

2023

Informe divulgativo

Tesis doctoral

Isabel González García

**VALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS
AGROINDUSTRIALES MEDIANTE LA
APLICACIÓN DE TECNOLOGÍA
DE MEMBRANA**



ANTECEDENTES	3
TECNOLOGÍA DE MEMBRANA PARA RECUPERAR NITROGENO, ¿CÓMO FUNCIONA?	4
COMBINANDO LAS MEMBRANAS CON LA DIGESTIÓN ANAEROBIA	5
¿Y SI ADEMÁS DE RECUPERAR NITRÓGENO RECUPERAMOS FÓSFORO?	7
LA SOSTENIBILIDAD DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	8
CONCLUSIONES	9
BIBLIOGRAFÍA	10

◆ La Estrategia Española de **Bioeconomía**, alineada con la economía circular y los postulados del Pacto Verde europeo, propone la reutilización integral de recursos de origen biológico, con especial atención a la revalorización de residuos y subproductos agroalimentarios. La revalorización implica usarlos como materia prima y, mediante procesos biológicos, físicos, químicos o termoquímicos, se transforman en subproductos, como **biomateriales** (bioplásticos, lubricantes, etc.) o **bioenergía** (1).

◆ A la hora de aplicar esta estrategia se han venido desarrollando numerosas iniciativas en el área de la investigación y la innovación para las ciencias agrarias y alimentarias, la biotecnología y la química. Estas iniciativas han sido acompañadas por entidades tanto públicas como privadas, de entre las que cabe destacar las **Ayudas para Contratos Predoctorales para la formación de doctores/as, que propone el Ministerio de Ciencia e Innovación, a través de la Agencia Estatal de Investigación (AEI)**, en colaboración con diferentes entidades españolas, en todo el territorio nacional. El **ITACyL** destaca como entidad colaboradora donde los beneficiarios de las ayudas han podido desarrollar su trabajo, alcanzar la meta de convertirse en doctores, y poder contribuir a los avances científicos del sector agroalimentario y a la **I+D+i en la Comunidad de Castilla y León**.

◆ En línea con los principios descritos y con la Ayuda para Contratos Predoctorales de la AEI (convocatoria del 2017), se ha desarrollado en el ITACyL la tesis doctoral titulada **VALORIZACION DE SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES MEDIANTE LA APLICACION DE TECNOLOGIA DE MEMBRANA**, en el Grupo de Investigación en Procesos y Tecnologías de Tratamiento y Valorización de Residuos Ganaderos y de la Industria Alimentaria de la Subdirección de Investigación y Tecnología. Esta tesis doctoral se enmarca asimismo en dos proyectos financiados por el Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) y cofinanciados con fondos FEDER (Proyectos RTA2015-00060-C04-01 y PROYECTO/AEI/10.13039/501100011033).



TECNOLOGÍA DE MEMBRANA PARA RECUPERAR NITRÓGENO, ¿CÓMO FUNCIONA?

◆ El **amoniaco** es uno de los gases más perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Es el precursor, por ejemplo, de la conocida lluvia ácida y de la formación de partículas en el aire que produce problemas respiratorios. De todo el amoniaco producido en el UE en el año 2015 (3,8 millones de toneladas), el 94% proviene de las actividades agropecuarias, y en los últimos años en España las emisiones de este gas han aumentado sobre todo por el incremento de la actividad ganadera (2). Por lo tanto, es de vital importancia encontrar soluciones innovadoras que ayuden a minimizar estas emisiones.

◆ Esta tesis se ha centrado en el uso de las membranas permeables a los gases (**MPG**), que capturan el amoniaco que emiten los residuos agropecuarios y recuperan el nitrógeno (N). Para su funcionamiento, la membrana (Figura 1) se sumerge en un agua residual rica en amoniaco, y se hace recircular por su interior una disolución de un ácido fuerte, normalmente ácido sulfúrico. Al ser permeable sólo a gases, el líquido que circula por el interior de la membrana y el agua residual nunca se mezclan. **El amoniaco de las aguas residuales pasa a través de los poros de la membrana y se combina con el ácido sulfúrico, para formar sulfato de amonio. Esta disolución de sulfato de amonio es un fertilizante muy valioso**, que no necesita tratamiento posterior, por lo que se obtiene un subproducto seguro de almacenar, transportar y manipular para el usuario.



Figura 1: Membrana tubular. Fuente: fabricante ZEUS Company Inc.

◆ El **objetivo de la tesis** fue el de estudiar las diferentes aplicaciones de estas MPG en aguas residuales agroindustriales para recuperar el N y evaluar su potencial de aplicación junto con la digestión anaerobia y en combinación con otras tecnologías para recuperar nutrientes, en concreto para recuperar fósforo (P).

COMBINANDO LAS MEMBRANAS CON LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

◆ La **digestión anaerobia** es un proceso cada vez más utilizado para el tratamiento de residuos ganaderos y agrícolas ya que es capaz de estabilizar estos residuos, degradar la materia orgánica y producir biogás. Sin embargo, altas concentraciones de amoníaco pueden inhibir el proceso de la digestión anaerobia. Por ello, se planteó la aplicación de la tecnología de MPG al proceso de digestión anaerobia con el objetivo de capturar el amoníaco presente y por tanto evitar inhibiciones del proceso.

Se realizaron **dos experimentos**:

- a) En uno se llevó a cabo la digestión anaerobia de purín de porcino usando dos reactores herméticos de vidrio: uno con la tecnología de MPG y otro sin ella, como reactor de referencia (Figura 2). El proceso se evaluó a 38°C durante 205 días, analizando la concentración de amonio del purín dentro de los reactores y el que se extraía (digestato), y la cantidad y la calidad del biogás que se producía tanto en el reactor con membrana como en el de referencia. Los resultados mostraron que en el reactor con membrana la concentración de amoníaco se redujo en un 23%, y esto implicó un aumento de la producción de biogás de hasta el 13,6% y un aumento del rendimiento específico de metano hasta un 27,6 %. Este resultado indica **el potencial de la aplicación de estas membranas para mejorar la digestión anaerobia y producir más**

biogás de mejor calidad y al mismo tiempo recuperar N en forma de sulfato amónico.



Figura 2: Montaje experimental combinando MPG y digestión anaerobia.

- b) En un segundo experimento se usaron residuos de manzana de la industria de la sidra (magaya), mezclados con purín de porcino, para la revalorización de ambos residuos. Las proporciones de magaya mezclada con purín fueron de 0, 7,5, 15 y 30% y la digestión anaerobia se llevó a cabo a 38°C durante 240 días. Los porcentajes de magaya que mejor funcionaron fueron los de la co-digestión de 7,5% y 15% de magaya con purín. El tratamiento posterior con membranas se aplicó a los digestatos del purín solo y de la mezcla de 7,5% de magaya con purín, y se vieron eficiencias de recuperación de amoniaco del 77% y 76% para estos dos digestatos, respectivamente (Figura 3). **Estos resultados indican que la valorización de magaya a través del proceso digestión anaerobia seguido de la recuperación del nitrógeno del digestato podría ser una buena estrategia de gestión para ambos residuos .**

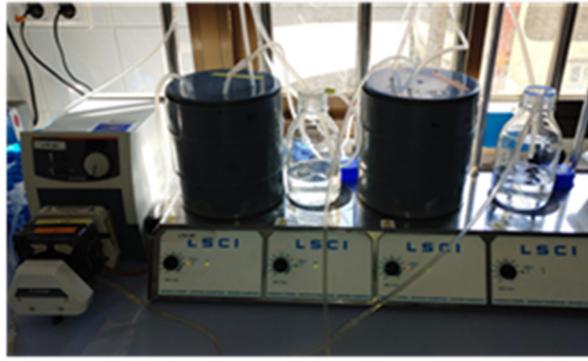


Figura 3: Montaje experimental para captura de amoniaco del digestato con magaya y purín.

¿Y SI ADEMÁS DE RECUPERAR NITRÓGENO RECUPERAMOS FÓSFORO?

◆ Con los buenos resultados obtenidos, se planteó combinar la tecnología de MPG con otras tecnologías de recuperación de nutrientes:

A) Combinación con el método **electrodialítico** para la recuperación de P.

Este método también utiliza membranas, pero éstas sólo son permeables a los iones (Figura 4). Para recuperar fósforo en forma de ion se utiliza una solución electrolítica y se le aplica corriente eléctrica. Esta corriente actúa atrayendo a los iones que hay en las aguas residuales (en este caso ion fosfato, HPO_3^-) que atraviesan la membrana y pasan a la solución electrolítica. Posteriormente, este fósforo se cristaliza en forma de estruvita, un fertilizante muy valioso de liberación lenta. **Los resultados mostraron eficiencias de recuperación de N del 53% y 92% para el purín y para el digestato, respectivamente, y así mismo altas eficiencias de recuperación del P, del 100% y 74% para el purín y para el digestato, respectivamente.**

B) Combinación de las membranas **con precipitación química** para la recuperación de P.

Se planteó la recuperación simultánea de N y de P en digestato usando para ello las membranas y además un agente precipitante que hiciera que el P disuelto cristalizase (MgCl_2) y de ese modo pudiera ser recuperado (Figura 5). Se estudió el efecto que tiene sobre la recuperación tanto de N como de P la cantidad de membrana empleada y el uso de sosa para mejorar el pH. Los resultados mostraron que **la mejor combinación es la que combina 180 g de N por m^2 de membrana con adicción de sosa, ya que presentaba altas eficiencias de recuperación de nutrientes (77% para N y 80% para P),** después de sólo 10 días de duración del experimento.



Figura 4: Montaje experimental del método electrodialítico

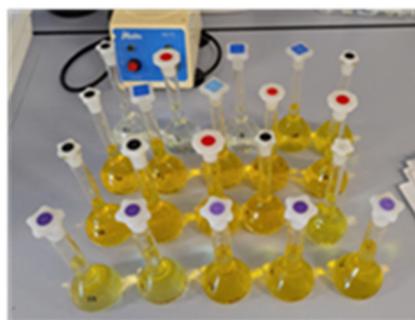


Figura 5: Análisis de la concentración de fósforo en el ITACyL

◆ Durante la tesis se planteó la cuestión ¿y si para reducir las emisiones de amoníaco se están generando otros impactos ambientales? Para responder a esta pregunta se llevó a cabo una **evaluación de impacto ambiental de la aplicación de la tecnología de MPG para recuperar N del purín porcino, comparado con el manejo tradicional de almacenamiento y aplicación agrícola.**

◆ Se utilizó la metodología del Análisis de Ciclo de Vida, utilizando para ello el software OpenLCA, el método ReCiPe 2016 y las referencias más actuales en cuanto a factores de emisión, como el IPCC 2019. Los resultados de los impactos ambientales por 1 m³ de purín indicaron que con **el tratamiento de MPG se reducían los impactos en las categorías de calentamiento global y eutrofización marina en un 14% y un 32% respectivamente**, en comparación con un escenario de purín sin tratar. Estos impactos están directamente relacionados con el cambio climático y problemas de contaminación de ecosistemas de agua dulce, y en último término marinos, por emisiones de N inorgánico disuelto. Por tanto, la reducción significativa alcanzada se considera muy importante. Además, para los impactos en la salud humana se obtuvo un descenso del 48% y para los ecosistemas un descenso del 50%, en comparación con el escenario sin tratamiento de purines. Para la eutrofización de agua dulce el valor neto fue similar para ambos escenarios, dado que en la aplicación del purín se aporta gran cantidad de fósforo al suelo, que contribuye a este impacto. También se llevó a cabo un análisis de sensibilidad, en el que se modela **un sistema de tratamiento optimizado, que resultó en reducciones aún mayores de entre el 26% y el 86% para el calentamiento global, eutrofización marina, formación de partículas y acidificación terrestre** con respecto al escenario sin tratamiento.

CONCLUSIONES

◆ La tesis doctoral ha mostrado la **viabilidad de aplicación de la tecnología de membranas permeables a los gases para la recuperación de nitrógeno tanto sola como en combinación con otras tecnologías de recuperación de nutrientes.**

◆ En relación a la **viabilidad técnica y económica** los resultados obtenidos están de acuerdo con la literatura científica de revisión más reciente. Esta tecnología destaca por encima de otras con respecto al rendimiento de la recuperación de N, las condiciones de operación y la baja demanda energética y química, así como la no necesidad de post-tratamiento. En este sentido, se ha reportado que la tecnología MPG presenta una eficiencia de recuperación de nitrógeno de más del 98%, un coste energético dentro de un rango de 0,17 a 1,2 kWh por kg de N recuperado, y un coste químico de 1,33 € por kg de N recuperado. Además, si se comparan los costes operativos de recuperación de N de la tecnología de MPG (energía y productos químicos) con los ingresos potenciales por ventas del producto obtenido se ha reportado que la tecnología MPG puede presentar un beneficio total de 267,8 € por tonelada de sal de amonio producida (4 - 7).



◆ Por lo tanto, los resultados aportados por esta tesis han mostrado **el gran potencial de la tecnología de MPG para la valorización de residuos mediante la recuperación de nutrientes.** Además, su **viabilidad a medio - largo plazo, y el análisis ambiental demuestran sus claros beneficios ambientales.** Estas características hacen que esta sea una **línea de investigación valiosa** dentro del marco de la bioeconomía, y para el desarrollo de la investigación y en el área agroindustrial en nuestra comunidad.

Bibliografía

- (1) Ministerio de Economía y competitividad. Estrategia española de bioeconomía Estrategia española e Bioeconomía. Horizonte 2030
- (2) Eurostat 2020, Agri-environmental indicators <https://ec.europa.eu/eurostat/web/agriculture/agri-environmental-indicators>
- (3) Vanotti, M. B., Szogi, A. A. 2015. Systems and Methods for Reducing Ammonia Emissions from Liquid Effluents and for Recovering the Ammonia. U.S. Patent No. 9,005,333 B1. U.S. Patent and Trademark Office.
- (4) Beckinghausen, A., Odlare, M., Thorin, E., Schwede, S., 2020. From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater. *Appl. Energy* 263, 114616.
- (5) Munasinghe-Arachchige, S., Nirmalakhandant, N. 2020. Nitrogen-Fertilizer Recovery from the Centrate of Anaerobically Digested Sludge. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7 (7), 450–459.
- (6) Pandey, B., Chen, L., 2021. Technologies to recover nitrogen from livestock manure - A review. *Sci. Total Environ*, 784, 147098.
- (7) Al-Juboori, R.A., Al-Shaeli, M.; Aani, S.A.; Johnson, D., Hilal, N., 2023. Membrane Technologies for Nitrogen Recovery from Waste Streams: Scientometrics and Technical Analysis. *Membranes*, 13, (1), 15.