmente menores de los nutrientes principales, con un ratio NPK en torno al 14% (Diffen LLC, 2019). La distribución de nutrientes no es homogénea y los elementos exactos disponibles de un fertilizante orgánico, como el estiércol o el compost, solo pueden conocerse mediante ensayos de laboratorio. Pueden producirse aplicaciones inexactas que no lleguen a satisfacer las necesidades de cada cultivo (Salazar, 2014).

iii. Acumulaciones

La aplicación continua de **fertilizantes inorgánicos** puede llevar a una concentración excesiva de sales en el suelo. Esto implica la formación de capas superficiales que impidan que las plantas puedan extraer el agua necesaria, dándoles un aspecto marchito o seco (Waseem Raza X. M.).

Los fertilizantes orgánicos no forman cortezas debido a que su concentración en macronutrientes NPK es menor. Mejoran el movimiento de agua en el suelo y mejoran su estructura haciendo que sean más fácil de cultivar (Penhallegon, 2016).

iv. Costes

Los fertilizantes orgánicos tienen un porcentaje del 14% en nutrientes, mientras que el porcentaje de los fertilizantes inorgánicos puede variar entre el 20-60% (Diffen LLC, 2019). Además, el sistema de producción de los fertilizantes orgánicos, por lo general, es mediante compostaje permitiendo un coste de producción significativamente menor a los fertilizantes inorgánicos.

Este conjunto de hechos repercute en el precio de venta del producto final, haciendo que los **fertilizantes orgánicos** sean más baratos en el momento de la compra. Sin embargo, si se tiene en cuenta que el porcentaje en nutrientes de los **fertilizantes inorgánicos** es mayor y que estos deben utilizarse en diluciones adecuadas a las necesidades del agricultor, puede asumirse que, a largo plazo, resulta más económica la adquisición de fertilizantes inorgánicos.

v. Impacto ambiental

A pesar de que los **fertilizantes inorgánicos** están disponibles de forma inmediata para las plantas, están sujetos a problemas de lixiviación. En suelos arenosos o en áreas de grandes volúmenes de agua, el fertilizante se filtra hasta situarse bajo las raíces de las plantas quedando inaccesible para ellas. Esto da lugar a un grave problema de contaminación y desequilibrio químico de los suelos y aguas subterráneas por acumulación de sales tóxicas.

Debido a su concentración en nutrientes y solubilidad, pueden solubilizarse y ser arrastrados por lluvias intensas dando lugar a contaminación de arroyos, estanques y demás masas de agua. Las aguas de escorrentía cargadas de fertilizantes pueden causar un crecimiento excesivo de algas y plantas acuáticas que, en casos extremos, puede llevar a la muerte de otras plantas y animales que crezcan en la fuente contaminada (shigemi, 2012).

Otros problemas medioambientales derivados de la aplicación de fertilizantes químicos o inorgánicos son la quema de plantas o raíces debidas a una mala aplicación, las emisiones y residuos químicos derivados de su proceso de producción y la eliminación de la actividad microbiana natural.

Los **fertilizantes orgánicos** también pueden acumular altas concentraciones de nutrientes. La heterogeneidad en la composición de estos fertilizantes hace que sea complicado evaluar su composición exacta, por lo tanto, el suelo y el agua pueden verse seriamente afectados por lixiviación y arrastre si estos abonos contienen altas concentraciones de nitrógeno, fósforo o microorganismos patógenos (*E. coli*) (Westerman & Bicudo, 2005). Por ello, los abonos orgánicos deben ser analizados y compostados o fermentados antes de su uso.

vi. Conclusión

Puesto que los fertilizantes orgánicos parten de fuentes naturales, las emisiones nocivas debidas a la producción del material son mucho más bajas en los fertilizantes orgánicos que en los inorgánicos, haciendo de estos primeros la opción más ecológica de los dos (Penhallegon, 2016).

Sin embargo, el porcentaje en nutrientes en los fertilizantes orgánicos es sustancialmente menor (14% en nutrientes frente al 60% de los fertilizantes inorgánicos) haciendo que, a la larga, confieran un coste mayor al agricultor debido a la necesidad de aplicar mayor cantidad de fertilizante en los suelos.

Por lo tanto, la opción que más beneficios aporta medioambiental y económicamente sería el uso de un compuesto intermedio entre ambos.

Esta deriva en los conocidos como **fertilizantes órgano-minerales**, definidos en el Reglamento como:

“La coformulación de uno o varios abonos minerales y un material que contenga carbono (C) orgánico y nutrientes únicamente de origen biológico”

La materia orgánica forma complejos con los minerales, los cuales, tienen la capacidad de retener nutrientes y ponerlos a disposición de los cultivos. De esta forma se obtienen elevados rendimientos del uso de fertilizantes minerales y, debido a las buenas características de los fertilizantes orgánicos, se disminuyen los problemas de salinización y lixiviación, evitando el desgaste de los suelos. Debe tenerse en cuenta que, puesto que la concentración de materia orgánica en el suelo disminuye por las extracciones y la mineralización, es necesario reponerla mediante la incorporación de fertilizantes orgánicos cada cierto tiempo (Gómez, 2016) (shigemi, 2012).

1.5 LEGISLACIÓN

A continuación, se analizarán en mayor profundidad algunas de las normativas que se han recogido a lo largo del apartado de Introducción en el ámbito de los residuos y fertilizantes. Para ello, y teniendo en cuenta que el marco normativo viene determinado por las disposiciones europeas transpuestas a la legislación española, se comenzará analizando la Directiva Europea actual, la adaptación al marco legislativo español y los objetivos que se pretenden conseguir de cara al desarrollo de futuras leyes en este ámbito.

Directiva (UE) 2018/851 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018

Esta Directiva modifica la pasada **Directiva 2008/98/CE** con el objetivo de establecer medidas destinadas a la **protección del medio ambiente y la salud humana**, mediante la prevención o reducción de la generación de residuos. De este modo, se pretende efectuar una transición a una economía circular garantizando la competitividad de la UE a largo plazo

El primer objetivo de la política en materia de residuos es reducir al mínimo los efectos negativos de la generación y la gestión de los residuos, diferenciando claramente entre reciclado y eliminación y entre residuos y no residuos. Por ello en esta Directiva se incluyen las definiciones de residuos, prevención, reutilización, preparación para la reutilización, tratamiento y reciclado, dejando claro el ámbito de aplicación de tales conceptos.

En la **Directiva 2018/851** se incrementan los objetivos establecidos en la **Directiva 2008/98/CE** incluyendo los siguientes:

- ✓ Asegurarse de que los residuos se valoren como recursos mediante la aplicación práctica de la jerarquía de residuos (**Figura 6**), contribuyendo a reducir la dependencia de la UE de las importaciones de materias primas y facilitando la transición a un modelo de economía circular.
- ✓ Adoptar medidas para fomentar la prevención y la reducción de residuos alimentarios de acuerdo con la **Agenda de Desarrollo Sostenible para 2030** dónde:

“Los Estados miembros deben aspirar a alcanzar un objetivo de reducción de residuos alimentarios a escala de la UE del 30 % para 2025 y del 50 % para 2030.”

- ✓ Elaborar un plan de gestión de residuos que incluya un sistema eficiente de recogida/clasificación, una trazabilidad adecuada de los flujos de residuos y promueva el compromiso activo de ciudadanos y empresas incluyendo campañas de concienciación.
- ✓ Medir los avances logrados en la reducción de los residuos alimentarios y facilitar el intercambio de buenas prácticas entre Estados miembros estableciendo una metodología común.

Además, también se establecen los requisitos esenciales para la gestión de residuos, la obligación de que los Estados miembros tengan planes de gestión de residuos, la obligación de manipular los residuos de manera que no causen un impacto negativo en el medio ambiente y la salud o la obligación de que las entidades o empresas que lleven a cabo operaciones de gestión de residuos tengan una autorización y estén registradas.

Ley 22/2011, de 28 julio, de residuos y suelos contaminados

Esta ley es el resultado de la transposición de la Directiva Europea 2008/98/CE al territorio español. Tiene por objeto, además del afianzamiento de los principios básicos de protección de la salud humana y medio ambiente, la orientación de la política de residuos hacia el principio de jerarquía en la producción y gestión de los mismos. Se promueve la innovación en la prevención y gestión de residuos, maximizando el aprovechamiento y minimizando las emisiones.

Un aspecto importante de la Ley 22/2011 es que, por orden del Ministerio, se establecen criterios específicos y condiciones que deben cumplirse para determinar que un residuo pueda dejar de ser considerado como tal y considerarse un subproducto, a saber:

- ✓ Que las sustancias resultantes tengan finalidades específicas.
- ✓ Que exista un mercado o una demanda para dichas sustancias
- ✓ Que las sustancias resultantes cumplan con la legislación existente y las normas aplicables que se correspondan al tipo de producto
- ✓ Que el uso de la sustancia u objeto resultante no genere impactos adversos para el medio ambiente o la salud.

Además, se establece que el Ministerio competente en materia de medio ambiente deberá elaborar un Plan Nacional marco de gestión de residuos (PEMAR 2016-2022), estableciendo los objetivos mínimos de reducción en la generación de residuos, preparación para la reutilización, reciclado y valoración, así como la creación de la **Comisión de coordinación en materia de residuos** como órgano de cooperación técnica y colaboración entre las administraciones competentes en materia de residuos.

En el **artículo 3** de la presente Ley (“Definiciones”) se incluye por primera vez en el marco legislativo español el concepto de “*Material bioestabilizado*” diferenciándolo del compost, ya que se trata de la fracción de materia orgánica residual de ámbito municipal resultado de la recogida no selectiva.

Igualmente se incluye un artículo específico (**Artículo 24**) destinado a la gestión de biorresiduos, fomentando la recogida separada, el compostaje y su uso en el sector agrícola, la jardinería o la regeneración de áreas degradadas en sustitución de otras enmiendas orgánicas y fertilizantes minerales. En el **Anexo II** se recogen las operaciones de valorización de estos biorresiduos, en él se hace referencia, entre otras, a la **Operación de valorización R10** “*Tratamiento de los suelos que produzca un beneficio a la agricultura o una mejora ecológica de los mismos*”.

Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes

La protección del suelo, como recurso inestimable y limitado, tiene como objetivo principal garantizar su fertilidad y valor agrícola, presente y futura, mediante un buen abonado.

Actualmente se están investigando nuevos productos que contengan nutrientes para las plantas y capacidad fertilizante sin olvidar la salud y seguridad de las personas y del medio ambiente. Por todo ello el **Real Decreto 506/2013**, sobre productos fertilizantes está relacionado directamente con la **Ley 22/2011** de residuos y suelos contaminados mencionada anteriormente, especialmente a la fabricación de productos fertilizantes.

Se consideran sujetos a este Real Decreto los productos fertilizantes que se encuentran en el mercado español para ser utilizados en agricultura, jardinería

o restauración de suelos degradados y que cumplan con las siguientes condiciones:

- ✓ Que aporte los nutrientes de manera eficaz y mejore las propiedades del suelo garantizando las riquezas nutritivas exigidas.
- ✓ Que, en condiciones normales de uso, no produzca efectos perjudiciales para la salud y el medio ambiente.
- ✓ Que estén inscritos y regulados en el Registro de productos fertilizantes

Puesto que la materia prima con la que se trabaja no puede considerarse como materia prima orgánica o inorgánica pura debido a su procedencia, se asume que para su revalorización como posible biofertilizante debe cumplir con las condiciones recogidas en el **Grupo 3 – Fertilizantes órgano-minerales líquidos**:

“Producto en solución o en suspensión procedente de una mezcla o combinación de materias o abonos orgánicos y abonos minerales”.

Los requisitos relativos a este grupo de fertilizantes (Envasado, identificación, obtención y puesta en el mercado) así como la riqueza nutritiva que debe garantizarse al consumidor vienen recogidos en la **Tabla 8**.

Tabla 8 - Contenido mínimo en nutrientes (porcentaje en masa) Abonos órgano-minerales líquidos. Fuente: Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.

Abonos órgano-minerales simples	Abonos órgano-minerales compuestos			
	NPK líquidos	NP líquidos	NK líquidos	PK líquidos
Nitrogenados líquidos				
C orgánico: 5%	C orgánico: 4%	C orgánico:4%	C orgánico:4%	C orgánico:4%
N total: 8%	N total: 2 %	N total: 2 %	N total: 2 %	-
N orgánico: 1%	N orgánico: 1%	N orgánico: 1%	N orgánico: 1%	-
-	P ₂ O ₅ : 2%	P ₂ O ₅ : 2%	-	P ₂ O ₅ : 2 %
-	K ₂ O: 2%	-	K ₂ O: 2%	K ₂ O: 2%
-	N+P ₂ O ₅ +K ₂ O: 8%	N + P ₂ O ₅ : 6%	N + K ₂ O: 6%	P ₂ O ₅ + K ₂ O: 6%

El **Real Decreto 506/2013** también clasifica los productos fertilizantes como A, B, C según los límites máximos admisibles de metales pesados que contengan. Esta clasificación se presenta a continuación en la **Tabla 9**.

Tabla 9 - Clasificación y límites de concentración de metales pesados. (miligramo/kilogramo). Fuente: Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes.

Metal pesado	Límites de concentración (Líquidos: mg/kg)		
	Clase A	Clase B	Clase C
Cadmio	0,7	2	3
Cobre	70	300	400
Níquel	25	90	100
Plomo	45	150	200
Zinc	200	500	1000
Cromo (total)	70	250	300
Cromo (VI)	No detectable según método oficial	No detectable según método oficial	No detectable según método oficial

Otros criterios aplicables a los productos fertilizantes elaborados con residuos y otros componentes orgánicos son los **límites máximos de microorganismos**. Debe acreditarse que no se superen los siguientes niveles:

- ✓ *Salmonella*: Ausente en 25g de producto elaborado
- ✓ *Escherichia coli*: <1000 NMP (Numero más probable) por gramo de producto elaborado

Reglamento del Parlamento Europeo (CE) 2019/1009, por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) n.º 1069/2009 y (CE) n.º 1107/2009

En 2019 la Comisión Europea aprobó la propuesta del Reglamento UE para armonizar todos los fertilizantes en Europa, orgánicos, inorgánicos, órgano-minerales y, por primera vez, bioestimulantes. Este reglamento es un proyecto legislativo avanzado, innovador y riguroso que otorgará mayores oportunidades de mercado para las empresas y facilitará la circulación de fertilizantes orgánicos poniéndolos en igualdad de condiciones con los inorgánicos.

Además, se pretende favorecer la valorización de materias primas secundarias, biorresiduos, subproductos y digeridos producidos en la UE para la producción de nuevos fertilizantes con el objetivo recuperar hasta 1,8 Millones de toneladas de fosfatos de productos residuales.

Tabla 10 - Contenido mínimo en nutrientes (porcentaje en masa) Abonos órgano-minerales líquidos. Fuente: Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE"

Reglamento del Parlamento Europeo	
N total	2%
N orgánico	0,5%
P₂O₅	2%
K₂O	2%

Puede observarse en la **Tabla 9** que la normativa europea es menos restrictiva que la española a nivel de la composición de nutrientes, es decir, en esta propuesta es suficiente con alcanzar uno de los 3 macronutrientes principales (N, K o P) en sus cantidades mínimas para obtener el mercado CE, teniendo en cuenta que el nitrógeno solo será contabilizado si se supera el porcentaje de nitrógeno orgánico y total establecido en la propuesta.

Por otra parte, la aprobación de este nuevo Reglamento permite la suficiente protección a la salud y medio ambiente que la anterior legislación no ofrecía. Esto es debido a la detección de ciertos contaminantes tóxicos en determinados abonos de uso muy extendido.

Por todo ello se establece que en el producto fertilizante con el mercado CE no estarán presentes metales pesados en cantidades que superen las siguientes (**Tabla 10**):

Tabla 11 - Límites de concentración de metales pesados. (miligramo/kilogramo). Fuente: Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE.

Reglamento del Parlamento Europeo	
Metales	(mg/kg)
Cd	3
Ni	50
Pb	120
Hg	1
Cr (VI)	2

El Reglamento es directamente aplicable, sin necesidad de transposición en Derecho nacional, tras un período transitorio para que las empresas y las autoridades públicas se adapten a la nueva normativa.

2 OBJETIVOS

El objetivo global del presente TFG es el desarrollo de un proceso de extracción y purificación de nutrientes de interés a partir de material bioestabilizado que pueda ser implementado en plantas de tratamiento mecánico-biológico. Se pretende obtener de esta forma un producto que cumpla con la normativa europea para ser utilizado como fertilizante órgano-mineral líquido de uso agrícola.

En el marco de este objetivo, este TFG se centra en la extracción y recuperación del fósforo para obtener un líquido a partir del cual pueda precipitarse estruvita, un sólido con elevado contenido en fósforo, de interés agrícola.

Los objetivos parciales del proyecto son los que se enumeran a continuación:

1. **Analizar la bibliografía disponible** y realizar una propuesta de un proceso de extracción de fósforo eficiente a partir del material bioestabilizado.
2. **Estudiar de forma experimental la influencia de los diferentes parámetros de extracción** (tipo de disolvente, tiempo y temperatura) sobre la recuperación de fosforo, además de las concentraciones de otros nutrientes de interés (carbono, nitrógeno y potasio) a escala de laboratorio.
3. **Realizar un estudio económico** de la viabilidad de una planta de producción de fertilizante a partir de material bioestabilizado con capacidad de **300 kg/día** y un análisis de sensibilidad sobre la influencia de los precios del material bioestabilizado y el fósforo sobre la viabilidad de la misma.

El presente Trabajo Fin de Grado se encuentra enmarcado en el proyecto de investigación EP - INTERREG VA España Portugal (POCTEP) "**Valorización de compost y otros desechos procedentes de la fracción orgánica de los residuos municipales**", (O119_VALORCOMP_2_P) concedido al Grupo de Investigación Reconocido de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos (GIR 30) de la Universidad de Valladolid.

En este proyecto colaboran cinco instituciones: el Instituto Politécnico de Bragança, la Universidad de Valladolid, la Fundación Cidaut, Nertatec y Resíduos do Nordeste.

3 ANALISIS Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

Las tecnologías para recuperar nitrógeno, fósforo y potasio a partir de corrientes de desechos han experimentado un crecimiento acelerado en la última década. Ello se debe, principalmente, a la necesidad de revalorizar los residuos, el aumento del precio de los fertilizantes inorgánicos y la estricta legislación en cuanto al contenido en macronutrientes (Mehta, 2014).

En el presente TFG, se propone realizar una **extracción sólido-líquido** a partir de material bioestabilizado para la recuperación de fósforo (**Figura 8**).

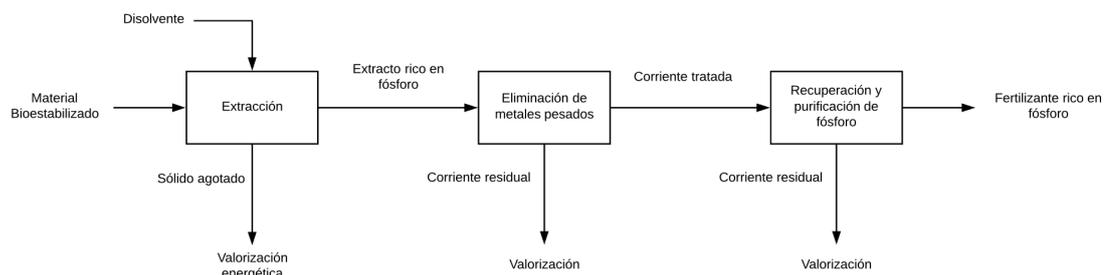


Figura 8 – Esquema del proceso de tratamiento de material bioestabilizado para la obtención de biofertilizante. Fuente: Elaboración propia.

La fracción sólida resultante de la etapa de extracción, así como el resto de corrientes residuales, serán tratadas posteriormente para su valorización. De esta forma el proceso propuesto encaja en la tendencia actual de “**producción circular**” revalorizando la corriente secundaria de la etapa principal de extracción (Herrero, 2017).

3.1 EXTRACCIÓN DE NUTRIENTES

El objetivo de la extracción sólido-líquido (Berk, 2018) es extraer la mayor cantidad posible de nutrientes, utilizando una cantidad limitada de disolvente, para obtener un lixiviado concentrado y una corriente sólida agotada (**Figura 9**). Además, la industrialización y automatización del proceso proporcionará una mejora en la eficiencia agronómica y reducirá las preocupaciones ambientales utilizando residuos municipales como materia prima.

Este proceso depende de diversos parámetros como son la heterogeneidad de la composición del material, relación sólido-líquido, tipo de disolvente, tamaño de partícula sólida, temperatura, tiempo de extracción etc. (McDonnell & Tiwari, 2017).

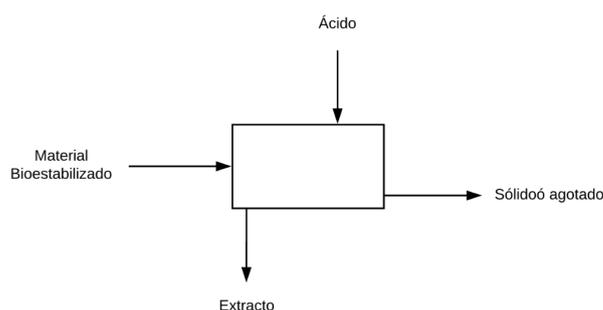


Figura 9 –Esquema de un proceso de extracción sólido-líquido. Fuente: Elaboración propia

El presente apartado se centra en el análisis de **diferentes disolventes** en función de su pH para la extracción de nutrientes, siendo:

- ✓ **Extracción con agua**, utilizando agua como disolvente, con un pH comprendido entre 5-7
- ✓ **Extracción alcalina**, utilizando sustancias alcalinas como disolvente, con un pH mayor de 8.0.
- ✓ **Extracción ácida**, utilizando sustancias ácidas como disolvente, con un pH menor de 5.0.

3.1.1 Extracción con agua

La extracción de nutrientes utilizando agua como disolvente es uno de los métodos más utilizados en la producción de fertilizantes líquidos a pequeña escala. En este método, se aprovechan las solubilidades de los compuestos de interés (N, P, K) en el disolvente para separarlos del resto de compuestos que conforman el material bioestabilizado.

El lixiviado obtenido, al igual que el propio compost, aporta beneficios a los suelos gracias a su riqueza en compuestos minerales y sustancias de origen orgánico. Por ello suele utilizarse para corregir la falta de nutrientes en los cultivos (Islam et al., 2016).

Uno de los principales problemas de este método es la falta de un proceso estandarizado, pueden encontrarse numerosos estudios que investigan diferentes características de diseño para una extracción eficiente.

Ksheema & Bennetta (2015) proponen un proceso de extracción utilizando columnas de relleno. En este estudio se utilizan columnas de Policloruro de vinilo (PVC) rellenas con abono orgánico en un rango de 0.2 a 0.6 g.cm⁻³. Las columnas se lixiviaron con agua destilada con una relación de 5cm³_{agua} por cada cm³ de material.

Estos autores proponen una extracción secuencial en 3 etapas para recuperar el nitrógeno total disuelto (N_{TOTAL}), fósforo soluble en agua (P) y potasio (K). El orden de recuperación de los nutrientes de interés resultado puede verse en la **tabla 12**.

Tabla 12 – Recuperación de nutrientes en los lixiviados. Resultados del diseño: “Towards a method for optimized extraction of soluble nutrients from fresh and composted chicken manures”. Fuente: (Ksheema & Bennetta, 2015)

Nutriente	mg NUTRIENTE / mg COMPOST SECO
Nitrógeno total disuelto (N_{TOTAL})	30-35
Potasio (K)	2-6
Fósforo (P)	1,5 - 2,5

3.1.2 Extracción alcalina

La lixiviación en medio alcalino tiene como objetivo la extracción de **sustancias húmicas** del material bioestabilizado gracias a sus propiedades de solubilidad en condiciones de pH alto.

Las sustancias húmicas son sustancias orgánicas derivadas del carbón, la turba o los residuos de plantas y animales. Tienen estructuras complejas formadas por macromoléculas alifáticas y aromáticas, constituyendo la mayor parte del material orgánico de la tierra (Ghabbour & Davies, 2001).

Las aplicaciones de estas sustancias se encuentran principalmente en la agricultura como fertilizantes y enmiendas. Su aplicación sobre los suelos mejora la fertilidad de los mismos, favoreciendo la retención del agua y el crecimiento de las plantas.

Existen numerosos compuestos alcalinos que pueden utilizarse como agentes de extracción para este proceso a sabiendas de que las bases fuertes (NaOH, KOH) favorecerán el rendimiento del lixiviado, pero degradarán parte de las sustancias y, por lo tanto, tendrán una selectividad más baja.

Stevenson (1994) establece que la extracción alcalina ideal debe cumplir las siguientes condiciones:

- ✓ Las sustancias húmicas extraídas deben estar libres de contaminantes orgánicos.
- ✓ La extracción debe de ser completa, se han de recuperar todas las sustancias húmicas presentes.

- ✓ El proceso debe de ser universal, siendo aplicable cualesquiera que sean las materias primas.

El resultado de la extracción es una fracción sólida residual de insolubles compuesta principalmente de materia inorgánica y una fracción líquida que contiene las sustancias húmicas (Tortosa, 2007)

La fracción líquida o extracto alcalino se compone de dos fracciones: Ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF). Para favorecer la separación de los AH el extracto alcalino se acidifica hasta su completa precipitación (Saito et al., 2014).

- ✓ **Ácidos húmicos (AH)**, precipitados al disminuir el pH en la solución, con un alto contenido en ácidos carboxílicos y grupos fenólicos.
- ✓ **Ácidos fúlvicos (AF)**, los cuales no precipitan al acidificar, con menor peso molecular, mayores cantidades de oxígeno y un menor contenido en carbono (García et. al, 1996).

Baddi & Albuquerque (2013) desarrollaron un procedimiento de extracción alcalina y fraccionamiento de sustancias húmicas a partir de compost de “alperujo”, subproducto residual de la extracción de aceite de oliva

Se utilizó hidróxido de potasio (KOH) en lugar de hidróxido de sodio (NaOH) debido a la importancia del potasio en los procesos metabólicos de las plantas, evitando así los efectos perjudiciales del sodio en el suelo.

Para la extracción se utilizó KOH (1:3 w/v), con un tiempo de agitación en botellas selladas de 24h a 70°C. Posteriormente se centrifugó la solución para separar los extractos.

Los extractos alcalinos se ajustaron a pH 2 añadiendo ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3M. El precipitado (Ácidos Húmicos) se dejó coagular durante 24h a 48°C y se separó mediante centrifugación (23.000 g durante 30 minutos) de la fracción fúlvica.

En la **Tabla 13** pueden observarse los resultados obtenidos en este estudio.

Tabla 13 – Contenido en nutrientes del extracto alcalino. TN: Contenido de Nitrógeno total. TOC: Contenido de carbón orgánico total. Fuente: Adaptación (Baddi & Alburquerque, 2013)

Concentración de nutrientes	
TOC (g/L)	45,9
TN (g/L)	5,7
P ₂ O ₅ (g/L)	0,5
K ₂ O (g/L)	49,4

3.1.3 Extracción ácida

La operación de extracción en condiciones ácidas aprovecha la solubilidad del fósforo (P) a pH bajos para separarlo del material bioestabilizado. La finalidad de este método es hacer accesible este nutriente para su posterior recuperación.

El fósforo es indispensable como nutriente para el crecimiento de los organismos y, por lo tanto, esencial en la industria de los fertilizantes. La recuperación de la mayor cantidad de fósforo posible resulta interesante puesto que la actual fuente de fósforo, la roca fosfática, es un recurso limitado no renovable.

La Asociación Internacional de Fabricantes de Fertilizantes (IFA) presentó un informe sobre las “*Perspectivas para la Industria Mundial de Fertilizantes 2018-2022*” en su conferencia anual de Berlín, Alemania, donde se estimó que para 2022 la demanda de fósforo alcanzará los 112 millones, un 3% más que en 2017 (IFA, 2018). Por lo tanto, es necesario el estudio de nuevas alternativas como pueden ser los residuos urbanos para cubrir la producción que se demanda.

Existen numerosos estudios de extracción con el objetivo de recuperar fósforo utilizando diferentes tipos de disolventes de lixiviación como H₂SO₄ o HCl y analizando diversos parámetros para mejorar el rendimiento y la selectividad del proceso.

Biswas & Inoue (2009) estudiaron los efectos de diversos ácidos como disolventes para la extracción de fósforo de las cenizas residuales resultado de la incineración de lodos de depuradora. El análisis que llevaron a cabo fue el siguiente:

Se realizaron varias pruebas, utilizando como disolvente de extracción H₂SO₄ y HCl respectivamente con una relación Líquido/Sólido de 20 a 250 ml/g_{mat. seca}

La extracción tuvo lugar en un agitador orbital para mantener condiciones de temperatura constante en agitación (140 rpm) durante un tiempo de 4 h.

Tras la lixiviación, el extracto se filtró y se analizó en búsqueda de fósforo mediante espectrofotometría. Los resultados obtenidos fueron los que se presentan a continuación en la **Figura 10**.

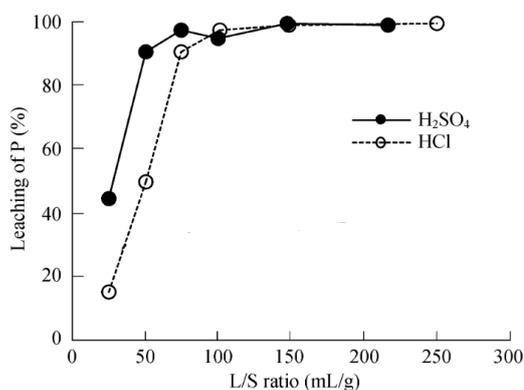


Figura 10 – Efecto del H₂SO₄ y HCl en el porcentaje de fósforo extraído mediante extracción ácida en medio ácido. Condiciones: 0,1 mol/L de ácido, T(C°): 30, tiempo de contacto 24h. Fuente: Adaptación de (Biswas & Inoue, 2009)

El efecto de la relación L/S muestra que el porcentaje de lixiviación de fósforo aumenta con un aumento en la relación L/S.

Se evaluaron también, bajo las mismas condiciones de operación, los efectos de diversas concentraciones de H₂SO₄ sobre el porcentaje de lixiviación y se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación en la **Figura 11**.

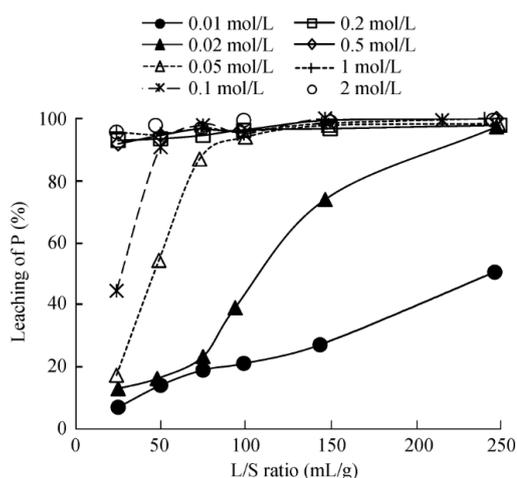


Figura 11 – Efecto de diferentes concentraciones de H₂SO₄ en el porcentaje de fósforo extraído mediante lixiviación en medio ácido. Condiciones: T(C°): 30, tiempo de contacto 24h. Fuente: Adaptación de (Biswas & Inoue, 2009)

Se observó que a concentraciones mayores de 0,2 mol/L de ácido la lixiviación del fósforo es completa e independiente de la relación L/S. Considerando el consumo del ácido rentable y el logro de una lixiviación completa se establecieron como condiciones óptimas de extracción las mostradas en la **Tabla 14**.

Tabla 14 – Condiciones de operación óptimas para un proceso de lixiviación de fósforo en medio ácido.
Fuente: Adaptación de (Biswas & Inoue, 2009)

Concentración de H ₂ SO ₄ (mol/L)	0,5
Relación L/S (mL/g)	150
Temperatura (°C)	30
Tiempo de contacto (h)	24
Agitación (rpm)	140

Debe tenerse en cuenta que la selectividad de este proceso es limitada, dado que se liberan metales pesados y micronutrientes durante la extracción ácida. Los metales pesados se encuentran a menudo en diferentes fracciones del material e incluyen solubles, adsorbidos y metales unidos a los compuestos orgánicos y sulfuros.

Durante el estudio se realizó también un análisis espectrofotométrico a los micronutrientes que se liberaron durante la extracción. El resultado se presenta en la **Figura 12**.

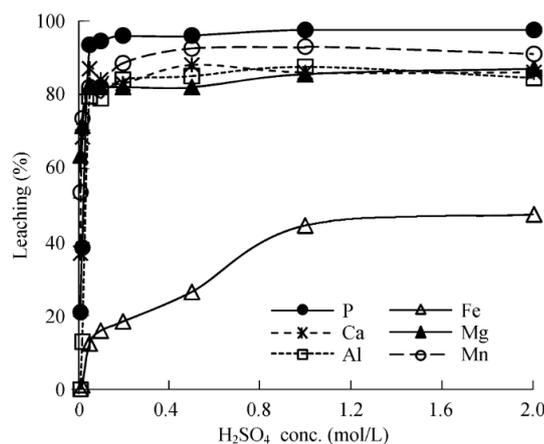


Figura 12 –Efecto de la concentración de H₂SO₄ en el porcentaje de fósforo y otros compuestos extraídos.
Condiciones: T(°C): 30, tiempo de contacto 24h. Fuente: (Biswas & Inoue, 2009)

Puede observarse que la solubilidad del fósforo en el ácido es mayor que la de otros metales y que tiene una lixiviación prácticamente completa al aumentar la concentración del ácido. Además, no hay apenas cambios en la liberación de micronutrientes. Esto puede deberse al hecho de que dichas fracciones estén presentes como partículas en la matriz central, como ocurre también en el tratamiento de lixiviación ácida para lodos de depuradora (Hong & Tarutani, 2005)

3.2 RECUPERACIÓN DE FÓSFORO A PARTIR DE LOS EXTRACTOS

Se han desarrollado varias tecnologías en los últimos años para recuperar y concentrar fósforo utilizando diferentes fuentes, como corrientes residuales ricas en fósforo o lodos y cenizas de depuradora.

Pueden identificarse tres metodologías diferentes de recuperación:

- ✓ **Extracción líquido-líquido con solventes orgánicos**
- ✓ **Precipitación de fósforo como estruvita**
- ✓ **Membranas de nanofiltración**

3.2.1 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es un método para separar compuestos o complejos metálicos, debido a las diferentes solubilidades relativas, en dos líquidos inmiscibles. Este método se basa en la transferencia de materia neta de una o más especies de un líquido a otra fase líquida impulsada por el potencial químico (Berk, 2014). El solvente enriquecido en soluto es el **extracto** y la solución agotada **refinado** (*Figura 13*).

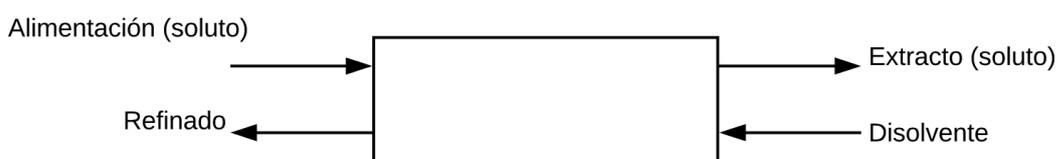


Figura 13 – Diagrama esquemático de un proceso de extracción líquido-líquido. Fuente: Elaboración propia.

Actualmente, este método es ampliamente utilizado en las industrias para la separación y purificación de productos, recuperación de metales o tratamiento de aguas de lodos y efluentes.

Jiang (2010) consideró un proceso de extracción líquido-líquido (LLE) para recuperar el fósforo de las aguas residuales. Como disolvente se utilizó una mezcla de queroseno y bencil-di-metil-amina (BDMA).

Durante el proceso de extracción, la bencil-di-metil-amina del disolvente reacciona químicamente con los fosfatos en la solución acuosa, formando un complejo de fosfato-extractante que es soluble en el queroseno.

Las condiciones de operación fueron: 9 extracciones en serie, 6 horas de tiempo de residencia en cada extracción, presión atmosférica (1 bar) y una relación queroseno/BDMA variable, los resultados se muestran en la **Figura 14**.

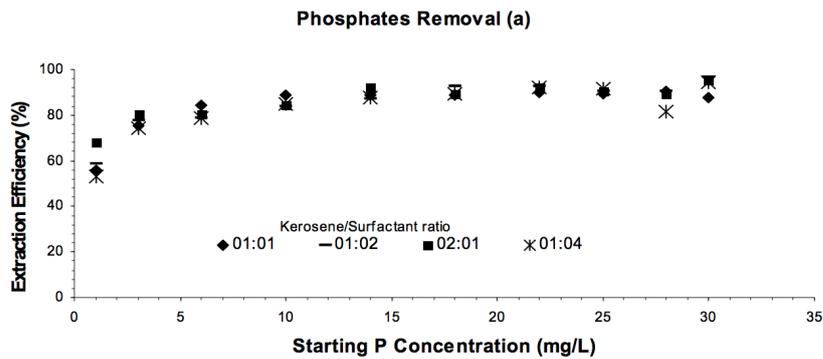


Figura 14 – Resultados experimentales en función de la eficacia de extracción de fósforo a 1 bar, tiempo de contacto 6h y diferentes relaciones queroseno/BDMA. Fuente: (Jiang, 2010)

La proporción queroseno/BDMA óptima en el disolvente fue de 2/1, siendo la que mayor porcentaje de eficacia de extracción proporcionó en cada etapa.

Bajo estas condiciones se consiguió una eficacia global de recuperación del compuesto fosfatado de entre 80-90%.

3.2.2 Precipitación de fósforo

El fósforo puede recuperarse como precipitado en tres formas de cristal diferentes (Zengb & Wenbiao, 2018):

- ✓ **Estruvita o MAP (magnesium ammonium phosphate)** ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ✓ **Hidroxiapatita** ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)
- ✓ **Fosfato de calcio** ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Actualmente, solo las tecnologías de cristalización de estruvita se han comercializado a escala industrial. La estruvita es considerada como el mineral fosfatado óptimo para la recuperación de fósforo, conteniendo un 51,8% de P_2O_5 en masa. Actualmente tiene un valor comercial, pudiendo utilizarse como fertilizante de alta calidad de liberación lenta para la agricultura (Hao & Wang, 2013).

Su estructura molecular está formada por PO_4^{3-} (tetraedro), $\text{Mg}(\text{6H}_2\text{O})^{2+}$ (octaedro) y NH_4^+ (tetraedro) (**Figura 15**). Estos grupos se mantienen unidos por enlaces de hidrógeno (Whitaker & Jeffery, 1970).

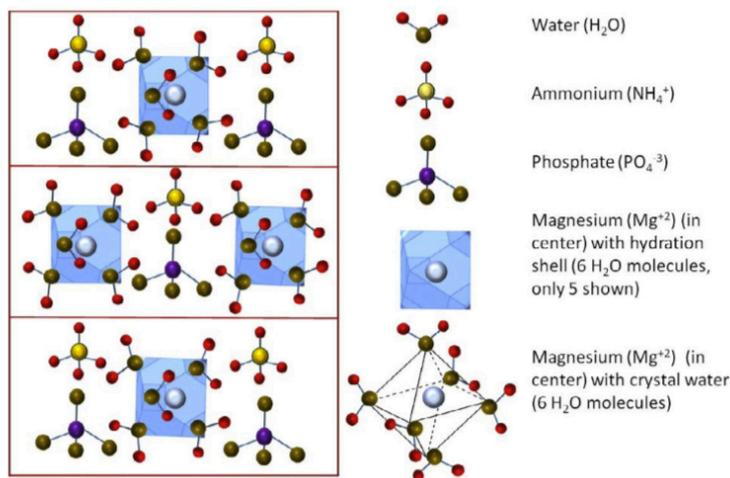
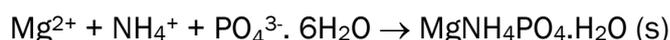


Figura 15 – Estructura del cristal de estruvita clasificada en grupos iónicos. Fuente: (Whitaker & Jeffery, 1970)

La recuperación de estruvita ha sido ampliamente estudiada a partir de desechos agrícolas, aguas residuales industriales y desechos municipales. Se forma en sistemas acuosos con altas concentraciones de amoníaco y fosfato con unas condiciones altamente dependientes de las composiciones iónicas, temperatura y pH (Tansel et al., 2018). Para el lixiviado ácido producido en la etapa de extracción previa se adopta la premisa de que este contiene suficientes iones de magnesio y fuentes de fosfato (Zengb et al., 2018).

Los métodos físico-químicos utilizan disolventes ácidos para disolver el fósforo del material bioestabilizado. Posteriormente, el extracto rico en fósforo se alimenta en un reactor junto con una fuente de magnesio si fuera necesario para el crecimiento de cristales y el pH se controla mediante NaOH (Urdalen, 2013).

El mecanismo de formación de la estruvita es el siguiente (Tansel et al., 2018):



Jaffer & Clark (2002) llevaron a cabo la precipitación de fósforo en forma de estruvita de una corriente de lodos de depuradora centrifugados. La composición de la corriente se encuentra recogida en la **Tabla 15**.

Tabla 15 – Composición en mg/L de una corriente de lodos de depuradora centrifugados. Fuente: Adaptación de (Jaffer & Clark, 2002)

Metal	Composición (mg/L)
Fósforo	167
Magnesio	44
Amonio	615
Calcio	56
Alcalina	2580

Para producir la precipitación, se elevó el pH de la corriente hasta un valor óptimo de 9.0 utilizando NaOH. La estruvita puede precipitar en un rango de valores de pH (7.0 - 11.5), sin embargo, el rango de 8.0 a 9 minimiza la formación de otros productos como los fosfatos de calcio (Tchobanoglous et al., 2014).

En la **Figura 16** puede observarse como afecta el aumento de pH a la concentración de las diferentes composiciones de la corriente, para valores de pH 8.0 - 9.0 se minimizan las concentraciones de otros componentes en mg/L.

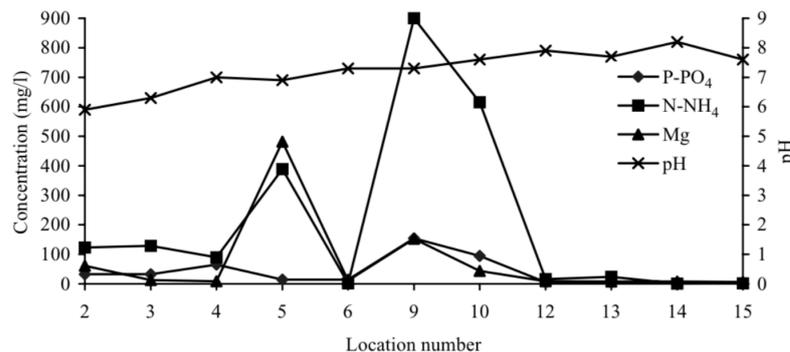


Figura 16 –Concentración de Magnesio, fósforo soluble y amonio. Fuente: (Jaffer & Clark, 2002)

La formación de estruvita necesita una relación molar de al menos 1/1 de Mg/PO₄ (Liu et al., 2011). En este caso, la relación molar de magnesio: fósforo fue de 1.05/1.

Bajo estas condiciones se logró extraer de la corriente de lodos hasta un **97%** de fósforo en forma de estruvita.

3.2.3 Membranas de nanofiltración

Los métodos físicos se corresponden con aquellos que necesitan de un material físico (membranas) para realizar la separación. Estos métodos no conllevan reacciones químicas de ningún tipo, **el fósforo se separa del resto de**

elementos gracias a sus propiedades físicas como tamaño de partícula, carga iónica etc.

Los métodos físicos buscan la producción de un compuesto puro que pueda ser directamente utilizado como fertilizante, evitando la precipitación de metales pesados y cristales fosfatados diferentes a la estruvita.

i. Eliminación de metales pesados

Cuando el fósforo se disuelve por la adición de ácidos, los metales pesados también se disuelven. Estos metales disueltos precipitan bajo las mismas condiciones que la estruvita. Para obtener un producto sólido puro, que cumpla con la normativa para poder utilizarse como biofertilizante, es necesario minimizar al máximo el contenido en metales pesados del líquido antes de poder cristalizar el fósforo en forma de estruvita.

ii. Eliminación de micronutrientes

De la misma forma, durante la precipitación, los micronutrientes forman cristales fosfatados diferentes a la estruvita. Estas irregularidades durante el proceso de precipitación dan como resultado la formación de cristales con morfologías y composiciones impredecibles (Tansel et al., 2018).

Los micronutrientes más comunes con sus correspondientes reacciones de precipitación se presentan en la **Tabla 16** (Tchobanoglous et al., 2014).

Tabla 16 - Micronutrientes precipitados durante la precipitación de estruvita. Fuente: Adaptación (Tchobanoglous et al., 2014).

Metal		Reacción de cristalización
Aluminio	Al^{3+}	$Al^{3+} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow AlPO_4 + nH^+$
Hierro	Fe^{3+}	$Fe^{3+} + H_nPO_4^{3-n} \leftrightarrow FePO_4 + nH^+$
Calcio	Ca^{2+}	$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

iii. Membranas: Nanofiltración

La nanofiltración es una técnica prometedora para la eliminación de metales contaminantes del líquido rico en fósforo antes de la etapa de precipitación.

Las membranas de nanofiltración tienen una capa activa que contiene grupos funcionales cargados en su superficie, de esta forma las membranas no solo

son selectivas por tamaño sino también selectivas de iones. Por lo tanto, su rendimiento depende en gran medida del pH de la operación (Schütte et al., 2015).

En condiciones ácidas, las membranas de nanofiltración tienen una fuerte carga superficial positiva. Los iones cargados negativamente o las moléculas no cargadas pueden penetrar la membrana, mientras que los iones cargados positivamente como los metales (M^{n+}) se rechazan (Niewersch et al., 2008).

En disoluciones de pH bajo, el fósforo está presente principalmente en la forma de ácido fosfórico H_3PO_4 , por lo tanto, es capaz de atravesar la membrana hacia el permeado.

Schütte & Niewersch (2015) desarrollaron un proceso de nanofiltración de lodos de depuración pretratados con el objetivo de alcanzar un alto rendimiento de fósforo en el permeado.

La composición principal en la alimentación se presenta en la **Tabla 17**, el resto de compuestos estaban presentes en concentraciones iguales o menores de 1,4 mg/L.

Tabla 17 –Composición en la alimentación de lodos de depuración

Metal	Composición (mg/L)
Azufre	4490
Fósforo	820
Hierro	1280
Aluminio	110
Potasio	149

Se ajustó el pH de la alimentación a 1.5 y 0.5 mediante la adición de ácido sulfúrico antes de la nanofiltración y se aplicaron diferentes presiones a la membrana, desde 5 bar hasta 15 bar. Gracias a la selectividad iónica de la membrana de nanofiltración, los cationes metálicos se rechazaron y los compuestos de fósforo H_3PO_4 cargados de forma neutra traspasaron hacia el permeado. Los resultados que se obtuvieron se muestran a continuación en la **figura 17**.

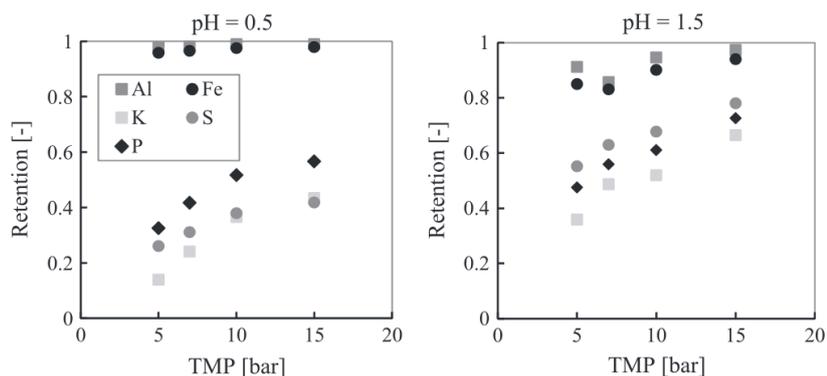


Figura 17 – Resultados de retención de diferentes elementos en membranas de nanofiltración para diferentes condiciones de presión (bar) y pH. Fuente: (Schütte & Niewersch, 2015)

Puede concluirse que para membranas de nanofiltración las condiciones muy ácidas (pH 0.5) permiten una retención de metales hasta un 20% mayor y disminuir la retención de fósforo entorno a un 25%, consiguiendo una recuperación del 90% en peso de fósforo.

De la misma forma el aumento de la presión es proporcional a la retención de fósforo y otros metales, la condición óptima será aquella que permita retener la suficiente cantidad de metales reteniendo la mínima cantidad de compuestos fosfatados, P = 5 bar.

3.3 SELECCIÓN DEL PROCESO

El proceso global seleccionado para la extracción y purificación de fósforo para su posterior uso como fertilizante se corresponde con el siguiente diagrama de bloques (Figura 18).

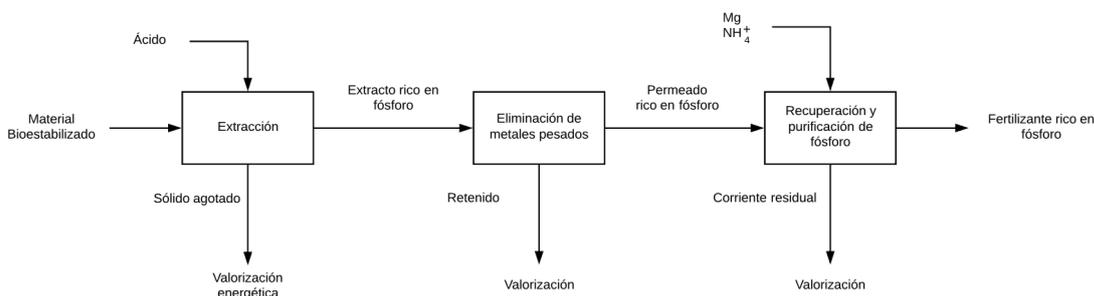


Figura 18 – Diagrama de bloques del proceso seleccionado para la recuperación y purificación del fósforo del material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

Puesto que el objetivo principal del presente trabajo de investigación es la recuperación de fósforo presente en el material bioestabilizado, se ha

seleccionado la operación de **extracción en condiciones ácidas**. Esta extracción favorece la recuperación del fósforo frente a otros compuestos aprovechando la solubilidad del mismo a pH bajos y ofrece eficacias de recuperación de hasta el 90% (Biswas et al., 2009).

Para la separación del fósforo del resto de compuestos en el extracto, la **crystalización de estruvita** es la técnica más utilizada y estudiada por ser la que aporta mayor viabilidad económica (Petzet et al., 2012) con una alta recuperación del compuesto fosfatado, hasta de un 97% (Jaffer et al., 2002). El resto de alternativas, debido a la gran cantidad de productos químicos y etapas necesarias en el proceso, se consideran significativamente más complejas que las tecnologías de precipitado.

Durante la etapa de extracción ácida los metales pesados que se encuentran en el material bioestabilizado también se disuelven. Esto provoca que la corriente de extracto contenga un porcentaje en metales que excede el máximo permitido por ley para ser usado como producto fertilizante de uso agrícola (**RD 506/2013**).

Estos metales disueltos precipitan bajo las mismas condiciones que la estruvita formando cristales. Por lo tanto, previamente a la etapa de precipitación, es necesario tratar la corriente de extracción separando los metales pesados de los compuestos fosfatados. Para ello sería interesante la aplicación de separación física mediante **membranas (Nanofiltración)**. Esta técnica es prometedora para la eliminación de metales y actualmente está siendo estudiada para ser implementada a escala industrial (Schütte et al., 2015) consiguiendo una recuperación hasta del 90% en peso de fósforo sin grandes gastos energéticos (P=5 bar).

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES Y MÉTODOS

El dispositivo experimental utilizado para realizar la extracción ácida consta de un incubador orbital “Incubator *Shaker ES-60*”. Este dispositivo con plataforma adaptada hasta para 6 muestras a la vez dispone de un motor de inducción que produce el movimiento uniforme según la velocidad de rotación programada.

Permite seleccionar la puesta en marcha o paro, la velocidad de agitación, temperatura y tiempo, ofreciendo una lectura digital de cada parámetro.

La separación de la fase líquida y los sólidos se lleva a cabo en un equipo de centrifugación (Centrifuge Thermo Scientific Sorvall Legend RT+). Este equipo es una centrífuga refrigerada de sobremesa de gran capacidad, equipada con controles analógicos que permiten establecer tiempos, temperatura y velocidades de centrifugación.

Tras la centrifugación, el extracto líquido se separa del sólido mediante filtración a vacío utilizando un matraz Büchner y una bomba de vacío.

Los resultados obtenidos para cada una de las condiciones estudiadas se han analizado mediante un **análisis estadístico de múltiples rangos** en el programa “*Statgraphics Centurion XIII*”. Esta técnica permite identificar qué variables son estadísticamente diferentes y en cuánto oscila el valor de esas diferencias (Bretz et al., 2016).

El análisis “*Tukey*” o de múltiples rangos se ha realizado al **95%** para poder observar las diferencias significativas.

4.2 MODO DE OPERACIÓN

4.2.1 Materia prima

El material bioestabilizado utilizado como materia prima para el presente trabajo de investigación ha sido cedido por la empresa ***Resíduos do Nordeste (Portugal)***.

Como puede observarse en la **Figura 19**, este material es una mezcla heterogénea de materia orgánica e inorgánica (Vidrios, piedras, plásticos etc.).



Figura 19 – Material bioestabilizado suministrado. Fuente: Elaboración propia.

El material bioestabilizado ha sido almacenado a una temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ y antes poder utilizarse ha sido secado en estufa a 70°C .

4.2.2 Extracción sólido-líquido

Para el proceso de extracción se utilizan dos tipos de ácidos como disolvente: ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3).

El material bioestabilizado se ha puesto en contacto con el ácido correspondiente en matraces de vidrio de 250 mL fijando un porcentaje del 10% en peso/volumen (p/v). Para ello se pesaron sobre cada matraz cantidades de compost de 10 g y, posteriormente, se han añadido 100 mL de disolvente. Una vez preparada la mezcla, se ha medido el pH a tiempo cero en cada una de las muestras.

A continuación, se ha llevado a cabo el proceso de extracción, para ello se han colocado los matraces en el interior del incubador cerrados con un tapón de silicona para evitar pérdidas por volátiles (*Figura 20*). Tras el tiempo de extracción establecido para cada experiencia se ha medido el pH final.

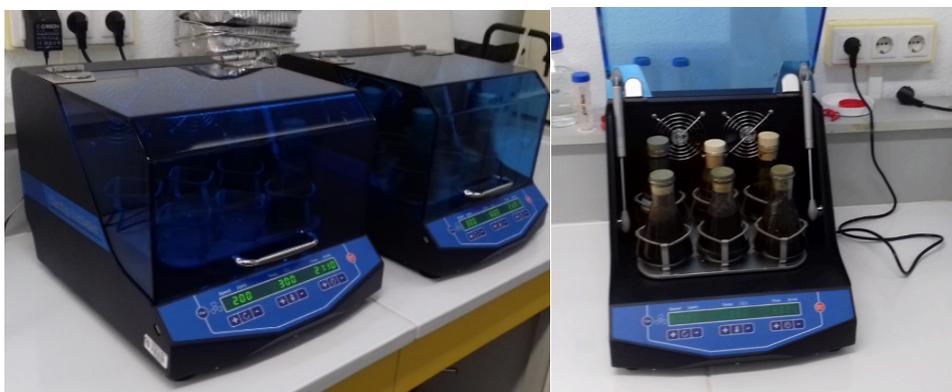


Figura 20 - Incubadores orbitales “Incubator Shaker ES-60” utilizados para llevar a cabo las extracciones. Fuente: Elaboración propia

Tras la extracción, el matraz contiene una mezcla de fracción sólida (Retenido) y fracción líquida (Extracto) (**Figura 20**). Para la separación del líquido rico en nutrientes de los sólidos se lleva a cabo un proceso de centrifugación. Para este proceso de separación se han utilizado tiempos de 15 minutos a una velocidad de giro de 12500 g.



Figura 21 – Fracción sólida y extracto líquido mezclados en el matraz tras la extracción ácida.

Para llevar a cabo la eliminación de pequeñas partículas sólidas en suspensión en el líquido recuperado de la centrifugación se le somete a un filtrado a vacío (Filter-lab 1300/80 0.45 μm Filtros AOIA, S.A. Barcelona) utilizando un matraz Büchner y una bomba de vacío. De esta forma se separa el residuo sólido y se obtiene un líquido clarificado rico en nutrientes (**Figura 22**).

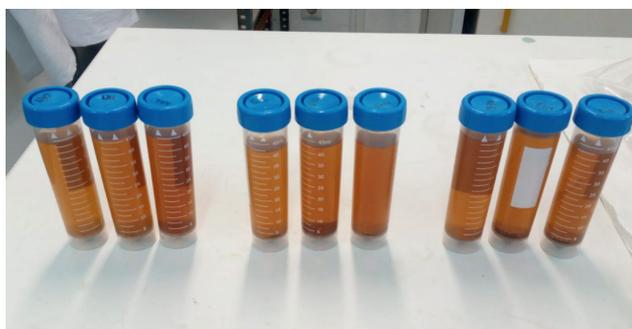


Figura 22 – Extracto clarificado tras la centrifugación y filtrado a vacío. Fuente: Elaboración propia.

Los extractos, centrifugados y filtrados, se han conservado a 4°C antes de llevar a cabo la caracterización de los mismos para determinar las variables de respuesta: Concentración (g/L) de carbono orgánico total, fósforo, nitrógeno total y nitrógeno amoniacal.

Todos los experimentos se han realizado por duplicado para garantizar resultados fiables y minimizar posibles errores durante el procedimiento.

4.2.3 Recuperación de fósforo en forma de estruvita

La precipitación de estruvita sólida se llevó a cabo de la siguiente forma:

En primer lugar, para mejorar la eficacia de precipitación de la estruvita, se ajustaron las relaciones molares [Mg/P] y [N/P] de 30 ml de extracto líquido utilizando $MgCl_2$ 1 M y NH_4Cl 1 M respectivamente.

Puesto que la precipitación tiene lugar en medios básicos, se ajustó el pH de la disolución con NaOH 10 M y HCl 1 M hasta obtener un valor próximo a pH 9.0 y se dejaron reposar durante 24 horas a temperatura ambiente para completar el proceso de precipitación (**Figura 23**).

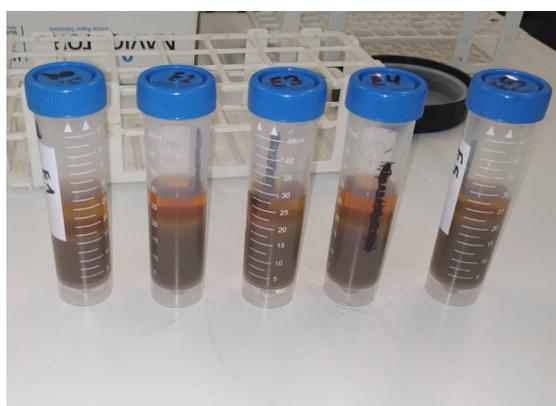


Figura 23 – Muestras sometidas a un tratamiento de precipitado sólido en pH básico tras un tiempo de reposo de 24h. Fuente: Elaboración propia.

Posteriormente, para separar la fracción sólida del resto de la mezcla, se somete a un proceso de centrifugación (*Centrifuge Thermo Scientific Sorvall legend RT +*) durante 15 min a 12500 g.

A continuación, los sobrenadantes se recuperaron mediante filtración (*Filterlab 1300/80 0.45 μm Filtros AOIA, S.A. Barcelona*) y se almacenaron a 4 °C hasta que se analizaron.

Finalmente, para analizar la composición del sólido precipitado, se redisolvió en una solución de 1 ml de HCl concentrado y 9 ml de agua desionizada.

4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

4.3.1 Caracterización de muestras sólidas

i. Distribución de tamaños de partícula

Para estudiar la distribución del tamaño de las partículas en las muestras de material bioestabilizado se utilizó una serie de tamices (CISA ISO-3310.1 y .2.) cuya luz de malla correspondía a 20, 10, 5, 1 mm.

El tamizado se llevó a cabo con 100,0 g de muestra por duplicado, durante 5 minutos a una potencia del 25% de la máxima permitida. Posteriormente, se determinó el peso de la cantidad de rechazo presente en cada malla.

ii. Determinación de humedad y sólidos totales

La humedad y los sólidos totales se determinaron por gravimetría (ALPHA, 2012). Este método permite determinar el porcentaje de humedad en la muestra sólida. La determinación se basa en la pérdida de masa que sufre la muestra después de un secado a una temperatura y un tiempo determinados.

Para llevar a cabo el método, se pesan en una balanza de 1 a 4 gramos de muestra en un crisol. Posteriormente, se introducen en una estufa a 105°C durante un tiempo mínimo de 4 horas.

Tras extraer las muestras de la estufa, y una vez que se han enfriado, se introducen en un desecador y se pesan de nuevo. El porcentaje de sólidos totales (ST) en base al peso seco a 100°C se calcula a partir de la **Ecuación 1**.

$$\% ST = \frac{Peso_{crisol+muestra} - Peso_{crisol}}{Peso_{muestra}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Conocidos los sólidos totales, la humedad se obtiene a partir de la **Ecuación 2**.

$$\% Humedad = 100 - \% ST \quad (\text{Ecuación 2})$$

iii. Sólidos volátiles y cenizas

El procedimiento para la determinación de las cenizas permite conocer el contenido de materia inorgánica de la biomasa. Para llevarlo a cabo, se introduce un crisol en la mufla a 550°C durante un mínimo de 4 horas.

Posteriormente, se introduce en la estufa a 105°C durante 1 hora. Posteriormente, se lleva el crisol al desecador y se pesa ($Peso_{muestra\ seca\ 105^{\circ}C}$).

A continuación, se pesan entre 0,5 y 2 gramos de muestra seca (sin humedad) en el crisol y se introduce en la mufla a 550°C durante 24 horas para permitir que todo el carbón sea eliminado.

Se saca la muestra de la mufla y se introduce en la estufa a 105°C durante 1 hora. Finalmente, se lleva la muestra al desecador y se pesa una vez enfriada ($Peso_{crisol+cenizas}$).

A partir de la **Ecuación 3** se obtiene el peso de muestra seca a 105°C.

$$Peso_{muestra\ seca\ 105^{\circ}C} = \frac{Peso_{muestra\ seca\ aire} \cdot \% ST}{100} \quad (\text{Ecuación 3})$$

El porcentaje de cenizas en la muestra se calcula a partir de la **Ecuación 4**.

$$\% Cenizas = \frac{Peso_{crisol+cenizas} - Peso_{crisol}}{Peso_{muestra\ seca\ 105^{\circ}C}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Finalmente, el porcentaje de sólidos volátiles (%SV) se calcula como la diferencia entre el porcentaje de sólidos iniciales y el porcentaje de inorgánicos o cenizas finales (**Ecuación 5**).

$$\% SV = \% ST - \% Cenizas \quad (\text{Ecuación 5})$$

iv. Composición elemental

El análisis de la composición elemental (contenido de C y N) se llevó a cabo en la Escuela Técnica Superior de Ingenierías Agrarias de Palencia (Universidad de Valladolid). Empleando un peso de 0,06g de muestra (Méndez, 2017) y mediante un analizador LECO CHN-2000 se siguió el procedimiento empleado por Lafuente et al., (2004) diseñado para la completa descomposición del carbonato cálcico en suelos calizos.

Para llevar a cabo el análisis la muestra se preparó previamente: Secado durante 24 h a 50°C y molido del material seco hasta que el tamaño de partícula sea homogéneo.

v. Análisis de metales

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

La preparación de las muestras para desarrollar el análisis consiste en el secado del material a 100°C durante 24h y su posterior molienda hasta conseguir un tamaño de partícula homogéneo.

Para realizar la cuantificación de metales, el procedimiento que se sigue consiste en una digestión ácida con ácido nítrico (HNO₃) y agua oxigenada en horno microondas “*Ultrawave de Milestone*” en condiciones de 25 min a 250°C.

Finalmente, las técnicas de medida empleadas fueron:

Nutrientes y metales

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

Mercurio monoelemental (Hg)

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

Cadmio (Cd), arsénico (As), plomo (Pb) y Cobre (Cu)

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

4.3.2 Caracterización de muestras líquidas

i. Determinación de carbono orgánico total y nitrógeno total

El carbono orgánico total (TOC) y el nitrógeno total (TN) se determinaron mediante un analizador TOC-V 5000 “*TOC-VCSH Shimadzu*” cuyo intervalo de cuantificación de TOC se sitúa entre 0,03 y 1000 mg C/L.

Carbono orgánico total (TOC)

Se ha preparado una dilución entre 0,2 – 0,4 mL de muestra en 30 mL totales. El analizador realiza una oxidación catalítica a 680°C y como producto de esta combustión se genera agua y CO₂. El agua se vaporiza y elimina mediante condensación. El CO₂, procedente del carbono orgánico e inorgánico presente en la muestra, se transporta en una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NIDR), esta medida es el carbono total (TC) presente en la muestra.

El carbono inorgánico (IC) procede del dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos. Se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico y es analizado por NDIR.

Finalmente, el TOC se establece por diferencia de las dos medidas anteriores (**Ecuación 6**).

$$TOC = TC - IC \quad (\text{Ecuación 6})$$

Nitrógeno total (NT)

La determinación del nitrógeno total se lleva a cabo por quimioluminiscencia. El nitrógeno reacciona con ozono formando NO₂ excitado, al volver a su estado inicial de reposo emite luminiscencia. La intensidad emitida es proporcional a la concentración de nitrógeno (**Ecuación 7**).

$$I = K - C_N \quad (\text{Ecuación 7})$$

ii. Determinación de nitrógeno amoniacal

El método tiene como objetivo la determinación del nitrógeno amoniacal que se encuentra combinado en forma de amonio (NH₄⁺) y se caracteriza por destilación sin digestión previa (APHA, 2012). Esta valorización se lleva a cabo en el Laboratorio de Análisis del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Medio Ambiente.

Este método de análisis de nitrógeno se divide en varias etapas:

Tratamiento de las muestras

Para muestras líquidas se selecciona el volumen de muestra, sin exceder un volumen total de 50 mL y se preparó una dilución al 10% p/V para que la determinación del parámetro estuviera dentro del rango.

Destilación

El equipo de destilación utilizado “*Buchi kjelflex k-360*” se encuentra automatizado y dispone de diversos programas de destilación.

En el caso de muestras líquidas se enlazaron dos programas:

- ✓ **Predestilado:** El amoniaco se destila en medio alcalino y se absorbe en ácido bórico, por lo tanto, el equipo añadió de forma automática 25ml de agua y 30ml NaOH sobre la muestra y dosificó 100ml de bórico-indicador en un Erlenmeyer.
- ✓ **Destilado:** Tras 5 segundos de espera, el programa de destilación añade sobre la muestra 5ml agua y 15ml de NaOH. No dosifica el bórico si no que destila la muestra con corriente de vapor durante 10 minutos a una temperatura controlada de 370°C. El destilado final, se ha recogido en el Erlenmeyer que contiene el bórico indicador (**Figura 23**).



Figura 24 - Equipo Buchi kjelflex k-360 tras un proceso de predestilado y destilado. Dónde el color morado brillante, característico del boro, se tiñe a azulado verdoso tras añadir al Erlenmeyer el condensado de la muestra destilada.

Valoración

Una vez que finaliza la destilación, se determina la concentración de nitrógeno amoniacal por titulación con ácido sulfúrico, de concentración normalizada, frente a un patrón.

Para ello se ha añadido ácido sulfúrico gota a gota hasta que se produce un cambio de color de verde azulado a morado brillante, anotando el volumen de ácido consumido. La relación entre la concentración de Nitrógeno y el volumen de ácido utilizado se presenta en la **Ecuación 8**.

$$N(\text{mg/L}) = \frac{N_{H_2SO_4} * V * 14000}{V_m} \quad (\text{Ecuación 8})$$

N : Concentración de nitrógeno (mg/L)

$N_{H_2SO_4}$: Normalidad sulfúrico utilizado en la valoración

V : Volumen en ml de sulfúrico gastado en la valoración

V_m : Volumen ml de muestra que se ha destilado

iii. Determinación de fósforo soluble

Para el análisis de fósforo soluble se ha aplicado el método **azul de molibdeno**, este método se basa en la reacción del ion fosfato con molibdato para dar lugar a fosfomolibdato (APHA, 2012).

Patrones y calibración

En primer lugar, se ha preparado la disolución madre para los patrones con 100 mg/L de P elemental. Para ello se han disuelto 0.14 g de K_2HPO_4 en 250 mL de agua destilada.

Los patrones se han preparado en matraces de 50 mL que contienen 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 8 mg/L de P a partir de la disolución madre. Cada matraz se ha diluido con agua hasta 25 mL y se han añadido: 2.5 mL de molibdato amónico 5%, 2.5 mL de hidroquinona 0.5%, 2.5 mL de sulfito sódico 10% y 5 gotas de H_2SO_4 (**Figura 24**).

Tras un tiempo de 120 min, se ha leído la absorbancia a 720 nm en luz visible en un espectrofotómetro "HITACHI U 2000" de cada patrón, obteniéndose de esta forma una recta de calibrado que relaciona concentración de fósforo elemental con absorbancia.

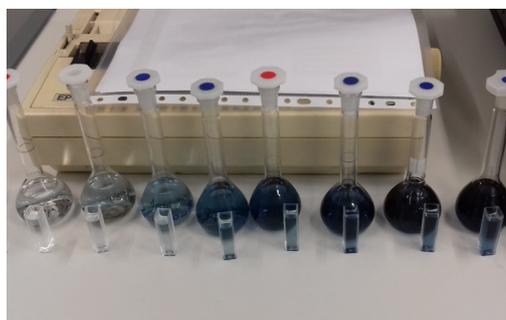


Figura 25 –Patrones de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 8 mg/L de P esencial para evaluar la relación concentración de P vs. Absorbancia.

Muestras

En matraces de 50 mL, se han pipeteado entre 2.5 y 5 mL del extracto ácido, el volumen de muestra utilizado ha sido el necesario para que la absorbancia leída esté dentro del rango de calibración. Posteriormente, se han adicionado 2.5 mL de molibdato amónico 5%, 2.5 mL de hidroquinona 0.5%, 2.5 mL de sulfito sódico 10% y 5 gotas de H₂SO₄.

De nuevo, tras un tiempo de 120 min, se ha leído la absorbancia a 720 nm en luz visible. La absorbancia medida se relaciona con la recta de calibrado obtenida con los patrones y, de esta forma, se ha conocido la concentración de fósforo elemental en las muestras extraídas.

iv. Determinación de metales pesados

Los metales pesados se analizaron en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid, mediante espectrometría de emisión óptica ICP (ICP-MS con sistema de reacción octopolar HP 7500c de Agilent) y espectrometría de masas ICP (espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES Radial Simultaneous Agilent 725-ES) después de digestión de microondas durante 10 min a 250 °C con 2 ml de HNO₃, siguiendo el mismo procedimiento explicado para muestras sólidas.

4.4 PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

Se planificó un diseño de experimentos para la evaluación de 4 variables con diferentes niveles. Se consideraron como parámetros de operación el tiempo de extracción, el tipo de disolvente, la concentración del disolvente y la temperatura. En la **Figura 26** se muestran las variables de operación seleccionadas, así como el rango de operación.

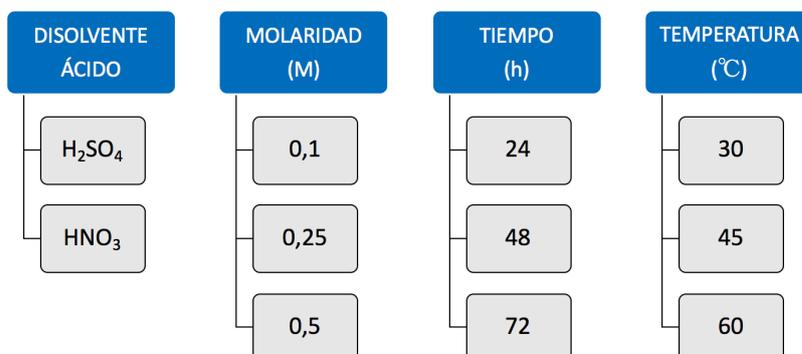


Figura 26 – Planificación experimental. Parámetros de operación considerados. Fuente: Elaboración propia

Combinando cada parámetro con cada nivel de operación se obtienen 27 experimentos para el H₂SO₄ y 27 experimentos para el HNO₃, es decir, se han llevado a cabo un total de 54 experiencias por duplicado.

Como variables de respuesta se evaluó la concentración de nutrientes en el extracto y el porcentaje extraído durante el proceso de extracción, así como la concentración y porcentaje de recuperación de fósforo en la precipitación de estruvita.

Se han mantenido como parámetros constantes la velocidad de agitación (200 rpm) para favorecer la transferencia de materia y la relación sólido-disolvente (10% p/V) para que el porcentaje de recuperación sea el máximo posible.

4.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.5.1 Caracterización del material bioestabilizado

i. Distribución de tamaños de partícula en el material bioestabilizado

Los resultados obtenidos tras la tamización para la distribución de tamaños de partículas del material bioestabilizado se recogen en la **Tabla 18**.

Tabla 18 – Distribución de tamaño de partículas en el material bioestabilizado. Fuente: Elaboración propia.

Tamaño de partícula	> 20 mm	20-10 mm	10-5 mm	5-1 mm	< 1 mm
Porcentaje (%)	0,00	0,16	2,61	44,57	52,34

Puede comprobarse que el 100% del material tiene un tamaño menor a 20 mm y que más del 50% del material tiene un tamaño de partícula menor a 1mm (**Figura 27**). Esta distribución indica que el material utilizado tiene una distribución de tamaños de partículas prácticamente homogénea y fácil de tratar, es decir, se puede llevar a cabo las extracciones sólido-líquido sin la necesidad de una etapa previa de molienda.

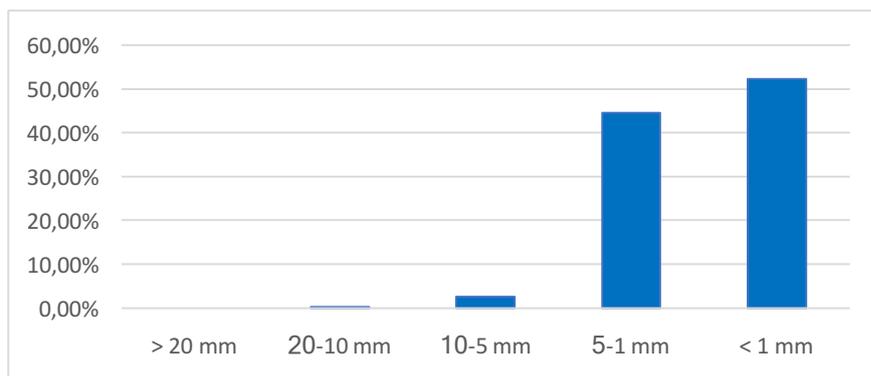


Figura 27 –Distribución de tamaño de partículas graficado. Fuente: Elaboración propia

ii. Determinación de humedad, sólidos y cenizas

La composición de la materia prima viene recogida a continuación en la **Tabla 19** (% base en peso total).

Tabla 19 –Caracterización del material bioestabilizado (MB). Parámetros: Humedad, sólidos y cenizas. Fuente: Elaboración propia.

Sólidos totales	% MT	73,8
Humedad	% MT	26,1
Materia orgánica	% MT	34,6
Cenizas	% MT	39,2

MT: Materia total

Las características del material han sido comparadas con los datos proporcionados en bibliografía (Cesaro et al., 2019; Lin et al., 2018) en la **Tabla 20**.

Tabla 20 –Comparación en la composición de diferentes compost de residuos urbanos. Fuente: Elaboración propia.

	Unidades	MB	Cesaro et al (2019)	Lin et al. (2018)
pH		7,1	7,07	7,1-8,5
Humedad	g/kg MT	261	188-241	-
Materia orgánica	g/kg MT	346	-	330-720
Cenizas	g/kg MT	392	-	-

MT: Materia total

Se observa que la humedad en el material puede compararse con los valores de humedad del estudio de Cesaro et al. (2019), este contenido en humedad es del orden de los indicados en bibliografía.

Comparando características se puede ver que el contenido en materia orgánica se encuentra dentro del rango típico informado por Lin et al. (2018), por lo tanto, el material bioestabilizado utilizado como materia prima es una fuente potencial de materia orgánica que puede valorizarse como fertilizante.

A pesar de no tener fuentes informativas con las que comparar el contenido en cenizas, puede observarse que el contenido en inorgánicos es elevado (vidrio, arenas, piedras, etc.). Esto puede ser debido a una separación deficiente de los residuos municipales en la planta de tratamiento mecánico-biológico.

iii. Composición elemental del material bioestabilizado

La composición elemental del material bioestabilizado, composición orgánica, nutrientes principales y secundarios, viene recogida a continuación en la **Tabla 21**.

Estos valores han sido comparados con los valores de composición y concentración de nutrientes proporcionados en bibliografía (Cesaro et al., 2019; Lin et al., 2018).

Tabla 21 - Comparación en la composición de diferentes compost de residuos urbanos. Fuente: Elaboración propia.

		<i>MB</i>	<i>Cesaro et al (2019)</i>	<i>Lin et al. (2018)</i>
Composición orgánica				
TOC	g/kg _{MS}	309,0	245	280-380
Nutrientes principales y secundarios				
NT	g/kg _{MS}	22,6	19,3	17-34
P	g/kg _{MS}	5,6	-	6-19
K	g/kg _{MS}	14,5	-	6-21
Ca	g/kg _{MS}	55,3	-	33-50
Mg	g/kg _{MS}	7,2	-	3-10
Na	g/kg _{MS}	7,2	-	2-6

MS: Materia seca

El contenido en carbono orgánico se encontró dentro del rango típico de valores presentados por Cesaro et al. (2019) y Lin et al. (2018). El análisis de nutrientes principales muestra que tanto el contenido en nitrógeno total como en potasio estuvieron dentro de los intervalos esperados, mientras que el contenido en

fósforo (5,64%) se encuentra próximo al valor mínimo informado por Lin et al. (2018) (6-19%).

Por otro lado, las concentraciones en nutrientes secundarios muestran un material rico en calcio por encima del valor máximo esperado. Un fertilizante rico en calcio permite una correcta formación de las paredes celulares en la planta, evitando malformaciones en hojas jóvenes o en las puntas de las raíces (Buechel, 2018).

iv. Análisis de metales en el material bioestabilizado

En la **Tabla 22** se recogen los resultados obtenidos para la concentración de metales pesados contenidos en las muestras de material bioestabilizado.

Los valores en metales pesados y micronutrientes deben tenerse en cuenta para la valorización del material bioestabilizado (MB). Por ello, los valores obtenidos han sido comparados con los valores proporcionados por el estudio de (Cesaro et al., 2019; Lin et al., 2018).

Tabla 22 - Comparación en la concentración de metales pesados y micronutrientes de diferentes compost de residuos urbanos. Fuente: Elaboración propia.

		MB	Cesaro et al (2019)	Lin et al. (2018)
Metales pesados y micronutrientes				
Fe	mg/kg MS	12,3	-	-
As	mg/kg MS	10,9	-	4-59
Cu	mg/kg MS	218	39,2	183-862
Mn	mg/kg MS	354	-	354-1227
Zn	mg/kg MS	516	114,7	793-1338
Pb	mg/kg MS	119	34,9	1,0-3,3
Cr TOTAL	mg/kg MS	161	-	11-14
Ni	mg/kg MS	52,7	8,84	2-89
Hg	mg/kg MS	0,9	< 0,01	< 0.01
Cd	mg/kg MS	2.4	< 0,01	0,4-1,4

Puede observarse que, por general, los valores de metales pesados obtenidos en el material bioestabilizado superan los intervalos estimados por Cesaro et al., 2019 y Lin et al., (2018) especialmente en plomo (Pb), cromo (Cr), mercurio (Hg) y cadmio (Cd). Esta fracción de residuos utilizados como materia prima contiene plásticos (botellas, bolsas etc.), vidrio, metales y otros tipos de materiales como textiles (Meena et al., 2019) por lo que estas diferencias pueden deberse a los diferentes orígenes del compost.

Además, la concentración en metales pesados en el material bioestabilizado supera los límites de concentración en metales establecidos por el Reglamento (CE) 2019/1009 de fertilizantes (**Tabla 23**). Por lo tanto, se concluye que el material sólido bioestabilizado no puede ser utilizado como fertilizante sólido directamente sobre el suelo.

Tabla 23 – Comparación: Resultados obtenidos en metales pesados vs. Límites de concentración de metales pesados. Fuente: Reglamento del Parlamento para productos fertilizantes

Metales	Reglamento del Parlamento Europeo (mg/kg)	Material bioestabilizado (mg/kg)
Ni	50	52,7
Pb	120	119
Hg	1	0,9

4.5.2 Influencia de los parámetros de operación en la extracción

Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos pueden consultarse en el ANEXO I – “Resultados experimentales”.

A continuación, se recogen los resultados más significativos obtenidos en los diferentes ensayos realizados. Como variables respuesta se ha seleccionado la concentración de nutrientes N, P en el extracto y el contenido en carbono orgánico total, así como el porcentaje de recuperación de los mismos.

i. Tipo de disolvente ácido y molaridad

En primer lugar, se ha analizado el efecto del tipo de disolvente ácido utilizado para la extracción, así como la concentración más adecuada del mismo. Para ello se han llevado a cabo experiencias por duplicado con ácido sulfúrico (H₂SO₄) (**Tabla 25**) y con ácido nítrico (HNO₃) (**Tabla 27**), manteniendo constantes el resto de parámetros (**Tabla 24**).

Tabla 24 – Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tipo de disolvente ácido y molaridad

Condiciones de operación	
Temperatura (°C)	30
Tiempo (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	200
Relación p/V (%)	10

Evaluación para ácido sulfúrico (H₂SO₄)

En las **Tablas 25 y 27** se recogen los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de nutrientes principales en el extracto bajo diferentes condiciones de molaridad para cada disolvente ácido.

Tabla 25 – Influencia de la concentración de H₂SO₄ en la recuperación de nutrientes.

Concentración (M)	Concentración			Recuperación		
	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT (%)	P (%)	TOC (%)
0,5	0,43	1,20	3,40	18,23	92,55	10,64
0,25	0,38	1,39	2,80	17,06	107,26	9,05
0,1	0,46	0,22	3,35	20,18	16,82	10,85

En la **Tabla 26** se muestran los resultados estadísticos de la prueba de múltiples rangos obtenidos a partir de los datos experimentales recogidos.

Tabla 26 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de fósforo usando H₂SO₄ 0.25 M como extractante. Influencia de la concentración del extractivo. () Indica una diferencia significativa.*

H ₂ SO ₄ (M)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0,1	9	0,022	0,127	X
0,25	9	1,431	0,068	X
0,5	9	1,524	0,155	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
0,1 - 0,25	*	-1,409	0,306
0,1 - 0,5	*	-1,503	0,664
0,25 - 0,5		-0,094	0,483

El análisis de múltiples rangos muestra que las experiencias realizadas con 0,25 M y 0,5 M forman grupos homogéneos, es decir, no hay diferencias significativas entre sus medias LS. Este resultado estadístico indica que, aunque la tendencia del proceso de extracción es “a mayor concentración mayor porcentaje de fósforo recuperado”, **a partir de 0,25 M se extrae prácticamente todo el fósforo presente en el extracto**. Por este motivo, se elige esta concentración de H₂SO₄ para realizar los siguientes ensayos.

Evaluación para ácido nítrico (HNO₃)

Tabla 27 – Influencia de la concentración de HNO₃ en la recuperación de nutrientes.

Concentración (M)	Concentración			Recuperación		
	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT (%)	P (%)	TOC (%)
0.5	7,23	1,39	3,52	-	107,32	11,45
0.25	3,62	0,55	2,14	-	42,70	6,94
0.1	1,91	0,13	2,92	-	10,09	9,45

En la **Tabla 28** se muestran los resultados estadísticos de la prueba de múltiples rangos obtenidos a partir de los datos experimentales obtenidos al modificar la concentración del disolvente HNO₃.

Tabla 28 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de fósforo usando HNO₃ 0.5 M como extractante. Influencia de la concentración del extractivo.

HNO ₃ (M)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0,1	9	-0,266	0,306	X
0,25	9	0,355	0,060	X
0,5	9	1,986	0,359	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
0,1 - 0,25		-0,621	0,627
0,1 - 0,5	*	-2,253	1,627
0,25 - 0,5	*	-1,632	1,012

* Indica una diferencia significativa.

El análisis de múltiples rangos muestra que las experiencias realizadas con 0,5 M y 0,25 M tienen una diferencia significativa entre sus medias LS. Este resultado estadístico indica que el proceso de extracción tiende “a mayor concentración mayor porcentaje de fósforo recuperado” y por lo tanto **la extracción completa se consigue a la mayor concentración de nítrico (0,5 M).**

ii. Tiempo de extracción

El efecto del tiempo de extracción se ha llevado a cabo realizando experiencias por duplicado con ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0.25 M) y con ácido nítrico (HNO₃ 0.5 M), manteniendo constantes el resto de parámetros (**Tabla 29**) con tiempos de extracción de 24h, 48h y 72h.

Tabla 29 – Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tiempo de extracción

Condiciones de operación	
Temperatura (°C)	30
Molaridad del H ₂ SO ₄ (M)	0,25
Molaridad del HNO ₃ (M)	0,50
Velocidad de agitación (rpm)	200
Relación p/V (%)	10

En las **Tablas 30 y 32** se recogen los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de nutrientes principales en el extracto bajo diferentes condiciones de tiempo de extracción para cada disolvente ácido.

Evaluación para ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.25 M

Tabla 30 - Evaluación de la influencia del tiempo de extracción usando H₂SO₄ 0.25 M como extractante.

Tiempo (h)	Concentración			Recuperación		
	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT (%)	P (%)	TOC (%)
24	0,38	1,39	2,80	17,06	107,26	9,05
48	0,39	1,27	2,92	17,30	98,28	9,46
72	0,38	1,37	2,98	16,85	106,13	9,64

En la **Tabla 31** se muestran los resultados estadísticos de la prueba de múltiples rangos obtenidos a partir de los datos experimentales modificando el tiempo de extracción con H₂SO₄ 0.25 M como extractante.

Tabla 31 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de fósforo usando H₂SO₄ 0.25 M como extractante. Influencia del tiempo de extracción.

Tiempo (h)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
24	9	0,964	0,064	X
48	9	0,899	0,056	X
72	9	1,113	0,088	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
24 - 48		0,065	0,164

24 - 72	-0,149	0,333
48 - 72	-0,214	0,305

El análisis de múltiples rangos muestra que todas las experiencias (24h, 48h y 72h) forman grupos homogéneos, es decir, no hay diferencias significativas entre sus medias LS. Este resultado estadístico indica que **el tiempo de extracción no influye en la recuperación de fósforo en estas condiciones.**

Evaluación para ácido nítrico (HNO₃) 0.5 M

Tabla 32 - Evaluación de la influencia del tiempo de extracción usando HNO₃ 0.5M como extractante.

Tiempo (h)	Concentración			Recuperación		
	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT (%)	P (%)	TOC (%)
24	7,23	1,39	3,52	-	107,32	11,45
48	6,63	1,31	4,58	-	100,96	14,83
72	7,20	1,51	2,89	-	116,44	9,05

En la **Tabla 33** se muestran los resultados estadísticos de la prueba de múltiples rangos obtenidos a partir de los datos experimentales.

Tabla 33 - Prueba de múltiples rangos para la extracción de P usando HNO₃ 0.5 M como disolvente. Influencia del tiempo de extracción.

Tiempo (h)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
72	9	0,682	0,023	X
24	9	0,694	0,020	X
48	9	0,699	0,022	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
24 - 48		-0,005	0,073
24 - 72		0,012	0,077
48 - 72		0,018	0,090

De la misma forma, el análisis de múltiples rangos muestra que todas las experiencias forman grupos homogéneos, es decir, **el tiempo de extracción no influye en la recuperación de P**, al igual que se observó usando H₂SO₄ 0.25 M como disolvente.

iii. Temperatura

El efecto de la temperatura de extracción ha sido estudiado mediante la realización de un conjunto de ensayos a 30°C, 45°C y 60°C, con ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0.25M) y con ácido nítrico (HNO₃ 0.5 M), manteniendo constantes el resto de parámetros (**Tabla 34**).

Tabla 34 – Condiciones de operación para el estudio de la influencia del tiempo de extracción

Condiciones de operación	
Tiempo (h)	24
Molaridad del H ₂ SO ₄ (M)	0,25
Molaridad del HNO ₃ (M)	0,50
Velocidad de agitación (rpm)	200
Relación p/V (%)	10

En las **Tablas 35 y 37** se recogen los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de nutrientes principales en el extracto bajo diferentes condiciones de temperatura para cada disolvente ácido.

Evaluación para ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.25 M

Tabla 35 - Evaluación de la influencia de la temperatura de extracción usando H₂SO₄ 0.25M como extractante.

Temperatura (h)	Concentración			Recuperación		
	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT (%)	P (%)	TOC (%)
30	0,38	1,39	2,80	17,06	107,26	9,05
45	0,44	1,42	3,31	19,35	109,57	10,71
60	0,48	1,51	3,71	21,26	116,95	11,99

En la **Tabla 36** se muestran los resultados estadísticos de la prueba de múltiples rangos obtenidos a partir de los datos experimentales para temperatura de extracción del disolvente H₂SO₄.

Tabla 36 - Prueba de múltiples rangos en la extracción de fósforo usando H₂SO₄ 0.25 M como disolvente. Influencia de la temperatura.

Temperatura (°C)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
30	9	0,877	0,110	X
45	9	0,968	0,049	X
60	9	1,132	0,102	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
30 - 45		-0,090	0,316
30 - 60		-0,255	0,492
45 - 60		-0,164	0,259

El análisis de múltiples rangos muestra que todas las experiencias (30°C, 48°C y 60°C) forman grupos homogéneos, es decir, no hay diferencias significativas entre sus medias LS. Este resultado estadístico indica que **para cualquier temperatura de extracción se puede recuperar la totalidad de fósforo** en el extracto usando H₂SO₄ 0.25 M como disolvente

Evaluación para ácido nítrico (HNO₃) 0.5 M

Tabla 37 - Prueba de múltiples rangos en la extracción de fósforo usando HNO₃ 0.5 M como disolvente. Influencia de la temperatura.

Tiempo (h)	Concentración			Recuperación		
	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT (%)	P (%)	TOC (%)
30	0,38	1,39	2,80	17,06	107,26	9,05
45	0,39	1,27	2,92	17,30	98,28	9,46
60	0,38	1,37	2,98	16,85	106,13	9,64

En la **Tabla 38** se muestran los resultados estadísticos de la prueba de múltiples rangos obtenidos a partir de los datos experimentales modificando la temperatura de extracción usando como disolvente HNO₃ 0.5 M.

Tabla 38 - Prueba de múltiples rangos para el fósforo por temperatura de extracción con HNO₃ 0.5 M.

Temperatura	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
30	9	0,660	0,021	X
45	9	0,722	0,019	X
60	9	0,693	0,020	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
30 - 45		-0,062	0,073
30 - 60		-0,033	0,078
45 - 60		0,029	0,066

Al igual que para el H₂SO₄, el análisis de múltiples rangos muestra que no hay diferencias significativas entre sus medias LS, es decir, **para cualquier temperatura de extracción se puede recuperar la totalidad de fósforo** presente en el material bioestabilizado en el intervalo analizado.

4.5.3 Condiciones óptimas de operación

La selección de las condiciones óptimas de operación se ha basado tanto en los resultados experimentales obtenidos como en el análisis estadístico de contraste que se ha llevado a cabo.

Tipo de disolvente y concentración

La recuperación de fósforo es completa para ambos tipos de disolventes, sin embargo, se precisa una concentración menor de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,25 M) frente al nítrico (HNO₃ 0,5 M). Por lo tanto, utilizar H₂SO₄ 0,25 M como disolvente en la extracción es la opción más viable puesto que se necesitará un **volumen menor de ácido para extraer la misma cantidad de fósforo en el extracto**.

Temperatura y tiempo de extracción

A continuación, se presenta a modo de resumen la relación entre los parámetros de operación temperatura y tiempo de extracción con la concentración de fósforo extraído para el disolvente seleccionado (H₂SO₄ 0,25 M) (*Figura 28*).

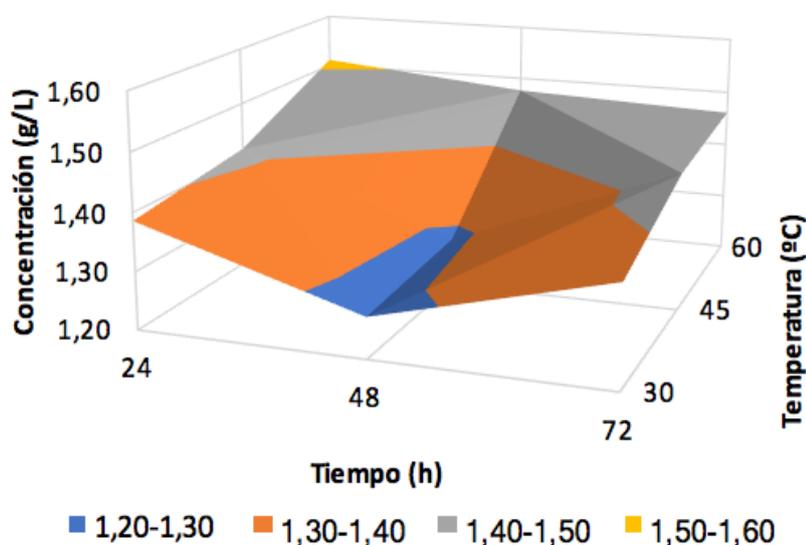


Figura 28 - Tendencias de los parámetros de operación (Concentración, temperatura y tiempo de extracción). Fuente: Elaboración propia.

Según la **Figura 28** la mayor recuperación de fósforo tiene lugar a tiempos de extracción de 24h con una temperatura de 60°C, sin embargo, puesto que la diferencia de concentración es mínima (1,20-1,30 g/L para 30°C frente a 1,50-1,60 g/L para 60°C) y el análisis estadístico de múltiples rangos para la temperatura nos muestra que esta variable no influye de forma significativa en el resultado, se ha tomado la decisión de llevar a cabo la operación con el menor gasto energético posible, es decir, a **30°C**. De esta forma se evita la necesidad del calentamiento en la etapa de extracción.

Por lo tanto, las condiciones de operación óptimas para la extracción se recogen en la **Tabla 39**.

Tabla 39 – Condiciones de operación óptimas para el proceso de extracción de fósforo a partir de material bioestabilizado

Condiciones de extracción óptimas	
Tipo de disolvente	H ₂ SO ₄
Molaridad (M)	0,25
Tiempo (h)	24
Temperatura (°C)	0,50
Velocidad de agitación (rpm)	200
Relación p/V (%)	10

Estas condiciones pueden compararse con las utilizadas por Biswas & Inoue (2009), donde se evaluó el efecto de la concentración del disolvente ácido (H_2SO_4) y se observó que, para concentraciones mayores de 0,25 M, 30°C y un tiempo de extracción de 24h, se extraía prácticamente la totalidad del fósforo del material (*Figura 12*).

El análisis elemental bajo estas condiciones dio como resultado las composiciones que se recogen en la *Tabla 40*.

Tabla 40 – Composición en el extracto obtenido bajo las condiciones: 30°C, 24h, 200rpm, 10% p/V y H_2SO_4 como extractivo.

Composición	Unidades	Composición
TOC	%w/w	0,34
Nutrientes principales		
NT	%w/w	0,04
P	%w/w	0,14
K	%w/w	0,16
Nutrientes secundarios		
Ca	g/L	0,68
Mg	g/L	0,46
Na	g/L	0,79
Micronutrientes y metales pesados		
Cu	mg/L	2,70
Zn	mg/L	48,50
As	mg/L	0,61
Cd	mg/L	0,23
Hg	mg/L	0,00
Ni	mg/L	1,90
Pb	mg/L	3,14
Cr TOTAL	mg/L	3,32

Se puede observar en la *Tabla 40* que el extracto contiene un alto contenido en nutrientes, micronutrientes y metales pesados. En concreto, el alto porcentaje en peso de fósforo (0,142 %w/w) hace que sea adecuado para su posterior precipitación.

4.5.4 Precipitación del fósforo

Se han llevado a cabo unos ensayos previos para evaluar la influencia de la relación magnesio/fósforo y nitrógeno/fósforo en la recuperación del mismo mediante precipitación. El ajuste de estos parámetros se ha llevado a cabo mediante la adición de $MgCl_2$ 1 M y NH_4Cl 1 M sobre 30 mL de muestra de extracto.

En la **Tabla 41** se recogen los resultados obtenidos para diferentes relaciones Mg/p y N/P.

Tabla 41 – Evaluación de la influencia de la relación Mg/P y N/P en la precipitación de fósforo

	Mg/P	N/P	g _{sol precipitado} /kg _{líquido}	Recuperación de P (%)
E1	0.9	0.75	11,97	90,2
E2	1	1	12,50	87,6
E3	1.2	1	11,19	96,0
E4	1	1.2	11,78	96,9
E5	1.2	1.2	13,51	98,8

Puede observarse que la relación que permite una mayor recuperación de fósforo es la correspondiente a la **experiencia 5 (E5)**, donde se alcanza una recuperación de fósforo del 98,8%.

El análisis elemental del sólido recogido tras la precipitación puede observarse en la **Tabla 41**.

Tabla 42 – Composición (mg/g) del sólido precipitado bajo las condiciones óptimas de operación

Nutrientes principales y secundarios		
P	mg/g	65,80
K	mg/g	13,40
Ca	mg/g	73,30
Mg	mg/g	51,40
Na	mg/g	74,30
Metales pesados y micronutrientes		
Fe	mg/g	66,40
As	µg/g	30,90
Cu	mg/g	0,07
Mn	mg/g	2,72
Zn	mg/g	4,21

Pb	mg/g	0,28
Cr TOTAL	mg/g	0,28
Ni	mg/g	0,07
Hg	µg/g	0,01
Cd	µg/g	19,90

A la vista de los resultados obtenidos se concluye que: Al no haberse llevado a cabo una etapa previa de purificación del extracto y eliminación de metales, el sólido no ha precipitado únicamente como estruvita, si no que puede haber dado lugar a otros compuestos fosfatados como FePO_4 o $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mencionados en capítulos anteriores en la **Tabla 16**.

De la misma forma, dado que no se ha realizado una etapa previa de eliminación de metales, la concentración de éstos supera el límite establecido por la Unión Europea para productos fertilizantes sólidos órgano-minerales (**Tabla 43**).

Tabla 43 – Comparativa: Metales pesados en el sólido precipitado vs. Normativa Europea. Fuente: Elaboración propia

Metales	Reglamento (CE) 2019/1009 (mg/kg)	Sólido precipitado (mg/kg)
Ni	50	70
Pb	120	280
Hg	1	0

Por lo tanto, para obtener un producto fertilizante sólido órgano-mineral rico en fósforo que cumpla con la normativa de la UE en cuanto a productos fertilizantes y que, por lo tanto, pueda obtener el certificado europeo CE, es indispensable una etapa de eliminación de metales previa a la precipitación. Se propone como trabajo futuro llevar a cabo ensayos de eliminación de metales a partir de extractos ricos en fósforo utilizando diferentes membranas de nanofiltración y evaluando la superficie necesaria de filtración para conseguir un producto que cumpla con la legislación actual.

5 ANÁLISIS ECONÓMICO

En este apartado se ofrece un análisis de viabilidad económica del proceso recuperación de estruvita mediante extracción ácida con el fin de observar su posible implementación a nivel industrial.

Este estudio evaluará tanto el coste total de la planta de forma aproximada como el precio de venta del producto final. Finalmente, se realizará un análisis de sensibilidad de la inversión respecto del precio de venta del producto final y el coste de compra de materias primas, así como la influencia de estos parámetros en la rentabilidad de la inversión.

Para poder llevar a cabo este análisis se ha fijado una capacidad de producción de **100 Kg/h de material bioestabilizado**. El balance de materia se ha presentado en el ANEXO II – “Balance de materia” y da como resultado un flujo másico de producto fertilizante sólido en la planta de **12,36 Kg/h**.

Se ha fijado el precio del material bioestabilizado húmedo en 13 €/tonelada (Residuos do Nordeste, 2019) y el precio del ácido sulfúrico en 90 €/t (Sinnott, 2005). En el ANEXO IV – “Análisis económico” se recogen las expresiones utilizadas para calcular el coste de la inversión y el flujo de caja resultante.

5.1 COSTE TOTAL DE LA INVERSIÓN

La inversión de capital necesario es principalmente capital inmovilizado, es decir, coste total de equipos, terrenos, transporte e instalación de equipos etc. Puesto que no se dispone de datos suficientes, se ha llevado a cabo la estimación de los costes del inmovilizado mediante métodos de tipo factorial, en concreto, para el Coste Total de la Inversión (TIC) se ha utilizado el método factorial de estimación de costes (Sinnott, 2005).

Este método considera todos los costes como “Factores Lang”, factores del coste de compra de los equipos principales (PCE) con la relación expresada en la **Ecuación 9**.

$$Cf = f_i * PCE \quad (\text{Ecuación 9})$$

Cf : Coste de capital fijo (€).

f_i : Factor de Lang (Dependiente del tipo de proceso).

PCE : Coste de compra de los equipos principales (€).

El PCE se ha estimado mediante el diseño básico de equipos recogido en el **ANEXO III – “Diseño de equipos”** y la relación de su volumen con los costes de compra (**ANEXO IV**) obteniéndose un valor de **82.780 €**.

Se han seleccionado, por el tipo de material con el que se trabaja, los factores de Lang para procesos fluido-sólidos. El coste de físico de la planta (PPC) se ha estimado en **177.977 €** e incluye electricidad, equipos, montaje, instalaciones, construcción etc. Otros costes que incluyen diseño e ingeniería, honorarios y contingencias supondrían **71.191 €**. La suma del PPC y el resto de costes mencionados anteriormente suponen el capital fijo de la inversión (**249.168 €**).

Además, se ha estimado también un capital de trabajo o capital circulante del 5% del capital fijo, es decir, aproximadamente **12.458 €**.

La suma de los costes físicos de planta, el capital fijo y el capital de trabajo representan el coste total de la inversión en la planta, siendo este coste de **261.626 €**. En la **Tabla 44** se muestra un resumen de todos los costes mencionados.

Tabla 44 –Costes físicos de planta, capital fijo y capital de trabajo mediante el método de coeficientes de “Lang”. Fuente: Elaboración propia.

PCE		82.780 €
f1	0,45	37.251 €
f2	0,45	37.251 €
f3	0,15	12.417 €
f4	0,1	8.278 €
f5	0,1	8.278 €
f6	0,45	37.251 €
f7	0,2	16.556 €
f8	0,05	4.139 €
f9	0,2	16.556 €
PPC		177.977€
f10	0,25	44.494 €
f11	0,05	8.898 €
f12	0,1	17.797 €
Capital fijo		249.168 €
Capital de trabajo		12.458 €
COSTE TOTAL (TIC)		261.626 €

5.2 FLUJO DE CAJA Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Para llevar a cabo el balance de costes, flujo de caja y el análisis de sensibilidad sólo se va a tener en cuenta como materia prima el material bioestabilizado, agua y ácido sulfúrico (H_2SO_4) y como producto final la estruvita (**Tabla 45**). Estos resultados pueden consultarse en el **ANEXO IV**.

Tabla 45 –Resumen de flujos y costes de materias prima y productos para el proceso de recuperación de estruvita. Fuente: Elaboración propia.

Compuesto	Flujo (Kg/h)	Coste (€/kg)	Coste (€/m³)
Materias primas			
Bioestabilizado	100	0,013	
H ₂ SO ₄	24,52	0,090	
Agua	986,67		3,22
Productos			
Estruvita	12,36	12,00	

El balance de costes para la producción de la planta proyecta unos costes variables (materia prima, materias auxiliares, utilidades etc.) de **779.858 €**, unos costes fijos (mantenimiento, operación, tasas etc.) de **64.743 €** y unos costes de producción anual de **1.013.522 €**. Por lo tanto, el coste de producción de la estruvita a nivel industrial se estima en **10€/kg**.

Se considera que la planta opera unas **8000 horas al año**, fijando una amortización de los equipos y la propia planta piloto a 10 años y aplicando un impuesto del 20%, se han determinado los flujos de caja.

Con un precio de venta de **12 €/kg** para la estruvita se cubren los gastos de producción de la misma y se permite que el proceso sea económicamente rentable y la planta piloto tenga ganancias.

El flujo de caja resultante con este precio obtiene un Valor Actual Neto (**VAN**) de **127.935 €** y una Tasa Interna de Rentabilidad (**TIR**) del **25,30 %**. Se estima que las ganancias se obtendrían a partir del quinto año.

El **VAN** tiene un valor positivo y el **TIR** tiene un valor superior a la tasa mínima de rentabilidad exigida a la inversión (un 10%) por lo tanto, la inversión es viable económicamente para los valores establecidos. La **Figura 30** muestra el flujo de caja acumulado para el precio establecido.

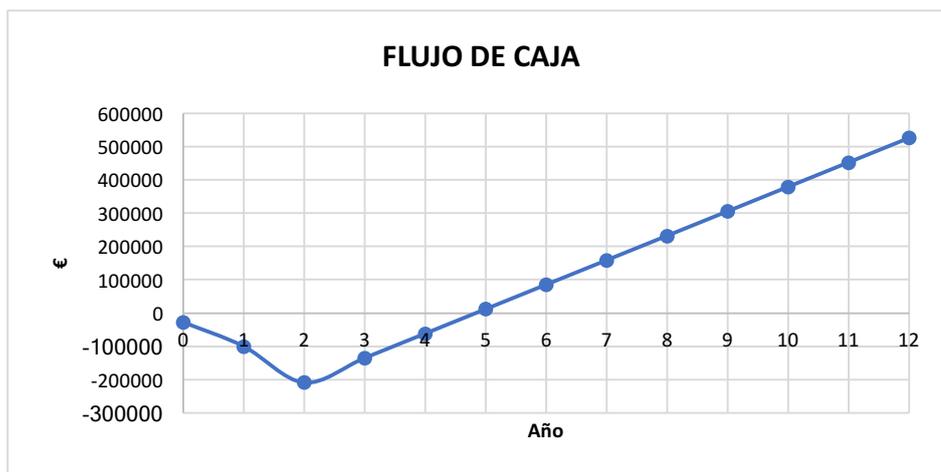


Figura 29 –Flujo de caja y recuperación de la inversión. Fuente elaboración propia.

Finalmente se ha realizado un análisis de sensibilidad para comprobar la influencia del precio de las materias primas y el precio de venta de la estruvita como fertilizante sólido. Estos resultados se muestran en la **Figura 31**.

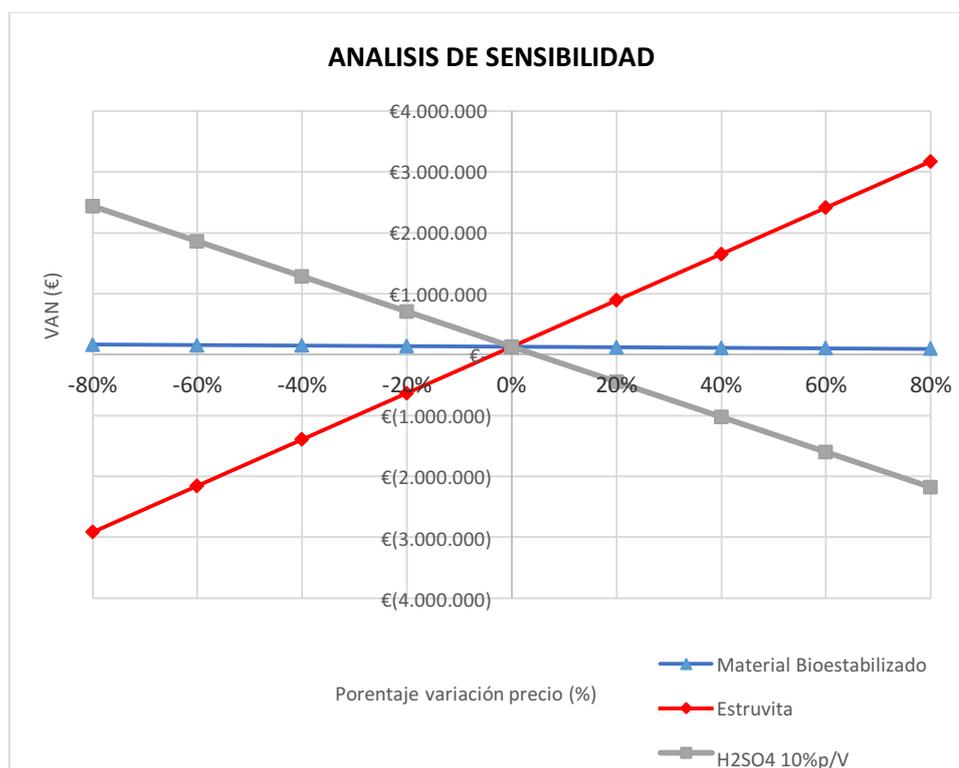


Figura 30 – Análisis de sensibilidad de la inversión. Fuente: Elaboración propia.

El precio de compra del material bioestabilizado y del ácido sulfúrico como materias primas no afecta de manera relevante a las ganancias obtenidas debido su valor monetario. Sin embargo, la rentabilidad de la planta es muy

sensible al precio de la estruvita (12 €/kg) de tal forma que, si se aumenta el precio de venta de la estruvita, las ganancias aumentan de forma significativa, mientras que si el precio de ésta disminuye la planta dejaría de ser viable económicamente. Como ejemplo de este estudio, una subida de un 10% en el precio de la estruvita mejora la forma significativa la inversión con un **VAN de 159.641 €**. Mientras que un descenso de un 2% en el precio del biofertilizante llegaría a comprometer la inversión dando un VAN negativo.

En vista de los resultados obtenidos y comparando el precio de la estruvita obtenida con la que puede encontrarse en el mercado actualmente (0,4 €/kg (Rutom, 2019)), no es viable fijar el precio de venta en 12 €/kg puesto que no es un precio competitivo en el mercado.

Dado que el análisis de sensibilidad muestra que el riesgo de la inversión depende principalmente del precio del producto final y que la disminución de éste pondría en riesgo la inversión, se plantea la posibilidad de subvencionar la planta para que se pueda reducir el coste de producción y por lo tanto optar a un precio de venta competitivo del producto fertilizante sin una disminución del VAN y por encima de un 10% de TIR.

6 CONCLUSIONES

En el presente TFG se ha desarrollado un proceso de recuperación de fósforo en forma de estruvita a partir de material bioestabilizado que cumpla con la normativa para su uso como fertilizante agrícola y cuya implantación industrial sea viable económicamente.

La capacidad de tratamiento proyectada para el análisis de costes ha sido de 800 t/año de material bioestabilizado, obteniéndose como producto 100 t/año de fertilizante órgano-mineral sólido en forma de estruvita.

En base a los objetivos planteados en el TFG, las conclusiones más relevantes son las que se detallan a continuación:

1. Las referencias disponibles sobre extracción de nutrientes a partir del material bioestabilizado son escasas. La mayoría de los estudios se centran en otras fuentes de materia orgánica como lodos de depuradoras.
2. Entre las diferentes tecnologías de extracción disponibles se ha seleccionado llevar a cabo una etapa de extracción ácida del material bioestabilizado, disolviendo de esta forma el fósforo, para su posterior precipitación en forma de fertilizante sólido órgano-mineral (estruvita).

Respecto a los ensayos realizados destacar:

3. El material bioestabilizado es rico en P, N, K, carbono orgánico y otros nutrientes secundarios, pero presenta una concentración importante de metales pesados que deberá tenerse en cuenta en la producción del fertilizante a partir de este residuo
4. Las experiencias a escala de laboratorio han permitido analizar la influencia del tipo de disolvente ácido, concentración, temperatura y tiempo de extracción, sobre la recuperación de fósforo.
5. El H_2SO_4 ha demostrado ser un disolvente más eficaz que el HNO_3 , puesto que necesita una concentración menor (0.25 M) para una recuperación de fósforo completa (1,97 g/L).
6. Mediante el análisis estadístico, las condiciones de operación que resultan más favorables para llevar a cabo la extracción son: disolvente H_2SO_4 0.25 M, 30°C, 24 horas, recuperándose en estas condiciones el 100% de fósforo.

7. Durante la etapa de extracción ácida, se disuelve una gran parte del contenido en metales pesados del material bioestabilizado que precipitan junto a la estruvita. Por lo tanto, es necesaria la incorporación de una etapa de eliminación de metales pesados mediante membranas de nanofiltración previa a la etapa de precipitación.

En relación con el estudio económico:

8. La evaluación económica se ha llevado a cabo mediante métodos de tipo factorial basándose en el coste de compra de los principales equipos necesarios para el proceso. Tras un balance de costes y un análisis de sensibilidad se ha estimado un precio de venta del producto fertilizante de 11,6 €/kg.
9. Puesto que este precio de venta no resulta competitivo en el mercado actual existente, se propone subvencionar la planta para reducir el precio del producto sin poner en riesgo la inversión.

7 BIBLIOGRAFÍA

- AEVERSU. (2007). *Municipal Solid Waste (MSW) Combustor Ash*. Ficha técnica, Asociación Empresarial de Valorización Energética de Residuos Sólidos Urbanos, Madrid.
- ALPHA. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association, 21th ed.*
- Baddi, G. A., & Alburquerque, J. A. (2013). Characterization of Potential Liquid Organic Fertilizers Obtained by Alkaline Extraction from Two-Phase Olive-Mill Waste Composts. *Environmental Progress & Sustainable Energy, 32(4)*.
- Basu, P. (2010). Pyrolysis and Torrefaction. En *Biomass gasification and pyrolysis* (págs. 65-96).
- Berk, Z. (2014). Food Process Engineering and Technology (Second Edition). *Advances in Molecular Toxicology*.
- Berk, Z. (2018). Multistage Extraction. En *Food Process Engineering and Technology (Second Edition)* (págs. 289-310).
- Biswas, K., & Inoue, K. (2009). Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *21, 1753-1760*.
- Bourguignon, D. (2018). *Circular economy package. Four legislative proposals on waste*. EU Legislation in Progress, (EPRS) European Parliamentary Research Service.
- Buechel, T. (2018). *Rol del calcio en el cultivo de plantas*. Buenas Prácticas, PRO-MIX (Premier Horticulture Ltd.), Boletín de Servicios al Productor.
- C. McDonnell, B. T. (2017). Green Extraction Techniques. En *Comprehensive Analytical Chemistry* (págs. 111-129).
- Cesaroa, A., & Conte, A. (2019). The evolution of compost stability and maturity during the full-scale treatment of the organic fraction of municipal solid waste. *ELSEVIER Journal of Environmental Management(232)*, 264-270.
- Chirag M. Mehta, W. O. (2014). Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45(4)*, 385-427.
- Cogersa. (2018). *Caracterización de los residuos domésticos mezclados de Asturias*. Proyectos de I+D+i.
- Comisión Europea. (2000). *Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos*.
- Comisión Europea. (2008). *Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas*.
- Comisión Europea. (2013). *VII Environment Action Programme to 2020 (PMA)*. DECISIÓN No 1386/2013/UE del Parlamento Europeo y del Consejo.
- Comisión Europea. (2015). *Propuesta de Directiva del Parlamento y del Consejo por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE, sobre los residuos*. Bruselas.

- Comisión Europea. (Marzo de 2016). Economía circular: nuevo reglamento para impulsar la utilización de abonos orgánicos y obtenidos de los residuos. Bruselas.
- Comisión Europea. (2016). *Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establecen disposiciones relativas a la comercialización de los productos fertilizantes con el mercado CE y se modifican los Reglamentos (CE) n.o 1069/2009 y (CE) n.o 1107/2009*. Bruselas .
- Comisión Europea. (2018). *Directiva (UE) 2018/851 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos*. Diario Oficial de la Unión Europea.
- Diffen LLC. (26 de Abril de 2019). *Chemical Fertilizer vs Organic Fertilizer*. (Diffen LLC) Obtenido de Diffen.com:
https://www.diffen.com/difference/Chemical_Fertilizer_vs_Organic_Fertilizer
- Dirección general de calidad y evaluación ambiental y medio natural. (2013). *Decalogo para la utilización del material bioestabilizado y del compost no inscrito en el registro de productos fertilizantes mediante la operación R10*. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente.
- Dr. Ricardo Melgar, I. H. (2011). *El rol del Potasio en la Producción Agrícola*. International Fertilizer Association, Canada.
- EU Report. (04 de marzo de 2019). Report on the implementation of the Circular Economy Action Plan. *Documents on the circular economy package*.
- Eurostat. (2017). *Estadísticas sobre residuos*.
- Falkenberg, K. (2011). *Guidelines on the interpretation of the R1 energy efficiency formula for incineration facilities to the processing of municipal solid waste according to annex II of directive 2008/98/EC on waste*. European commission.
- Frank Bretz, T. H. (2016). *Multiple Comparisons Using R*. New York: Bioscience, Mathematics & Statistics.
- G. Navarro, S. N. (2014). *Fertilizantes: Química y Acción*. Madrid.
- García, D., Cegarra, J., & Abad, M. (1996). A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals . *Fuel Processing Technology* , 48(1), 51-60.
- Ghabbour, E., & Davies, G. (2001). Humic substances: Structures, models and functions. *Royal society of chemistry*.
- Gómez, D. R. (2016). Fertilizantes orgánicos, órgano-minerales y enmiendas orgánicas. (AEFA) *Asociación Española de Fabricantes de Agronutrientes*. (D. d. AEFA, Entrevistador)
- Hao, X., & Wang, C. (2013). Looking Beyond Struvite for P-Recovery. *Environmental Science & Technology*.
- Herrero, L. M. (2017). Transición hacia pautas sostenibles de consumo y producción. En *Desarrollo sostenible. Transición hacia la coevolución global*. Madrid: Pirámide.
- Hong, K., & Tarutani, N. (2005). Study on the recovery of phosphorus from waste-activated sludge incinerator ash. *Journal of Environmental Science and Health*,(40), 617–631.

- I. Zuazagoitia, J. V. (2018). *ioresiduos para la infraestructura verde: Mejora del suelo y paisaje en Vitoria-Gasteiz*. Centro de Estudios Ambientales (CEA) del Ayuntamiento de Vitoria-Gasteiz. CONAMA 2018.
- I.I.Ahmed, A. (2010). Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. En *Applied Energy*.
- IDAE. (2014). *Poderes caloríficos de las principales fuentes energéticas*. Instituto para la Diversificación y ahorro de la Energía, Madrid.
- IFA. (2017). *Fertilizer Outlook 2018-2022*. Asociación Internacional de Fabricantes de Fertilizantes, Berlin.
- IFA. (2018). *Fertilizer Outlook 2018-2022*. Asociación Internacional de Fabricantes de Fertilizantes, Berlin.
- INTAGRI S.C. (2017). Uso Eficiente del Fósforo en la Agricultura. *Nutrición Vegetal*.(105), 5.
- Islam, M., & Yaseen, T. (2016). Effects of the main extraction parameters on chemical and microbial characteristics of compost tea . *Waste Management*.
- Jaffer, Y., & Clark, T. (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Res.*, 36(7), 1834–1842.
- Jiang, J. (2010). A Trial of Using Solvent Extraction for Phosphorus Recovery. *Journal of Water Resource and Protection*.
- Klose, W. (2008). Pirólisis de Biomasa. Kassel, Alemania: Instituto de ingeniería térmica.
- Ksheema, A., & Bennetta, J. (2015). Towards a method for optimized extraction of soluble nutrients from fresh and composted chicken manures. *Waste Management*.
- Ley 22/2011. (s.f.). *de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados*. Boletín oficial del Estado (BOE), BOE-A-2011-13046.
- Liang, B., & Lehmann, J. (2010). Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil *Organic Geochemistry*,. (41), 206-213.
- Liu, Y., & Rahman, M. (2011). Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source. *Asian-Aust Journal Anim Science*(24), 1699-1705.
- Lotina, A. M. (2012). *Obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante catalizadores derivados de hidrotalcita* . Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid.
- M. Zouitina, K. E. (2019). Optimization of Solid Waste Composting: A Literature Review and Perspective for Fast Composting.
- Maier, C. (December de 2018). Types of Inorganic Fertilizers. *San Francisco Gates*.
- Maier, C. (Diciembre de 2018). Types of Inorganic Fertilizers . *SFGATE*.
- MAPAMA. (2012). *Libro verde de la sostenibilidad urbana y local en la era de la información*. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente.
- MAPAMA. (2016). *Plan Estatal Marco de gestión de residuos (PEMAR) 2016-2022* . ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. .
- MAPAMA. (2018). *Anteproyecto de ley por la que se modifica la ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados*. ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente secretaria de estado de medio

- ambiente , Direccion general de calidad y evaluacion ambiental y medio natural.
- McDonnell, C., & Tiwari, B. (2017). Green Extraction Techniques. En *Comprehensive Analytical Chemistry* (págs. 111-129).
- Melvin S.Finstein, M. L. (1975). Microbiology of Municipal Solid Waste Composting. En *Advances in Applied Microbiology* (Vol. 19, págs. 113-151).
- Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. (2013). *Decálogo para la utilización del material bioestabilizado y del compost no inscrito en el registro de productor fertilizantes mediante la operacion R10*. Secretaria de estado medio ambiente, Madrid.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. (2013). *Decálogo para la utilización del material bioestabilizado y del compost no inscrito en el registro de productos fertilizantes mediante la opetración R10*.
- Ministerio de Medio Ambiente. (2003). *Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos*.
- MITECO. (2016). *Memoria anual de generación y gestión de residuos. Residuos de Competencia Municipal 2016*. Ministerio para la transición ecológica, DIRECCION GENERAL DE BIODIVERSIDAD Y CALIDAD AMBIENTAL.
- MITECO. (2019). *Calidad y evaluación ambiental: Biorresiduos*. Ministerio para la transición ecológica.
- Niewersch, C., & Wintgens, T. (2008). Potentials of using nanofiltration to recover phosphorus from sewage sludge. *Water Science & Technology*(707).
- PARLAMENTO EUROPEO . (2013). *VII PMA – Programa General de Acción de la Unión en materia de Medio Ambiente hasta 2020*. DECISIÓN No 1386/2013/UE.
- PEMAR 2016-2022. (s.f.). *Plan Estatal Marco de gestión de residuos (PEMAR)*. MITECO, Direccion general de calidad y evaluacion ambiental y medio natural. .
- Penhallegon, R. (2016). Servicio de Extensión de la Universidad Estatal de Oregón.
- Penhallegon, R. (s.f.). *Valores de los fertilizantes orgánicos*. Servicio de Extensión de la Universidad Estatal de Oregón.
- Petzet, S., & Peplinski, B. (2012b). Wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Phosphorus recovery from municipal wastewater*, 12(46), 3769-3780.
- PNIR 2018-2015. (s.f.). *Plan Nacional Integrado de Residuos*. Boletín Oficial del Estado (BOE), Secretaría de Estado de Cambio Climático.
- PRESIDENCIA, M. D. (2005). *REAL DECRETO 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes*. Boletín Oficial del Estado (BOE).
- R. Melgar, H. M. (2011). *El rol del potasio en la produccion agricola*. The Fertilizer Institute, Canada.
- (2013). *Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes*. Boletín Oficial del Estado (BOE).

- Rutom. (2019). *Struvite phosphate fertilizer contains nitrogen and magnesium slow release type*. Jiangxi Rutom Industrial Co., Ltd., China.
- Saito, B., & Seckler, M. (2014). Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(3), 675 - 682.
- Salazar, J. (2014). *Operaciones auxiliares de abonado y aplicación de tratamientos en cultivos agrícolas*. iC Editorial.
- Schütte, T., & Niewersch, C. (2015). Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode. *Journal Membr. Science*(480), 74–82.
- shigemi, K. (2012). *Frontiers of environmental Input-Output Analysis*. Routledge.
- Sinnott, R. (2005). Costing and project evaluation. En C. & Richardson's, *Chemical Engineering Design: Chemical Engineering* (Vol. 6, págs. 243-280). Oxford.
- Soliva, M. (2011). *Guía para la recogida separada y gestión de la fracción orgánica*. .
- Tansel, B., & Lunn, G. (2018). Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia- phosphate interactions. *Chemosphere*.
- Tchobanoglous, G., & Kreith, F. (2002). Handbook of solid waste management. En *McGraw-Hill Handbook* (Second Edition ed.).
- Tchobanoglous, G., & M. Abu-Orf, G. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill Education.
- Tortosa, G. (2007). *Extracción de material orgánica soluble de un compost de orujo de oliva en dos fases*. Universidad de Murcia, CSIC, Facultad de Química.
- Urdalen, I. (2013). Phosphorus recovery from municipal wastewater. *Literature Review*, 17-26.
- Waseem Raza, X. M. (s.f.). *Perfilado de compuestos orgánicos volátiles del suelo después de la aplicación a largo plazo de fertilizantes mixtos inorgánicos, orgánicos y orgánicos inorgánicos y su efecto en el crecimiento de las plantas*. Nanjing Agricultural University, Nanjing.
- Waseem Raza, X. M. (s.f.). Profiling of soil volatile organic compounds after long-term application of inorganic, organic and organic-inorganic mixed fertilizers and their effect on plant growth. *Science of the Total Environment*.
- Westerman, P., & Bicudo, J. (2005). Management considerations for organic waste use in agriculture. *Bioresource Technology*, 96(2), 215 - 221.
- Whitaker, A., & Jeffery, J. (1970). The crystal structure of struvite. *Acta Cryst. B*26, 1429-1440.
- Winter, B. (2016). *Bio-waste: The valuable organic resource in a circular economy*. European Compost Network (ECN), Bruselas.
- Zengb, F., & Wenbiao, Z. (2018). Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine. *Chemical Engineering Journal*(344), 254-261.
- Zwieten, L. V., & Kimber, S. (2010). Cowie Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility *Plant and Soil*. (327), 235-246.

ANEXO I

Resultados experimentales

Tabla 46 –Tabla resumen de resultados para extracción ácida 0.1 M. Concentración (g/L) y porcentaje de recuperación (%). Fuente: Elaboración propia.

Ácido	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT %	P %	TOC %
H ₂ SO ₄ 0.1 M	24	30	0,46	0,217	3,35	20,18	16,82	10,85
		45	0,43	0,241	3,11	18,84	18,62	10,05
		60	0,48	0,199	3,07	21,27	15,43	9,92
	48	30	0,36	0,153	2,69	16,11	11,83	8,72
		45	0,41	0,110	2,88	18,36	8,53	9,32
		60	0,50	0,213	3,24	21,98	16,45	10,48
	72	30	0,40	0,218	2,82	17,58	16,89	9,14
		45	0,41	0,167	2,76	17,98	12,93	8,92
		60	0,45	0,148	3,04	20,11	11,46	9,83
HNO ₃ 0.1 M	24	30	1,79	0,130	2,92	-	10,09	9,45
		45	1,75	0,106	2,94	-	8,21	9,50
		60	1,91	0,063	3,13	-	4,86	10,14
	48	30	1,77	0,100	2,73	-	7,72	8,83
		45	1,95	0,080	3,02	-	6,18	9,78
		60	1,85	0,046	3,03	-	3,54	9,82
	72	30	1,75	0,061	2,82	-	4,72	9,14
		45	1,83	0,072	2,76	-	5,60	8,92
		60	1,75	0,034	3,04	-	2,66	9,83

Tabla 47 – Tabla resumen de resultados para extracción ácida 0.25 M. Concentración (g/L) y porcentaje de recuperación (%). Fuente: Elaboración propia.

Ácido	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT %	P %	TOC %
H ₂ SO ₄ 0.25 M	24	30	0,38	1,386	2,80	17,06	107,26	9,05
		45	0,44	1,416	3,31	19,35	109,57	10,71
		60	0,48	1,511	3,71	21,26	116,95	11,99
	48	30	0,39	1,270	2,92	17,30	98,28	9,46
		45	0,46	1,284	3,41	20,43	99,38	11,04
		60	0,51	1,476	3,84	22,61	114,20	12,41
	72	30	0,38	1,372	2,98	16,85	106,13	9,64
		45	0,44	1,439	3,54	19,37	111,38	11,46
		60	0,52	1,461	4,01	23,20	113,04	12,98
HNO ₃ 0.25 M	24	30	3,62	0,552	2,14	-	42,70	6,94
		45	3,73	0,533	2,33	-	41,22	7,53
		60	3,73	0,506	2,79	-	39,16	9,02
	48	30	3,59	0,667	2,38	-	51,62	7,71
		45	3,66	0,503	2,45	-	38,95	7,92
		60	4,10	0,386	3,03	-	29,90	9,81
	72	30	3,70	0,496	2,31	-	38,40	7,47
		45	3,86	0,421	2,70	-	32,58	8,75
		60	3,89	0,362	2,85	-	28,02	9,23

Tabla 48 – Tabla resumen de resultados para extracción ácida 0.5 M. Concentración (g/L) y porcentaje de recuperación (%). Fuente: Elaboración propia.

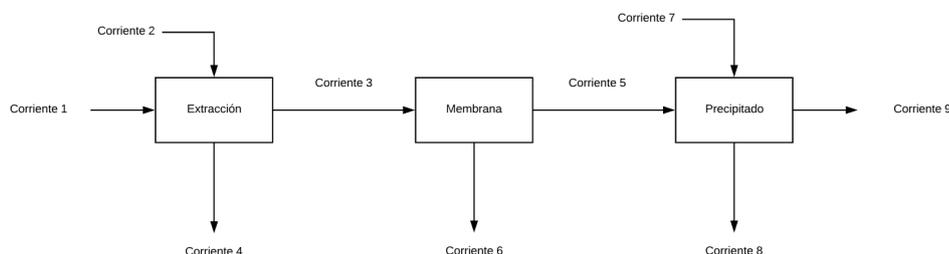
Ácido	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	NT (g/L)	P (g/L)	TOC (g/L)	NT %	P %	TOC %
H ₂ SO ₄ 0.5 M	24	30	0,43	1,196	3,40	18,23	92,55	10,64
		45	0,48	1,249	3,78	20,82	96,63	12,09
		60	0,48	1,666	2,89	21,21	128,95	9,37
	48	30	0,45	0,972	3,52	19,85	75,23	11,40
		45	0,48	0,913	3,92	21,28	70,61	12,68
		60	0,52	1,787	3,66	23,05	138,28	11,85
	72	30	0,57	1,657	4,02	25,24	128,23	13,00
		45	0,68	1,602	4,48	29,99	123,96	14,49
		60	0,65	1,470	4,64	28,96	113,82	15,00
HNO ₃ 0.5 M	24	30	7,23	1,387	3,52	-	107,32	11,45
		45	6,95	1,506	3,83	-	116,55	12,40
		60	6,98	1,640	2,89	-	126,93	9,37
	48	30	6,63	1,305	4,58	-	100,96	14,83
		45	7,09	1,534	3,78	-	118,72	12,22
		60	6,70	1,583	3,54	-	122,51	11,45
	72	30	7,20	1,505	2,89	-	116,44	9,05
		45	7,41	1,690	3,71	-	130,76	10,71
		60	7,51	1,406	4,06	-	108,86	13,14

ANEXO II

Balance de materia

1 BALANCE DE MATERIA

A continuación, se presentan los cálculos llevados a cabo para la obtención de la producción de fertilizante.



Extracción ácida

Alimentación de material bioestabilizado (Corriente 1)

Corriente 1	100	kg/h		
Humedad	26,1	%		
Corriente 1 MS	73,9	kg/h		
NT	22,6	g/kg MS	1,67	kg/h
P	12,9	g/kg MS	0,95	kg/h
TOC	309	g/kg MS	22,83	kg/h

MS: Materia seca

Disolvente (Corriente 2)

Corriente 2	1000	L/h		
Molaridad (H₂SO₄)	0,25	mol/L		
Pm (H₂SO₄)	98,08	g/mol		
Densidad	1,84	kg/L		
H₂SO₄	24,519	kg/h		
H₂O	986,67	kg/h		

Extracto (Corriente 3)

Corriente 3	900	L/h		
NT	0,38	g/L	0,342	kg/h
P	1,29	g/L	1,161	kg/h
TOC	2,8	g/L	2,52	kg/h

Refinado (Corriente 4)		
Corriente 4	200	L/h
NT	1,33	kg/h
P	20,32	kg/h
TOC	200	L/h

Membranas

Las membranas de nanofiltración retienen aproximadamente el 90% de los metales pesados que se encuentran en el extracto. Se ha supuesto que todos los metales contenidos en el material bioestabilizado se han absorbido en el disolvente ácido.

Composición MP alimentación = Composición MP extracto				
Fe	0,00091	kg/h	0,11544	L/h metales
As	0,00081	kg/h	0,14082	L/h metales
Cu	0,01611	kg/h	1,79801	L/h metales
Mn	0,02616	kg/h	3,52094	L/h metales
Zn	0,03813	kg/h	5,34813	L/h metales
Pb	0,00879	kg/h	0,77481	L/h metales
Cr TOTAL	0,01190	kg/h	1,65478	L/h metales
Ni	0,00389	kg/h	0,43759	L/h metales
Hg	0,06407	kg/h	4,72851	L/h metales
Cd	0,00018	kg/h	0,02050	L/h metales
TOTAL			18,5396	L/h metales

MP: Metales pesados

Membranas		
Entrada (Corriente 3)	18,539	L/h metales
Permeado (Corriente 5)	1,8539	L/h metales
	883,314	L/h totales
Retenido (Corriente 6)	16,6856	L/h metales

Precipitación

Corriente 7				
NaOH 1M	20,8	L/m3	18,373	L/h
MgCl ₂ 1M	5,8	L/m3	5,123	L/h
NH ₄ Cl 1M	9	L/m3	7,950	L/h
TOTAL			31,446	L/h

Se ha supuesto que todo el fósforo presente en el material bioestabilizado (Corriente 1) llega hasta la etapa de precipitación. **La relación g sólido precipitado/ L líquido es 13,51 g/L (Ecuación 10).**

$$\text{Sólido precipitado} = 13,51 * (\text{Corriente 7} + \text{Corriente 5}) \quad (\text{Ecuación 10})$$

Por lo tanto, se estima que el flujo másico de producto fertilizante que puede producirse en la planta proyectada bajo estas condiciones de extracción es de **12,36 Kg/h.**

ANEXO III

Dimensionado de equipos

1 DIMENSIONADO DE EQUIPOS

A continuación, se presentan los cálculos llevados a cabo para la estimación del dimensionado de los equipos utilizados en el proceso.

Tanque de extracción

Se estima que el tiempo de residencia para un equipo que trabaja en régimen estacionario es aproximadamente 3 veces menor que bajo condiciones de no estacionario.

Tabla 49 – Resumen diseño de un tanque de extracción. Aproximación al modelo de reactor continuo de tanque agitado (RCTA). Fuente: Elaboración propia.

	Tiempo residencia (h)	Volumen (m ³)
RDTA	24	21,6
RCTA	8	8,8
RCTA + 20% sobredimensionado	8	10,56

Membranas

En un proceso de nanofiltración por membranas, la separación de los compuestos no se debe a la porosidad de las membranas si no al coeficiente de transferencia de materia, es decir, están basados en un proceso de Difusión-Solubilidad.

$$Q = k * A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{Ecuación 11})$$

Q : Flujo másico de permeado (kg/h)

k : Coeficiente de transferencia de masa (kg/m²hPa)

ΔP : Presión aplicada (Pa)

$\Delta \pi$: Presión osmótica (Pa)

Puesto que no se tienen datos experimentales para el cálculo de la superficie de filtración (A), éste se ha estimado en base a catálogos comerciales y al flujo de permeado calculado $Q = 21,2 \text{ m}^3/\text{d}$ (**Tabla 49**).

Tabla 50 – Catálogo comercial HYDRANAUTICS S.A - “Membranas de nanofiltración: ESNA1-LF2”

Tipo de membrana	Q (m ³ /d)	A (m ²)
ESNA1-LF2	39,7	37,1

Precipitación

Se propone que la precipitación se lleve a cabo en 2 etapas: Floculación y coagulación (**Tabla 50**). La etapa de floculación tiene un tiempo de residencia estimado de 7 minutos para permitir un aumento de pH y asegurar una mezcla homogénea. La etapa de coagulación ha sido supuesta con un tiempo de residencia de 24h para una precipitación completa.

Tabla 51 –Relación tiempo de residencia (h) – caudal (L/h) para la estimación del volumen del tanque.
Fuente: Elaboración propia.

	T. de residencia (h)	Caudal (L/h)	Volumen (m ³)+ 20%
Floculación	0,12	883,31	0,123
Coagulación	24	883,31	25,44

ANEXO IV

Evaluación económica

1 EVALUACIÓN ECONÓMICA

1.1 COSTE DE EQUIPOS

En este capítulo se presentan las estrategias que permiten estimar el coste asociado de los equipos según su volumen. La **Figura 32** muestra los datos utilizados para evaluar el coste de cada equipo (Sinnott, 2005).

Table 6.2. Purchase cost of miscellaneous equipment, cost factors for use in equation 6.7. Cost basis mid 2004

Equipment	Size unit, S	Size range	Constant C,£	Constant C,\$	Index n	Comment
Agitators						
Propeller	driver	5-75	1200	1900	0.5	
Turbine	power, kW		1800	3000	0.5	
Boilers						
Packaged						oil or gas fired
up to 10 bar	kg/h steam	$(5-50) \times 10^3$	70	120	0.8	
10 to 60 bar			60	100	0.8	
Centrifuges						
Horizontal basket	dia., m	0.5-1.0	35,000	58,000	1.3	carbon steel
Vertical basket			35,000	58,000	1.0	$\times 1.7$ for ss
Compressors						
Centrifugal	driver	20-500	1160	1920	0.8	electric,
	power, kW					max. press.
Reciprocating			1600	2700	0.8	50 bar
Conveyors						
Belt	length, m	2-40				
0.5 m wide			1200	1900	0.75	
1.0 m wide			1800	2900	0.75	
Crushers						
Cone	t/h	20-200	2300	3800	0.85	
Pulverisers	kg/h		2000	3400	0.35	
Dryers						
Rotary	area, m ²	5-30	21,000	35,000	0.45	direct
Pan		2-10	4700	7700	0.35	gas fired
Evaporators						
Vertical tube	area, m ²	10-100	12,000	20,000	0.53	carbon steel
Falling film			6500	10,000	0.52	
Filters						
Plate and frame	area, m ²	5-50	5400	8800	0.6	cast iron
Vacuum drum		1-10	21,000	34,000	0.6	carbon steel
Furnaces						
Process						
Cylindrical	heat abs, kW	10^3-10^4	330	540	0.77	carbon steel
Box		10^3-10^5	340	560	0.77	$\times 2.0$ ss
Reactors						
Jacketed, agitated	capacity, m ³	3-30	9300	15,000	0.40	carbon steel
			18,500	31,000	0.45	glass lined
Tanks						
Process	capacity, m ³					
vertical		1-50	1450	2400	0.6	atmos. press.
horizontal		10-100	1750	2900	0.6	carbon steel
Storage						
floating roof		50-8000	2500	4350	0.55	$\times 2$ for
cone roof		50-8000	1400	2300	0.55	stainless

Figura 31 – Relación de costes de venta para diferentes equipos industriales en base a su tamaño. Fuente: (Sinnott, 2005)

La ecuación necesaria para el diseño de los mismos relaciona la constante “C” con el tamaño del equipo (**Ecuación 12**).

$$C_e = 0,82 * C * S^n \quad (\text{Ecuación 12})$$

C_e : Coste del equipo (\$)

C : Constante fijada en **Figura 32**.

S : Tamaño del equipo. Unidades **Figura 32**.

n : Exponente para tipo de equipo

0,82 = Conversión \$ a € en el año 2019

Aplicando la **Ecuación 12** con los datos de la **Figura 32** y el volumen estimado en el apartado anterior “Dimensionado de equipos” se obtienen los costes estimados para el extractor y para el tanque de precipitado. El resto de costes han sido obtenidos de catálogos comerciales (**Tabla 51**).

Tabla 52 – Estimación de costes totales de equipos (PCE) en base al número de unidades. Fuente: Elaboración propia

Tipo de equipo	Unidades	Coste total (€)
Cinta transportadora	2	5000
Extractor	1	31575
Membrana	2	1319
Tanque de precipitado	1	44886
TOTAL (PCE)		82780

1.2 COSTE TOTAL DE LA INVERSIÓN

Table 6.1. Typical factors for estimation of project fixed capital cost

Item	Process type		
	Fluids	Fluids-solids	Solids
1. Major equipment, total purchase cost	PCE	PCE	PCE
f_1 Equipment erection	0.4	0.45	0.50
f_2 Piping	0.70	0.45	0.20
f_3 Instrumentation	0.20	0.15	0.10
f_4 Electrical	0.10	0.10	0.10
f_5 Buildings, process	0.15	0.10	0.05
* f_6 Utilities	0.50	0.45	0.25
* f_7 Storages	0.15	0.20	0.25
* f_8 Site development	0.05	0.05	0.05
* f_9 Ancillary buildings	0.15	0.20	0.30
2. Total physical plant cost (PPC)			
PPC = PCE (1 + f_1 + ... + f_9)			
= PCE ×	3.40	3.15	2.80
f_{10} Design and Engineering	0.30	0.25	0.20
f_{11} Contractor's fee	0.05	0.05	0.05
f_{12} Contingency	0.10	0.10	0.10
Fixed capital = PPC (1 + f_{10} + f_{11} + f_{12})			
= PPC ×	1.45	1.40	1.35

*Omitted for minor extensions or additions to existing sites.

Figura 32 – Modelo para el cálculo de costes totales de inversión mediante el modelo factorial. Factores “Lang”. Fuente: (Sinnott, 2005).

1.3 COSTES FIJOS Y VARIABLES. COSTE DE PRODUCCIÓN

Table 6.6. Summary of production costs

<i>Variable costs</i>	<i>Typical values</i>
1. Raw materials	from flow-sheets
2. Miscellaneous materials	10 per cent of item (5)
3. Utilities	from flow-sheet
4. Shipping and packaging	usually negligible
Sub-total A
<i>Fixed costs</i>	
5. Maintenance	5–10 per cent of fixed capital
6. Operating labour	from manning estimates
7. Laboratory costs	20–23 per cent of 6
8. Supervision	20 per cent of item (6)
9. Plant overheads	50 per cent of item (6)
10. Capital charges	10 per cent of the fixed capital
11. Insurance	1 per cent of the fixed capital
12. Local taxes	2 per cent of the fixed capital
13. Royalties	1 per cent of the fixed capital
Sub-total B
Direct production costs A + B
13. Sales expense	20–30 per cent of the direct
14. General overheads	production cost
15. Research and development
Sub-total C
Annual production cost = A + B + C =
Production cost £/kg =	$\frac{\text{Annual production cost}}{\text{Annual production rate}}$

Figura 33 – Modelo de balance de costes fijos y variables para una planta de producción. Fuente: (Sinnott, 2005)

Tabla 53 – Balance de costes para una planta de producción de estruvita. Fuente: Elaboración propia.

Costes variables		
Materiales	741303	€
Materiales auxiliares	1303	€
Utilidades	37251	€
Envío y envasado	despreciable	
A	779858	€
Costes fijos		
Mantenimiento	13037	€
Operación	8000	€
Laboratorio	1600	€
Supervisión	1600	€
Plant overheads	4000	€
Cargos capitales	26075	€
Insurances	2607	€
Tasas locales	5215	€
Royalities	2607	€
B	64743	€
CD producción	844602	€
C	168920	€
Coste de prod. Anual	1013522	€
Producción estruvita	12,36	kg/h
	98880	kg/año
Coste producción	10,25	€/kg

Tabla 54 – Balance económico y flujo de cajas para una planta de producción de estruvita. Fuente: Elaboración propia.

CUENTA DE RESULTADOS	Año													
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Descripción (€)														
A1. Capital Inmovilizado	27258	72688	109032											
A2. Capital Circulante				9086										
A. FI - Fondos Invertidos	-27258	-72688	-109032	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B1. Ingresos por Ventas				1186560	1186560	1186560	1186560	1186560	1186560	1186560	1186560	1186560	1186560	1186560
B2. Costes				-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522	-1013522
B. Margen Bruto				173038	173038	173038	173038	173038	173038	173038	173038	173038	173038	173038
C1. Amortización				-18172	-18172	-18172	-18172	-18172	-18172	-18172	-18172	-18172	-18172	-18172
C. BAI - Beneficio antes de Impuestos				154866	154866	154866	154866	154866	154866	154866	154866	154866	154866	154866
D1. Impuestos				-81340	-81340	-81340	-81340	-81340	-81340	-81340	-81340	-81340	-81340	-81340
D. BDI - Beneficio después de Impuestos				73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525
E. FGO - Fondos Generados por las operaciones	-27258	-72688	-109032	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525	73525
F. FGO-R - Movimiento de Fondos Cash Flow Acumulado	-27258	-99946	-208978	-135453	-61927	11598	85123	158648	232174	305699	379224	452749	526275	599800

