



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

ESTUDIO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE  
FÓSFORO Y AMONIO A PARTIR DEL ESCURRIDO DE  
CENTRÍFUGA PROVENIENTE DE LA LÍNEA DE FANGOS  
DE UNA EDAR MEDIANTE PRECIPITACIÓN Y  
CONTACTOR DE MEMBRANA

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Cuvelier, Aloïs

Tutor/a: Alvarez Blanco, Silvia

Cotutor/a: Mendoza Roca, José Antonio

Cotutor/a: Cifuentes Cabezas, Magdalena Soledad

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

## Agradecimiento

Me gustaría expresar mi profunda gratitud a todas las personas que han contribuido a la realización de mi tesis de máster en el laboratorio de Ingeniería química. En primer lugar, agradezco a Magdalena su inestimable apoyo, su experto asesoramiento y su constante dedicación a lo largo de todo este proyecto. Mi compañera Rocío también merece una mención especial por su valiosa colaboración y duro trabajo, que han enriquecido enormemente nuestra investigación. Mi más sincero agradecimiento también a Ana por su ayuda en el laboratorio, sin la cual este proyecto no habría sido posible. Por último, quiero expresar mi profunda gratitud a José Antonio y Silvia por su atenta supervisión y acertados consejos, que han sido de vital importancia para el éxito de este trabajo.

## Resumen

La corriente de escurrido de las depuradoras es un subproducto líquido obtenido tras el proceso de centrifugación utilizado para deshidratar los lodos de depuradora, con el objetivo de reducir su volumen antes de su eliminación o recuperación. Normalmente, este efluente, que tiene una concentración elevada en nutrientes, como fósforo y nitrógeno, se reincorpora a cabecera de depuradora, sin considerar esta corriente como fuente de nutrientes.

El objetivo de este proyecto ha sido determinar las condiciones óptimas de precipitación del fósforo en forma de vivianita a partir de estos efluentes. Para ello, se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros en la formación de vivianita precipitada; entre ellos pH (6; 6,5; 7 ;7,5 ;8), concentración de hierro y fósforo (Relación molar Fe/P 0,5; 1; 1,5; 1,75; 1), interferencia de iones ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  y  $NH_4^+$ ) y velocidad de agitación magnética (200rpm, 400rpm). Inicialmente se realizaron ensayos con disoluciones modelo, a partir de los que se observó que a mayor pH mayor cantidad de precipitado, pero menor pureza. Además, los iones interfieren tanto en la cantidad como en la calidad del precipitado. Se concluyó que la condición óptima de precipitación, considerando tanto la calidad del precipitado como su cantidad, los costes energéticos y los costes químicos, es pH 8 y relación molar Fe/P 1,75.

A continuación, se realizaron ensayos con escurrido de centrifuga. Una vez caracterizado el escurrido, se pretrató mediante ultrafiltración (UF), para disminuir su contenido en materia orgánica, observándose que la demanda química de oxígeno (DQO) se redujo en un 40% y su turbidez en un 95%. El permeado obtenido de la UF se alimentó a un contactor de membranas para, con la ayuda de una corriente de ácido sulfúrico, recuperar el amonio. A través de este proceso se recuperó hasta el 55% del amonio contenido inicialmente en el efluente.

La corriente de salida del proceso de contactor de membrana (baja concentración de amonio) se utilizó para la obtención de vivianita bajo las condiciones de operación previamente optimizadas. Se observó que el pretratamiento con un contactor de membrana para eliminar el amonio antes de la precipitación no mejoró la calidad y la cantidad de vivianita. Al revés, este pretratamiento redujo la cantidad de amonio recuperada. Por tanto, es más interesante realizar la precipitación antes del proceso de contactor de membrana para la recuperación del amonio.

**Palabras Clave:** Vivianita, Ecurrido de centrifuga de EDAR, Fosfatos, Precipitación, amonio, recuperación de nutrientes

## Resum

El corrent d'escorregut de les depuradores és un subproducte líquid obtingut després del procés de centrifugació utilitzat per a deshidratar els llots de depuradora, amb l'objectiu de reduir el seu volum abans de la seua eliminació o recuperació. Normalment, este efluent, que té una concentració elevada en nutrients, com a fòsfor i nitrogen, es reincorpora a capçalera de depuradora, sense considerar este corrent com a font de nutrients.

L'objectiu d'este projecte ha sigut determinar les condicions òptimes de precipitació del fòsfor en forma de vivianita a partir d'estos efluent. Per a això, s'ha estudiat la influència de diferents paràmetres en la formació de vivianita precipitada; entre ells pH (6; 6,5; 7 ;7,5 ;8), concentració de ferro i fòsfor (Relació molar Fe/P 0,5; 1; 1,5; 1,75; 1), interferència d'ions ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  i  $NH_4^+$ ) i velocitat d'agitació magnètica (200rpm, 400rpm). Inicialment es van realitzar assajos amb dissolucions model, a partir dels quals es va observar que a major pH major quantitat de precipitat, però menor puresa. A més, els ions interferixen tant en la quantitat com en la qualitat del precipitat. Es va concloure que la condició òptima de precipitació, considerant tant la qualitat del precipitat com la seua quantitat, els costos energètics i els costos químics, és pH 8 i relació molar Fe/P 1,75.

A continuació, es van realitzar assajos amb escurregut de centrífuga. Una vegada caracteritzat l'escorregut, es pretratà mitjançant ultrafiltració (UF), per a disminuir el seu contingut en matèria orgànica, observant-se que la demanda química d'oxigen (DQO) es va reduir en un 40% i la seua terbolesa en un 95%. El permeat obtingut de la UF es va alimentar a un contactor de membranes per a, amb l'ajuda d'un corrent d'àcid sulfúric, recuperar l'amoni. A través d'este procés es va recuperar fins al 55% de l'amoni contingut inicialment en l'efluent.

El corrent d'eixida del procés de contactor de membrana (baixa concentració d'amoni) es va utilitzar per a l'obtenció de vivianita sota les condicions d'operació prèviament optimitzades. Es va observar que el pretractament amb un contactor de membrana per a eliminar l'amoni abans de la precipitació no va millorar la qualitat i la quantitat de vivianita. Al revés, este pretractament va reduir la quantitat d'amoni recuperada. Per tant, és més interessant realitzar la precipitació abans del procés de contactor de membrana per a la recuperació de l'amoni.

**Paraules Clau:** Vivianita, Escorregut de centrifuga d'EDAR, Fosfats, Precipitació, Amoni, Recuperació de nutrients

## Abstract

The sewage treatment plant run-off stream is a liquid by-product obtained after the centrifugation process used to dewater sewage sludge to reduce its volume prior to disposal or recovery. Normally, this effluent, which has a high concentration of nutrients, such as phosphorus and nitrogen, is returned to the sewage treatment plant headwaters, without considering this stream as a source of nutrients.

The aim of this project was to determine the optimum conditions for phosphorus precipitation in the form of vivianite from this effluent. To this end, the influence of different parameters on the formation of precipitated vivianite was studied, including pH (6; 6.5; 7 ;7.5 ;8), iron and phosphorus concentration (Fe/P molar ratio 0.5; 1; 1.5; 1.75; 1), ion interference (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and magnetic stirring speed (200rpm, 400rpm). Initially, tests were carried out with model solutions, from which it was observed that the higher the pH, the greater the amount of precipitate, but the lower the purity. In addition, ions interfere with both the quantity and quality of the precipitate. It was concluded that the optimum precipitation condition, considering both precipitate quality and quantity, energy costs and chemical costs, is pH 8 and Fe/P molar ratio 1.75.

Subsequently, tests were carried out with centrifuge drainage. Once the run-off had been characterized, it was pre-treated by ultrafiltration (UF) to reduce its organic matter content, and the chemical oxygen demand (COD) was reduced by 40% and its turbidity by 95%. The permeate obtained from the UF was fed to a membrane contactor to recover the ammonium with the help of a sulphuric acid stream. Through this process, up to 55% of the ammonium initially contained in the effluent was recovered.

The output stream of the membrane contactor process (low ammonium concentration) was used to obtain vivianite under the previously optimized operating conditions. It was observed that pre-treatment with a membrane contactor to remove ammonium prior to precipitation did not improve the quality and quantity of vivianite. On the contrary, this pre-treatment reduced the amount of ammonium recovered. Therefore, it is more interesting to perform the precipitation before the membrane contactor process for ammonium recovery.

**Keywords:** Vivianite, WWTP centrifuge drainage, Phosphates, Precipitation, Ammonium, Nutrient recovery

# Índice documento

Documento 1: Memoria

Documento 2: Anexo

Documento 3: Presupuesto

# DOCUMENTO I:

# MEMORIA

# ÍNDICE DE CONTENIDO: DOCUMENTO I

1.	OBJETIVOS .....	1
1.1.	Objetivo general .....	1
1.2.	Objetivos específicos .....	1
2.	JUSTIFICACIÓN.....	2
3.	LEGISLACIÓN .....	3
3.1.	Nivel de Europa .....	3
3.2.	Nivel de España .....	3
3.3.	Nivel de la Comunidad Valenciana .....	4
4.	RELACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE .....	4
5.	INTRODUCCIÓN .....	6
5.1.	El fósforo en las EDAR.....	6
5.2.	Funcionamiento de las EDAR.....	7
5.2.1.	Tratamiento y gestión del agua.....	7
5.2.2.	Producción, tratamiento y gestión de los fangos.....	10
5.3.	Tratamiento del fósforo en las aguas residuales.....	12
5.3.1.	Reducción del fósforo en tratamiento primario y precipitación.....	12
5.3.2.	Eliminación biológica del fósforo en tratamiento secundario .....	14
5.4.	Eliminación del nitrógeno en las aguas residuales .....	16
5.5.	Procesos de Contactores de membrana y Ultrafiltración .....	18
6.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
6.1.	Caracterización y simulación del escurrido .....	23
6.1.1.	Caracterización del escurrido.....	23
6.1.2.	Simulación del escurrido .....	24
6.2.	Ensayos de precipitación .....	27
6.2.1.	Descripción de la instalación.....	29
6.2.2.	Ensayos bajo atmósfera de Oxígeno .....	30
6.2.3.	Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno.....	31
6.2.4.	Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno a diferente velocidad de agitación magnética ...	31
6.2.5.	Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno con interferencia de iones .....	32

6.3.	Caracterización del agua final.....	32
6.4.	Filtración, conservación de la muestra y observación al microscopio .....	32
6.5.	Análisis del precipitado con el microscopio electrónico de barrido .....	33
6.6.	Proceso de Ultrafiltración (UF) .....	35
6.7.	Proceso de contactor de membrana .....	37
7.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	39
7.1.	Ensayos de precipitación .....	39
7.1.1.	Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno.....	39
7.1.2.	Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno a diferente velocidad de agitación magnética ...	41
7.1.3.	Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno con interferencia de iones .....	43
7.2.	Observación de los precipitados .....	48
7.2.1.	Observación de las muestras de los ensayos bajo atmósfera de nitrógeno.....	48
7.2.2.	Observación de los precipitados de los ensayos bajo atmósfera de nitrógeno a diferente velocidad de agitación magnética.....	49
7.2.3.	Observación de los precipitados de los ensayos bajo atmósfera de nitrógeno con interferencia de iones.....	50
7.3.	Ultrafiltración .....	52
7.4.	Contactor de membrana .....	59
7.5.	Caracterización de los precipitados por microscopía electrónica de barrido .....	61
8.	CONCLUSIONES .....	65
9.	BIBLIOGRAFÍA .....	67

# ÍNDICE DE FIGURAS: DOCUMENTO I

Figura 1: Objetivos de Desarrollo Sostenible [1]	4
Figura 2: Diagrama de proceso de una EDAR [elaboración propia]	7
Figura 3: Esquema del proceso de tratamiento de agua en EDAR [Elaboración propia]	14
Figura 4: Proceso de eliminación biológica del fósforo [7]	15
Figura 5: Perfil de concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO) y P en la eliminación biológica de fósforo [7]	15
Figura 6: Proceso de Nitrificación/Desnitrificación [elaboración propia]	16
Figura 7: Funcionamiento de un contactor de membrana de fibras huecas [8]	18
Figura 8: Funcionamiento de una membrana de ultrafiltración con configuración espiral [9]	19
Figura 9: Diagrama de Proceso propuesto para la primera etapa de la recuperación de nutrientes, con disolución modelo	21
Figura 10: Diagrama de Proceso propuesto para la segunda etapa de la recuperación de nutrientes, con agua real	22
Figura 11: Esquema de la EDAR de Alcoy [10]	23
Figura 12: Esquema de los ensayos realizados para determinar las condiciones óptimas de recuperación de fósforo [elaboración propia]	27
Figura 13: Montaje experimental para los ensayos de precipitación	29
Figura 14: Esquema del montaje experimental sin atmósfera de N <sub>2</sub>	30
Figura 15: Esquema del montaje experimental bajo atmósfera de nitrógeno	31
Figura 16: Montaje experimental del proceso de filtración del precipitado de vivianita obtenido	32
Figura 17: Microscopio S9 D de la marca Leida	33
Figura 18: Fotografía de la instalación de ultrafiltración	35
Figura 19: Diagrama de flujo de la instalación de ultrafiltración	36
Figura 20: Diagrama de flujo de la instalación de contactor de membrana	38
Figura 21: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, según el pH y la relación molar	39
Figura 22: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, según el pH y la relación molar	40
Figura 23: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, según la velocidad de agitación magnética	41
Figura 24: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, según la velocidad de agitación magnética	42
Figura 25: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, sin y con ion Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm)	44
Figura 26: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, sin y con ion Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm)	44
Figura 27: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm) y Ca <sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm)	45
Figura 28: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm) y Ca <sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm)	45
Figura 29: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca <sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K <sup>+</sup> (410 ± 13 ppm) y Cl <sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm)	46
Figura 30: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca <sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K <sup>+</sup> (410 ± 13 ppm) y Cl <sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm)	46
Figura 31: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca <sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K <sup>+</sup> (410 ± 13 ppm), Cl <sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm) y NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (734 ± 23 ppm)	47

Figura 32: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg <sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca <sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K <sup>+</sup> (410 ± 13 ppm), Cl <sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm) y NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (734 ± 23 ppm)	47
Figura 33: Fotos al microscopio de las muestras de precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, a velocidad de agitación magnética de 400 rpm, sin interferencia de iones	48
Figura 34: Fotos al microscopio de las muestras de precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, a velocidad de agitación magnética de 200 y 400 rpm, respectivamente.	49
Figura 35: Fotos al microscopio de las muestras de precipitado en atmósfera de N <sub>2</sub> con disoluciones modelo, a velocidad de agitación magnética de 200 rpm, con interferencia de iones	50
Figura 36: Filtro de 60 μm antes (izquierda) y después (derecha) de filtrar la corriente de escurrido	53
Figura 37: Muestras de la corriente de escurrido antes de filtrar a 60 μm, después y del permeado de la UF (respectivamente de izquierda a derecha)	53
Figura 38: Densidad de flujo de permeado de la membrana de ultrafiltración a 1, 1,5 y 2 bares con agua destilada, antes de los ensayos	55
Figura 39: Permeabilidad inicial de la membrana de ultrafiltración	55
Figura 40: Evolución de la densidad de flujo de permeado de la membrana de ultrafiltración con el tiempo durante el primer día de tratamiento del escurrido de centrifuga	56
Figura 41: Evolución de la densidad de flujo de permeado de la membrana de ultrafiltración con el tiempo durante la totalidad del ensayo de tratamiento del escurrido de centrifuga	56
Figura 42: Ensuciamiento de la membrana de ultrafiltración al tratar el escurrido de centrifuga: 1. Membrana limpia 2. Membrana al fin del primer día 3. Membrana al fin del segundo día 4. Membrana al fin del tercer día 5. Membrana al fin del cuarto día	57
Figura 43: Membrana de ultrafiltración sucia (izquierda) y tras limpieza con agua destilada (derecha) en los ensayos con escurrido de centrifuga	58
Figura 44: Permeabilidad de la membrana de ultrafiltración antes y después de los ensayos con el escurrido	58
Figura 45: Evolución del porcentaje de precipitación para el fósforo y el hierro tras la ultrafiltración del escurrido de centrifuga, según el proceso considerado	60
Figura 46: Fotos al microscopio de los precipitados obtenidos a velocidad de agitación magnética de 200 rpm, a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75, con el agua real tratada mediante las secuencias 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor) y 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación)	61
Figura 47: imágenes SEM obtenidas de la bibliografía para los cristales de vivianita, pasando de un hábito tabular a roseta [19]	62
Figura 48: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75, sin interferencia de iones	63
Figura 49: Foto SEM del precipitado obtenido con agua real en la prueba 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor)	63
Figura 50: Foto SEM del precipitado obtenido con agua real en la prueba 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación).	64

# ÍNDICE DE TABLAS: DOCUMENTO I

<i>Tabla 1: Características del lodo primario en porcentaje respecto a la masa total seca [5]</i>	10
<i>Tabla 2: Características del lodo secundario en porcentaje respecto a la masa total seca [6]</i>	10
<i>Tabla 3: Características químicas de la muestra del escurrido de la depuradora de Alcoy [10]</i>	24
<i>Tabla 4: Características fisicoquímicas de la corriente de escurrido, antes y después de filtrar, y comparación con la bibliografía</i>	52
<i>Tabla 5: Características fisicoquímicas del permeado obtenido tras la ultrafiltración del escurrido y comparación con las características del permeado obtenido tras la ultrafiltración del escurrido obtenidas de la literatura científica [21]</i>	54
<i>Tabla 6: Concentraciones en iones amonio tras el tratamiento del escurrido de centrifuga por medio de los tres procesos consecutivos que se indican (prueba 1)</i>	59
<i>Tabla 7: Concentraciones en iones amonio tras el tratamiento del escurrido de centrifuga por medio de los tres procesos consecutivos que se indican (prueba 2)</i>	59
<i>Tabla 8: Concentraciones en iones amonio en el ácido sulfúrico tras el tratamiento del escurrido por contactor de membrana en las pruebas 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor) y 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación)</i>	59
<i>Tabla 9: Relación molar de los diferentes elementos contenidos en los precipitados obtenidos a partir del agua simulada en las diferentes condiciones de precipitación, a 200 rpm</i>	61
<i>Tabla 10: Relación molar de los diferentes elementos contenidos en los precipitados obtenidos a partir del agua simulada a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75 y con agua real tratada mediante las pruebas 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor) y 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación).</i>	62

# Índice de Acrónimos

AR: aguas residuales

EBF: eliminación biológica de fósforo

EDAR: estación depuradora de agua residual

EDS: espectroscopía de energía dispersiva

ODS: objetivos de Desarrollo Sostenible

PTM: presión transmembrana

RPM: rotaciones por minuto

SEM: microscopía electrónica de barrido

SS: sólidos en suspensión

SST: sólidos en suspensión totales

SSV: sólidos en suspensión volátiles

TFM: trabajo de fin de máster

UE: Unión Europea

UF: ultrafiltración

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. Objetivo general

El **objetivo principal** de este Trabajo de Fin de Máster es recuperar fósforo y nitrógeno contenidos en el escurrido (corriente líquida procedente de la deshidratación de fangos de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR)), centrándose específicamente en la cristalización del fósforo en forma de vivianita y en la obtención de nitrógeno en forma de amonio mediante contactor de membranas.

Este objetivo pretende responder a una necesidad crucial en el contexto actual de la preservación del medio ambiente y la gestión sostenible de los recursos. Mediante la obtención de vivianita a partir de aguas residuales, se pretende crear un proceso eficaz y reproducible para convertir el fósforo, a menudo considerado un contaminante debido a ser responsable del fenómeno de eutrofización, en un producto valioso que pueda utilizarse como fertilizante. El objetivo general es, por tanto, controlar las condiciones de cristalización necesarias para obtener cristales de vivianita de alta calidad, allanando el camino hacia una solución respetuosa con el medio ambiente y económicamente viable para recuperar y reutilizar el fósforo y el nitrógeno de las aguas residuales, al tiempo que se contribuye a promover prácticas agrícolas sostenibles.

### 1.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos que permiten alcanzar el objetivo general son los siguientes:

- Realizar una búsqueda bibliográfica sobre las condiciones de formación de vivianita y las características de la corriente de escurrido de la línea de agua de un EDAR.
- Estudiar la influencia de diferentes parámetros (Ratio molar Fe/P, pH, velocidad de agitación magnética, interferencia de iones) en la precipitación de la vivianita utilizando una disolución modelo.
- Determinar las mejores condiciones para la obtención de vivianita, considerando la influencia de los diferentes parámetros y las características de la corriente de escurrido, teniendo en cuenta tanto la pureza como la cantidad de precipitado obtenido.
- Caracterizar la corriente de escurrido de la línea de agua de un EDAR y pretratarla mediante filtración y el proceso de membrana de ultrafiltración.
- Replicar la precipitación de vivianita con el escurrido de centrifuga bajo las mejores condiciones seleccionadas con la disolución modelo.
- Recuperar amonio mediante un proceso de contactor de membranas, estudiando si esta etapa debe realizarse antes o después de la precipitación de vivianita.
- Proponer un proceso global de gestión de las aguas residuales para poder recuperar el fósforo y el amonio.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación por fosfatos de las aguas residuales sigue siendo un grave problema mundial que amenaza tanto la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos como la salud humana. A pesar de los avances en el tratamiento de las aguas residuales, muchos sistemas de depuración no consiguen eliminar eficazmente el fósforo, lo que provoca efectos adversos en los entornos acuáticos. Se están realizando esfuerzos significativos en todo el mundo para reforzar la normativa y mejorar las prácticas de gestión del agua, con el fin de reducir la contaminación por fosfatos y proteger los ecosistemas.

Actualmente, los costes asociados al tratamiento de las aguas residuales y a la producción de fertilizantes químicos siguen siendo elevados para muchas empresas y municipios, lo que presiona los presupuestos y limita la inversión en otras áreas.

En este sentido, desde punto de vista económico, este proyecto ofrece una serie de ventajas. Al recuperar el fósforo de las aguas residuales y convertirlo en un producto valioso, como la vivianita, ofrece la oportunidad de reducir los costes de las depuradoras y de las industrias que producen estas aguas residuales. Además, la producción de un fertilizante natural, como la vivianita, podría reducir la dependencia de los fertilizantes químicos, lo que supondría un importante ahorro para los agricultores.

Muchas normativas medioambientales imponen límites estrictos a los vertidos de fósforo en las aguas residuales, pero su aplicación y eficacia varían de una región a otra. En algunos casos, se ha avanzado en la mejora de las normas medioambientales y el cumplimiento de la normativa, pero aún queda mucho por hacer para garantizar una gestión eficaz del agua y una reducción significativa de la contaminación por fosfatos. Por eso, este proyecto responde a las crecientes exigencias normativas y legislativas en materia de calidad del agua y gestión de residuos.

Aunque la recuperación de recursos se reconoce cada vez más como una prioridad, la implementación de soluciones para recuperar fósforo y el nitrógeno de las aguas residuales sigue siendo limitada en muchas regiones. Si bien se están llevando a cabo algunos proyectos piloto e iniciativas de investigación para explorar tecnologías innovadoras de recuperación, siguen existiendo obstáculos relacionados con el coste, viabilidad técnica y aceptación social.

Por tanto, este proyecto contribuye a un mejor uso de los recursos naturales al recuperar el fósforo presente en las aguas residuales y transformarlo en un producto valioso y reutilizable. El fósforo es un recurso esencial no renovable y, al recuperarlo en forma de vivianita, se evita su despilfarro al tiempo que se contribuye a la preservación del medio ambiente. Al fomentar la recuperación y reutilización de los recursos, este proyecto se enmarca en un enfoque de economía circular y sostenibilidad a largo plazo.

### 3. LEGISLACIÓN

En el marco de este proyecto, es importante señalar que los resultados deben ajustarse a la legislación. Por eso, en este apartado se exponen las distintas legislaciones a las que deberán ajustarse los resultados de este proyecto.

#### 3.1. Nivel de Europa

**Directiva 86/278/CEE del Consejo de las Comunidades Europeas**, adoptada el 12 de junio de 1986: Esta directiva establece normas relativas al uso de lodos de depuración en la agricultura y establece los límites máximos para metales pesados y patógenos en los lodos de depuración, así como incluye disposiciones sobre la aplicación de lodos en suelos agrícolas y la protección del medio ambiente y la salud humana.

**Directiva 91/271/CEE del Consejo**: esta directiva establece normas mínimas para el tratamiento de aguas residuales urbanas en la Unión Europea. Fue adoptada para proteger el medio ambiente acuático y la salud humana de los efectos adversos causados por las descargas de aguas residuales urbanas y sus emisiones.

**Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo**: esta directiva establece un marco común para la gestión sostenible del agua en la Unión Europea. Su objetivo es alcanzar un buen estado ecológico y químico de todas las aguas superficiales y subterráneas en la UE para 2027.

**Reglamento de Productos Fertilizantes (EU 2019/1009)**: este reglamento establece normas para la comercialización de productos fertilizantes en la UE, incluidos los fertilizantes producidos a partir de materias primas orgánicas o secundarias, como los nutrientes recuperados de las aguas residuales. El reglamento proporciona un marco para la autorización y uso de estos productos en la agricultura.

#### 3.2. Nivel de España

**Real Decreto 1310/1990**: este decreto establece un marco normativo que concilie la producción de lodos de depuradora y su utilización agrícola en España con la protección efectiva de los factores físicos y bióticos afectados por el proceso de producción agrícola, transponiendo al mismo tiempo la Directiva 86/278/CEE del Consejo, de 12 de junio de 1986.

**Real Decreto 1/2001, de 20 de julio**: esta ley, que aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas de 1985, establece el marco normativo básico para la gestión de los recursos hídricos en España. Regula aspectos como la planificación y gestión de las aguas, la protección de los ecosistemas acuáticos, y el control de la contaminación y depuración de aguas residuales.

**Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre**: este real decreto establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas. Establece criterios del agua regenerada para varios usos de aplicación por los cuales los valores son más exigentes de los usos previstos.

### 3.3. Nivel de la Comunidad Valenciana

**Ley 2/1992, de 26 de marzo:** esta ley trata del saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Valenciana.

**Ley 6/2014, de 25 de julio:** esta ley permite prevenir y reducir en origen las emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo y la generación de residuos que producen las actividades e instalaciones relacionadas en el anexo I de la presente ley con la finalidad de conseguir un elevado nivel de protección del medio ambiente en su conjunto.

**Orden 22/2017, de 3 de agosto:** esta orden regula la utilización de lodos de depuración en el sector agrario de la Comunidad Valenciana.

## 4. RELACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

El trabajo de fin de máster está alineado con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas al fomentar la gestión sostenible de los recursos hídricos, promover la producción y el consumo responsables, preservar la biodiversidad acuática y terrestre, reforzar la seguridad alimentaria y ayudar a cumplir la agenda mundial para el desarrollo sostenible.



Figura 1: Objetivos de Desarrollo Sostenible [1]

De todos los ODS (Figura 1) a los que contribuye este proyecto, los principales son los siguientes:

- **ODS 2: Hambre cero** - Este proyecto contribuye al ODS 2 reforzando la seguridad alimentaria y promoviendo prácticas agrícolas sostenibles. Al recuperar el fósforo de las aguas residuales en forma de vivianita para su uso como fertilizante, se ofrece una alternativa sostenible a los fertilizantes químicos. Esto, no solo mantiene la fertilidad del suelo, sino que mejora el

rendimiento agrícola, ayudando a garantizar un acceso suficiente a alimentos nutritivos y a combatir el hambre y la malnutrición.

- **ODS 6: Agua limpia y saneamiento** - Este proyecto contribuye al ODS 6 promoviendo la gestión sostenible del agua y reduciendo la contaminación de los recursos hídricos. Al recuperar el fósforo de las aguas residuales en forma de vivianita, ayuda a preservar la calidad del agua y a proteger los ecosistemas acuáticos. Al reducir la concentración de fósforo en las aguas residuales, también limita el riesgo de eutrofización de los cursos de agua, lo que es crucial para garantizar el acceso al agua limpia y saludable para todos.
- **ODS 12: Producción y consumo responsables** - Este proyecto promueve la producción responsable al maximizar el aprovechamiento de los recursos naturales. En lugar de tratar el fósforo y el nitrógeno como residuos contaminantes, se propone su recuperación y transformarlos en un producto útil, la vivianita y el amonio. Esto ayuda a reducir la dependencia de los fertilizantes químicos y fomenta prácticas agrícolas más sostenibles, en línea con los principios de consumo y producción responsables.
- **ODS 14: Vida submarina** - Al reducir la contaminación del agua y preservar la calidad de los ecosistemas acuáticos, este proyecto apoya el ODS 14. Al limitar los vertidos de fósforo en los cursos de agua, contribuye a mantener la biodiversidad marina y a proteger los hábitats acuáticos. Además, al fomentar un uso más responsable de los recursos de fósforo, contribuye a preservar los frágiles ecosistemas marinos y costeros.
- **ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres** - Este proyecto también apoya el ODS 15, ayudando a preservar los ecosistemas terrestres. Al reducir los vertidos de fósforo en los cursos de agua y promover un uso más sostenible del fósforo como fertilizante, contribuye a preservar la fertilidad del suelo y a proteger la biodiversidad de los ecosistemas terrestres. Esto contribuye a mantener los equilibrios ecológicos y a proteger los hábitats terrestres y las especies que dependen de ellos.

## 5. INTRODUCCIÓN

### 5.1. El fósforo en las EDAR

Actualmente, se controlan muchos parámetros en las EDAR, entre ellos la Demanda biológica de oxígeno a los 5 días (DBO<sub>5</sub>) y la DQO. Sin embargo, no todos los parámetros están aún controlados, aunque progresivamente tienden a estarlo. Es el caso del fósforo y el nitrógeno, dos nutrientes que se encuentran en grandes cantidades en las aguas residuales.

En efecto, estos nutrientes suelen tener una concentración en el agua residual entre 5 y 20 mg/l, para el fósforo total, de los cuales entre 1 y 5 mg/l son fósforo orgánico y el resto en forma de fósforo inorgánico, y una concentración entre 30 y 60 mg/l para el nitrógeno. Esta concentración tiende a aumentar en las zonas urbanas, debido a la abundancia de fósforo en los detergentes sintéticos. Estos rangos dan un orden de magnitud de las cantidades de los dos nutrientes en las aguas residuales, aunque los valores varían en función del origen del agua y de la depuradora [2].

Se presta especial atención a los nutrientes, ya que a altas concentraciones de estos nutrientes se produce la eutrofización de los cursos de agua a los que se vierten los efluentes de las EDAR. Este fenómeno de eutrofización corresponde a la respuesta de los ecosistemas acuáticos a un aporte excesivo de nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo. Estimuladas por este aporte de «fertilizantes», ciertas algas y microalgas se multiplican en exceso, sobre todo en las capas superficiales del agua, donde se dispone de la luz esencial para las plantas. Este exceso de algas atrae una cantidad anormal de bacterias que descomponen esta materia orgánica consumiendo al mismo tiempo el oxígeno presente en el agua. En consecuencia, no hay suficiente oxígeno en el agua para todos y la luz no puede pasar. El medio ambiente se asfixia. Los peces y otros animales, incapaces de migrar a aguas más oxigenadas, mueren. Las aguas superficiales que se renuevan lentamente, como las de lagos, embalses, marismas, algunos ríos y bahías, son especialmente sensibles a este fenómeno, mientras que las aguas de renovación rápida, que se agitan y oxigenan constantemente, son mucho menos sensibles. Por eso, en este trabajo se quiere limitar este fenómeno a través del control de los nutrientes contenidos en las aguas residuales.

Además, el fósforo puede provocar varios problemas de calidad del agua, como el deterioro de la calidad del agua, la modificación de los parámetros ecológicos, la reducción del valor ambiental de las zonas protegidas, la disminución de las poblaciones naturales e incluso la contaminación del agua potable.

Actualmente, este fósforo se elimina en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, pero los procesos convencionales sólo son capaces de eliminar entre 1 y 2 mg/l de fósforo, lo que significa que se vierte una cantidad importante de fósforo en el efluente final, lo que provoca problemas de eutrofización en las aguas superficiales. La normativa reciente (directiva 91/271/CEE) impone una concentración máxima de 2 mg/l de fósforo en las aguas sensibles, con el fin de limitar los efectos nocivos sobre el medio acuático, por lo que se necesitan otros procesos de tratamiento de nutrientes [3].

## 5.2. Funcionamiento de las EDAR

Una EDAR tiene por objetivo tratar las aguas residuales urbanas e industriales, para que puedan volver a ser utilizadas en otros procesos o devueltas al medio natural. El proceso de tratamiento de estas aguas consta de varias etapas (Figura 2), cada una teniendo un papel específico [4].

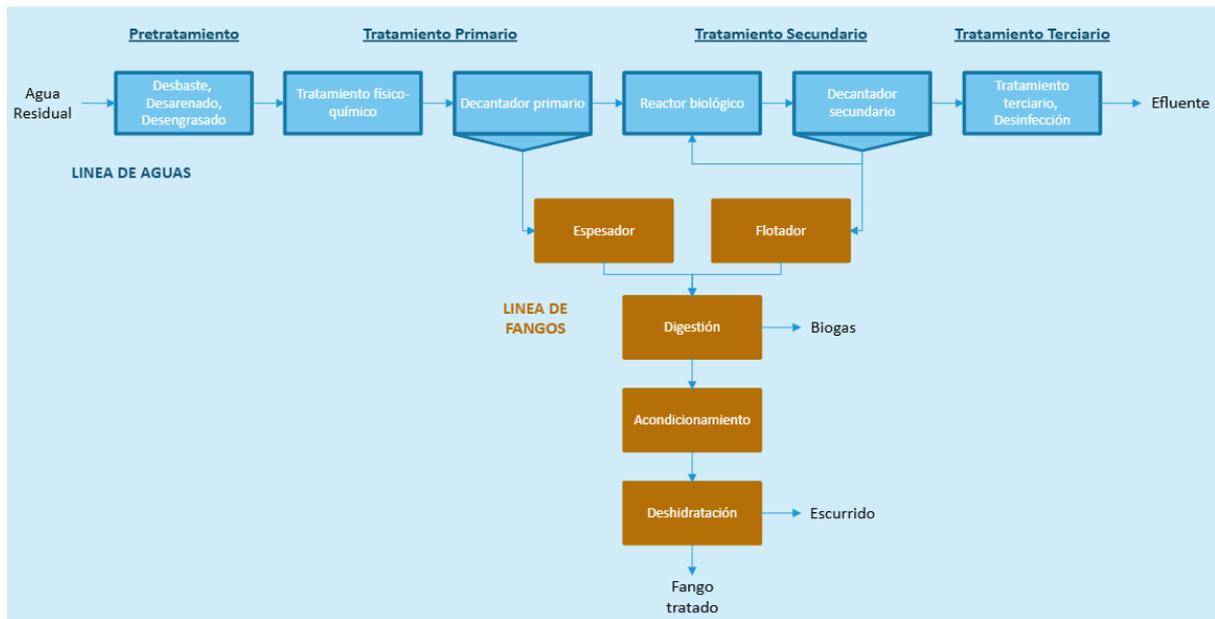


Figura 2: Diagrama de proceso de una EDAR [elaboración propia]

### 5.2.1. Tratamiento y gestión del agua

Las aguas residuales, que pueden ser domésticas, industriales o pluviales, entran en la depuradora a través de una red de tuberías y son directamente enviadas a la etapa de pretratamiento.

#### Pretratamiento

El pretratamiento de las aguas residuales es una etapa esencial en una planta de tratamiento de aguas residuales y está destinado a eliminar los residuos de gran tamaño, la arena, la grasa y el aceite para proteger los equipos y mejorar la eficacia de las etapas de tratamiento posteriores.

Las aguas residuales domésticas, industriales y pluviales llegan a la depuradora a través de una red de tuberías. Estas aguas contienen diversos contaminantes, desde residuos sólidos de gran tamaño hasta aceites y grasas. Estas aguas pasan a través de tamices gruesos y finos en la etapa del cribado, para eliminar objetos y residuos de gran tamaño que puedan dañar los equipos u obstruir las tuberías aguas abajo. Los tamices gruesos (25 a 50mm) atrapan objetos voluminosos como ramas, trapos, plásticos y otros residuos sólidos, mientras que los tamices finos (1 a 6 mm) se emplean para eliminar los residuos más pequeños. Los residuos retenidos por los tamices se retiran periódicamente, ya sea manualmente o mediante sistemas automáticos de raspado. Estos restos se envían a vertedero o se incineran.

A continuación, se eliminan las partículas de arena y otras materias inertes pesadas que podrían acumularse y provocar el desgaste de los equipos mecánicos. Para ello, las aguas residuales se transportan a balsas de eliminación de arena, donde se reduce la velocidad del agua, lo que permite que las partículas de arena se depositen en el fondo por gravedad. La arena depositada se extrae mediante sistemas mecánicos, como transportadores de tornillo o bombas.

Finalmente, se eliminan grasas, aceites y otras materias flotantes para evitar que se acumulen en los tanques de tratamiento biológico, donde podrían inhibir la actividad de los microorganismos. Así, el agua desarenada pasa por un tanque de desengrase donde difusores de aire o aspas giratorias crean condiciones que favorecen la flotación de grasas y aceites. La materia flotante se desnata de la superficie y se recoge para su posterior eliminación o tratamiento.

### **Tratamiento primario**

El tratamiento primario de las aguas residuales es una etapa cuyo objetivo principal es eliminar los sólidos en suspensión (SS) y reducir la carga orgánica antes del tratamiento biológico secundario.

Tras el pretratamiento, las aguas residuales se envían a decantadores primarios. Estos tanques, también conocidos como clarificadores primarios, desempeñan un papel fundamental en esta fase. La decantación se basa en la sedimentación de partículas en suspensión por efecto de la gravedad. Los tanques de decantación están diseñados para ralentizar el flujo de aguas residuales, permitiendo que las partículas sólidas se depositen en el fondo. Estas aguas permanecen en estos tanques durante varias horas (generalmente entre 1 y 2 horas) para permitir una sedimentación óptima.

Los sólidos en suspensión se depositan en el fondo de los tanques, formando los lodos primarios. Estos lodos contienen una alta concentración de materia orgánica y partículas finas. Durante este proceso, las grasas, aceites y otras sustancias ligeras que quedan en el agua flotan en la superficie, formando una capa de espuma que se elimina regularmente.

Un sistema mecánico de raspado situado en el fondo del tanque recupera los lodos depositados. Este raspador desplaza lentamente los lodos hasta un sumidero donde se recogen. A continuación, los lodos primarios se bombean a las instalaciones de tratamiento de lodos para su posterior digestión, espesamiento y deshidratación [3].

### **Tratamiento secundario**

El tratamiento secundario de las aguas residuales es una etapa crucial, diseñada para eliminar la materia orgánica disuelta y en suspensión y los nutrientes restantes, principalmente mediante procesos biológicos.

El agua clarificada procedente del tratamiento primario se envía a reactores biológicos, donde tiene lugar la degradación biológica de la materia orgánica. Las aguas residuales se mezclan con lodos activados que contienen una alta concentración de microorganismos. Los reactores están equipados con sistemas de aireación (difusores de aire o turbinas) que suministran oxígeno a los microorganismos para favorecer la descomposición de la materia orgánica. El oxígeno es esencial para los microorganismos aerobios, que descomponen la materia orgánica. La mezcla se mantiene en el reactor durante varias horas (generalmente con un tiempo de retención del orden de 4 horas) para permitir una degradación efectiva.

Tras el tratamiento biológico, el agua mezclada con los lodos activados se envía a tanques de decantación secundaria. En estos tanques, los lodos activados se depositan en el fondo por sedimentación, mientras que el agua clarificada permanece en la superficie. Una parte de los fangos

activados se recicla al reactor biológico para mantener una concentración suficiente de microorganismos. El exceso de fangos se envía a tratamiento de fangos. El agua clarificada, despojada de la mayor parte de la materia orgánica y los microorganismos, se vierte para su tratamiento terciario o al medio ambiente.

En determinadas instalaciones, el tratamiento específico de nutrientes puede integrarse en el tratamiento secundario para eliminar el nitrógeno y el fósforo.

El nitrógeno se elimina mediante una serie de procesos bioquímicos que implican la nitrificación (oxidación del amoníaco a nitrato) y la desnitrificación (reducción del nitrato a nitrógeno gaseoso, que se libera a la atmósfera). Por eso, los reactores pueden incluir zonas anóxicas donde tiene lugar la desnitrificación, y zonas aerobias para la nitrificación.

La eliminación del fósforo se realiza de diferentes maneras, de las cuales las más utilizadas son la precipitación química, por medio de la adición de sales de hierro o aluminio para precipitar el fósforo en forma de sales insolubles que se eliminan con los lodos, y la eliminación biológica del fósforo, fomentando el crecimiento de microorganismos capaces de absorber y almacenar el exceso de fósforo en sus células [3].

### **Tratamiento terciario**

El tratamiento terciario de las aguas residuales es la etapa final del proceso de depuración, cuyo objetivo es eliminar los contaminantes residuales para producir agua de alta calidad, a menudo suficiente para usos específicos como el riego, la recarga de acuíferos o incluso como agua potable tras un tratamiento adicional.

La filtración se utiliza para eliminar las partículas finas y los sólidos en suspensión restantes: el agua pasa por lechos de arena o grava que retienen las partículas finas y por filtros de carbón activo para adsorber compuestos orgánicos disueltos, productos químicos y micro contaminantes. Después, el agua pasa por un proceso de microfiltración/ultrafiltración para eliminar partículas submicrónicas y microorganismos. Además, se pueden añadir reactivos químicos, si hace falta, para precipitar los fosfatos como sales insolubles que pueden separarse por sedimentación o filtración. Finalmente, la desinfección es crucial para eliminar patógenos (bacterias, virus, protozoos) y se hace principalmente por cloración, aunque se pueden utilizar procesos de exposición a la luz ultravioleta o procesos de ozonización.

El agua tratada está ahora limpia y puede verterse en los cursos de agua locales o reutilizarse para aplicaciones industriales o agrícolas [3].

## 5.2.2. Producción, tratamiento y gestión de los fangos

### Espesamiento

Los fangos o lodos primarios y secundarios se espesan en diferentes equipos para reducir sus volúmenes, aumentando su concentración de sólidos. El fango primario, más denso, se obtiene con un espesador y procede de la decantación primaria; mientras que el fango secundario, menos denso, se obtiene gracias a un flotador y procede del tratamiento biológico. Al final, los dos fangos se mezclan para facilitar su gestión en etapas posteriores, formando fangos mixtos. En la Tabla 1 y Tabla 2, se encuentran las composiciones de cada uno de los fangos. [5], [6]

Tabla 1: Características del lodo primario en porcentaje respecto a la masa total seca [5]

Características	Rango
pH	5-8
SST (% p/p)	1-6
SSV (% p/p)	60-85
Nitrógeno (% p/p)	1,5-4
Fósforo (% p/p)	0,8-2,8

<sup>a</sup> SST: sólidos en suspensión totales ; <sup>b</sup> SSV: sólidos en suspensión volátiles

Tabla 2: Características del lodo secundario en porcentaje respecto a la masa total seca [6]

Características	Rango
pH	6,5-8
SST (% p/p)	0,4-1,2
SSV (% p/p)	59-88
Nitrógeno (% p/p)	2,4-5
Fósforo (% p/p)	2,8-11

<sup>a</sup> SST: sólidos en suspensión totales ; <sup>b</sup> SSV: sólidos en suspensión volátiles

Para espesar los lodos, existen varias técnicas, cada una de ellas adaptada a diferentes tipos de lodos y volúmenes de tratamiento:

- Espesamiento por gravedad

Los lodos se introducen en un espesador por gravedad donde se dejan sedimentar, permitiendo que las partículas sólidas se depositen en el fondo por efecto de la gravedad. El espesador es cilíndrico o cónico, con una zona de decantación y un rascador para retirar el lodo espesado. Las ventajas de este sistema son su sencillez y coste económico, especialmente para grandes instalaciones.

- **Espesamiento por flotación por aire disuelto (DAF)**

El aire se disuelve en agua a presión y se libera en el espesador, formando finas burbujas que se adhieren a las partículas sólidas, haciéndolas subir a la superficie, donde se recogen. Para ello, se utiliza un tanque de flotación con un sistema de distribución de aire disuelto y rascadores de superficie. Las ventajas de este sistema son su eficiencia para lodos biológicos ligeros y lodos que contienen grasas y aceites.

- **Espesamiento centrífugo**

Se utilizan fuerzas centrífugas para separar los sólidos del agua de los lodos. Para ello, se utiliza una centrífuga con una cuba de decantación que gira a gran velocidad, forzando a los sólidos a depositarse contra las paredes de la cuba. Las ventajas de este sistema son su eficiencia y su rapidez. Este sistema es adecuado para lodos de diferentes consistencias.

- **Espesamiento por tambor rotativo**

Los lodos se distribuyen sobre un tambor perforado que gira lentamente. El agua se separa por gravedad y/o bajo presión, y los sólidos se recogen en la superficie del tambor. Para ello, se utiliza un tambor giratorio con un sistema de filtración. Las ventajas de este sistema son su buena capacidad de tratamiento y su bajo consumo energético.

El espesamiento es muy útil en el sentido de que reduce significativamente el volumen de lodos, lo que disminuye los costes de tratamiento y transporte, facilita las fases posteriores del tratamiento de lodos al aumentar su concentración de sólidos, y finalmente reduce el espacio de almacenamiento y los requisitos energéticos para el tratamiento posterior.

### **Digestión anaerobia**

La digestión de los lodos, realizada principalmente de forma anaerobia, es crucial para estabilizar los lodos, reducir su volumen y producir energía en forma de biogás. Este proceso, comienza con la hidrólisis, en la que las macromoléculas se descomponen en monómeros solubles. Después, ocurre la acidogénesis, en la que las bacterias fermentadoras transforman estos monómeros en ácidos grasos volátiles y otros compuestos orgánicos. A continuación, las bacterias acetogénicas convierten los ácidos grasos volátiles en acetato, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> durante la acetogénesis. Por último, la metanogénesis convierte el acetato y el hidrógeno en metano y agua mediante bacterias metanogénicas. El proceso se optimiza a una temperatura de 35-40°C (mesófilo) o 50-55°C (termófilo), con un pH entre 6,8 y 7,2, y un tiempo de retención de 15 a 30 días. El digestor anaerobio, equipado con mezcladores, calefacción y sistemas de recogida de biogás, garantiza un buen contacto entre las bacterias y la materia orgánica, lo que permite una producción eficaz de metano, reduciendo los costes de tratamiento y siendo una fuente de energía renovable.

### **Acondicionamiento**

El proceso de acondicionamiento de lodos tiene como objetivo preparar los lodos para las etapas posteriores de deshidratación y de tratamiento final, mejorando sus propiedades de manejo y separación de las fases sólida y líquida. Para ello, se añaden reactivos químicos como floculantes, cal, sales de hierro o aluminio y, en ocasiones, reactivos orgánicos para modificar las propiedades fisicoquímicas de los lodos, facilitando la formación de flóculos y la separación sólido-líquido. Los lodos y los reactivos se mezclan en tanques de acondicionamiento utilizando agitadores mecánicos para garantizar una distribución homogénea y una reacción eficaz. El pH de los lodos se ajusta para optimizar la eficacia de los reactivos. Este acondicionamiento químico mejora la capacidad de

deshidratación de los lodos, reduciendo su volumen y los costes de transporte y eliminación, estabiliza los lodos para reducir los olores y facilita su manipulación, transporte y tratamiento posterior. El proceso debe llevarse a cabo respetando las normas medioambientales y de seguridad para evitar los efectos nocivos de los productos químicos utilizados.

### **Deshidratación**

El proceso de deshidratación de lodos tiene por objeto reducir su contenido de agua, disminuyendo así su volumen y facilitando su tratamiento, transporte y eliminación. Una vez acondicionados, los lodos se someten a diversas técnicas mecánicas de deshidratación, como la centrifugación, la filtración al vacío, el prensado con cinta o el prensado con tornillo. Estos métodos utilizan fuerzas mecánicas para separar el agua de los sólidos. La centrifugación utiliza la fuerza centrífuga para extraer el agua de los lodos haciéndolos girar a gran velocidad en una centrífuga. La filtración a vacío aplica una presión negativa para extraer el agua a través de un medio filtrante, dejando retenidos los sólidos. El prensado con cinta y el prensado con tornillo utilizan cintas filtrantes o tornillos para comprimir los lodos y expulsar el agua. El proceso de deshidratación mejora la manipulación de los lodos al aumentar su contenido en materia seca. La deshidratación es esencial para optimizar la eficacia global del tratamiento de lodos y minimizar su impacto ambiental. Los lodos deshidratados pueden utilizarse como enmienda agrícola, incinerarse para producir energía o eliminarse en vertederos controlados. Por otra parte, se obtiene la corriente de escurrido (corriente objeto de estudio en este TFM), que normalmente se reincorpora a cabecera de depuradora.

### **5.3. Tratamiento del fósforo en las aguas residuales**

Eliminar el fósforo de las depuradoras es un paso crucial para proteger los ecosistemas acuáticos. Este proceso se lleva a cabo eliminando el fósforo mediante procesos químicos, biológicos, o una combinación de ambos. De manera general, en las depuradoras que vierten a zonas sensibles, se suele eliminar entre 60 y 80 % del fósforo por vía biológica y lo que queda por vía química.

#### **5.3.1. Reducción del fósforo en tratamiento primario y precipitación**

En el tratamiento primario, se puede incluir una precipitación química (proceso fisicoquímico). En este caso, la dosificación de reactivo precede a la decantación primaria. Para esta precipitación de fosfatos, se suele utilizar una reacción química en la que se añade un coagulante a las aguas residuales y luego se mezclan con el reactivo. Los iones metálicos multivalentes utilizados habitualmente son el calcio, el aluminio y el hierro. Las reacciones con estas especies son las siguientes.

- **Con el calcio**

El calcio suele añadirse en forma de hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$ . Reacciona con la alcalinidad natural de las aguas residuales para formar carbonato cálcico, que desempeña un papel importante en la eliminación del fósforo. Cuando el pH de las aguas residuales alcanza alrededor de 10, el exceso de iones de calcio reacciona con los fosfatos para formar hidroxapatita precipitada:



*Ecuación 1: Reacción química entre el calcio y el fósforo*

Debido a la reacción entre la piedra caliza y la alcalinidad de las aguas residuales, la cantidad de caliza necesaria suele venir determinada por la alcalinidad de las aguas residuales y no por la concentración de fosfato. En general, la dosis de caliza necesaria es alrededor de 1,5 veces la alcalinidad expresada en  $\text{CaCO}_3$ . Antes de cualquier tratamiento o precipitación, es necesario neutralizar el pH, lo que puede lograrse mediante la recarbonatación con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para reducir el valor del pH.

- **Con el aluminio**

Para precipitar los fosfatos se puede utilizar sulfato de aluminio hidratado. Esta sustancia reacciona con los fosfatos para formar fosfato de aluminio ( $\text{AlPO}_4$ ). La reacción química es la siguiente:



*Ecuación 2: Reacción química entre el aluminio y el fósforo*

Esta reacción debe considerarse en el contexto de múltiples reacciones que compiten entre sí, ya que sus constantes de equilibrio influyen en la alcalinidad, el pH y la presencia de oligoelementos en las aguas residuales. La cantidad de coagulante necesaria depende del objetivo de eliminación de fosfatos. La eficacia de la coagulación disminuye a medida que disminuye la concentración de fósforo. En la práctica, suele alcanzarse una tasa de eliminación del 80 al 90% con dosis de coagulante de entre 50 y 200 mg/l. Los coagulantes de aluminio pueden tener un impacto negativo en la población bacteriana de los lodos activados, en particular en los protozoos y los rotíferos, a dosis superiores a 150 mg/l. Sin embargo, en general tienen poco efecto sobre la eliminación de  $\text{DBO}_5$  o sólidos en suspensión totales (SST).

- **Con el hierro**

El cloruro férrico, el sulfato férrico y el sulfato ferroso se utilizan a menudo para eliminar el fósforo. La reacción química es la siguiente:



*Ecuación 3: Reacción química entre el hierro y el fósforo*

Los iones de hierro se combinan, de la misma manera que el aluminio, para formar fosfato férrico. Reaccionan lentamente con la alcalinidad natural, por lo que suele ser necesario añadir un coagulante, como caliza, para elevar el pH y facilitar la coagulación.

### 5.3.2. Eliminación biológica del fósforo en tratamiento secundario

La mayor parte de la eliminación del fósforo en aguas residuales dentro de la EDAR sucede en el reactor biológico. Las principales ventajas de la eliminación de fósforo biológico respecto a la precipitación química son la reducción del coste de sustancias químicas y de la producción de fango.

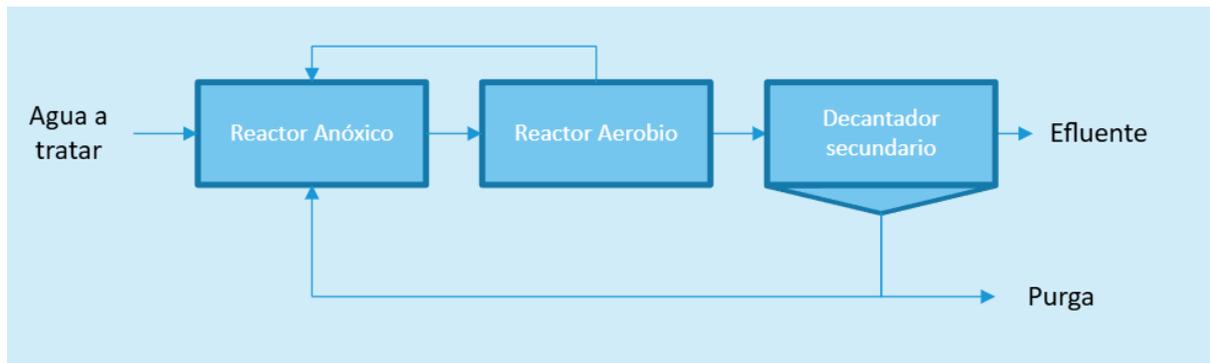


Figura 3: Esquema del proceso de tratamiento de agua en EDAR [Elaboración propia]

En los procesos de eliminación de fósforo, este nutriente se absorbe por la biomasa celular y, posteriormente, se elimina del proceso con el fango en exceso. La disposición del reactor facilita la acumulación de fósforo en organismos, en concreto en los *phosphate accumulating organisms* (PAO), otorgándoles una ventaja competitiva sobre otras bacterias. Esto favorece el crecimiento y el consumo de fósforo por parte de los PAO. El reactor se compone de un tanque anaerobio y otro aerobio, pudiendo incluir un reactor anóxico si se quiere eliminar también el nitrógeno (Figura 3). En el tanque anaerobio, con un tiempo de retención de 0,50 a 1,00 horas, se mezcla su contenido con el lodo activo proveniente del agua residual influente [3].

Durante este proceso de eliminación biológica de fósforo (EBF), el mecanismo que ocurre es el siguiente: cuando las bacterias absorben compuestos orgánicos solubles y generan productos de almacenamiento intracelular, necesitan energía, la cual obtienen anaeróticamente al romper los enlaces de los fosfatos almacenados en cadenas inorgánicas de polifosfatos (Figura 4). Este proceso resulta en la liberación de ortofosfatos y en el consumo de materia orgánica (Figura 5). En la fase aerobia, la materia orgánica carbonosa presente en el líquido se oxida y, luego, el sustrato orgánico almacenado previamente en forma de PHB se oxida aerobiamente a CO<sub>2</sub>, agua y nuevas células. Los ortofosfatos solubles son rápidamente captados para una nueva síntesis de polifosfatos intracelulares. Este mecanismo sugiere que el nivel de fósforo eliminado biológicamente está directamente relacionado con la cantidad de sustrato que los microorganismos pueden fermentar en la fase anaerobia y luego asimilar y almacenar como productos de fermentación.

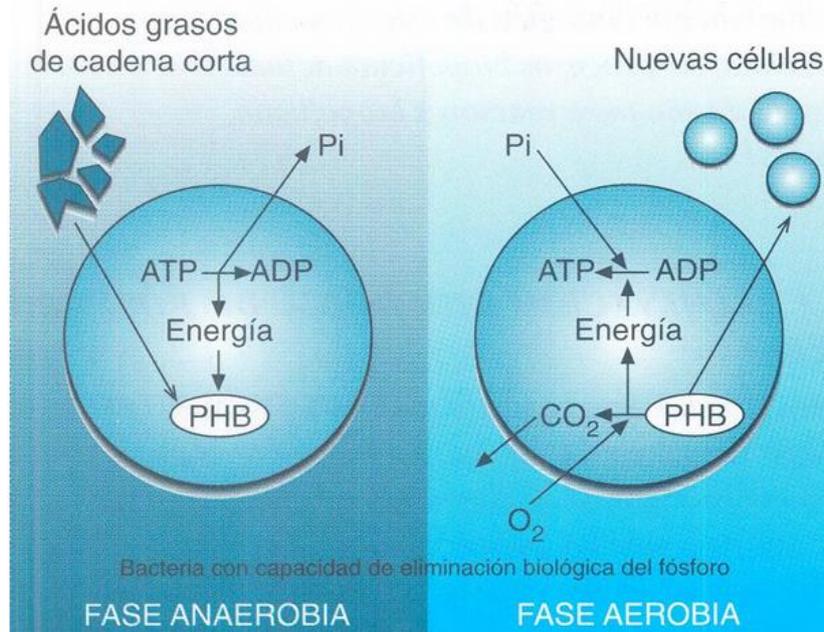


Figura 4: Proceso de eliminación biológica del fósforo [7]

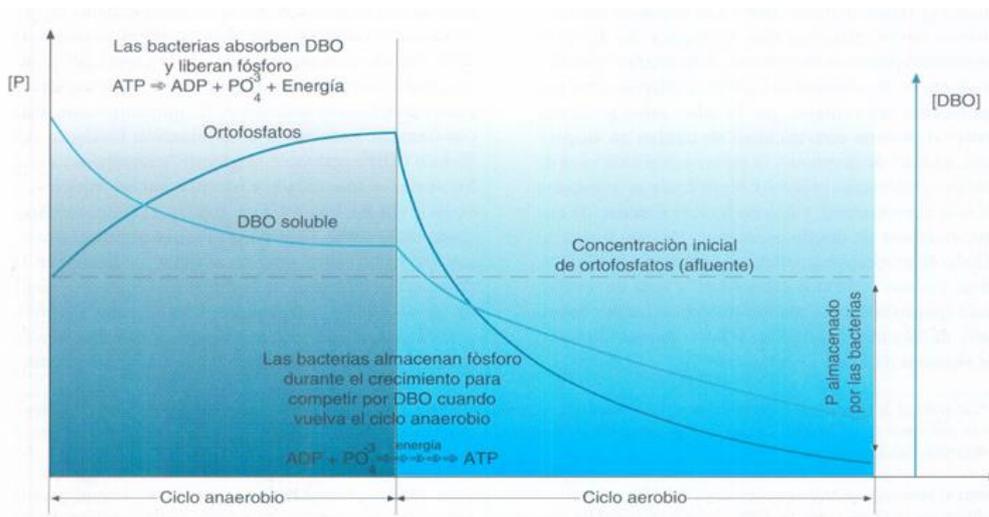


Figura 5: Perfil de concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO) y P en la eliminación biológica de fósforo [7]

Mientras se elimina una parte de la biomasa, el fósforo acumulado se retira del biorreactor para su deposición final junto con el lodo residual.

El fósforo también puede eliminarse por precipitación, añadiendo sales de hierro o aluminio al reactor, lo que permite que precipite en el decantador secundario. Este método consiste en introducir reactivos químicos similares a los introducidos en el decantador primario, como cloruro férrico o sulfato de aluminio, que reaccionan con los fosfatos disueltos para formar compuestos insolubles. Estos compuestos, en forma de flóculos, se separan por sedimentación en el decantador secundario. Además, el fósforo puede precipitarse en un decantador adicional como parte del tratamiento terciario. Este enfoque mejora aún más la calidad del efluente al reducir aún más la concentración de fósforo, lo que es especialmente importante para los vertidos en entornos sensibles donde deben cumplirse normas medioambientales estrictas.

#### 5.4. Eliminación del nitrógeno en las aguas residuales

La eliminación del nitrógeno es un paso necesario para prevenir la contaminación de los ecosistemas acuáticos y minimizar impactos ambientales. Este proceso se realiza en dos etapas principales: la nitrificación y la desnitrificación (Figura 6), que implican transformaciones biológicas llevadas a cabo por diferentes grupos de microorganismos.

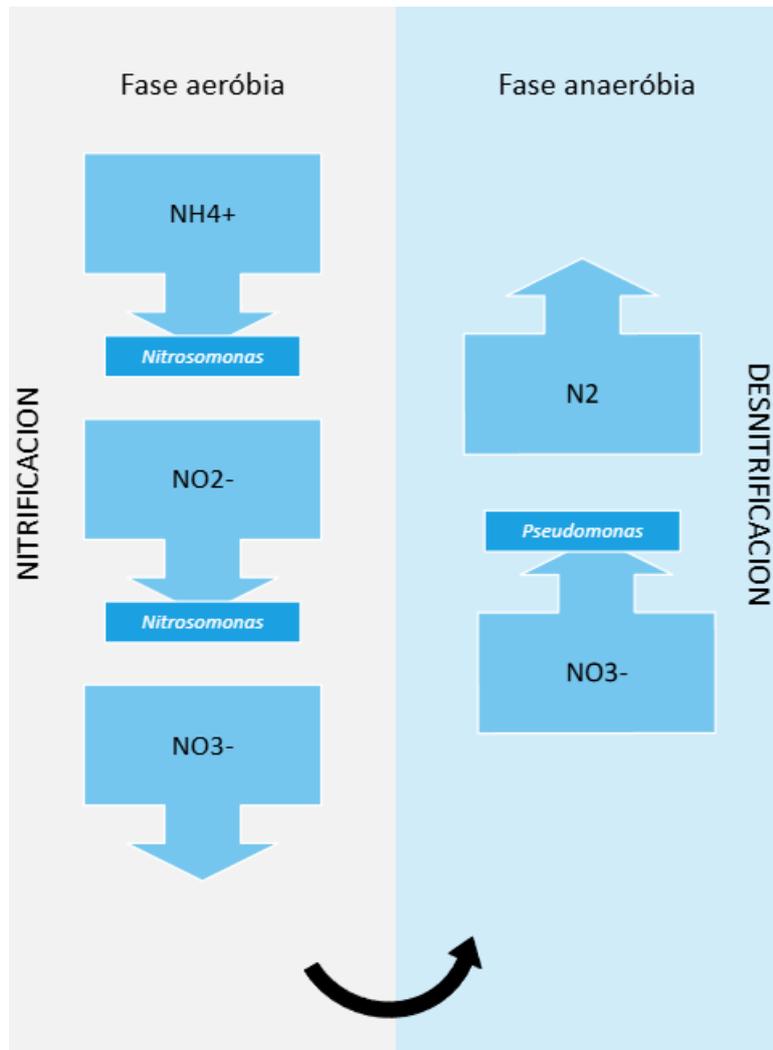


Figura 6: Proceso de Nitrificación/Desnitrificación [elaboración propia]

El nitrógeno en el agua puede estar en forma mineral (amoníaco, nitrato) u orgánica. Su presencia orgánica o amoniacal provoca el consumo de oxígeno en el medio natural y altera las condiciones de vida. Durante el tratamiento, el ciclo del nitrógeno pasa por las distintas etapas de la evolución biogeoquímica del compuesto. Se produce la formación de nitrógeno gaseoso, empezando por nitrógeno orgánico y pasando por amoníaco, nitritos y nitratos. Así, al final, la mayor parte del nitrógeno se elimina en forma de gas, por lo que va directamente a la atmósfera, o se recupera para reaprovecharlo.

- **Nitrificación**

La nitrificación es un proceso aeróbico en el que bacterias autótrofas convierten el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) en nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a través de dos etapas que ocurren en la zona aerobia (Figura 3)

La primera etapa es la oxidación del amonio a nitrito. En este proceso, las bacterias *Nitrosomonas* oxidan el amonio a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), de la manera siguiente.



*Ecuación 4: Reacción de oxidación del amonio*

La segunda etapa es la oxidación de nitrito a nitrato. En este proceso, las bacterias *Nitrobacter* convierten el nitrito en nitrato, de la manera siguiente.



*Ecuación 5: Reacción de oxidación del nitrito*

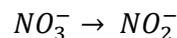
Para ello, es necesario controlar la temperatura, garantizar un aporte suficiente de oxígeno mediante una aireación controlada y trabajar con un pH entre 7,2 y 8,5.

- **Desnitrificación**

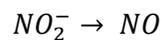
La desnitrificación biológica es un proceso anóxico en el que las bacterias heterótrofas utilizan el nitrato como aceptor de electrones en ausencia de oxígeno, convirtiendo el nitrato en nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ). Este proceso, que ocurre en la zona anóxica (Figura 3), tiene por objetivo de eliminar completamente el nitrógeno contenido en las aguas residuales. Durante esta etapa de tratamiento, el nitrógeno se evapora a la atmósfera en su forma molecular, el  $\text{N}_2$ .

La desnitrificación puede considerarse como el mecanismo anaerobio que permite a las bacterias heterótrofas, por ejemplo, las *Pseudomonas*, cubrir sus necesidades energéticas a partir de los nitratos cuando falta oxígeno disuelto. Así, es necesario trabajar en condiciones de anoxia para evitar que ocurra el proceso de nitrificación.

Este mecanismo sigue varias etapas intermedias:



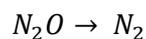
*Ecuación 6: Reacción de reducción del nitrato a nitrito*



*Ecuación 7: Reacción de reducción de nitrito a óxido nítrico*



*Ecuación 8: Reacción de reducción del óxido nítrico a óxido nitroso*



*Ecuación 9: Reacción de reducción del óxido nitroso a nitrógeno gaseoso*

Este proceso se lleva a cabo gracias a la recirculación interna (Figura 3) que permite el buen funcionamiento de ambos mecanismos.

## 5.5. Procesos de Contactores de membrana y Ultrafiltración

- **Contactor de membrana**

Los contactores de membrana son dispositivos de tratamiento de fluidos en los que se utiliza una membrana semipermeable para separar y transferir sustancias entre dos fases, a menudo una fase líquida y otra gaseosa. El principio básico se basa en el paso selectivo de determinadas moléculas a través de la membrana, en función de sus propiedades fisicoquímicas y de las características de la membrana.

El contactor de membrana típico está formado por fibras huecas (Figura 7) o láminas planas de membrana. Las membranas suelen estar hechas de materiales poliméricos como polipropileno, polietileno o politetrafluoroetileno (PTFE), conocidos por su compatibilidad química y resistencia mecánica.

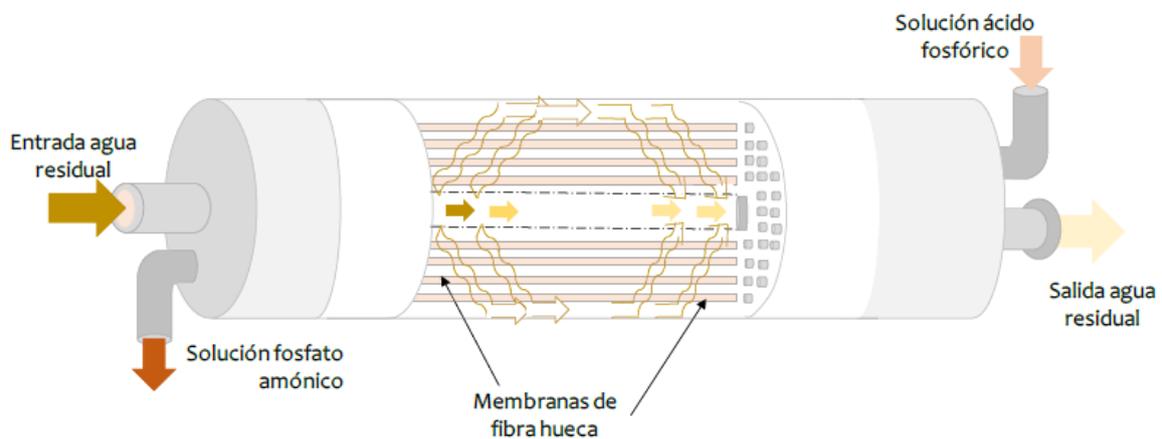


Figura 7: Funcionamiento de un contactor de membrana de fibras huecas [8]

La membrana actúa como una barrera que separa dos fases y permite el paso selectivo de compuestos de una fase a la otra. Por una cara de la membrana circula un líquido que contiene los solutos que deben transferirse (el agua residual en la Figura 7), el cual se mantiene en contacto con la superficie de la membrana. Por el otro lado, circula un flujo de gas o líquido receptor (la solución acida en la Figura 7). Las moléculas objetivo cruzan la membrana en base a un gradiente de concentración o de presión parcial.

Los contactores de membrana encuentran diversas aplicaciones en el tratamiento de aguas, gracias a su capacidad para separar eficazmente componentes específicos de las corrientes de agua. En particular, para eliminar el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) de los efluentes. El amoníaco pasa del agua residual a una fase líquida ácida gracias a la membrana, lo que facilita su recuperación posterior. Con este tipo de proceso, se puede llegar hasta un rendimiento de recuperación de 95%.

- **Proceso de ultrafiltración**

La ultrafiltración es una técnica de filtración por membrana que utiliza una membrana semipermeable para separar partículas y solutos de una disolución en función de su tamaño. Este proceso se utiliza habitualmente para la purificación, concentración y separación de disoluciones acuosas. Las membranas de ultrafiltración se fabrican generalmente con materiales poliméricos como polisulfona, polietersulfona (PES) o difluoruro de polivinilideno (PVDF). Estas membranas pueden configurarse como tubos, fibras huecas, láminas planas o espirales.

Este proceso funciona mediante un mecanismo de tamizado en el que las partículas más grandes que los poros de la membrana quedan retenidos, mientras que las moléculas más pequeñas y el agua pasan. El tamaño de los poros de las membranas de ultrafiltración suele oscilar entre 1 y 100 nanómetros, lo que permite retener macromoléculas, coloides, bacterias y virus.

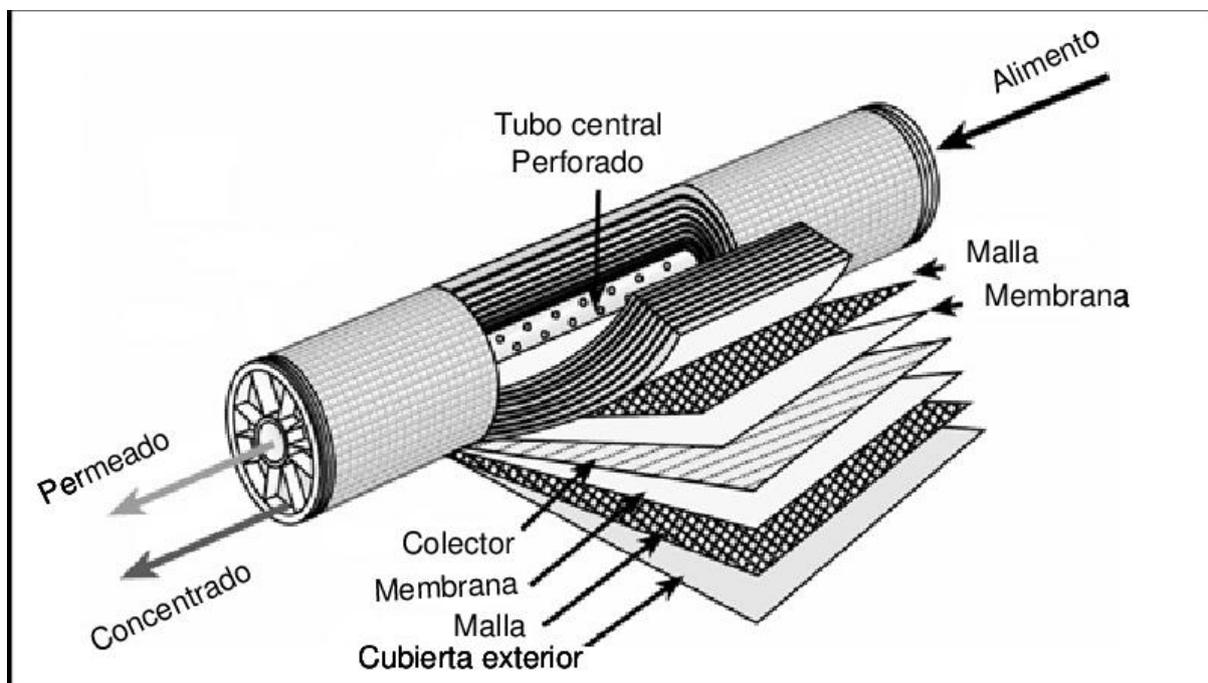


Figura 8: Funcionamiento de una membrana de ultrafiltración con configuración espiral [9]

La alimentación líquida se impulsa a través de la membrana bajo presión (de 0,1 a 10 bares). La disolución se separa en dos corrientes: el permeado (que atraviesa la membrana) y el concentrado (que es retenido por la membrana) (Figura 8). La presión de filtración necesaria depende de la naturaleza de la disolución a filtrar y del tamaño de los poros de la membrana. Para mantener la eficacia de la membrana, se realizan ciclos regulares de retrolavado y limpieza química. De este modo, se minimiza el ensuciamiento y se prolonga la vida útil de la membrana.

La ultrafiltración se utiliza ampliamente en el tratamiento del agua por su eficacia a la hora de eliminar una amplia gama de contaminantes, al tiempo que requiere unas condiciones de funcionamiento relativamente sencillas en comparación con otras técnicas de tratamiento. Se puede utilizar en particular para eliminar microorganismos patógenos (bacterias, virus) y partículas en suspensión (materia orgánica y otras).

Estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del escurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana.

---

Este proceso puede aplicarse al tratamiento de aguas residuales industriales para recuperar el agua y concentrar los residuos, como aceites, grasas, proteínas y otras macromoléculas, pero también para clarificar las aguas residuales antes de su vertido o reutilización. En efecto, reduce la turbidez y elimina los patógenos, mejorando así la calidad del agua efluente.

## 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este apartado tiene por objetivo principal explicar la metodología experimental empleada para determinar las condiciones óptimas de precipitación del fósforo, con el propósito de recuperar eficazmente este compuesto de las aguas residuales procedentes de las depuradoras, y, también, para determinar el proceso más eficiente para la recuperación de nitrógeno. Para ello, se llevan a cabo varias etapas experimentales. La Figura 9 y Figura 10 ilustran las etapas seguidas en este proyecto.

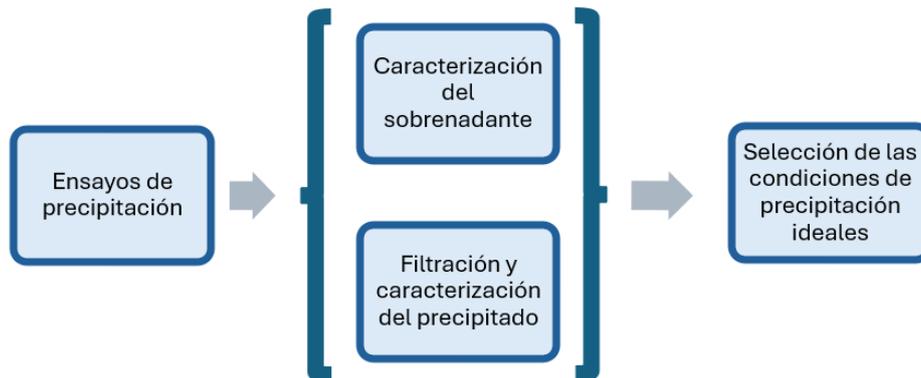


Figura 9: Diagrama de Proceso propuesto para la primera etapa de la recuperación de nutrientes, con disolución modelo

En primer lugar, se realizaron ensayos con agua simulada, lo que se puede considerar como la primera etapa del proceso (Figura 9). Para ello, se seleccionaron datos de las características del escurrido de centrifuga a partir de la bibliografía [10],[11],[12]. Con los valores de concentraciones y parámetros físicos recopilados, se prepararon disoluciones modelo utilizando los reactivos adecuados. Las concentraciones de reactivos y las relaciones molares, respecto al fósforo, se determinaron cuidadosamente para simular las condiciones reales de las aguas residuales de escurrido con la mayor fidelidad posible.

Con estas disoluciones modelo, los experimentos de precipitación se llevaron a cabo bajo control de los parámetros físicos. Estos parámetros globales, como el pH, la concentración de reactivo, la velocidad de agitación magnética y la relación molar se variaron de acuerdo con un plan experimental predefinido para evaluar su influencia en el rendimiento de la precipitación de fósforo.

Después de cada reacción de precipitación, se tomaron muestras y se filtraron para guardar las partículas precipitadas, que se caracterizaron después, observándolas al microscopio. En paralelo, se midieron las concentraciones de las diferentes especies químicas que quedaron en el sobrenadante.

Los datos obtenidos, tanto de la muestra filtrada como de las concentraciones post reacción, se analizaron estadísticamente para determinar las condiciones óptimas de precipitación de fósforo. Se identificaron los parámetros influyentes y se establecieron las relaciones entre ellos utilizando herramientas estadísticas, como histogramas o dispersión.

Para garantizar la fiabilidad de los resultados, los experimentos se realizaron por duplicado y las incertidumbres experimentales también se tuvieron en cuenta al analizar los resultados.

Estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del escurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana.

Por otra parte, se realizaron posteriormente ensayos a partir de una corriente real de escurrido de depuradora. Este proceso podría considerarse como la segunda etapa del proceso global (Figura 10).

Para este proceso es necesario caracterizar el efluente de la depuradora para determinar sus características físicas y químicas. Una vez caracterizado, la corriente pasa por un proceso de ultrafiltración que permite eliminar la materia orgánica que contiene. Después de esta etapa, el permeado obtenido se divide en dos corrientes. La primera pasará primero por el contactor de membrana y después por el proceso de precipitación, mientras que la segunda pasará primero por el proceso de precipitación y después por el contactor de membrana. El objetivo de esta separación es observar la influencia del amonio en la calidad y cantidad de vivianita obtenida, así como determinar el mejor caso para recuperar el amonio. Finalmente, se caracterizarán con el microscopio las muestras de precipitados obtenidas en ambos casos, como las corrientes de salidas con kits. (Figura 10)

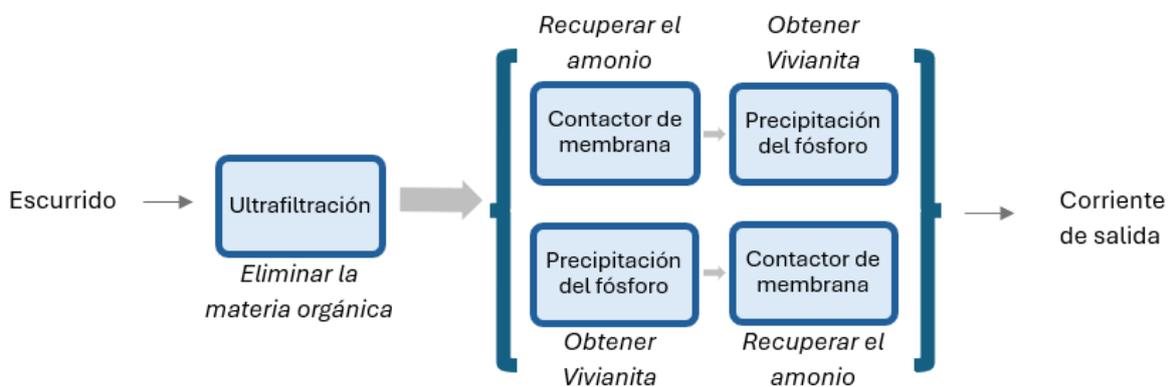


Figura 10: Diagrama de Proceso propuesto para la segunda etapa de la recuperación de nutrientes, con agua real

A través de las diferentes etapas, se elimina parte de la materia orgánica y se recuperan el amonio y el fósforo.

## 6.1. Caracterización y simulación del escurrido

### 6.1.1. Caracterización del escurrido

Para simular la corriente utilizada en este apartado, se ha considerado el trabajo fin de máster realizado por Ester Pérez Valiente [10], de donde se obtuvieron resultados de la caracterización de los efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales. De este modo, todos los valores y datos de este apartado proceden de este trabajo, realizado en el marco de un proyecto de investigación conjunto, cuyo objetivo es gestionar de forma más eficaz y rentable los efluentes de las depuradoras. En su estudio, considera los corrientes de escurrido de centrifuga de una EDAR de la provincia de Alicante, que se encuentra en la ciudad de Alcoy. Esta depuradora, diseñada para una población de 100.000 habitantes equivalentes, trata un caudal diario de 17.500 m<sup>3</sup>. La Figura 11 presenta un esquema del proceso llevado a cabo en la EDAR.

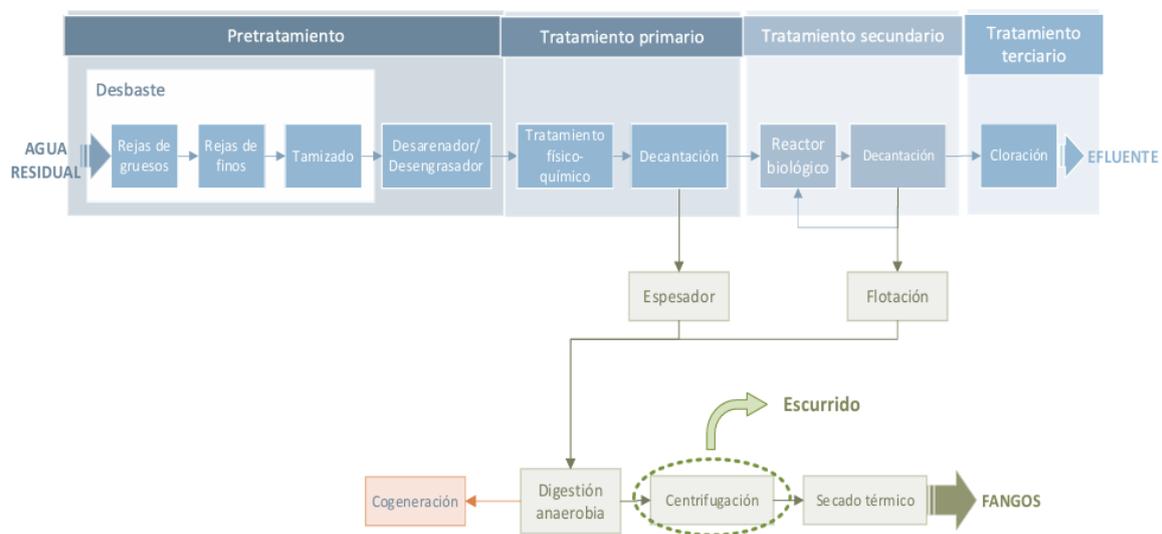


Figura 11: Esquema de la EDAR de Alcoy [10]

En la Figura 11, se puede observar también de dónde procede el corriente con la cual se trabaja en los diferentes ensayos. Gracias a la caracterización realizada en dicho trabajo (Tabla 3), se ha preparado las disoluciones modelo de escurrido.

Tabla 3: Características químicas de la muestra del escurrido de la depuradora de Alcoy [10]

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	175,5 ± 49,5	DQO <sub>total</sub> (mg/L)	988,5 ± 715,5
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	97,1 ± 47,9	DQO <sub>soluble</sub> (mg/L)	414 ± 201
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> total (mg/L)	461 ± 126	pH	7,68 ± 0,25
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> soluble (mg/L)	461 ± 126	Conductividad (mS/cm)	7,15 ± 1,38
N <sub>total</sub> (mg/L)	530 ± 100	Turbidez (NTU)	166,15 ± 11,85
N <sub>soluble</sub> (mg/L)	366 ± 304	AT <sup>a</sup> (mg/L)	3.375 ± 1.075
K <sup>+</sup> (mg/L)	211 ± 93	AP <sup>b</sup> (mg/L)	0
P <sub>total</sub> (mg/L)	141 ± 49	ST <sup>c</sup> (mg/L)	3.200 ± 700
P <sub>soluble</sub> (mg/L)	93,75 ± 30,75	STV <sup>d</sup> (mg/L)	800 ± 300
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	117,5 ± 54,5	SS <sup>e</sup> (mg/L)	498 ± 374

<sup>a</sup> AT: alcalinidad total; <sup>b</sup> AP: alcalinidad parcial; <sup>c</sup> ST: sólidos totales; <sup>d</sup> STV: sólidos totales volátiles; <sup>e</sup> SS: sólidos en suspensión

### 6.1.2. Simulación del escurrido

Para simular el efluente utilizado en los ensayos de recuperación de fósforo, se siguieron una serie de pasos metódicos para preparar disoluciones de trabajo representativas de las condiciones reales. Los pasos detallados son los siguientes:

#### Preparación de disoluciones madre

Se preparan disoluciones madre (o disoluciones *stock*), de fósforo y hierro, de las cuales se tomaron alícuotas para los ensayos. Sus concentraciones respectivas se eligieron de forma que se obtuviera una relación molar Fe/P de 1,5 cuando se tomara el mismo volumen de cada una, pero también para permitir la realización de varios ensayos utilizando la misma solución madre y diferentes relaciones molares variando el volumen de muestra utilizado. Las relaciones molares que se consideraron se determinaron a partir de la bibliografía. Además, se sabe que es necesario tener hierro en exceso para forzar que el fósforo precipite [13].

Posteriormente, el volumen de cada disolución tomado para cada ensayo depende de la relación molar requerida y de las concentraciones reales de P y Fe presentes en el escurrido.

Para preparar la disolución madre de hierro se empleó sulfato de hierro (FeSO<sub>4</sub>) con una concentración de 0,3  $\frac{mol}{L}$  disolviendo la cantidad apropiada del reactivo FeSO<sub>4</sub> \* 7H<sub>2</sub>O, que se encuentra en forma de cristales, en agua destilada.

Esta cantidad de reactivo se calcula conociendo el peso molecular del reactivo. En este caso:

$$M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 278,02 \frac{g}{mol}$$

Con este valor, la masa de reactivo necesaria se calcula así:

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0,3 \frac{mol}{L} * 278,02 \frac{g}{mol} * 0,250L = 20,852 g$$

*Ecuación 10: Cálculo de la masa de reactivo de Hierro necesaria*

Simultáneamente, se ha preparó la disolución madre de fósforo a partir de difosfato de potasio ( $KH_2PO_4$ ) con una concentración de 0,2 mol/L disolviendo cristales de  $KH_2PO_4$  en agua destilada.

De nuevo, la cantidad de reactivo se calcula conociendo el peso molecular del reactivo. En este caso:

$$M_{KH_2PO_4} = 136,09 \frac{g}{mol}$$

Con este valor, la masa de reactivo necesaria se calcula así:

$$m_{KH_2PO_4} = 0,2 \frac{mol}{L} * 136,09 \frac{g}{mol} * 0,250L = 6,805 g$$

*Ecuación 11: Cálculo de la masa de reactivo de Fósforo necesaria*

Al final se obtienen las dos disoluciones madre, una conteniendo el fósforo y la otra conteniendo el hierro.

Una vez preparadas las disoluciones madre, se miden las concentraciones de fosfato y hierro con kits comerciales de la marca Merck KGaA (Alemania), referencias 1.14729.0001 y 1.14896.0001, respectivamente, utilizando el espectrofotómetro Nova 30 de Merck.

Por eso, se necesita conocer las concentraciones teóricas de cada una de las disoluciones madre:

$$C_{madreFe} (ppm) = M_{Fe} * C_{madreFe} \left( \frac{mol}{L} \right) = 55,84 * 0,3 = 16752 ppm$$

*Ecuación 12: Concentración en ppm de la solución madre de hierro*

$$C_{madreP} (ppm) = M_P * C_{madreP} \left( \frac{mol}{L} \right) = 30,97 * 0,2 = 6194 ppm$$

*Ecuación 13: Concentración en ppm de la solución madre de fósforo*

Una vez conocidas, se determinan las diluciones necesarias para obtener una concentración en el rango del kit.

Finalmente, a partir de las medidas de las concentraciones reales de las soluciones madre, se define la relación molar Fe/P real ( $R_{real}$ ) de la manera siguiente, siendo  $C_{madreFe}$  y  $C_{madreP}$ , respectivamente, las concentraciones de las soluciones madre de hierro y de fósforo:

$$R_{real} = \frac{C_{madreFe} \left( \frac{mol}{L} \right)}{C_{madreP} \left( \frac{mol}{L} \right)}$$

*Ecuación 14: Relación molar real entre el hierro y el fósforo*

### Preparación de las disoluciones de trabajo

De las disoluciones madre preparadas, se toman volúmenes específicos de cada una, según la relación molar Fe/P real y la relación molar Fe/P deseada para el experimento.

A partir de esta relación molar Fe/P real, se calculan los volúmenes de cada reactivo para el ensayo, fijando el más alto en 25ml. Para ellos se emplea la relación siguiente, siendo  $V_{madreFe}$  el volumen de disolución madre de hierro que se debe tomar,  $V_{madreP}$  el volumen de disolución madre de fósforo que se debe tomar y  $R_{querido}$  la relación molar Fe/P con la cual se quiere trabajar en el ensayo.

$$\frac{V_{madreFe} (ml)}{V_{madreP} (ml)} = \frac{R_{querido}}{R_{real}}$$

*Ecuación 15: Relación entre volúmenes de disoluciones madre que se deben tomar y la relación molar requerida*

La Ecuación 15 se obtiene a partir de las ecuaciones siguientes:

$$C_{madreFe} (ppm) * V_{madreFe} (ml) = C_{Fe} (ppm) * V_{Fe} (ml)$$

*Ecuación 16: Dilución del hierro*

$$C_{madreP} (ppm) * V_{madreP} (ml) = C_P (ppm) * V_P (ml)$$

*Ecuación 17: Dilución del fósforo*

$$R_{real} = \frac{C_{MadreFe} (ppm) * M_{Fe} (\frac{mol}{L})}{C_{MadreP} (ppm) * M_P (\frac{mol}{L})}$$

*Ecuación 18: Relación másica real entre el hierro y el fósforo*

$$R_{querido} = \frac{C_{Fe} (ppm) * M_{Fe} (\frac{mol}{L})}{C_P (ppm) * M_P (\frac{mol}{L})}$$

*Ecuación 19: Relación másica querida entre el hierro y en fósforo*

A continuación, los volúmenes tomados se diluyen en 450 ml de agua destilada para obtener la disolución de trabajo con un volumen total aproximado de 500 ml, la cual se lleva a un frasco de 500 ml en el que tendrá lugar la reacción. Esta dilución se utiliza para simular la concentración de iones presentes en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Una vez preparada la disolución de trabajo, se ajusta su pH al valor deseado para el experimento. Este ajuste es crucial para garantizar que las condiciones de precipitación del fósforo sean óptimas. Para ajustar el pH, se añade hidróxido de sodio (NaOH) a concentración 1M para elevar el pH, o ácido clorhídrico (HCl) a concentración 1M para bajarlo. El ajuste se realiza gradualmente, midiendo regularmente el pH con un pH-metro hasta alcanzar el valor objetivo. Estos pasos crean una simulación realista del efluente, que puede utilizarse para las pruebas de precipitación de fósforo. La precisión en la preparación y el ajuste de las soluciones garantiza la reproducibilidad de las condiciones experimentales y la fiabilidad de los resultados obtenidos por duplicado.

## 6.2. Ensayos de precipitación

En el marco de este proyecto, se realizaron varias series de ensayos para determinar las condiciones óptimas de precipitación (Figura 12).

El protocolo experimental seguido durante los ensayos consta de varios pasos metódicos para garantizar la precisión y repetitividad de los resultados. Las principales etapas son las siguientes:

- Los reactivos necesarios se toman utilizando pipetas para garantizar volúmenes exactos.
- Los reactivos se mezclan bajo una atmósfera controlada de nitrógeno ( $N_2$ ). Esta mezcla se realiza bajo agitación magnética.
- La disolución se agita magnéticamente durante 30 minutos, bajo atmósfera de nitrógeno.
- Tras la agitación, se deja reposar la mezcla durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno.
- Una vez que la mezcla ha reposado, se toman muestras para medir las concentraciones de las distintas especies que permanecen en el agua superficial.
- Se filtra la mezcla para separar el precipitado del líquido y se seca en la estufa durante 2 horas a  $60^\circ C$ .

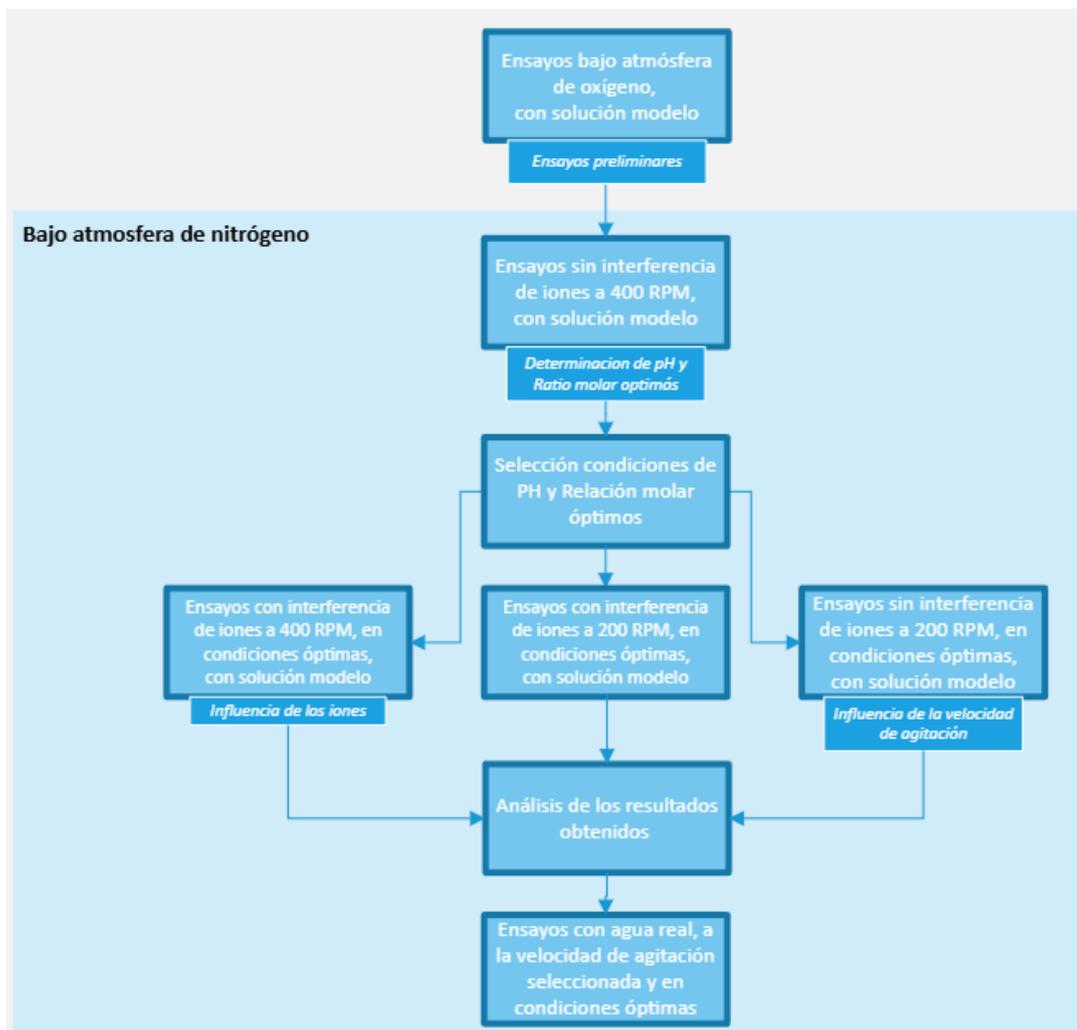


Figura 12: Esquema de los ensayos realizados para determinar las condiciones óptimas de recuperación de fósforo [elaboración propia]

### **Primera serie de ensayos, variación de la relación molar y del pH**

Las primeras pruebas consisten en hacer variar la relación molar  $\frac{Fe}{P}$  entre el hierro y el fósforo considerando los valores [0,5 - 1 - 1,5 - 1,75 - 2], y el pH de la disolución considerando los valores [6 - 6,5 - 7 - 7,5 - 8]. Estos valores provienen de la bibliografía [14]. Los parámetros estudiados pueden influir en la calidad o en la cantidad de precipitado obtenido. El objetivo de estas variaciones fue determinar las condiciones que favorecen la formación del precipitado de vivianita en términos tanto de calidad como de cantidad.

Al final, se realizaron 25 ensayos de precipitación, para los cuales se determinó al final del ensayo la cantidad de fósforo y de hierro precipitados, el pH y la conductividad final.

A partir de los resultados obtenidos, se establecieron las condiciones de precipitación óptimas, con las que se realizan los ensayos siguientes, considerando la pureza a través del color de la vivianita, y la cantidad de fósforo precipitado.

### **Segunda serie de ensayos, influencia de la velocidad de agitación magnética**

Una vez determinadas las condiciones óptimas de relación molar y de pH, se llevaron a cabo nuevas pruebas para estudiar la influencia de la velocidad de agitación magnética en el proceso de precipitación. Se realizaron los ensayos en las condiciones óptimas, pero con velocidad de agitación magnética diferente en cada ensayo [200 rpm – 400 rpm] , para observar su impacto en la formación y la calidad de la vivianita.

A partir de los resultados obtenidos, determinó qué velocidad de agitación magnética es más interesante desde el punto de vista de la formación de vivianita, teniendo en cuenta tanto la cantidad como la calidad del precipitado obtenido, pero también desde el punto de vista económico, considerando que, a mayor velocidad de agitación, mayor consumo de energía.

### **Tercera serie de ensayos, interferencia de iones**

En esta fase, se estudia la interferencia de diversos iones presentes en los efluentes, como los iones cloruro, magnesio, sulfato, amonio, potasio y calcio. Se realizaron pruebas en condiciones óptimas de relación molar, pH, y velocidad de agitación, añadiendo diferentes iones a las disoluciones para evaluar su efecto en la formación y pureza del precipitado de vivianita. Este paso es crucial para comprender cómo afectan otros constituyentes de los efluentes al proceso de recuperación del fósforo.

### **Pruebas finales, aplicación al agua real**

Finalmente, las últimas pruebas se llevaron a cabo en las condiciones óptimas definidas anteriormente, a la velocidad de agitación magnética determinada, pero esta vez con agua residual real procedente de EDAR. El objetivo es validar la eficacia de las condiciones óptimas para la precipitación de vivianita en un contexto realista y comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos en el laboratorio.

### 6.2.1. Descripción de la instalación

En este apartado, se describe detalladamente todo el montaje utilizado para llevar a cabo los ensayos y su funcionamiento. La instalación utilizada para los experimentos de precipitación está diseñada para permitir un control preciso de los parámetros experimentales, garantizando al mismo tiempo una manipulación segura de los reactivos. En la Figura 17 se encuentra el esquema de este montaje experimental.

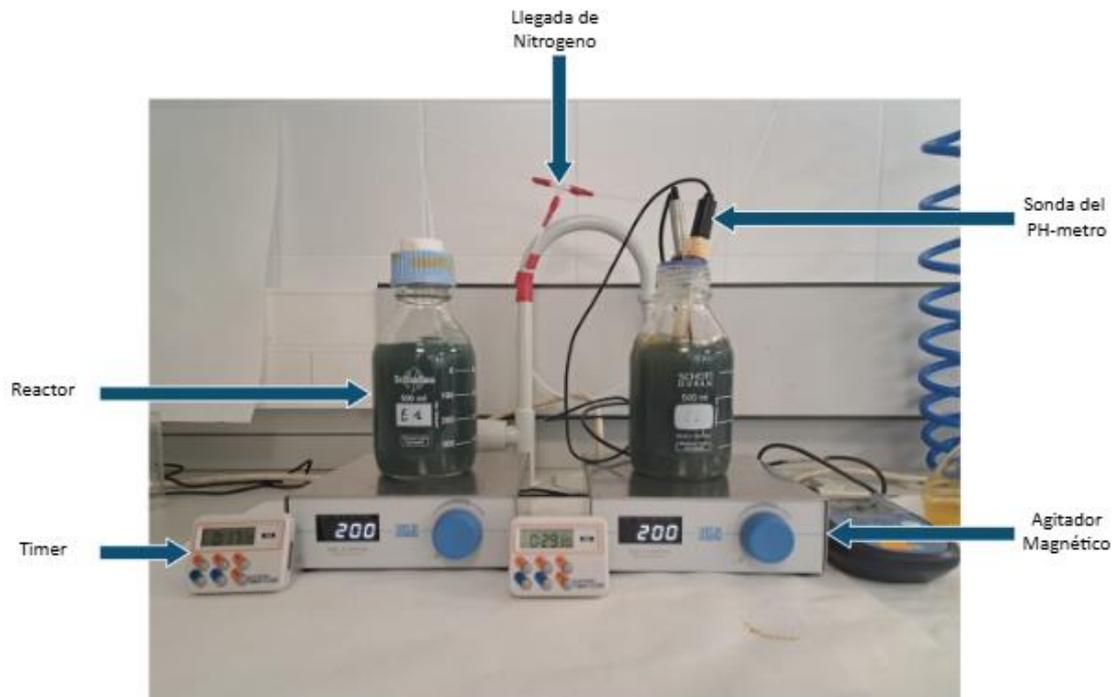


Figura 13: Montaje experimental para los ensayos de precipitación

La instalación consta principalmente de los siguientes elementos, como se puede ver en la Figura 13:

- **Reactores de precipitación:** las reacciones de precipitación se llevan a cabo en botellas de vidrio de un volumen de 500 ml equipadas con tapones perforados para permitir la introducción continua de nitrógeno en el medio.
- **Suministro de nitrógeno:** se ha instalado un sistema de suministro de nitrógeno gaseoso para poder trabajar en una atmósfera controlada de nitrógeno, lo que garantiza ausencia de oxígeno durante las reacciones y, por tanto, evita la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ .
- **Agitadores magnéticos:** las reacciones de precipitación se llevan a cabo bajo agitación magnética, a velocidad fijada, para garantizar una homogeneidad óptima de las disoluciones.
- **Sistema de medición del pH:** se utiliza un electrodo de pH conectado a un pH-metro para controlar el pH de las disoluciones de reacción en tiempo real.

- **Sistema de medición de la temperatura:** se ha integrado en la instalación un termómetro digital, acoplado al pH-metro, para medir la temperatura de las disoluciones de reacción durante los experimentos.
- **Sistema de gestión del tiempo:** se incorpora a la instalación un dispositivo de gestión del tiempo, como un temporizador, para controlar con precisión la duración de las reacciones.

Se puede ver en la Figura 13 que los ensayos se realizan por duplicado para comprobar la reproducibilidad de los resultados y evaluar la fiabilidad del experimento. Esta duplicación ayuda a reducir los errores experimentales y a evaluar la variabilidad de los datos obtenidos. Al repetir los ensayos, se puede detectar y eliminar errores aleatorios y asegurarse de que los resultados son coherentes y fiables. Además, la duplicación de los ensayos también permite calcular las medias y las desviaciones típicas para obtener una estimación más precisa de los parámetros estudiados.

### 6.2.2. Ensayos bajo atmósfera de Oxígeno

Antes de iniciar los experimentos en atmósfera controlada de nitrógeno, se realizaron una serie de pruebas iniciales sin control de oxígeno (Figura 14). El objetivo de estos ensayos preliminares es practicar el manejo de la instalación y comprobar su correcto funcionamiento.

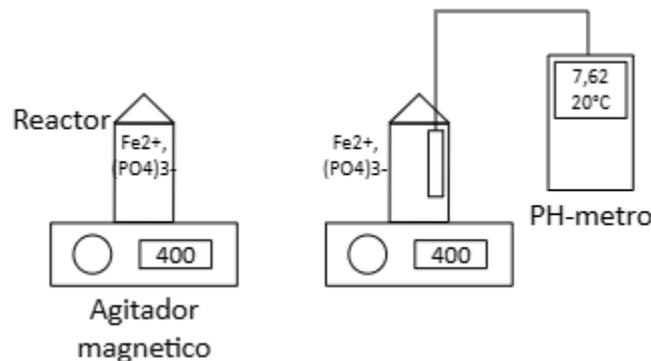


Figura 14: Esquema del montaje experimental sin atmósfera de N<sub>2</sub>

Las pruebas iniciales siguen un protocolo simplificado, utilizando los reactivos de referencia y condiciones experimentales estándar. Las reacciones de precipitación se llevaron a cabo a temperatura ambiente, ajustando parámetros como el pH (7,5) y el tiempo de reacción (30 minutos) de acuerdo con las recomendaciones de la literatura científica.

Estas pruebas sirven para acostumbrarse al funcionamiento de la instalación, entender los pasos necesarios para manipular los reactivos y garantizar la fiabilidad de los equipos de medición y control. Los resultados obtenidos durante estas pruebas iniciales se utilizaron como referencia y para identificar cualquier ajuste que sería necesario realizar antes de pasar a los experimentos en atmósfera de gas nitrógeno.

### 6.2.3. Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno

Tras los ensayos preliminares, se llevaron a cabo ensayos en atmósfera de nitrógeno para comprobar el correcto funcionamiento de la planta en estas condiciones, comparar los resultados con los obtenidos en los ensayos preliminares y determinar las condiciones óptimas de pH y relación molar para la precipitación de fósforo.

Por eso, se modifica la instalación para permitir el funcionamiento bajo una atmósfera controlada de nitrógeno (Figura 15). Se incorpora un sistema de entrada de gas  $N_2$  para purgar el aire y mantener una atmósfera inerte a lo largo de los experimentos. El nitrógeno tiene por objetivo evitar cualquier reacción entre el oxígeno y los reactivos.

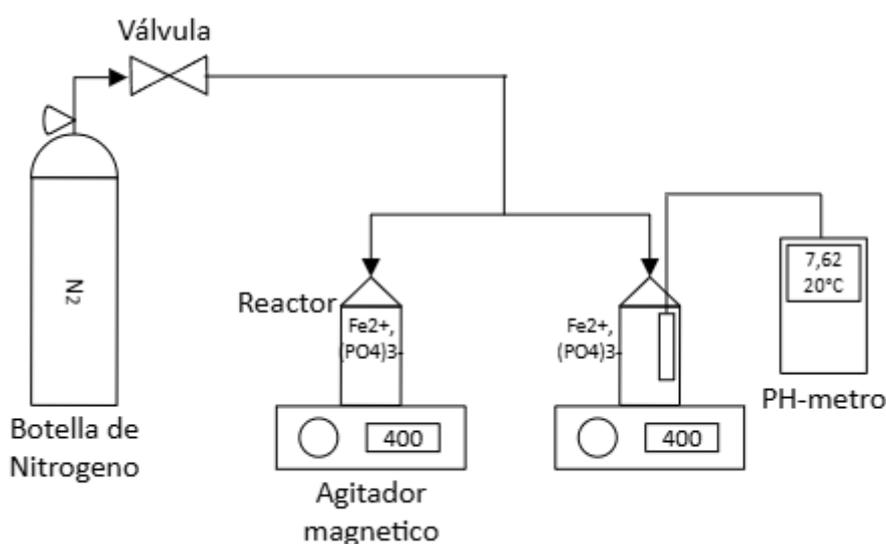


Figura 15: Esquema del montaje experimental bajo atmósfera de nitrógeno

Las primeras pruebas en atmósfera de nitrógeno permiten comprobar que la instalación funciona correctamente en estas nuevas condiciones. Se comprueba el ajuste del pH, la disolución de los reactivos y la homogeneidad de las soluciones para asegurar que las condiciones de reacción son similares a las obtenidas en atmósfera de aire.

Por fin, el objetivo principal de estas pruebas es determinar las condiciones óptimas de pH y de relación molar para la precipitación de vivianita, en términos tanto de cantidad como de calidad, en atmósfera de nitrógeno.

### 6.2.4. Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno a diferente velocidad de agitación magnética

Una vez identificadas las condiciones óptimas de pH y relación molar para la precipitación de vivianita en atmósfera de nitrógeno, se realizan nuevos ensayos para estudiar la influencia de la velocidad de agitación magnética en el proceso de precipitación.

Para ello, no se modifica la instalación previamente instalada, pero se cambia la velocidad de agitación del agitador magnético, que en los ensayos previos había sido de 400 rpm y, en esta tanda de ensayos se ha considerado 200 rpm.

### 6.2.5. Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno con interferencia de iones

Finalmente, una vez identificadas las condiciones óptimas de pH y relación molar y determinada la velocidad de agitación ideal en atmósfera de nitrógeno, se realizaron nuevos ensayos para estudiar la influencia de la interferencia de iones en el proceso de precipitación. Para estos ensayos, no se modifica la instalación previamente utilizada, pero se añaden los iones que suelen encontrarse en el escurrido de depuradora:  $Mg^{2+}$  ( $97,1 \pm 47,9$  ppm),  $Ca^{2+}$  ( $175,5 \pm 49,5$  ppm),  $K^+$  ( $211 \pm 93$  ppm),  $Cl^-$  ( $1175 \pm 48$  ppm) y  $NH_4^+$  ( $461 \pm 126$  ppm).[10]

### 6.3. Caracterización del agua final

La caracterización del agua final obtenida tras el proceso de precipitación con vivianita es esencial para evaluar la eficacia del tratamiento y la calidad del agua residual. Al igual que con los reactivos iniciales, la cuantificación de elementos clave, como el hierro, el fósforo y diversos iones presentes en el agua se lleva a cabo utilizando kits de análisis específicos, de la marca Supelco (casa comercial Merck).

Se toman muestras del agua final inmediatamente después del proceso de precipitación, se filtran para eliminar las partículas en suspensión y se tratan con reactivos específicos antes de la medición espectrofotométrica. Los resultados permiten evaluar la calidad del agua final en términos de residuos de hierro y fósforo, así como la presencia de otros iones.

### 6.4. Filtración, conservación de la muestra y observación al microscopio

Después de cada ensayo, se tiene que caracterizar visualmente con el microscopio el precipitado obtenido para determinar su pureza a partir de su color. Para ello, se filtra el precipitado obtenido tras el ensayo, a partir del montaje de la Figura 16.

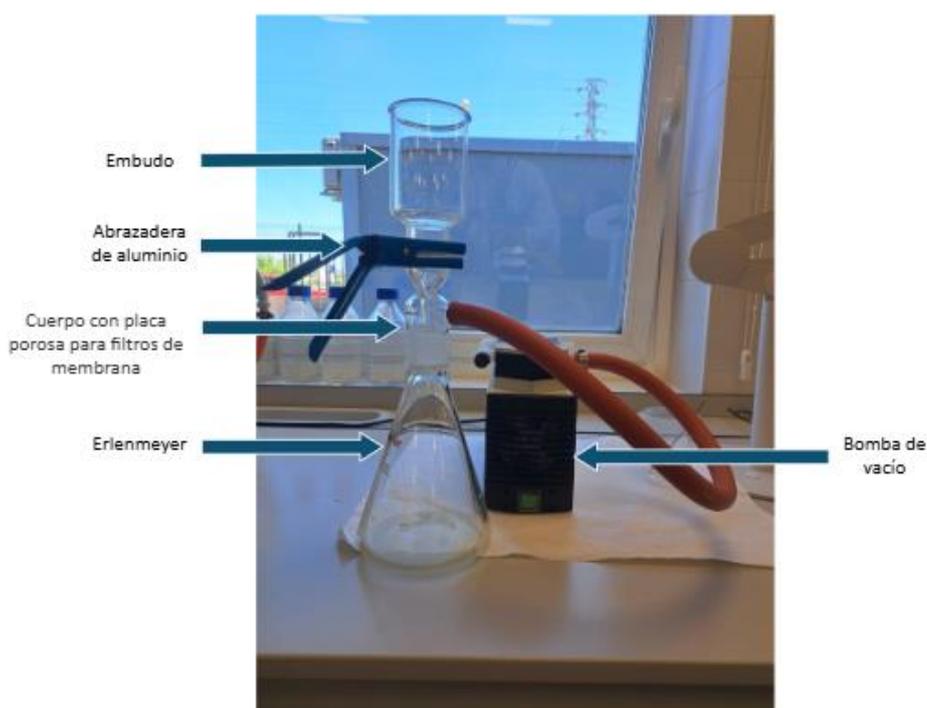


Figura 16: Montaje experimental del proceso de filtración del precipitado de vivianita obtenido

Como se puede ver en la Figura 16, se realiza una filtración al vacío que permite separar los sólidos en suspensión del líquido. A diferencia de la filtración gravimétrica simple, el uso de una bomba de vacío crea una diferencia de presión para forzar el fluido a través del filtro de manera más eficiente. Tras la fase de agitación y reposo del ensayo de precipitación, se toma el reactor que contiene la mezcla final y se vierte en el embudo, con la bomba encendida. En la unión entre el embudo y el cuerpo con placa porosa, se pone un filtro de fibra de vidrio de  $1,2 \mu\text{m}$  de la marca PRAT Dumas (Francia), que permite la separación líquido-sólido. El precipitado sólido permanece atrapado en el filtro.

Una vez que todo el líquido ha atravesado el filtro, se apaga la bomba, se retira la abrazadera de aluminio y se recupera el filtro, que se coloca en una placa Petri.

A continuación, se introduce la placa Petri en la estufa de la marca Selecta, durante 2 horas a  $60^\circ\text{C}$  para eliminar el agua que aún contiene el precipitado filtrado.

Una vez seca, la muestra se guarda en el desecador hasta que pueda observarse con el microscopio.

Finalmente, una vez seca, la muestra está lista para ser observada con el microscopio. Para ello, se utiliza el modelo S9 D de microscopio estereoscópico de la marca Leica (Figura 17). Se toman fotos de cada muestra a diferentes aumentos, con un aumento máximo de x55, con parámetros y condiciones de iluminación fijas, para evitar que las condiciones interfirieran en las fotos obtenidas [15].



Figura 17: Microscopio S9 D de la marca Leica

## 6.5. Análisis del precipitado con el microscopio electrónico de barrido

Una vez caracterizada el agua sobrenadante y observada la muestra con el microscopio, se utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) para analizar las muestras de vivianita obtenidas tras las distintas pruebas de precipitación en las condiciones óptimas. En concreto se utiliza el modelo GEMINI ultra 55 de la marca Carl Zeiss AG, ubicado en Servicio de Microscopia Electrónica de la UPV, que permite una observación detallada de la morfología y la estructura de las muestras a escala microscópica.

Para su caracterización, las muestras secas se montan en soportes de carbono específicos para SEM, aplastándolas entre dos de estos soportes. El objetivo de esta preparación es garantizar la buena conductividad eléctrica necesaria para el análisis SEM. A veces es necesario recubrir los soportes de una fina capa de carbono para mejorar esta conductividad eléctrica. Para ello, se utiliza el aparato SCD005 Sputter Coater de Bal-Tec, que realiza el recubrimiento bajo vacío. Este proceso no interfiere en los resultados obtenidos puesto que, en los ensayos de precipitación, no hay carbono en el medio.

El SEM se utiliza para capturar imágenes de alta resolución de las muestras de vivianita. Estas imágenes se utilizan para observar la morfología de los cristales, su tamaño, forma y distribución. Se presta especial atención al tamaño y la forma de los cristales, ya que puede reflejar las condiciones de precipitación y la pureza del producto. Además de las imágenes morfológicas, se realiza un análisis de la composición elemental mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) integrada en el SEM. Este análisis permite determinar la presencia de hierro y fósforo, los elementos constitutivos de la vivianita, además de detectar la posible presencia de impurezas u otros elementos.

Para evaluar la calidad de las muestras de vivianita se analizan minuciosamente las imágenes y los datos de SEM. Las observaciones morfológicas ayudan a identificar las condiciones óptimas de precipitación en términos de tamaño y forma de los cristales, mientras que el análisis EDS proporciona información valiosa sobre la pureza de las muestras y la presencia de cualquier contaminación.

Estos análisis son esenciales para validar los resultados de las pruebas de precipitación y afinar los parámetros experimentales, con vistas a obtener un precipitado de vivianita de gran pureza y calidad óptima.

## 6.6. Proceso de Ultrafiltración (UF)

Para mejorar la calidad del efluente y preparar las muestras para las pruebas de precipitación, se utiliza una planta de ultrafiltración que filtra la corriente de escurrido y elimina la materia orgánica presente.

La planta de ultrafiltración utilizada está compuesta de un caudalímetro, una bomba, dos válvulas principales, un tanque de alimentación, dos membranas planas semipermeables, un tanque de recuperación del permeado, dos manómetros y una balanza (Figura 18, Figura 19).



Figura 18: Fotografía de la instalación de ultrafiltración

Antes de iniciar el proceso de filtración, las membranas han sido cuidadosamente preparadas para asegurar su correcto funcionamiento. Para ello se realizó un proceso de compactación, que consiste en someter la membrana a una presión controlada durante un periodo de tiempo determinado, en este caso 30 minutos a 2 bares, para estabilizar su estructura y reducir el efecto de la compactación progresiva durante los siguientes ciclos de filtración. La membrana de ultrafiltración se instala primero en su módulo y se enjuaga con agua desionizada para eliminar cualquier residuo de fabricación o contaminante de su superficie. A continuación, se aplica una presión transmembrana constante, superior a la utilizada en el funcionamiento normal. Durante este proceso, se controla continuamente el caudal de permeado, que disminuye gradualmente hasta estabilizarse, lo que indica que la membrana ha alcanzado un estado estable de compactación. Una vez finalizada la compactación, la membrana se enjuaga de nuevo para eliminar las partículas desprendidas y los residuos causados por la compactación.

Después se realizó la caracterización de las membranas a distintas presiones de trabajo (1, 1,5 y 2 bares) para evaluar la permeabilidad hidráulica de la membrana por medio de la ecuación de Darcy (Ecuación 20).

$$J = K * TMP$$

Ecuación 20: Ley de Darcy

<sup>a</sup> J: Flux; <sup>b</sup> K: permeabilidad hidráulica; <sup>c</sup> TMP: presión transmembrana

Una vez las membranas compactadas y caracterizadas, la corriente de escurrido procedente de la depuradora se pretrata para eliminar las partículas sólidas de gran tamaño que podrían obstruir las membranas de ultrafiltración. Para ello, el efluente pasa por un filtro de cartucho (60 µm) de polipropileno, del fabricante Aquatronica (Italy) [16] para retener las partículas gruesas).

A continuación, el efluente pretratado se introduce en el tanque de alimentación. El permeado se recupera en el tanque de recuperación mientras el rechazo se devuelve al tanque de alimentación (Figura 19). De esta manera, se recupera el permeado y se recircula el rechazo, para llegar al rendimiento máximo, en término de cantidad de permeado obtenida.

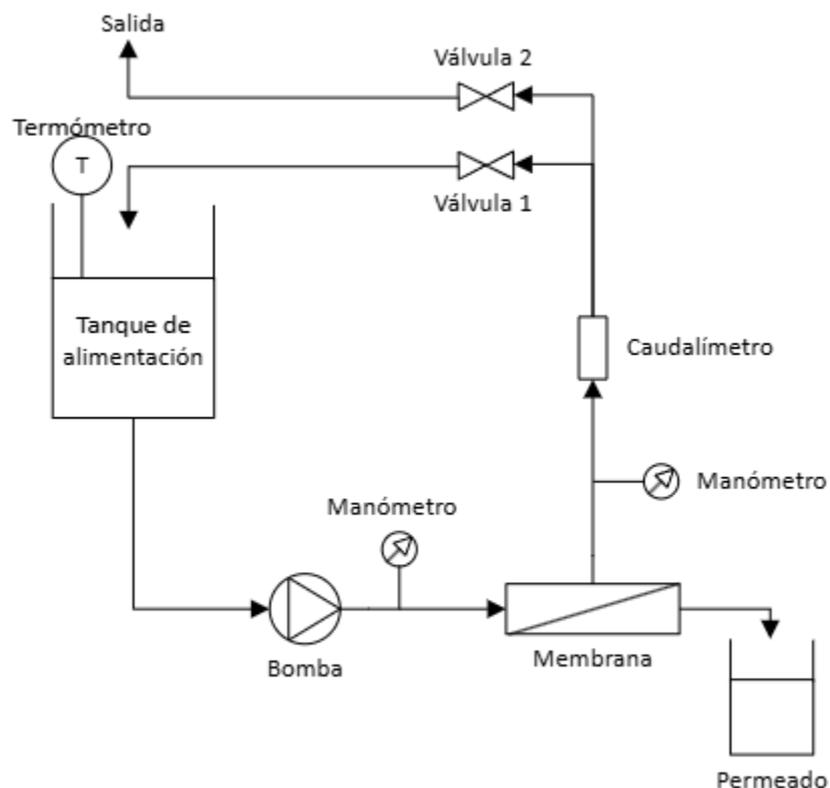


Figura 19: Diagrama de flujo de la instalación de ultrafiltración

La presión transmembrana se ajusta para optimizar la separación de la materia orgánica sin dañar las membranas ni reducir significativamente el rendimiento de la filtración. Se ha utilizado como referencia el estudio de Ester Pérez Valiente [10] para determinar las condiciones óptimas de presión y caudal. Así, el caudal que se fija en 300 litros por minuto y la presión de operación transmembrana en 1,5 bar, la cual se controla con los manómetros antes y después de la membrana.

Se han utilizado dos recortes de membranas (Ray100, Orelis) de polietersulfona (PES) de configuración plana de tamaño de poro 0,01  $\mu\text{m}$  y área 0,01 $\text{m}^2$ , las cuales se instalaron en un módulo de membrana plano Rayflow (X100, Orelis).

La membrana se caracterizó al inicio y al final del ensayo con agua destilada para evaluar su ensuciamiento. Al final del ensayo, se recogieron muestras del permeado para analizarlas. Los análisis efectuados consistieron en determinar la DQO, que permite observar la reducción de la cantidad de materia orgánica en el permeado respecto a la alimentación, así como también los iones fosfato y el contenido en nitrógeno. La DQO se determinó con kit comercial de la marca Merck KGaA (Alemania), referencia 1.14555.0001 mientras que la concentración de fosfatos y nitrógeno se determinaron por medio de los kits anteriormente comentados.

El uso de la ultrafiltración permite así preparar efluentes de alta calidad para las pruebas de precipitación, eliminando eficazmente la materia orgánica y garantizando una mayor pureza de los precipitados de vivianita obtenidos.

Para mantener la eficacia del proceso de UF, se llevan a cabo procedimientos regulares de limpieza y mantenimiento. Esto incluye el lavado a con agua destilada para eliminar depósitos y suciedad, así como comprobaciones periódicas de la integridad de la membrana para evitar fugas y garantizar un rendimiento óptimo a largo plazo.

## 6.7. Proceso de contactor de membrana

Una vez eliminada la materia orgánica, se recupera el nitrógeno contenido en el permeado en forma de amonio a través de un contactor de membrana. Esta técnica avanzada permite la separación eficaz y selectiva de iones de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) presentes en la disolución.

El proceso aplicado para esta recuperación incluye varias etapas clave, desde la preparación del efluente hasta el análisis final del amonio recuperado.

El efluente que contiene amonio se prepara ajustando su pH a 10 con sosa, y se miden los valores de diferentes parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, concentración en amonio). Por otra parte, se prepara una disolución de ácido sulfúrico de dos litros, a una concentración de  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , a partir de ácido sulfúrico al 37%.

El contactor de membrana utilizado en este estudio (MD020CP2N, Microdyn Nadir), es de configuración fibra hueca de polipropileno (PP) con 40 capilares de tamaño de poro 0.2  $\mu\text{m}$  y área nominal de 0.1  $\text{m}^2$ . El efluente pretratado se bombea a través del contactor de membrana. Al otro lado de la membrana circula, en contracorriente, una disolución de ácido sulfúrico que crea un gradiente de concentración que favorece la transferencia de iones de amonio a través de la membrana (Figura 20). Los iones de amonio atraviesan la membrana en fase gaseosa, donde son capturados por la disolución ácida, formando sulfato de amonio.

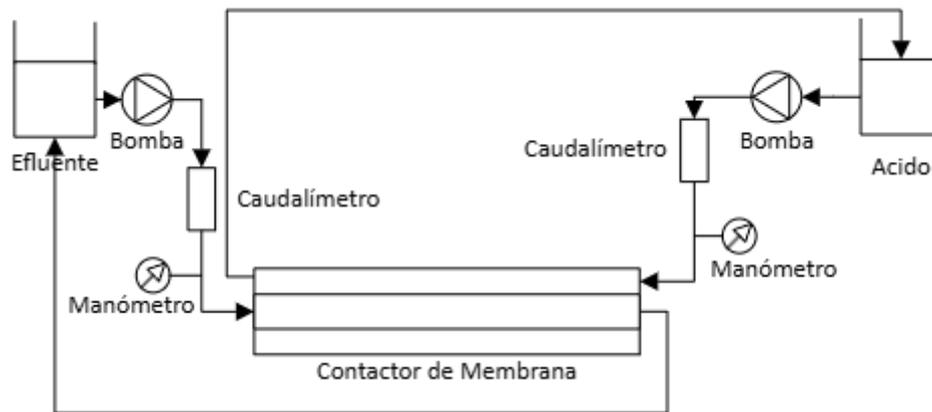


Figura 20: Diagrama de flujo de la instalación de contactor de membrana

Los parámetros operativos, como el caudal de efluente y de ácido, la temperatura y la presión, se controlan rigurosamente para optimizar la tasa de transferencia de amonio. Para estos parámetros se han elegidos valores de caudal igual a 25 litros/hora, trabajando a temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) y presión atmosférica. La planta se deja en funcionamiento para una duración de 90 minutos.

Al final del ensayo, la disolución ácida que contiene el amonio capturado se recoge para su análisis. La concentración de amonio en esta disolución se determina mediante kits comerciales de la marca Merck KGaA (Alemania), referencia 1.14752.0001, lo que permite evaluar la eficacia del proceso de recuperación. De la misma manera, se recoge el efluente para su análisis, determinando su concentración en amonio, y conociendo así la cantidad de amonio que se pierde en el proceso.

Para mantener la eficacia del contactor de membrana, se llevan a cabo procedimientos regulares de limpieza y mantenimiento. Esto incluye el lavado a con agua destilada para eliminar depósitos y suciedad, así como comprobaciones periódicas de la integridad de la membrana para evitar fugas y garantizar un rendimiento óptimo a largo plazo.

## 7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 7.1. Ensayos de precipitación

#### 7.1.1. Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno

El objetivo principal de estas pruebas es determinar las condiciones óptimas de pH y de relación molar Fe/P para la precipitación de vivianita, en términos de cantidad y calidad, en atmósfera inerte de nitrógeno. En estas pruebas se han probado valores de pH entre 6 y 8, así como relaciones molares Fe/P de 0,5 a 2.

- **Efecto de la relación molar Fe/P**

Los resultados muestran que de la relación molar Fe/P juega un papel crucial en la precipitación de vivianita. A la relación 0,5, la precipitación es limitada, como se puede ver en la Figura 21, pues solo alrededor del 35% del fósforo ha precipitado. De esta manera, se ha formado poca vivianita. A continuación, se nota que desde la relación 0,5 hasta la relación molar 1,5, la cantidad de fósforo precipitado aumenta linealmente con la relación molar, hasta llegar a valores muy similares con relaciones de 1,75 y 2. Se nota que a mayor relación molar mayor cantidad de precipitado. Este es lógico, pues a mayor relación molar mayor concentración inicial de hierro, lo que permite una reacción más rápida con el fósforo. Pero, a partir de la Figura 22, se observa la tendencia inversa; a mayor relación molar menos hierro precipitado. Una vez más este resultado es lógico, pues al inicio de la reacción el hierro está en exceso. De las dos figuras se pueden determinar las mejores relaciones molares de trabajo, para cualquier pH. Para ello, se considera el mayor porcentaje de precipitación de fósforo para obtener la cantidad máxima de vivianita, pero también el mayor porcentaje de precipitación de hierro por razones económicas.

Al final, las relaciones molares óptimas para la precipitación de vivianita parecen situarse entre 1,5 y 1,75, ofreciendo el mejor compromiso entre cantidad de vivianita obtenida y cantidad de hierro necesario.

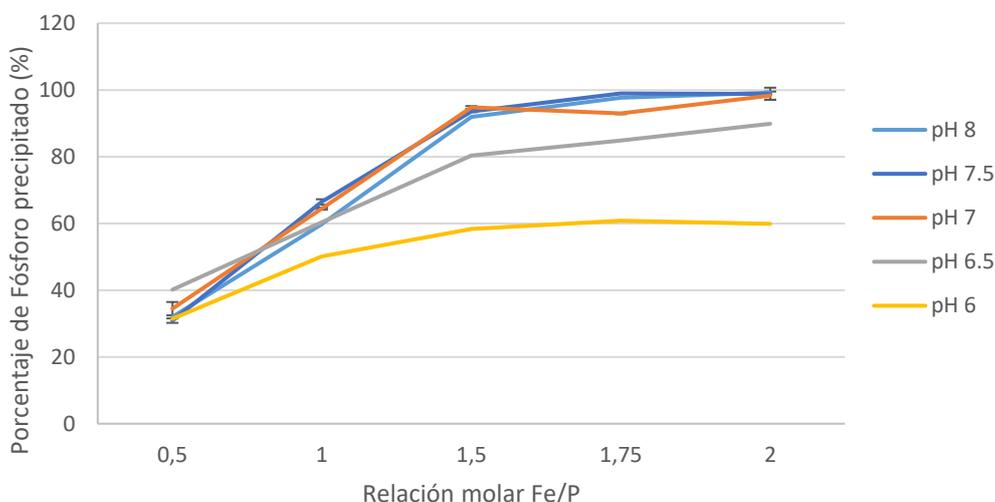


Figura 21: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, según el pH y la relación molar

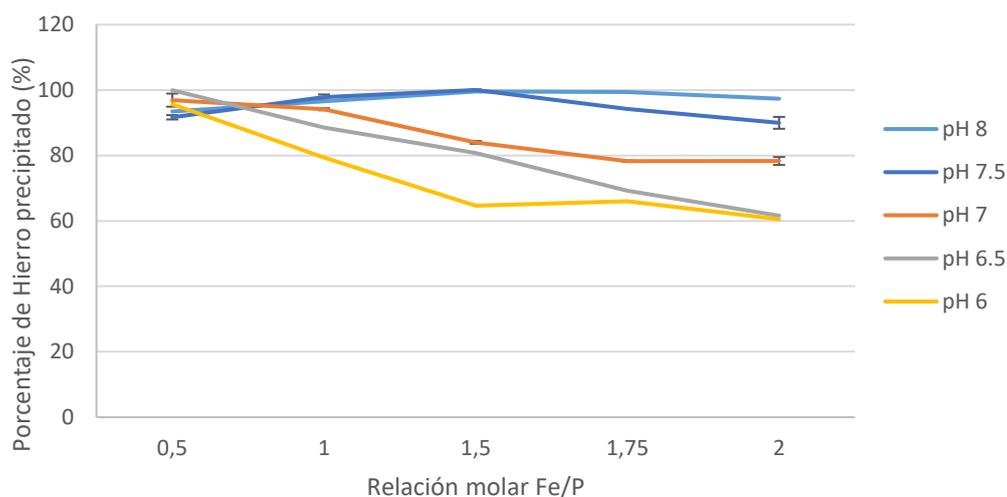


Figura 22: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de  $N_2$  con disoluciones modelo, según el pH y la relación molar

- **Efecto del pH en la precipitación de vivianita**

También se ha estudiado en detalle el impacto del pH. Se observa en la Figura 21 y Figura 22 que, tanto para el hierro como el fósforo, a mayor pH, mayor porcentaje de precipitación. A pH 6, la precipitación de vivianita es limitada, con escasa formación de vivianita. Cuando el pH se ajusta a 7, se observa un aumento significativo de la cantidad de vivianita precipitada, lo que indica que el pH neutro o ligeramente alcalino es más favorable a la formación de vivianita que un pH ácido. A pH 8, la cantidad de vivianita precipitada aumenta aún más. Así, de acuerdo con la Figura 21 y Figura 22, las condiciones óptimas de pH, para la cantidad de precipitado de vivianita obtenida, parecen situarse entre pH 7 y pH 8. Además, en base a la literatura científica [11],[12], el pH de la corriente de escurrido puede considerarse en el rango de pH 7,5-8. En este sentido, trabajar a pH 7 sería poco atractivo porque, además de producir una menor cantidad de precipitado que los pH más elevados, exigiría acidificar el medio, lo que no es económicamente interesante.

Al final, los pH óptimos para la precipitación de vivianita parecen situarse entre 7,5 y 8, ofreciendo el mejor compromiso entre cantidad de vivianita obtenida y cantidad de productos químicos necesarios para ajustar el pH. Este resultado está de acuerdo con la bibliografía [17].

- **Condiciones óptimas identificadas**

Combinando los efectos del pH y de la relación molar Fe/P, las condiciones óptimas para la precipitación de vivianita, en términos de cantidad, bajo atmósfera de nitrógeno se identifican como pH entre 7,5 y 8 y relación molar Fe/P entre 1,5 y 1,75. Por eso, en los siguientes ensayos se trabajará en estas condiciones, es decir se harán cuatro ensayos variando el pH entre 7,5 y 8 y la relación molar entre 1,5 y 1,75. Estos cuatro ensayos serán los cuatro ensayos de condiciones óptimas. Además, se considerará también la condición pH 6,5, relación molar 1,75, que proporciona un precipitado de mayor pureza, como se verá a continuación.

### 7.1.2. Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno a diferente velocidad de agitación magnética

El objetivo de estos ensayos es determinar la velocidad de agitación magnética óptima para la precipitación de vivianita, en términos de cantidad y calidad del precipitado y de consumo energético, en atmósfera de nitrógeno. En estas pruebas se han considerado las cinco condiciones seleccionadas en el apartado anterior y se han realizado los ensayos para velocidades de agitación magnética de 200 rpm y de 400 rpm.

- **Agitación a 200 rpm**

A una velocidad de agitación de 200 rpm, la precipitación de vivianita muestra resultados satisfactorios en términos de cantidad. La cantidad de precipitado obtenido es importante, observando que más del 86% del fósforo ha precipitado (Figura 23). Con respecto al hierro precipitado, se observa también que, en las cuatro condiciones óptimas seleccionadas, más del 90% del hierro ha precipitado, y en el ensayo a pH 6,5 y relación molar 1,75, el 85% (Figura 24). Estos resultados demuestran una eficacia elevada del proceso a esta velocidad y aprueban la elección de las condiciones óptimas seleccionadas anteriormente.

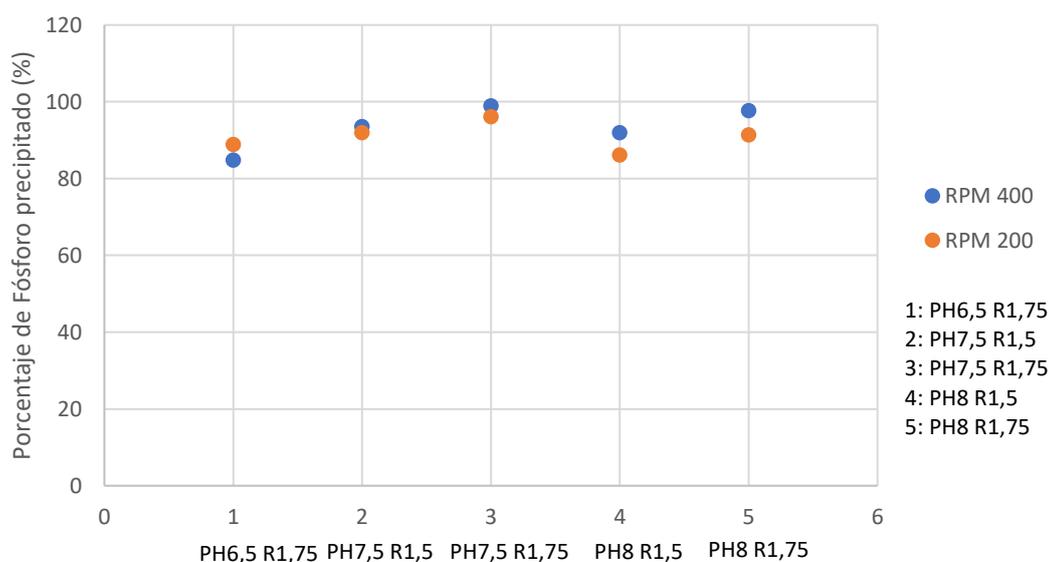


Figura 23: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, según la velocidad de agitación magnética

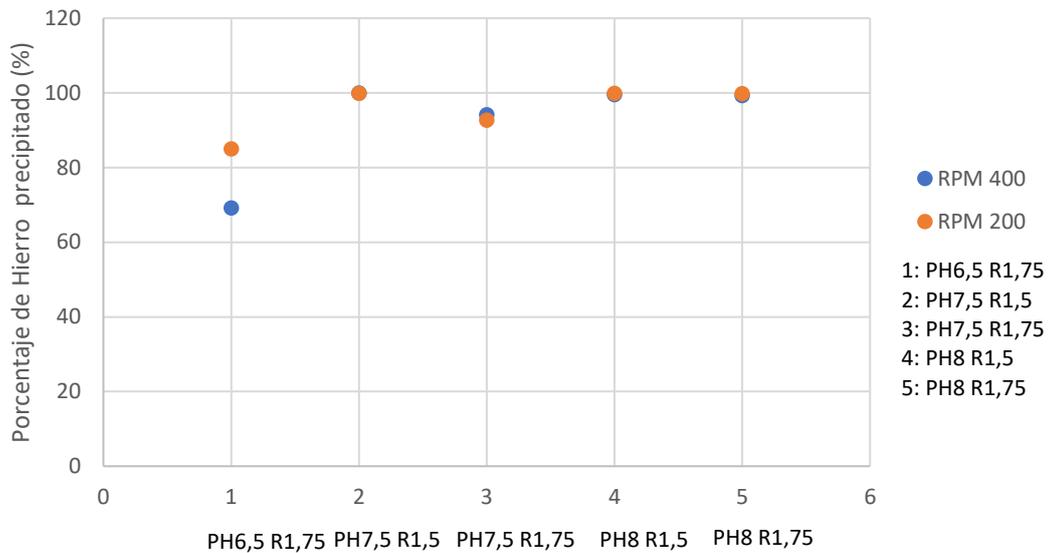


Figura 24: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, según la velocidad de agitación magnética

- **Agitación a 400 rpm**

Al aumentar la velocidad de agitación a 400 rpm, se ha observado una ligera mejora en la cantidad de vivianita precipitada. La cantidad de precipitado formado a esta velocidad es mayor que la obtenida a 200 rpm, lo que sugiere una mejor homogeneización de los reactivos y una distribución más eficaz de los iones hierro y fosfato. Sin embargo, en el caso del fósforo, se observa una precipitación apenas más elevada que a velocidad 200 rpm, en torno al 5% (Figura 23), y en el caso del hierro se observa una precipitación igual que a velocidad 200 rpm para las cuatro condiciones óptimas, y una precipitación menos elevada que a velocidad 200 rpm para el ensayo a pH 6,5 y relación molar 1,75 (Figura 24). Además, el coste energético a 400 rpm es significativamente mayor, lo que puede representar un inconveniente importante en un contexto industrial en el que la optimización de costes es crucial.

- **Conclusión y condiciones óptimas**

En conclusión, los resultados muestran que la agitación a 200 rpm ofrece un buen compromiso entre cantidad de vivianita precipitada y coste energético. Aunque la agitación a 400 rpm aumenta la cantidad de precipitado, parece más interesante trabajar a velocidad 200 rpm, que sería más interesante a gran escala. Por lo tanto, para una aplicación industrial destinada a optimizar la recuperación de fósforo en forma de vivianita, minimizando al mismo tiempo los costes energéticos, se recomienda una velocidad de agitación de 200 rpm. Por eso, en los siguientes ensayos se trabajará en las condiciones determinadas anteriormente y a velocidad 200 rpm.

### 7.1.3. Ensayos bajo atmósfera de nitrógeno con interferencia de iones

El objetivo de estos ensayos es estudiar la interferencia de los iones en la precipitación de vivianita, en términos de cantidad y calidad del precipitado, en atmósfera de nitrógeno. Esta etapa es crucial, porque el agua real contiene varios iones que pueden interferir en la reacción de precipitación. En estas pruebas se han considerado las cinco condiciones seleccionadas en los apartados anteriores, a velocidad de agitación magnética de 200 rpm, y se han realizado los ensayos añadiendo diferentes iones que se encuentran en la corriente de escurrido. Para determinar las concentraciones necesarias de cada ion, se consideró la caracterización del agua realizada en la bibliografía [10].

Se han estudiado en particular las influencias de los iones magnesio ( $Mg^{2+}$ ), calcio ( $Ca^{2+}$ ), potasio ( $K^+$ ), cloruros ( $Cl^-$ ) y amonio ( $NH_4^+$ ) en la precipitación del fósforo en forma de vivianita. Para ello se han realizado cinco configuraciones experimentales; una prueba sin iones añadidos y cuatro pruebas con combinaciones progresivas de estos iones.

- **Prueba sin adición de iones**

En la prueba de control sin iones añadidos solo permanecen en el medio los iones procedentes de los reactivos de hierro y de fósforo, es decir los iones sulfato, potasio e hidrogeno, además del hierro y del fosfato. La precipitación de vivianita muestra una cantidad significativa de precipitado, en torno al 90% para el fósforo y 95% para el hierro, en las cuatro condiciones óptimas, y alrededor del 85% para el fósforo y 75% para el hierro en el ensayo a pH 6,5 y relación molar 1,75 (Figura 25, Figura 26).

Este ensayo se utiliza como referencia para evaluar el impacto de los diferentes iones en el proceso de precipitación.

- **Prueba con iones  $Mg^{2+}$**

La adición de iones  $Mg^{2+}$  no produce ningún efecto en la cantidad de fósforo precipitado en comparación con el ensayo sin iones (Figura 25). Los iones de magnesio podrían interferir con la precipitación de vivianita al formar complejos con fosfatos, reduciendo la disponibilidad de fosfatos para formar vivianita, pero en las condiciones de trabajo no tienen influencia. Además, se observa un ligero aumento de la cantidad de hierro precipitado (Figura 26). Ese resultado puede venir del hecho que precipitan diferentes especies en el medio, incluyendo diferentes precipitados férricos.

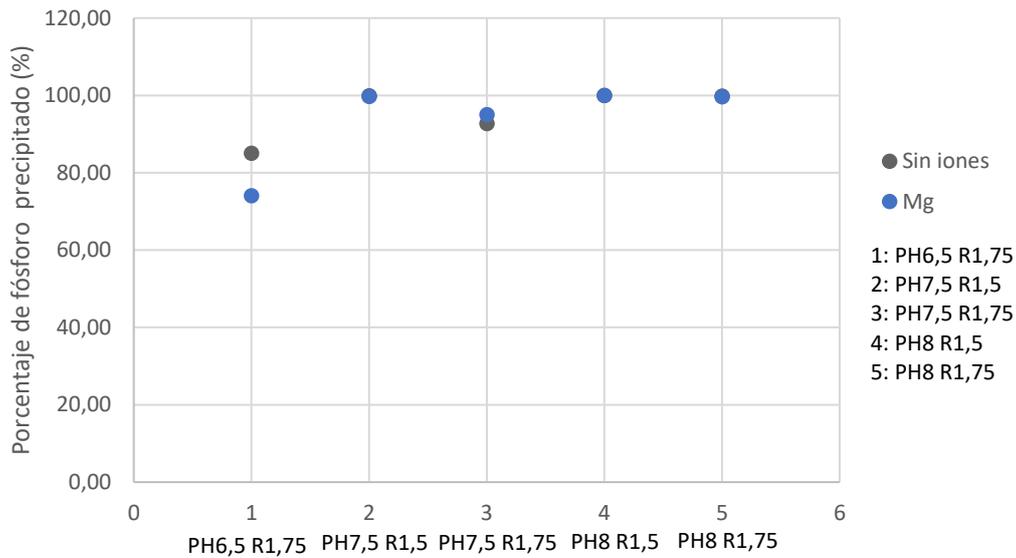


Figura 25: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de  $N_2$  con disoluciones modelo, sin y con ion  $Mg^{2+}$  ( $186 \pm 19$  ppm)

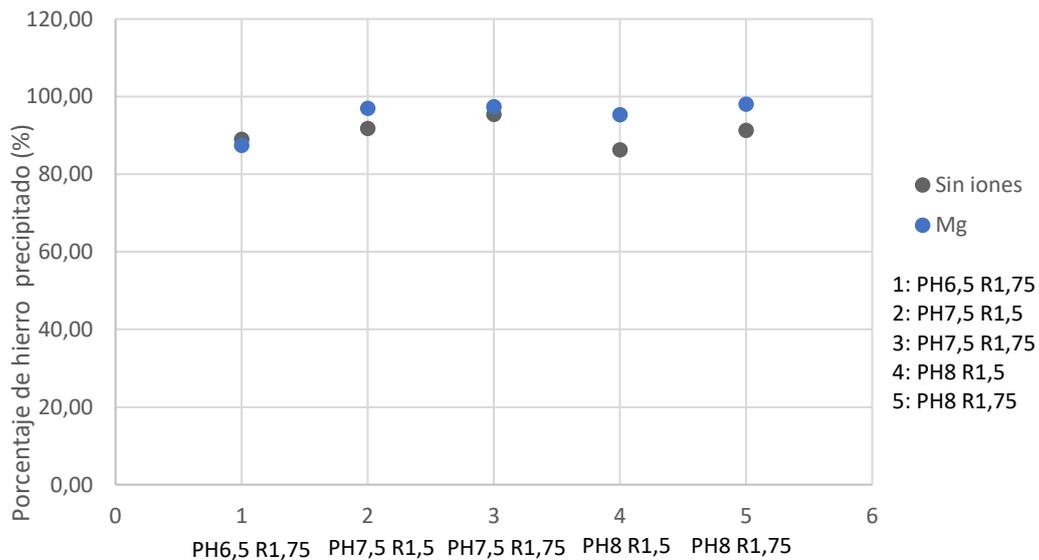


Figura 26: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de  $N_2$  con disoluciones modelo, sin y con ion  $Mg^{2+}$  ( $186 \pm 19$  ppm)

- **Prueba con iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$**

La adición simultánea de iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  no muestra ningún cambio significativo en la cantidad de vivianita precipitada, excepto para las condiciones pH 6,5 y relación molar 1,75. (Figura 27 y Figura 28). En estas condiciones se observa un aumento de la precipitación de fósforo y de hierro en torno al 10%. Los iones de calcio, al igual que los de magnesio, forman compuestos de fosfato competidores, lo que reduce la cantidad de fosfato disponible para la formación de vivianita.

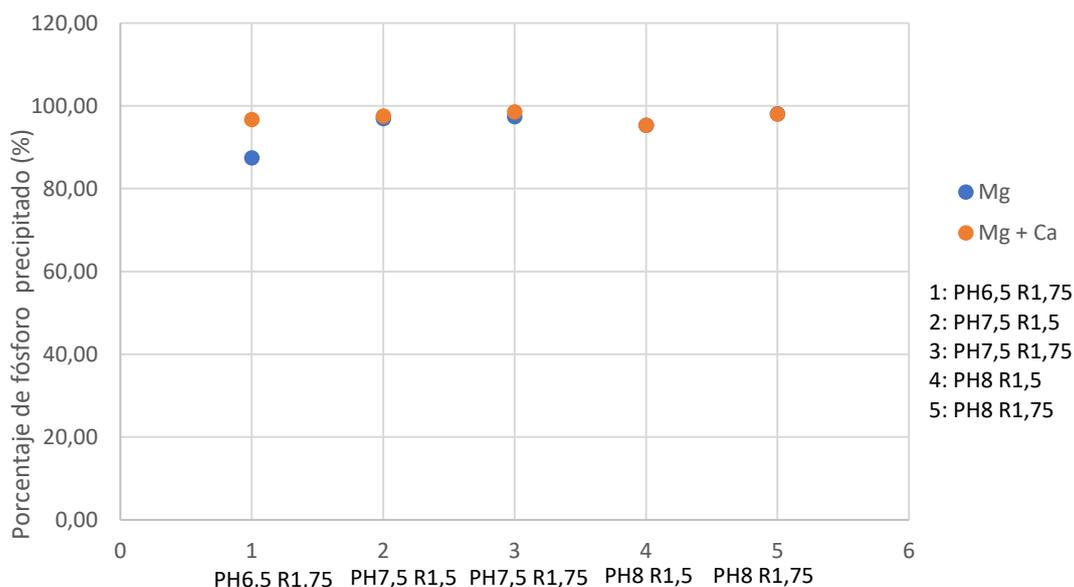


Figura 27: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg<sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm) y Ca<sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm)

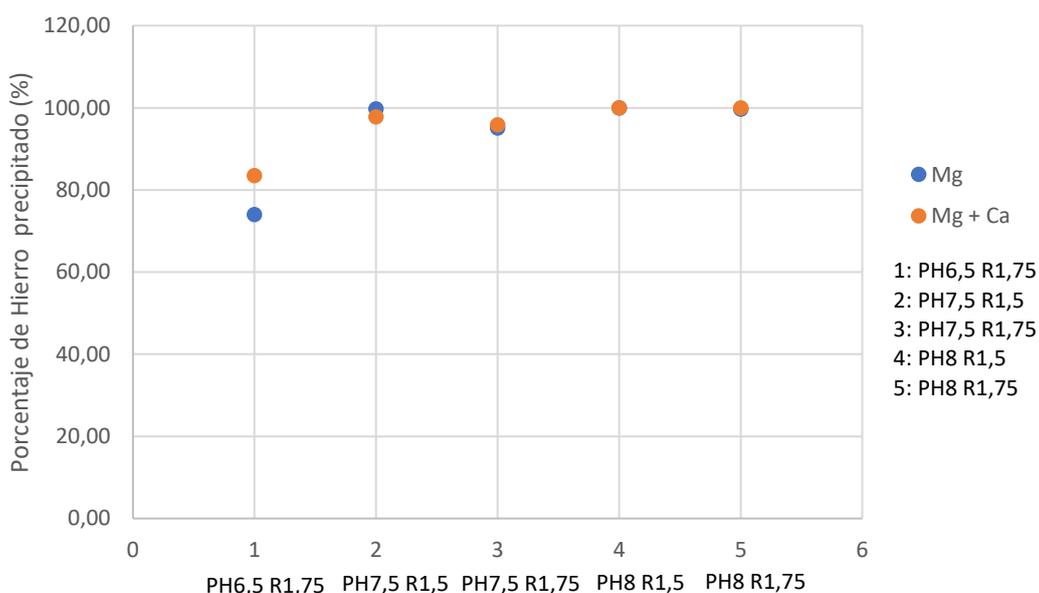


Figura 28: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg<sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm) y Ca<sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm)

- **Prueba con iones Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>**

Cuando se añaden iones K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> a los iones Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, no se observa ningún efecto en la cantidad de fósforo precipitado (Figura 29). Al contrario, estos iones parecen tener influencia en la cantidad de hierro precipitado (Figura 30). Los iones potasio y cloruro pueden interactuar con los reactivos precipitantes o las fases en formación, contribuyendo a la complejidad del medio de reacción y reduciendo aún más la precipitación de vivianita. Así, el fósforo precipitaría con otras especies que, con el hierro, conducen a un alto porcentaje de precipitación del fósforo, pero a un menor porcentaje de precipitación de vivianita.

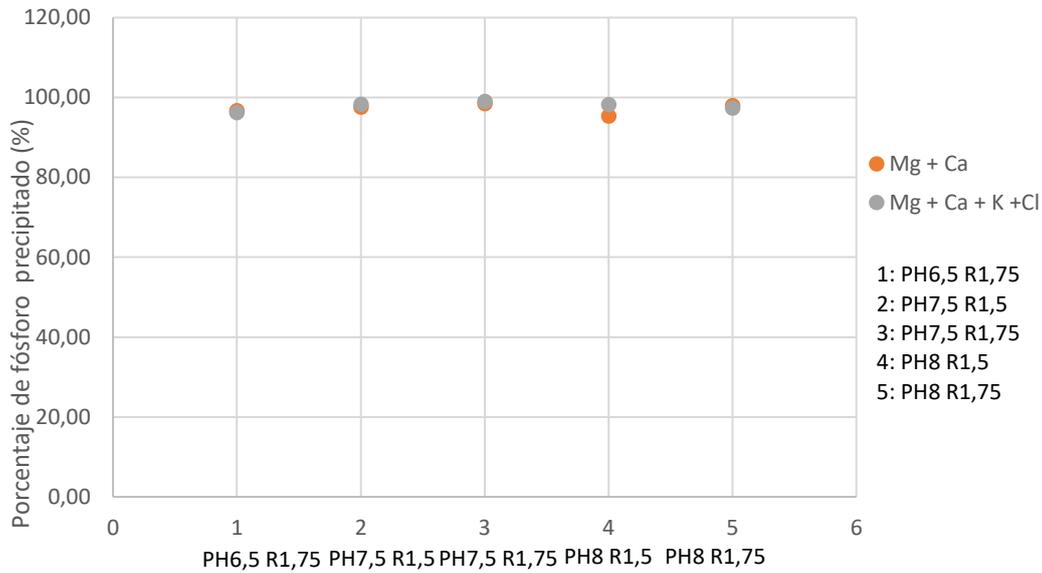


Figura 29: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg<sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca<sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K<sup>+</sup> (410 ± 13 ppm) y Cl<sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm)

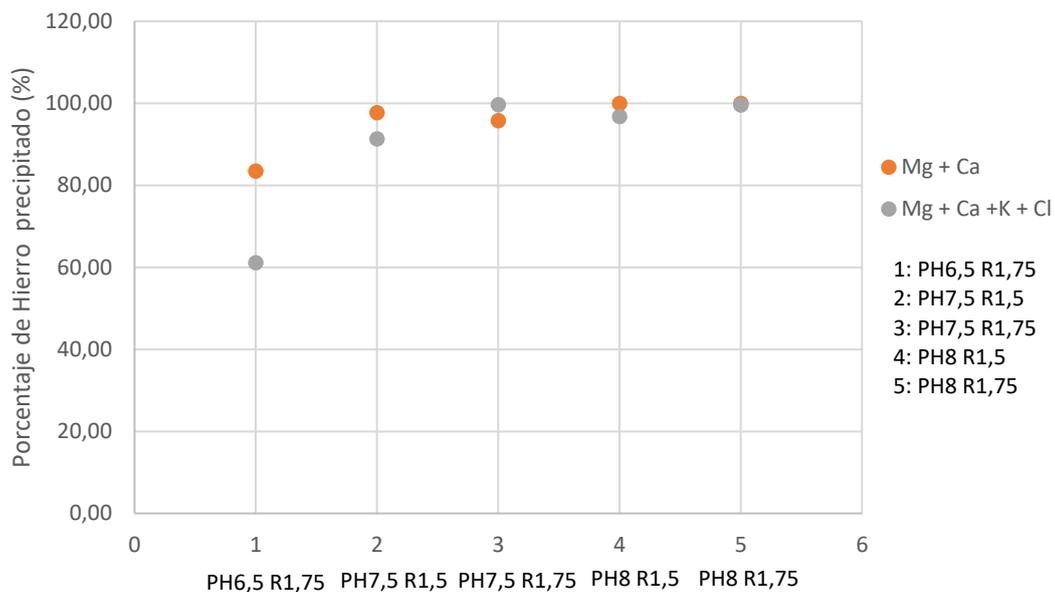


Figura 30: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg<sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca<sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K<sup>+</sup> (410 ± 13 ppm) y Cl<sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm)

- **Prueba con iones Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

La adición de todos los iones estudiados, incluidos los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, produce la mayor cantidad de fósforo precipitado, en torno al 100% (Figura 31). Los iones amonio, en particular, pueden formar complejos con los fosfatos o interferir en la formación de vivianita mediante mecanismos de competencia o complejación, formando, por ejemplo, estruvita. Este fenómeno se comprueba por el hecho de que la cantidad de hierro precipitado es mucho menor con los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el medio (Figura 32).

Estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del escurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana.

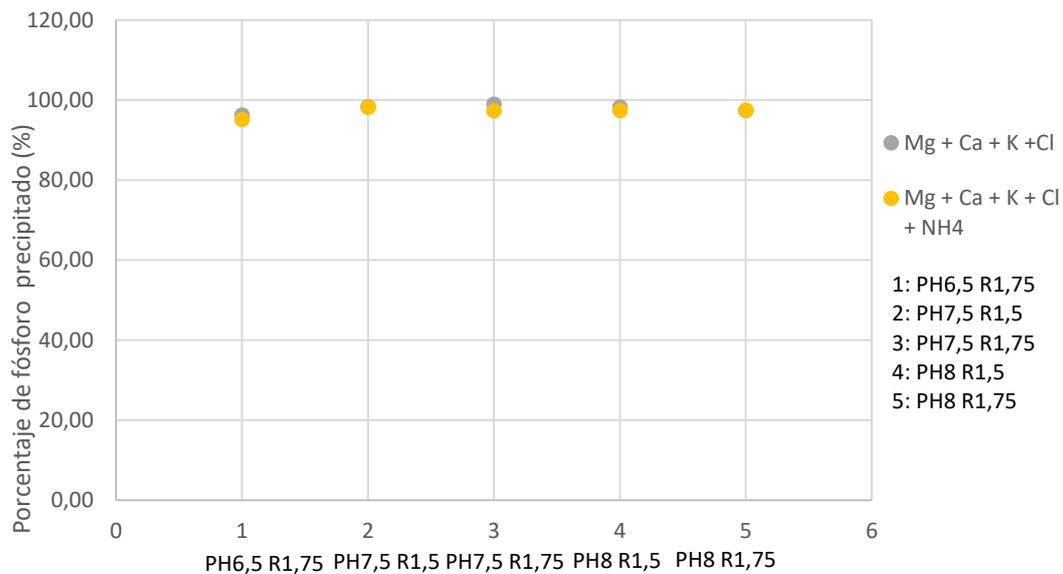


Figura 31: Evolución del porcentaje de fósforo precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg<sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca<sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K<sup>+</sup> (410 ± 13 ppm), Cl<sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (734 ± 23 ppm)

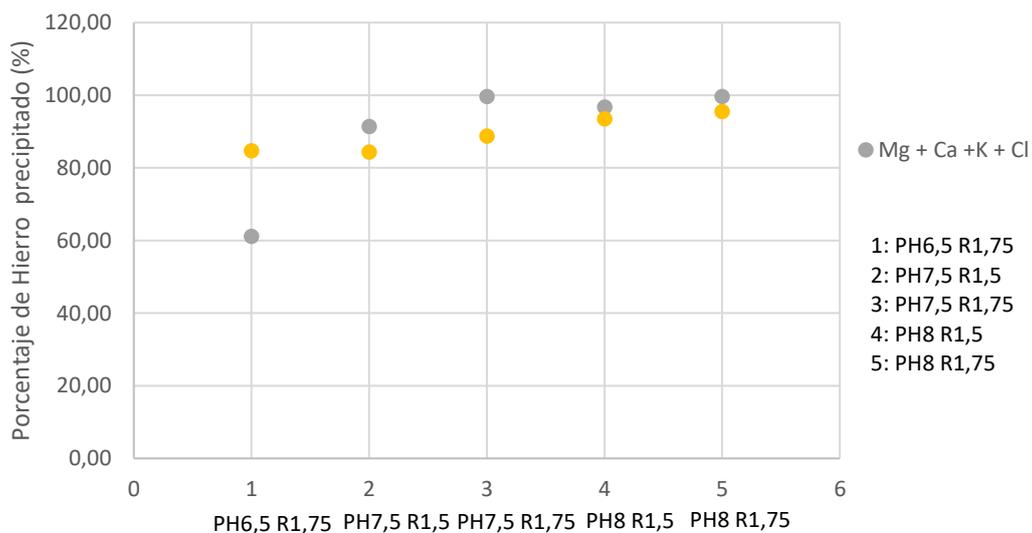


Figura 32: Evolución del porcentaje de hierro precipitado en atmósfera de N<sub>2</sub> con disoluciones modelo, con los iones Mg<sup>2+</sup> (186 ± 19 ppm), Ca<sup>2+</sup> (287 ± 89 ppm), K<sup>+</sup> (410 ± 13 ppm), Cl<sup>-</sup> (1809 ± 42 ppm) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (734 ± 23 ppm)

En conclusión, los resultados muestran que la presencia de iones interferentes como Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reduce la cantidad de vivianita precipitada, pero aumenta la cantidad de fósforo precipitado. Este resultado se podrá comprobar a continuación con el análisis colorimétrico y con el análisis por microscopio. La interferencia es progresiva, y cada adición de iones reduce aún más la cantidad de precipitado de vivianita. Estas observaciones son cruciales para comprender y optimizar las condiciones de precipitación de la vivianita en entornos reales en los que pueden estar presentes estos iones. Para maximizar la recuperación de fósforo en forma de vivianita, es esencial minimizar la presencia de estos iones interferentes o desarrollar estrategias para su gestión eficaz en el proceso de precipitación.

## 7.2. Observación de los precipitados

### 7.2.1. Observación de las muestras de los ensayos bajo atmósfera de nitrógeno

Para caracterizar la calidad de los precipitados de vivianita obtenidos durante los ensayos en atmósfera de nitrógeno, se evalúa el color del precipitado, indicativo de la pureza de la vivianita formada.

- **Efecto de la relación molar Fe/P**

La relación molar Fe/P también muestra una influencia significativa en la calidad del precipitado. Con una relación de 0,5, el precipitado tiene un tono verdoso, lo que indica una formación insuficiente de vivianita y la posible presencia de compuestos férricos. Al aumentar la proporción a 1, el color del precipitado cambia a un azul más intenso, especialmente a los valores de pH más bajos ensayados, indicando una mayor formación de vivianita. A una relación de 1,5, el precipitado alcanzó un color azul brillante, correspondiente a vivianita de gran pureza. Sin embargo, a una relación de 1,75 y 2, el color del precipitado vuelve a ser ligeramente más pálido, lo que sugiere la formación de un exceso de fases férricas u otras impurezas (Figura 33).

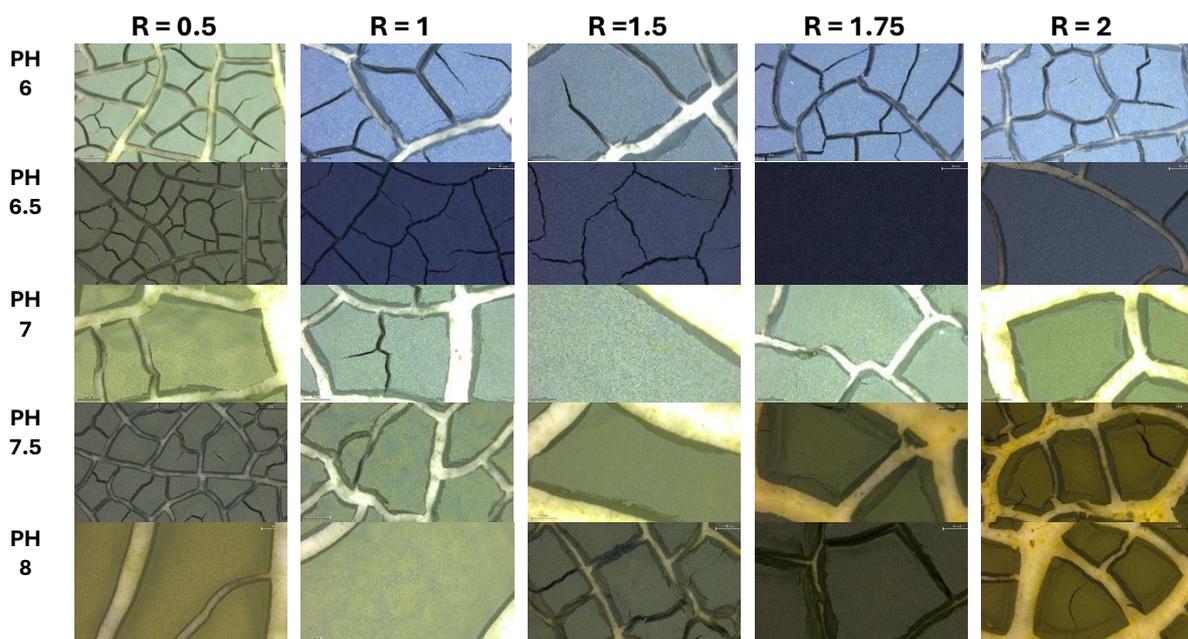


Figura 33: Fotos al microscopio de las muestras de precipitado en atmósfera de  $N_2$  con disoluciones modelo, a velocidad de agitación magnética de 400 rpm, sin interferencia de iones

- **Efecto del pH**

A un pH de 6 o 6,5, el precipitado obtenido tenía un color azul intenso, lo que indica una vivianita de gran pureza. Al aumentar el pH, llegando a pH 7, el color del precipitado se vuelve claramente más verde, lo que indica la probable presencia de impurezas o fases fosfatadas distintas de la vivianita pura. Cuando el pH se ajusta a 7,5 o 8, el color del precipitado se vuelve claramente más oscuro, lo que se puede traducir en una presencia mayor de iones  $Fe^{3+}$  y, así, una menor calidad del precipitado. Esto sugiere que el pH óptimo para promover la formación de vivianita sin interferencias significativas

de otros compuestos sería en el intervalo de 6 y 6,5. Este fenómeno puede ser explicado por el hecho de que a mayor pH precipitan más especies.

- **Condiciones óptimas identificadas**

Los resultados indican que las condiciones óptimas para la precipitación de vivianita, en términos de calidad, basada en el color del precipitado, son un pH de 6,5 y una relación molar Fe/P de 1,5 o 1,75. En estas condiciones, el precipitado presenta un color azul verdoso, característico de la vivianita pura de alta calidad según la bibliografía [18]. En este sentido, se han seleccionado las condiciones de pH 6,5 y relación molar 1,75 para los siguientes ensayos, aunque la cantidad de precipitado obtenido no sea la más elevada.

### 7.2.2. Observación de los precipitados de los ensayos bajo atmósfera de nitrógeno a diferente velocidad de agitación magnética

El objetivo de estos ensayos, realizados en las condiciones óptimas seleccionadas y en atmósfera de nitrógeno, es determinar la velocidad de agitación magnética óptima para la precipitación de fósforo en forma de vivianita. La calidad del precipitado se evalúa en función del color del precipitado, que es un indicador de la pureza de la vivianita formada.

- **Agitación a 200 rpm**

A una velocidad de agitación de 200 rpm, los precipitados obtenidos presentan colores muy diferentes. La muestra a pH 6,5 es azul intenso, lo que es sinónimo de una gran pureza. La muestra a pH 7,5 y R 1,75 es verde cocodrilo, y la otra muestra, a la misma relación molar y pH 8, parece más marrón. Para las muestras a relación molar 1,5, la de pH 7,5 se observa como verde oscuro y la de pH 8 verde musgo (Figura 34). Los colores de estos precipitados son más oscuros, lo que se puede traducir en una presencia mayor de iones  $Fe^{3+}$  y, así, una menor calidad de precipitado, favoreciendo la formación de ferrihidrita ( $Fe_5O_3(OH)_9$ ), que precipita a partir de pH 6,5 [19].

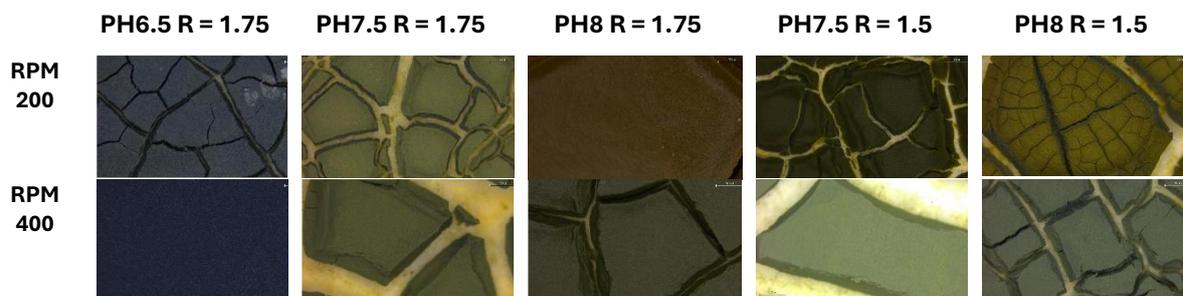


Figura 34: Fotos al microscopio de las muestras de precipitado en atmósfera de  $N_2$  con disoluciones modelo, a velocidad de agitación magnética de 200 y 400 rpm, respectivamente.

- **Agitación a 400 rpm**

A una velocidad de agitación de 400 rpm, el color del precipitado es similar a las muestras de relación molar 1,75 obtenidas a velocidad de agitación magnética 200 rpm. Con respecto a las muestras de relación molar 1,5, el precipitado tiene un color más claro (Figura 34). Esto sugiere que la agitación a esta velocidad permite una distribución muy homogénea de los reactivos y favorece la formación de vivianita de mayor pureza. Sin embargo, unas velocidades de agitación tan elevadas pueden suponer un mayor gasto energético y causar potencialmente efectos de erosión en el equipo.

- **Conclusión y condiciones óptimas**

En conclusión, las pruebas demostraron que el color del precipitado es un buen indicador de la calidad de la vivianita formada a diferentes velocidades de agitación. La velocidad de agitación de 400 rpm produce un precipitado de vivianita ligeramente de mayor pureza. Sin embargo, si se tienen en cuenta consideraciones prácticas y económicas, una velocidad de agitación de 200 rpm ofrece un compromiso óptimo. Esta velocidad permite producir vivianita de alta calidad manteniendo unos costes energéticos razonables. Estos resultados son esenciales para optimizar el proceso de recuperación de fósforo, garantizando una precipitación de vivianita eficaz y de alta calidad en condiciones industriales.

### 7.2.3. Observación de los precipitados de los ensayos bajo atmósfera de nitrógeno con interferencia de iones

Estas pruebas realizadas en atmósfera de nitrógeno tenían por objeto evaluar la interferencia de los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  y  $NH_4^+$  en la calidad y la cantidad de precipitado de fósforo en forma de vivianita. La calidad del precipitado se evalúa en función de su color, indicador de la pureza de la vivianita.

- **Prueba sin adición de iones**

En la prueba de control sin iones añadidos, el precipitado obtenido a pH 6,5 y relación molar 1,75 presenta un color azul intenso, característico de la vivianita de gran pureza. En las otras condiciones de pH y relación molar Fe/P, el precipitado obtenido es verde oscuro (Figura 35). Estas tonalidades indican las condiciones óptimas para llevar a cabo la precipitación sin interferencias de iones competidores, sirviendo así de referencia para las demás pruebas.

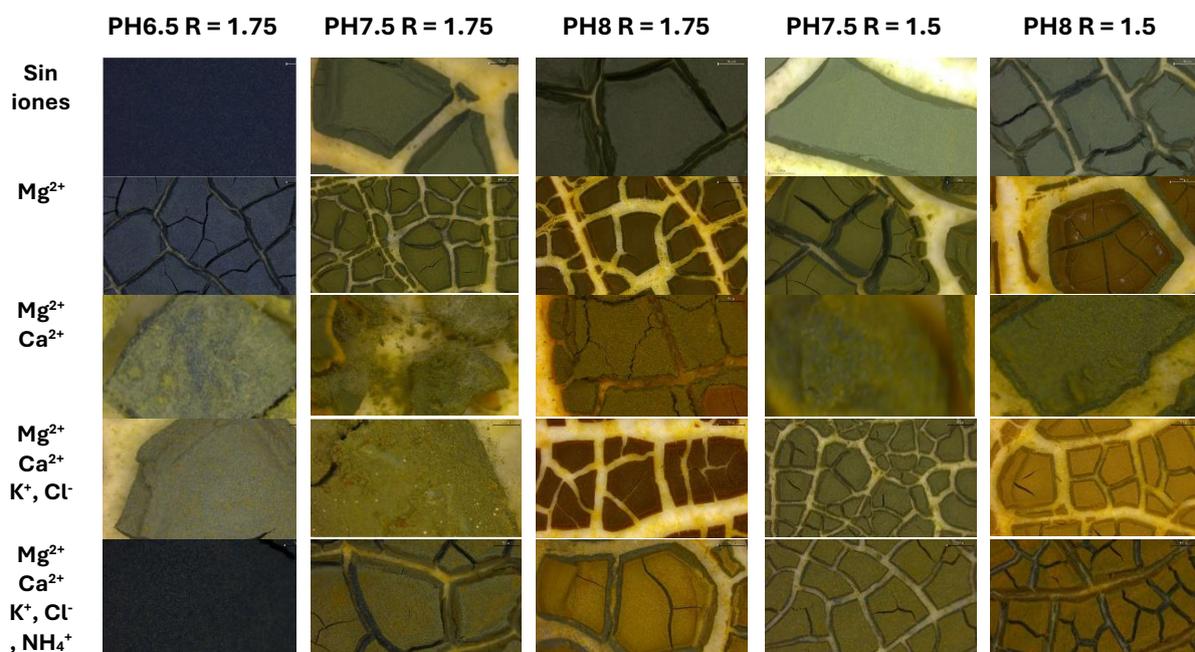


Figura 35: Fotos al microscopio de las muestras de precipitado en atmósfera de  $N_2$  con disoluciones modelo, a velocidad de agitación magnética de 200 rpm, con interferencia de iones

- **Prueba con iones  $Mg^{2+}$**

La adición de iones  $Mg^{2+}$  produce un ligero cambio en el color del precipitado, que pasa a ser azul más claro a pH 6,5 y R 1,75 y en las otras condiciones verde oscuro tendiendo a marrón (Figura 35). Este cambio de color sugiere que la presencia de iones de magnesio interfiere con la formación de vivianita pura, probablemente formando complejos con fosfatos y reduciendo así la disponibilidad de fosfatos para formar vivianita. Además, este color marrón podría provenir de la formación de ferrihidrita, que precipita a partir de pH 6 [20], lo que explicaría que el color marrón aparezca para los valores de pH 7,5 y 8.

- **Prueba con iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$**

El ensayo con iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  muestra un precipitado de color azul aún más pálido a pH 6,5 y R 1,75 (Figura 35). Esto indica que los iones calcio junto con los iones magnesio inhiben aún más la formación de vivianita pura. Los iones  $Ca^{2+}$  pueden formar compuestos de fosfato alternativos, lo que reduce la cantidad de vivianita formada. Los precipitados obtenidos en las otras condiciones no se ven muy afectados por los iones calcio, siendo el cambio de color despreciable.

- **Prueba con iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  y  $Cl^-$**

La adición de iones  $K^+$  y  $Cl^-$ , además de los iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , da lugar a un precipitado con un color azul verdoso a pH 6,5 y R 1,75 (Figura 35). Esta observación sugiere que los iones potasio y cloruro introducen una complejidad adicional en la disolución, aumentando las interferencias y reduciendo la pureza de la vivianita precipitada. Además, a pH 7,5, el precipitado se queda igual de color, pero, al contrario, a pH 8 los precipitados tienden a un color más marrón, siendo marrón ocre a la relación molar 1,5 y marrón oscuro a la relación molar 1,75. Esto se traduce en una interferencia mayor de los iones  $K^+$  y  $Cl^-$  a pH 8 que a pH 7,5.

- **Prueba con iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  y  $NH_4^+$**

El ensayo con todos los iones estudiados, incluidos los iones  $NH_4^+$ , muestra un precipitado de color azul aún más intenso que sin iones a pH 6,5 y R 1,75, indicando vivianita de alta calidad en estas condiciones.

Además, a pH 7,5 y R 1,5, el precipitado se queda igual de color, pero a pH 7,5 y R 1,75, el precipitado aparece más oscuro (Figura 35). Finalmente, los precipitados obtenidos a pH 8 vuelven a ser de color verde-marrón más oscuro, indicando interferencias en la precipitación. Los iones amonio, en particular, pueden formar complejos competitivos con los fosfatos o alterar el pH local, exacerbando las interferencias ya causadas por otros iones.

En conclusión, los ensayos demuestran que la presencia de iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  y  $NH_4^+$  interfieren significativamente en la calidad de la precipitación de vivianita, en particular a pH 7,5 y 8. El precipitado más puro, de color azul intenso, se obtuvo sin iones añadidos a pH 6,5, lo que confirma que estos iones competitivos reducen la pureza de la vivianita formada. La adición progresiva de estos iones muestra un deterioro gradual de la calidad del precipitado, destacando la importancia de minimizar la presencia de estos iones en el medio de reacción para optimizar la recuperación de fósforo en forma de vivianita pura.

Al final, considerando tanto la calidad del precipitado como su cantidad, los costes energéticos y los costes químicos, se ha considerado que las condiciones óptimas de recuperación de fósforo en este proyecto son pH 8 y relación molar 1,75. Por eso, a continuación, se trabajará en estas condiciones de precipitación.

### 7.3. Ultrafiltración

El proceso de ultrafiltración se lleva a cabo utilizando la corriente de escurrido de la estación depuradora de aguas residuales, con el objetivo de eliminar la materia orgánica y mejorar la calidad del agua para las pruebas de precipitación de fósforo en forma de vivianita. Se han medido los distintos parámetros fisicoquímicos del escurrido antes y después del proceso de ultrafiltración para evaluar la eficacia de este método.

Tabla 4: Características fisicoquímicas de la corriente de escurrido, antes y después de filtrar, y comparación con la bibliografía

Parámetro	Escurreido	Escurreido filtrado (60 µm)	Yuan Pan et al. 2020 [11]
pH	8,06	8,07	7,7
Conductividad (mS/cm)	6,19	6,5	12,01 ± 0,37
Turbidez (NTU)	178	188	-
SST <sup>a</sup> (mg/L)	156 ± 10	161 ± 9	2707 ± 186
SSV <sup>b</sup> (mg/L)	101,4 ± 8,4	107,3 ± 0,6	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> total (mg/L)	553,5 ± 7,5	516 ± 21	1417 ± 29
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> total (mg/L)	20 ± 1	19 ± 1	103 ± 6
DQO <sup>c</sup> (mg/L)	306,5 ± 2,5	298,5 ± 3,5	1663 ± 35

<sup>a</sup> SST: sólidos en suspensión totales ; <sup>b</sup> SSV: sólidos en suspensión volátiles; <sup>c</sup> DQO: demanda química de oxígeno

La corriente de escurrido obtenida se filtra a través de un filtro de 60 µm y después pasa por el proceso de ultrafiltración. De esta manera, tres corrientes participan en el proceso: escurrido inicial, escurrido filtrado a 60 µm y permeado de UF de proveniente del escurrido filtrado.

Los resultados no muestran cambios significativos tras la filtración con el filtro de 60 µm, aunque se ve que las partículas gruesas fueron retenidas por este filtro (Figura 36). Estas partículas son pocas, por lo que el escurrido utilizado tiene mayoritariamente partículas suspendidas menores de 60 µm, ya que, según la Figura 37 y Tabla 4, se observa que el escurrido tiene partículas en suspensión. Aunque no se ha logrado una gran disminución de los SS y de la turbidez con el filtro de 60 µm, es necesario ponerlo para cuidar la membrana de UF, ya que las características del escurrido no son siempre las mismas y suelen depender de lo que entra al digestor, que a veces suele ser mezcla de fango con otros residuos orgánicos estacionarios (Tabla 5).

Al contrario, los resultados (Tabla 47) muestran una mejora significativa de la calidad del agua tras la ultrafiltración. La turbidez se ha reducido de 188 NTU a 3,33 NTU, lo que indica una eliminación eficaz de las partículas en suspensión. Este resultado se puede observar en la Figura 37, donde se observa un cambio de color y de turbidez importante. Los sólidos en suspensión totales se han reducido de aproximadamente 160 mg/L en la corriente inicial a menos de 10 mg/L tras la ultrafiltración, o sea una eliminación en torno al 95%. Con respecto a los sólidos totales volátiles, que corresponden al 65% de los sólidos en suspensión totales en este caso, se observa una reducción en torno al 95%

igualmente, pasando de 107 mg/L a 5 mg/L. La concentración de iones amonio se ha reducido del orden del 5%. Finalmente, la DQO, un indicador de la cantidad de materia orgánica se redujo de 300 mg/L a 200 mg/L, lo que demuestra una eliminación sustancial de materia orgánica.

Estas mejoras demuestran la eficacia del proceso de ultrafiltración en la depuración de la corriente de escurrido, haciéndola más adecuada para las etapas posteriores de precipitación del fósforo en forma de vivianita. Los parámetros físicos estabilizados, como el pH y la conductividad, confirman que la ultrafiltración se ha dirigido principalmente a los sólidos en suspensión y a la materia orgánica, sin afectar a las características fisicoquímicas básicas del agua ni a los nutrientes que se quiere recuperar, el fósforo y el nitrógeno.



Figura 36: Filtro de 60  $\mu\text{m}$  antes (izquierda) y después (derecha) de filtrar la corriente de escurrido

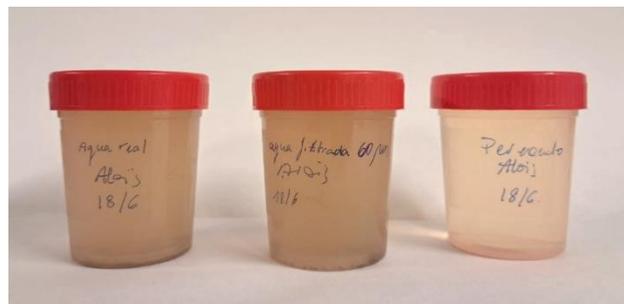


Figura 37: Muestras de la corriente de escurrido antes de filtrar a 60  $\mu\text{m}$ , después y del permeado de la UF (respectivamente de izquierda a derecha)

En la Tabla 5 se comparan los resultados obtenidos con el permeado de escurrido obtenido por M. Cifuentes-Cabezas et al., 2023 [21]. En este estudio se utiliza una membrana RAY100 de Orelis mientras que en la literatura propuesta se utilizó una membrana de 5 kDa de corte molecular de la casa comercial Microdyn Nadir. Además, las diferencias observadas pueden ser debidas a las características iniciales del escurrido.

Tabla 5: Características fisicoquímicas del permeado obtenido tras la ultrafiltración del escurrido y comparación con las características del permeado obtenido tras la ultrafiltración del escurrido obtenidas de la literatura científica [21]

Parámetro	Permeado obtenido	M. Cifuentes-Cabezas et al. 2023 [21]
pH	8,19	8,00
Conductividad (mS/cm)	5,59	6,99
Turbidez (NTU)	3,33	-
SST <sup>a</sup> (mg/L)	7,4 ± 1,5	3030 ± 540
SSV <sup>b</sup> (mg/L)	5 ± 2,8	-
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> total (mg/L)	18 ± 1	15 ± 12
DQO <sup>c</sup> (mg/L)	195,5 ± 5,5	184 ± 6,4
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	135 ± 5	308 ± 23
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	104,5 ± 1,5	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> total (mg/L)	504 ± 30	555 ± 28
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	0,22 ± 0,04	-
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	10 ± 7	-
K <sup>+</sup> (mg/L)	625 ± 75	-

<sup>a</sup> SST: sólidos en suspensión totales ; <sup>b</sup> SSV: sólidos en suspensión volátiles; <sup>c</sup> DQO: demanda química de oxígeno

Los resultados obtenidos (Tabla 5) muestran concentraciones en iones amonio y calcio al torno al 30% de las concentraciones en la corriente de escurrido (Tabla 4). Con respecto a la DQO, se obtiene una concentración en el permeado de 195,5 ppm, o sea el 10 % de la concentración en la corriente de escurrido. Este valor muestra la eficiencia de la membrana en la eliminación de la materia orgánica de la corriente.

La eficacia del proceso de ultrafiltración se evalúa no sólo a través de los parámetros fisicoquímicos del agua, sino también por el flujo de permeado durante el tiempo y el ensuciamiento de la membrana durante las pruebas. Estos son factores críticos por considerar en el proceso de ultrafiltración, los cuales influyen en el rendimiento y la durabilidad del sistema de ultrafiltración.

En primer lugar, se presenta la permeabilidad hidráulica de la membrana, determinada a partir del ensayo con agua destilada a diferentes presiones (1, 1,5 y 2 bar) (Figura 38).

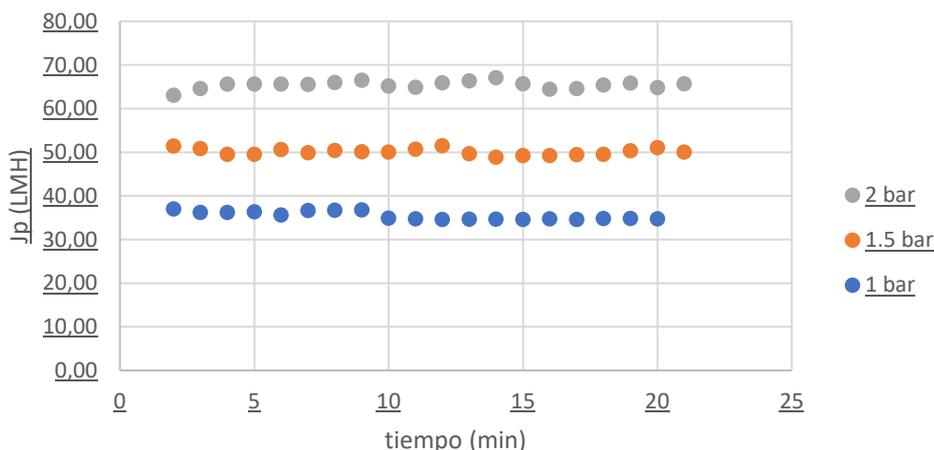


Figura 38: Densidad de flujo de permeado de la membrana de ultrafiltración a 1, 1,5 y 2 bares con agua destilada, antes de los ensayos

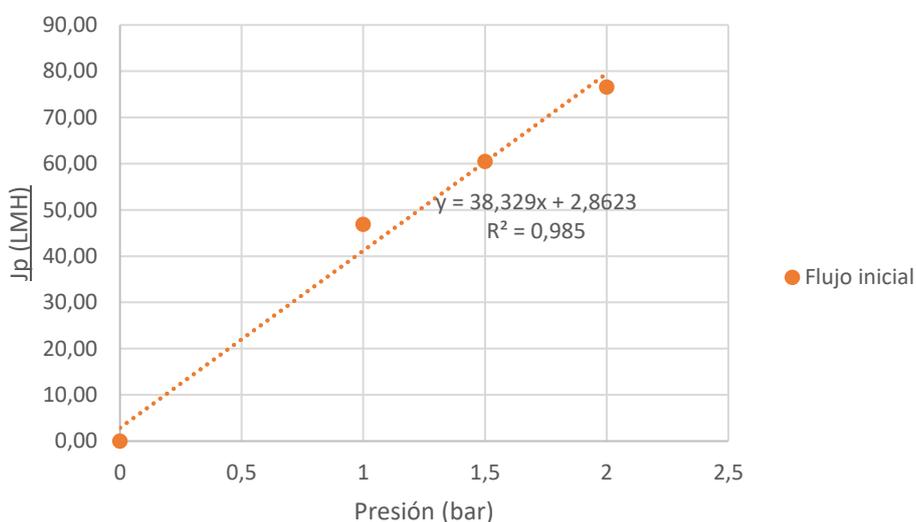


Figura 39: Permeabilidad inicial de la membrana de ultrafiltración

A partir de los flujos de la Figura 38, se obtiene la permeabilidad (Figura 39) de la membrana, que resulta ser de  $38,329 \frac{L}{m^2 \cdot bar \cdot hr}$ . La permeabilidad hidráulica es una característica propia de cada membrana. En este caso, a 1,5 bar, presión a la cual se realizará el ensayo, la densidad de flujo de permeado con agua destilada es alrededor de  $50 \frac{L}{m^2 \cdot hr}$  (LMH).

Al inicio de las pruebas con la corriente de escurrido filtrada a  $60 \mu m$ , la membrana de ultrafiltración presenta una densidad de flujo de permeado elevada, sobre  $60 \frac{L}{m^2 \cdot hr}$  (LMH) (Figura 40), luego, durante los primeros 20 minutos, el flujo de permeado desciende, hasta llegar a un flujo de permeado estable, en torno a 35 LMH, lo que corresponde a una densidad de flujo de permeado suficientemente elevada y, como se ha visto, alcanzando una separación eficaz de las partículas y la materia orgánica presentes en la corriente de escurrido. Los parámetros fisicoquímicos medidos inicialmente se mantuvieron estables, con una reducción significativa de la turbidez, los sólidos en suspensión y la DQO.

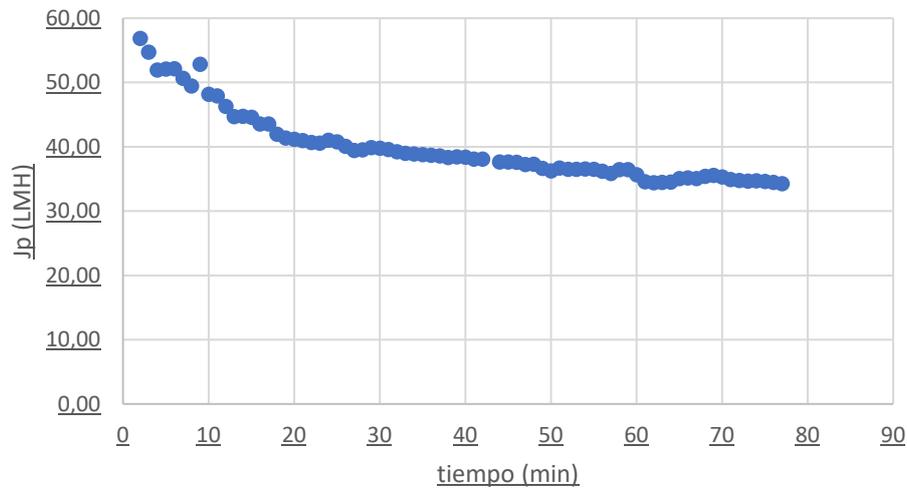


Figura 40: Evolución de la densidad de flujo de permeado de la membrana de ultrafiltración con el tiempo durante el primer día de tratamiento del escurrido de centrifuga

A medida que avanzan las operaciones, se observa un ensuciamiento progresivo de la membrana. Este ensuciamiento se manifiesta por una disminución del flujo de agua a través de la membrana y un aumento de la presión transmembrana (PTM). Como se observe en la Figura 41, el flujo de permeado disminuye significativamente después de varias horas de funcionamiento continuo. Inicialmente, el flujo es de 40 LMH, pero desciende a 30 LMH tras varias horas de funcionamiento, lo que indica un ensuciamiento significativo. Además, cada tramo observado en la figura corresponde a un día diferente, incluyendo una limpieza preventiva con agua al finalizar cada día. Se observa que, de forma independiente a la disminución del flujo, se logra una tendencia estable.

Por otro lado, la pérdida de presión en el módulo de membrana aumentó con el tiempo, por lo que se tuvo que regular periódicamente la presión para la mantener la presión transmembrana en 1,5 bar, evitando la disminución de la fuerza impulsora.

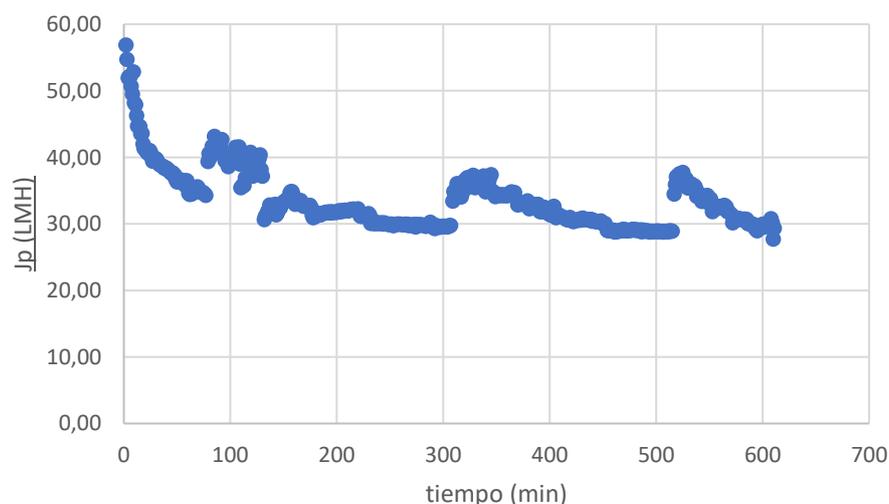
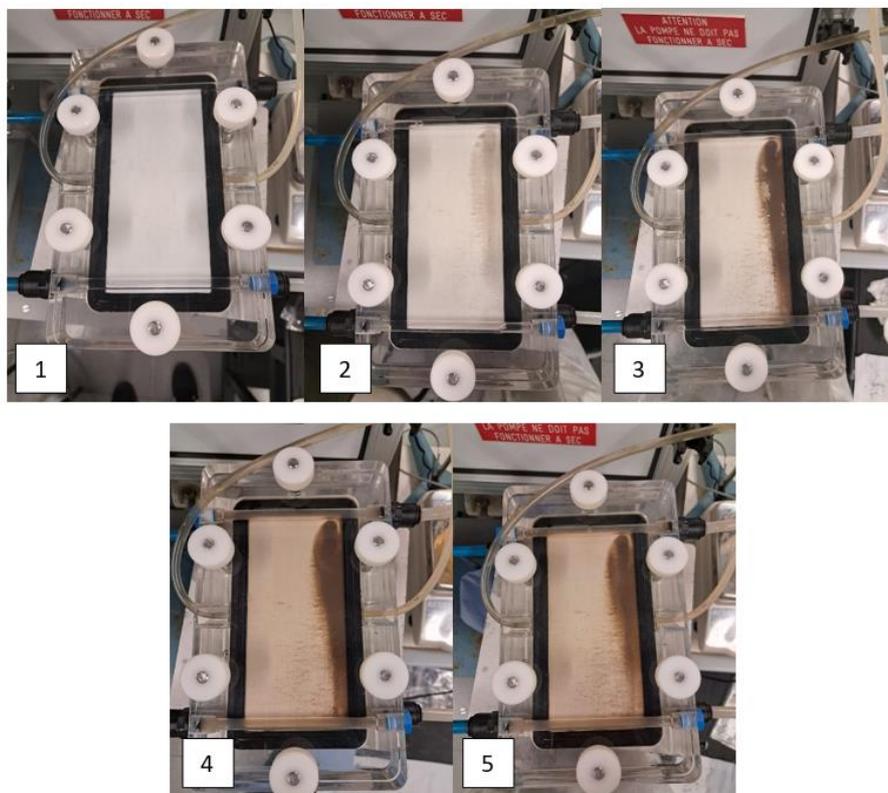


Figura 41: Evolución de la densidad de flujo de permeado de la membrana de ultrafiltración con el tiempo durante la totalidad del ensayo de tratamiento del escurrido de centrifuga

El ensuciamiento observado se debe principalmente a la acumulación de materia orgánica y partículas finas en la superficie y dentro de los poros de la membrana. Este ensuciamiento se puede observar en la membrana (Figura 42), que se pone amarilla poco a poco, y aparece una franja marrón.



*Figura 42: Ensuciamiento de la membrana de ultrafiltración al tratar el ecurrido de centrifuga:*  
1. Membrana limpia 2. Membrana al fin del primer día 3. Membrana al fin del segundo día 4. Membrana al fin del tercer día 5. Membrana al fin del cuarto día

Para mantener la eficacia del sistema de ultrafiltración, se establecen procedimientos de limpieza periódicos. Estos procedimientos corresponden a una limpieza con agua destilada de la membrana después cada ensayo. Estas limpiezas permiten aumentar la permeabilidad inicial de la membrana, como se puede ver en la Figura 41. En efecto, en cada inicio de ensayo se nota un incremento de la permeabilidad que disminuye hasta llegar a un valor fijo, alrededor de 30 LMH. Sin embargo, las limpiezas realizadas no permiten eliminar la totalidad de la suciedad (Figura 43), de modo que para la recuperación de la membrana se necesitaría una limpieza química, que no es el foco del estudio.

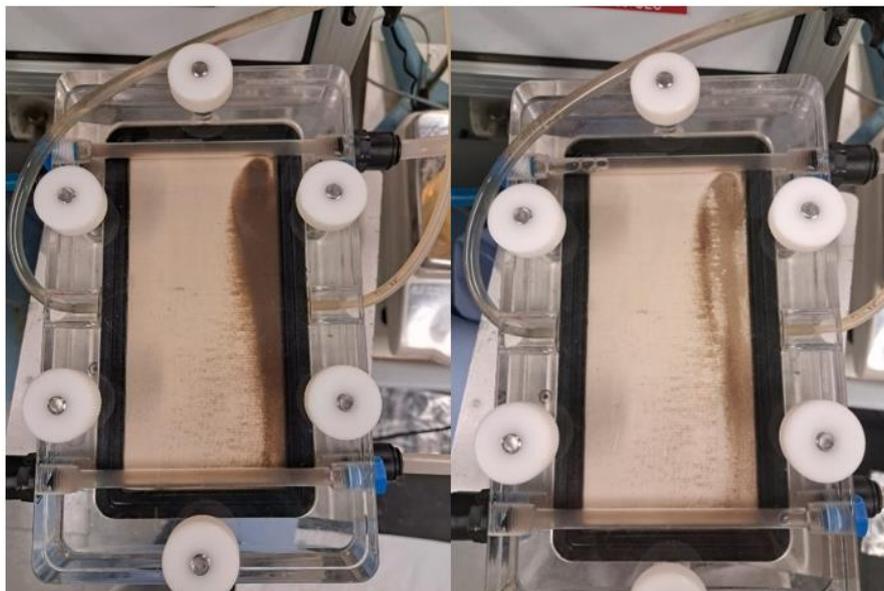


Figura 43: Membrana de ultrafiltración sucia (izquierda) y tras limpieza con agua destilada (derecha) en los ensayos con escurrido de centrifuga

Finalmente, después de todos los ensayos, de la misma manera que al inicio del proceso, se determina la permeabilidad de la membrana con agua destilada (Figura 44). Se observa una disminución de la permeabilidad debida a la obstrucción de la membrana por la suciedad.

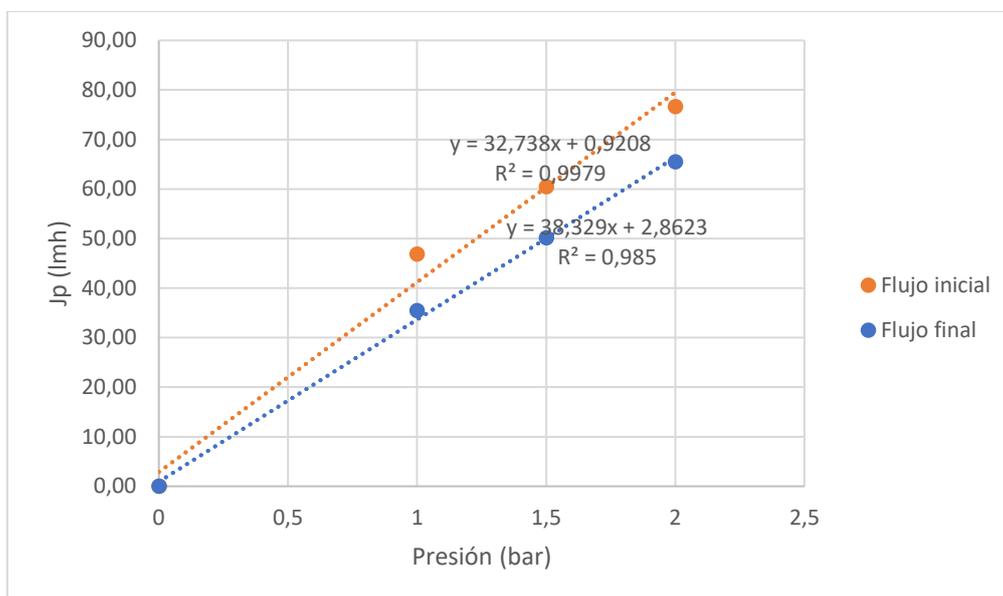


Figura 44: Permeabilidad de la membrana de ultrafiltración antes y después de los ensayos con el escurrido

En resumen, el ensuciamiento de la membrana es un reto inevitable en el proceso de ultrafiltración, que influye directamente en la densidad de flujo de permeado y la presión transmembrana. Aunque la ultrafiltración demuestra una gran eficacia en la mejora de la calidad del agua, la acumulación gradual de materia orgánica y partículas finas en la membrana ha hecho necesarias intervenciones periódicas de limpieza para mantener el rendimiento del sistema. Estas observaciones subrayan la importancia de las estrategias de gestión del ensuciamiento para garantizar la durabilidad y eficacia continuada de los sistemas de ultrafiltración en el tratamiento de aguas residuales.

#### 7.4. Contactor de membrana

A partir del efluente obtenido en el proceso de ultrafiltración, se han ensayado dos configuraciones: un primer ensayo consistente en la precipitación directa del permeado obtenido tras la ultrafiltración, y un segundo ensayo en el que esta agua fue tratada previamente mediante un contactor de membrana para eliminar el amonio antes de la precipitación. El objetivo de estos ensayos es estudiar la cantidad y calidad de precipitado de vivianita obtenido a partir del agua real, pero también determinar si los iones amonio tienen influencia en el precipitado obtenido a partir de esta agua. Ambas precipitaciones se han realizado a pH 8 y relación molar 1,75, las condiciones óptimas seleccionadas anteriormente.

En la primera prueba, el agua obtenida tras la ultrafiltración se utilizó directamente para la precipitación de fósforo. Los resultados de esta precipitación corresponden al punto 1 de la Figura 45. Mientras que, en la segunda prueba, el agua ultrafiltrada se trató mediante un contactor de membrana para eliminar el amonio antes de la precipitación. Los resultados de esta precipitación corresponden al punto 2 de la Figura 45.

A través de la Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8, se observa que el contactor de membrana permite eliminar el 70% del amonio contenido en la corriente inicial. Este porcentaje se divide en dos partes: el 50% corresponden al amonio que se recoge en el ácido, y el 20% restante se pierde en el proceso. Así, al final, en ambas secuencias de tratamiento, se puede recuperar aproximadamente el 50% del amonio contenido inicialmente en el permeado. De manera más concreta, en la prueba 1 se recupera un 54%, mientras que en la prueba 2 se recupera un 49%. En este sentido, la prueba 1 es más interesante al nivel de recuperación de nitrógeno.

Tabla 6: Concentraciones en iones amonio tras el tratamiento del escurrido de centrifuga por medio de los tres procesos consecutivos que se indican (prueba 1)

Parámetro	Permeado a pH 10	Precipitación	Proceso de contactor
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> total (mg/L)</b>	491 ± 9	431 ± 8	111 ± 5

Tabla 7: Concentraciones en iones amonio tras el tratamiento del escurrido de centrifuga por medio de los tres procesos consecutivos que se indican (prueba 2)

Parámetro	Permeado a PH 10	Proceso de contactor	Precipitación
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> total (mg/L)</b>	475,5 ± 4,5	151 ± 3	134,5 ± 2,5

Tabla 8: Concentraciones en iones amonio en el ácido sulfúrico tras el tratamiento del escurrido por contactor de membrana en las pruebas 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor) y 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación)

Parámetro	Prueba 1	Prueba 2
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> total (mg/L)</b>	231 ± 4,5	234,5 ± 2,5

Se observa en la Figura 45, que la precipitación de hierro es similar en ambos casos, llegando al 90%. Este valor es elevado, y está cerca del 95% de precipitación de la Figura 32, significando que los iones exteriores tienen influencia en la reacción, pero el resultado está muy cerca de los resultados obtenidos con agua real. Con respecto a la precipitación de fósforo, se observa una ligera diferencia en porcentaje de precipitación al comparar las pruebas 1 y 2, pero es despreciable, llegando a un valor promedio de 87% de precipitación. En este caso, el valor está un poco más lejos del valor obtenido durante los ensayos con agua simulada, que es igual a casi 100% (Figura 31). Este resultado significa que otros iones que no fueron estudiados en el proceso pueden interferir también en la precipitación de vivianita. Así, ambas secuencias de tratamiento (procesos 1 y 2) son similares al nivel de la precipitación química, pero una diferencia importante es el ajuste de pH a 10 antes del proceso de contactor de membrana. Eso significa que en la prueba dos hace falta aumentar el pH de 8 a 10 para el proceso de contactor de membrana y después bajar este pH a 8 para la precipitación. Esta modificación de pH se hace mediante sosa y ácido clorhídrico. En este sentido, obteniendo resultados similares de precipitación, es más rentable aplicar el proceso de contactor de membrana después de la precipitación del fósforo.

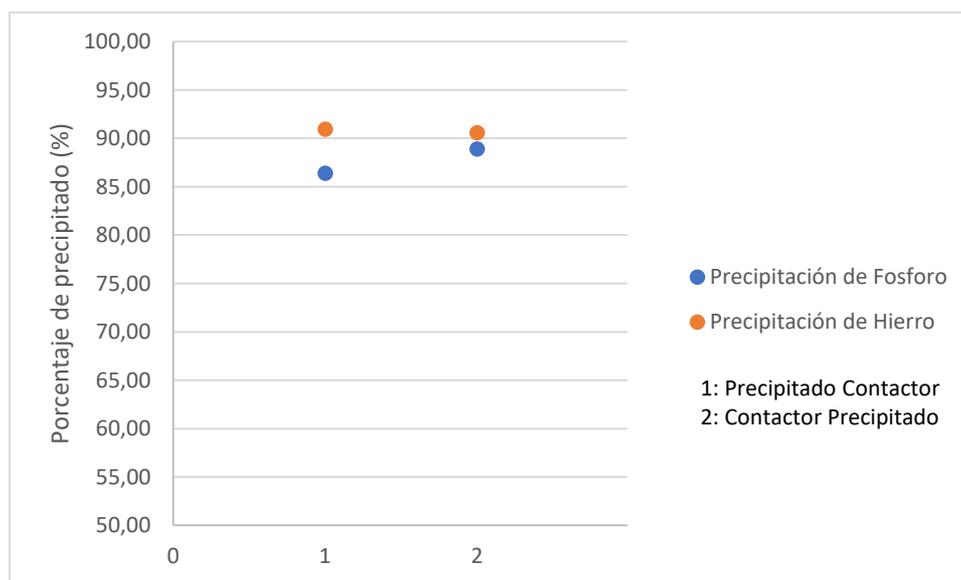


Figura 45: Evolución del porcentaje de precipitación para el fósforo y el hierro tras la ultrafiltración del escurrido de centrifuga, según el proceso considerado

Además, la prueba 1 produce un precipitado marrón claro (Figura 46), similar al precipitado obtenido en el ensayo de interferencia de iones con el amonio añadido, mientras que la prueba 2 produce un precipitado marrón oscuro, similar al precipitado obtenido en el ensayo de interferencia de iones sin el amonio (Figura 46). Las fotografías indican impurezas en ambos casos.

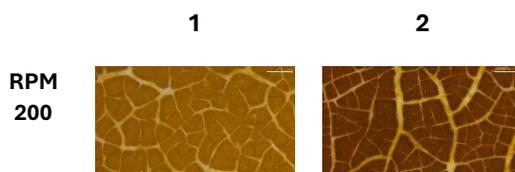


Figura 46: Fotos al microscopio de los precipitados obtenidos a velocidad de agitación magnética de 200 rpm, a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75, con el agua real tratada mediante las secuencias 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor) y 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación)

Al final, los resultados muestran que el tratamiento del agua real con un contactor de membrana para eliminar el amonio antes de la precipitación de fósforo no tiene influencia ni en la cantidad ni en la calidad del precipitado de vivianita. En efecto, a partir del escurrido se obtienen 250 mg/L de precipitado en la prueba 1 y 240 mg/L en la prueba 2. Así, es más interesante, tanto para la recuperación de fósforo como de nitrógeno, realizar el proceso de precipitación y después el proceso de contactor de membrana, el cual necesita ajustar el pH alrededor de 10.

### 7.5. Caracterización de los precipitados por microscopía electrónica de barrido

El objetivo de las pruebas realizadas en atmósfera de nitrógeno es determinar la cantidad y la calidad de la precipitación de fósforo en forma de vivianita, utilizando agua real. Para ello se utilizó el análisis por microscopía electrónica de barrido.

El SEM permite obtener fotos de las muestras obtenidas, así como sus composiciones. Considerando la fórmula química de la vivianita,  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , fijando la cantidad molar del fósforo en 2,00, se debería obtener un valor de 16 para el oxígeno y 3 para el hierro. Se observan, en la Tabla 9, las relaciones molares de cada componente del precipitado, según las condiciones de trabajo. Se observa que a relación molar Fe/P 1,5 para cualquier pH, y a pH 6,5 y relación molar Fe/P 1,75, la cantidad molar de oxígeno está por encima del valor esperado teóricamente [16], mientras que a relación molar Fe/P 1,75, a pH 7,5 y 8, se obtiene un valor cerca de 16. Con respecto a la cantidad de moles de hierro, a pH 6,5 el valor de hierro está cerca del 3, mientras que, para las otras condiciones, el valor es ligeramente más elevado.

Estos resultados muestran que en las condiciones siguientes: relación molar Fe/P 1,5 a cualquier pH, y a pH 6,5 y relación molar Fe/P 1,75, se obtiene una vivianita de baja calidad, mientras que a relación molar Fe/P 1,75, a pH 7,5 y 8, la vivianita es de mejor calidad.

Tabla 9: Relación molar de los diferentes elementos contenidos en los precipitados obtenidos a partir del agua simulada en las diferentes condiciones de precipitación, a 200 rpm

	SEM (% molar)					
	O	Na	P	S	K	Fe
PH 6,5/R1,75	33,81	0,25	2,00	0,09	0,10	3,46
PH 7,5/R1,5	42,70	0,55	2,00	0,20	0,22	4,40
PH 7,5/R1,75	16,66	0,00	2,00	0,07	0,10	4,39
PH 8/R1,5	37,87	0,23	2,00	0,04	0,13	4,66
PH 8/R1,75	18,34	0,84	2,00	0,31	0,16	4,51

Al final, considerando tanto la calidad del precipitado como su cantidad, los costes energéticos y los costes químicos, se ha considerado que las condiciones óptimas de recuperación de fósforo en este proyecto son pH 8 y relación molar 1,75. Por eso, a continuación, se trabajará en estas condiciones de precipitación.

A continuación, se consideraron las dos configuraciones anteriormente comentadas: la prueba 1, que consiste en la precipitación directa tras ultrafiltración y después aplicar el proceso de contactor de membrana, y la prueba 2, que consiste en la precipitación tras pasar por el contactor de membrana para eliminar el amonio.

Se observa en la Tabla 10 que, para el ensayo con agua simulada, sin interferencia de iones, a 200 rpm, a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75, se obtiene un valor de 16,8 para el oxígeno y 4,2 para el hierro, fijando el valor del fósforo a 2,00. Estos valores confirman la calidad del precipitado obtenido, pues la relación molar entre los diferentes compuestos está muy cerca de la teórica. Al contrario, en las pruebas 1 y 2 con agua real, se obtienen resultados que se alejan de los esperados teóricamente. En la prueba 1, se obtiene un valor de 75 para el oxígeno, 7,9 para el calcio y 8,6 para el hierro. Estos resultados muestran la precipitación de otras especies en el proceso, como el calcio, que alteran la calidad de la vivianita. En la prueba 2, se obtiene un valor de 32 para el oxígeno, 2,5 para el calcio y 7 para el hierro. Estos resultados se acercan más a lo esperado teóricamente, lo que significa que los iones amonio tienen un papel importante en la calidad de la muestra final. En efecto, al eliminar estos iones, se obtiene un precipitado de mayor calidad.

Tabla 10: Relación molar de los diferentes elementos contenidos en los precipitados obtenidos a partir del agua simulada a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75 y con agua real tratada mediante las pruebas 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor) y 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación).

	SEM (% molar)					
	O	Ca	P	S	K	Fe
Agua simulada	16,83	0,02	2,00	0,06	0,16	4,20
Prueba 1	74,97	7,92	2,00	0,09	0,05	8,60
Prueba 2	32,54	2,48	2,00	0,54	0,06	6,99

Además del análisis de la composición de las muestras, se han obtenido fotos de los precipitados. A partir de estas fotos (Figura 48, Figura 49 y Figura 50), se puede observar la formación de vivianita, refiriéndose a la literatura científica [19], que proporciona fotos de la formación de vivianita (Figura 47). Se nota en particular la similitud de estructura entre la Figura 47 y la Figura 48 y Figura 49, lo que indica la formación de vivianita en la prueba con agua simulada y en la prueba 1 también.

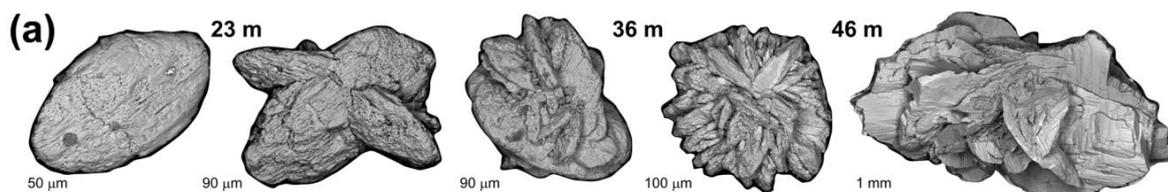


Figura 47: imágenes SEM obtenidas de la bibliografía para los cristales de vivianita, pasando de un hábito tabular a roseta [19]

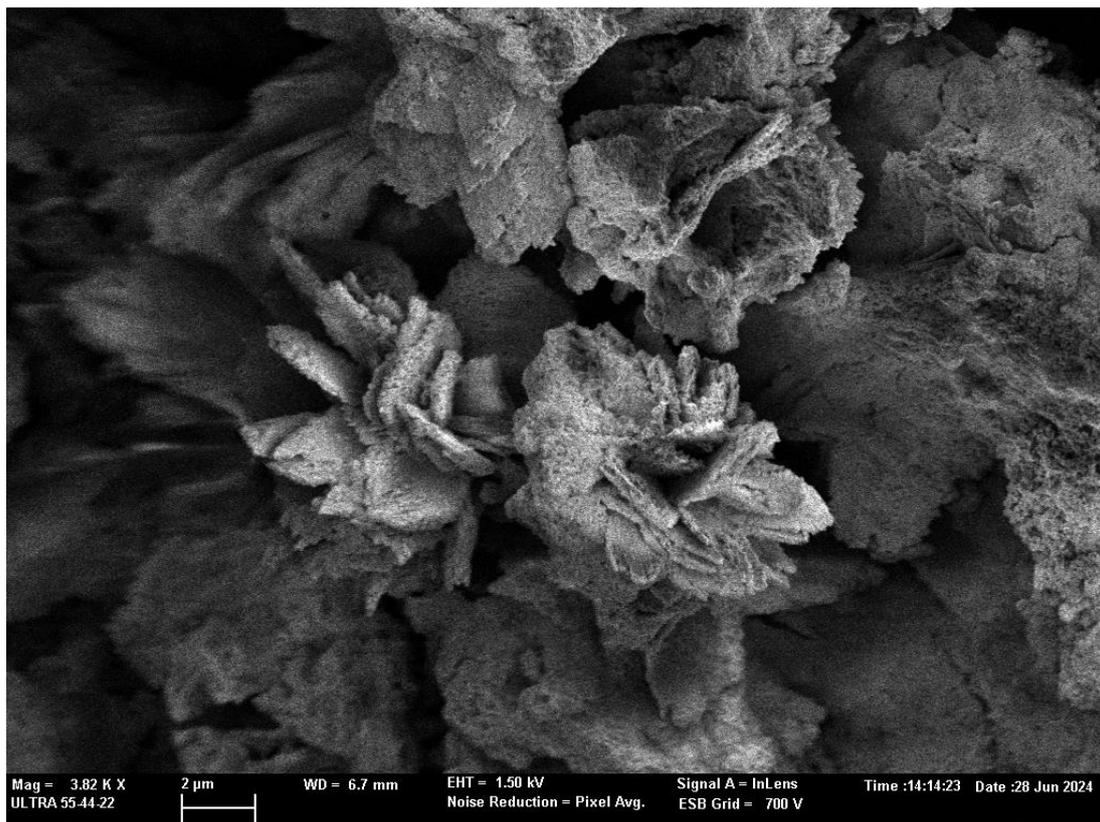


Figura 48: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada a pH 8 y relación molar Fe/P igual a 1,75, sin interferencia de iones

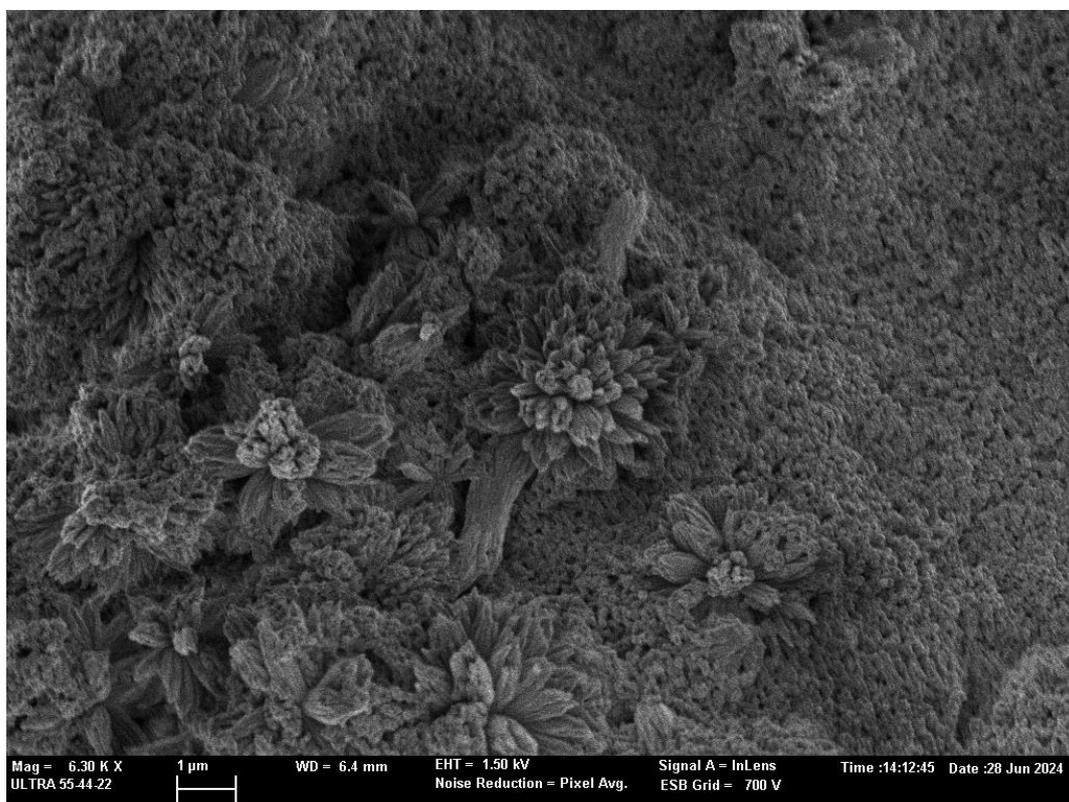
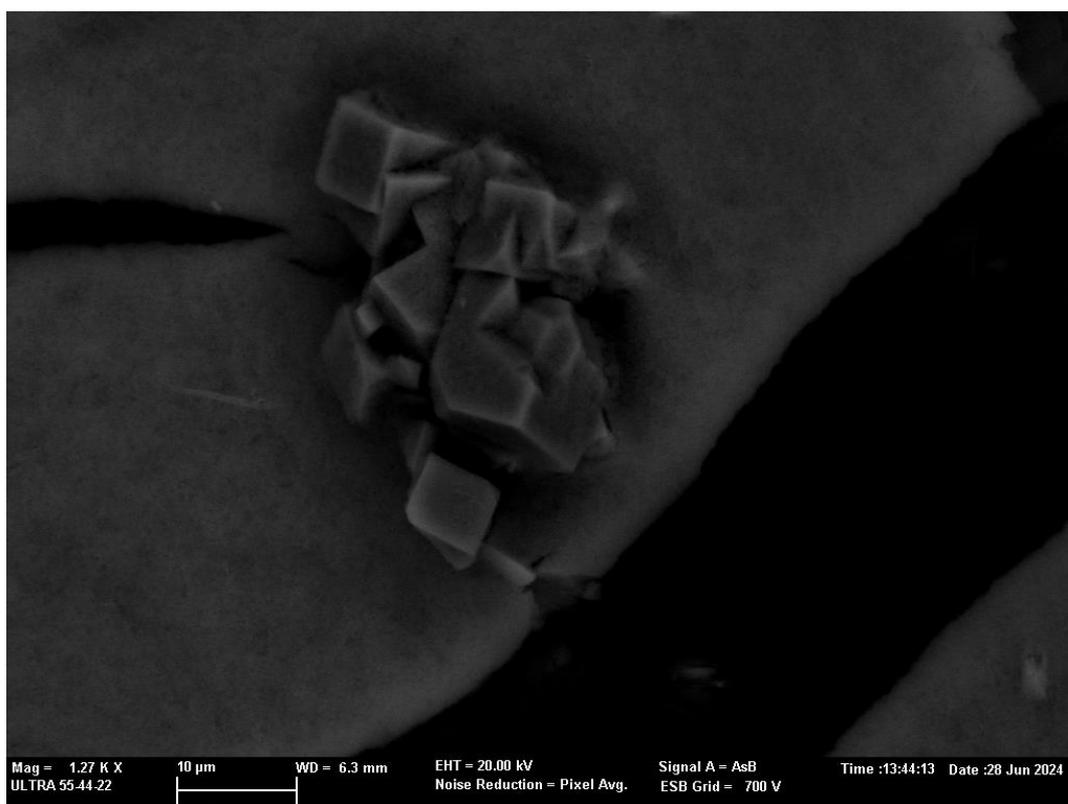


Figura 49: Foto SEM del precipitado obtenido con agua real en la prueba 1 (ultrafiltración-precipitación-contactor



*Figura 50: Foto SEM del precipitado obtenido con agua real en la prueba 2 (ultrafiltración-contactor-precipitación).*

## 8. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en el curso de este estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del escurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana son las siguientes:

- Las pruebas para determinar las condiciones óptimas de pH y de relación molar Fe/P para la precipitación del fósforo en forma de vivianita revelan que el precipitado más puro, caracterizado por un color azul brillante, se obtenía a un pH de 6,5 y una relación molar Fe/P de 1,75. Pero estas condiciones no permiten una formación óptima de vivianita, en términos de cantidad. En este sentido, los valores de pH 7,5 y 8 y las relaciones molares 1,5 y 1,75 llegan a mejores resultados.
- El estudio de la influencia de la velocidad de agitación magnética en la precipitación del fósforo muestra que la velocidad de 400 rpm produce un precipitado de calidad similar, basado en el color, en comparación con la agitación a 200 rpm. Sin embargo, el aumento de la velocidad de agitación implica una cantidad ligeramente mayor de precipitado, pero también un mayor coste energético, por lo que es más interesante trabajar a velocidad de agitación magnética 200 rpm.
- Las pruebas para evaluar la interferencia de los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  y  $NH_4^+$  en la precipitación de vivianita muestran que la presencia de estos iones afecta significativamente la pureza del precipitado, como también su cantidad. El aumento progresivo de la complejidad iónica conduce a un deterioro gradual de la calidad del precipitado, con cambios de color de verde a marrón en las fotografías tomadas en el microscopio.
- Los resultados de los análisis SEM permiten seleccionar las condiciones óptimas de precipitación de vivianita, considerando tanto la calidad como la cantidad de precipitado, que son pH 8 y relación molar 1,75. Además, la eliminación de amonio influye en la calidad de la precipitación de fósforo en forma de vivianita. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la etapa de tratamiento en el contactor de membrana para optimizar la recuperación de fósforo en forma de vivianita, al mejorar tanto la cantidad como la calidad del precipitado.
- El proceso de ultrafiltración mejora eficazmente la calidad del agua, reduciendo la turbidez de 188 NTU a 3,33 NTU, los sólidos en suspensión de 161 mg/L a 7 mg/L, y la demanda química de oxígeno de 299 mg/L a 196 mg/L. Sin embargo, se observa un ensuciamiento significativo de la membrana, manifestado por una disminución de la densidad de flujo de permeado, lo que requiere medidas de limpieza periódicas para mantener la eficacia del sistema.

- Los ensayos con agua real muestran que el pretratamiento con un contactor de membrana para eliminar el amonio antes de la precipitación no mejora ni la calidad y ni la cantidad de vivianita. Al revés, este pretratamiento reduce la cantidad de amonio recuperada. En este sentido, es más interesante realizar la precipitación antes del proceso de contactor de membrana [4].

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Naciones Unidas, «Objetivos de Desarrollo Sostenible». [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- [2] A. Lesouef, J. Sibony, y F. Rogalla, «Elimination de l'azote et du phosphore: Etat de l'art et perspectives d'avenir», n.º Paris : s.n. B5513.
- [3] D. Nuevo, «El tratamiento de fósforo en aguas». TECPA, 28 de noviembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.tecpa.es/fosforo-aguas-residuales/>
- [4] A. Molina Giménez y P. Fernández Aracil, «Herramientas para la gestión territorial sostenible del agua», doi: 10.14198/MOOC.GESTAGUA.2017.
- [5] G.-C. Mitraka y K. N. Kontogiannopoulos, «A Comprehensive Review on Pretreatment Methods for Enhanced Biogas Production from Sewage Sludge», 2022, doi: 10.3390/en15186536.
- [6] S. Dursun y Z. Cansu Ayturan, «Removal of wastewater treatment sludge by incineration», doi: 10.1201/9781315206172-24.
- [7] P. A. Castillo de Castro y I. Tejero Monzón, «CONSIDERACIONES DE DISEÑO PARA LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE FÓSFORO EMPLEANDO PROCESOS BIOPELÍCULA», 1999, doi: <https://doi.org/10.4995/ia.1999.2779>.
- [8] CETIM, «Finaliza con éxito el proyecto REC4AGUA de economía circular en EDARs.» [En línea]. Disponible en: <https://cetim.es/finaliza-con-exito-el-proyecto-rec4agua-de-economia-circular-en-edars/>
- [9] A. Sotto, «Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos.», 2008.
- [10] E. Pérez Valiente, «Estudio del proceso de ultrafiltración como pretratamiento de la corriente de escurrido de la centrifuga, procedente de la línea de fangos de una EDAR, para posterior recuperación del nitrógeno amoniacal.», n.º Valencia : s.n., 2022..
- [11] Y. Pan, T. Zhu, y Z. He, «Minimizing effects of chloride and calcium towards enhanced nutrient recovery from sidestream centrate in a decoupled electrodialysis driven by solar energy», 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121419>.
- [12] A. Gil, J. Siles, M. Toledo, y M. A. Martín, «Effect of microwave pretreatment on centrifuged and floated sewage sludge derived from wastewater treatment plants.», 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.05.053>.
- [13] J. Liua, X. Cheng, y X. Qi, «Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: Thermodynamics and influence of pH», 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.064>.
- [14] H. Chen, F. Deng, y L. Zhang, «Phosphorus recovery from sludge by rusty scrap iron enhanced anaerobic digestion and vivianite crystallization.», 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102697>.
- [15] Leica, «Leica S9 E, S9 D, S9 i y S APO Microscopio estereoscópico Greenough.» [En línea]. Disponible en: <https://www.leica-microsystems.com/es/productos/microscopios-opticos/microscopios-estereoscopicos/p/leica-s9-e/downloads/>
- [16] M. Cifuentes-Cabezas y E. Pérez Valiente, «Ultrafiltration of anaerobically digested sludge centrate as key process for a further nitrogen recovery process.», 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103661>.
- [17] J. Cao, Y. Wu, y Z. Jianan, «Phosphorus recovery as vivianite from waste activated sludge via optimizing iron source and pH value during anaerobic fermentation.», 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122088>.
- [18] C. Zdenka, Š. Silvie, y H. Janka, «Temperature-related degradation and colour changes of historic paintings containing vivianite.», 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.082>.

- [19] A. Vuillemin, A. Friese, y R. Wirth, «Vivianite formation in ferruginous sediments from Lake Towuti, Indonesia.», 2020, doi: <https://www.researchgate.net/publication/340620383>.
- [20] L. Eshun, «It's all about biovivianite!» 2021. [En línea]. Disponible en: <https://h2020-p-trap.eu/2023/07/14/its-all-about-biovivianite/>
- [21] M. Cifuentes-Cabezas y M.-J. Lujan-Facundo, «Nitrogen recovery from sludge centrate by membrane contactor: Influence of operating parameters and cleaning conditions.», 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118051>.

**DOCUMENTO II:**

**ANEXO**

## ÍNDICE DE CONTENIDO: DOCUMENTO II

1. Observación de los precipitados .....	3
2. Ultrafiltración .....	8
3. Gestión de los residuos de reacción.....	10

## ÍNDICE DE FIGURAS: DOCUMENTO II

<i>Figura 1: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 6,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	3
<i>Figura 2: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 6,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	3
<i>Figura 3: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	4
<i>Figura 4: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	4
<i>Figura 5: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	5
<i>Figura 6: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	5
<i>Figura 7: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	6
<i>Figura 8: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	6
<i>Figura 9: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	7
<i>Figura 10: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.</i> .....	7
<i>Figura 11: Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo durante el segundo día de tratamiento del escurrido de centrifuga mediante ultrafiltración</i> .....	8
<i>Figura 12: Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo durante el tercer día de tratamiento del escurrido de centrifuga mediante ultrafiltración</i> .....	8
<i>Figura 13: Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo durante el cuarto día de tratamiento del escurrido de centrifuga mediante ultrafiltración</i> .....	9
<i>Figura 14: Etiqueta del bidón de gestión de residuos para los compuestos halogenados (Fósforo</i> .....	10
<i>Figura 15: Etiqueta del bidón de gestión de residuos para los compuestos ácidos (Hierro)</i> .....	10
<i>Figura 16: Etiqueta del contenedor de gestión de residuos para los compuestos sólidos</i> .....	11

## ÍNDICE DE TABLAS: DOCUMENTO II

*Tabla 1: Resultados obtenidos durante los ensayos de precipitación con agua simulada* \_\_\_\_\_ 10

## 1. Observación de los precipitados

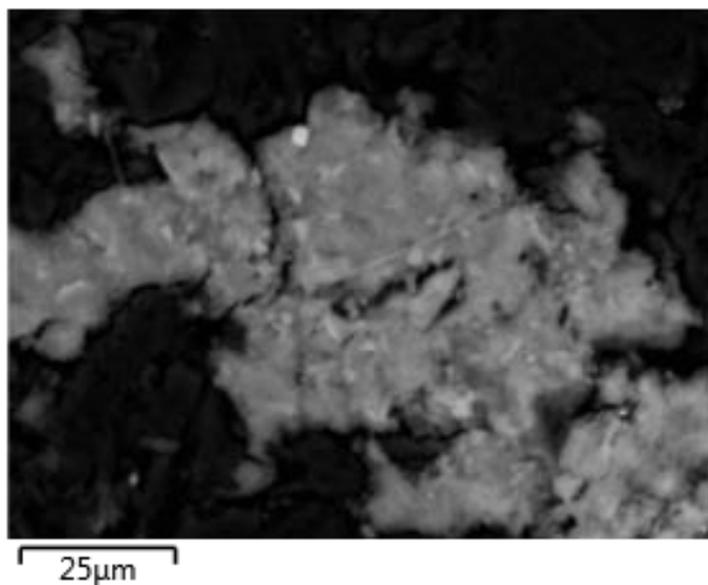


Figura 1: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 6,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

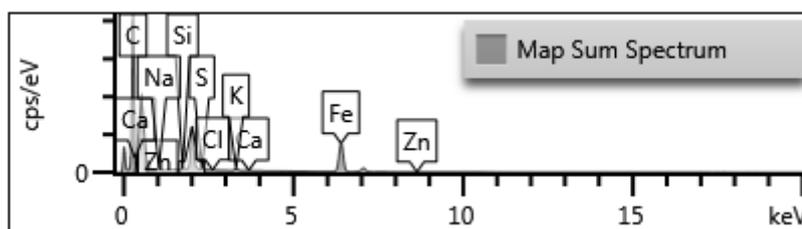


Figura 2: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 6,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

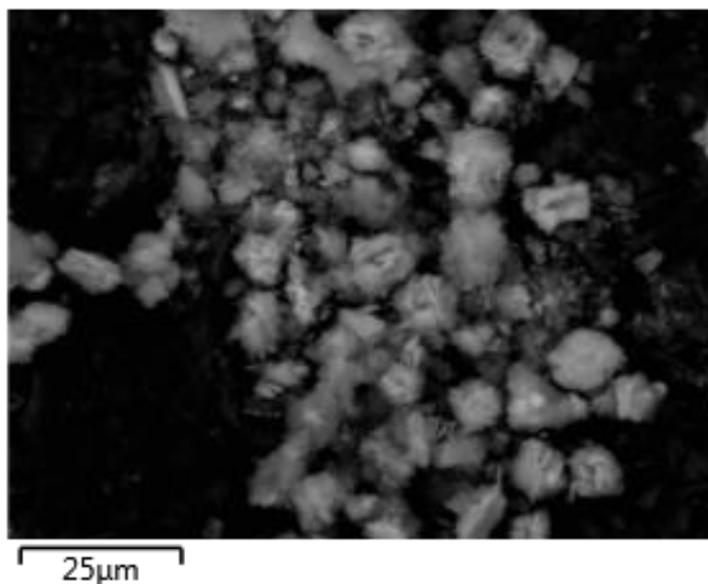


Figura 3: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

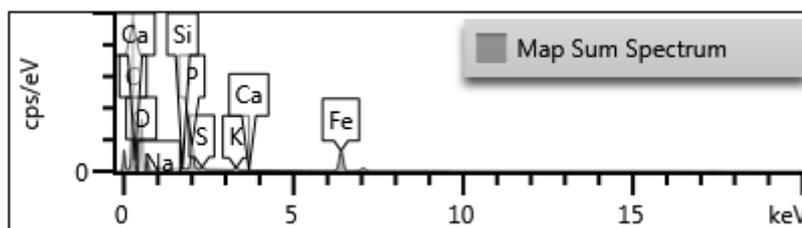


Figura 4: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

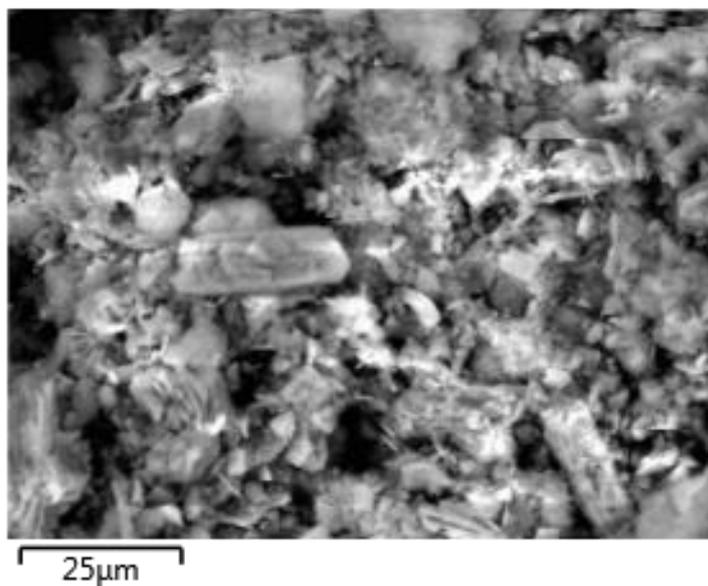


Figura 5: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

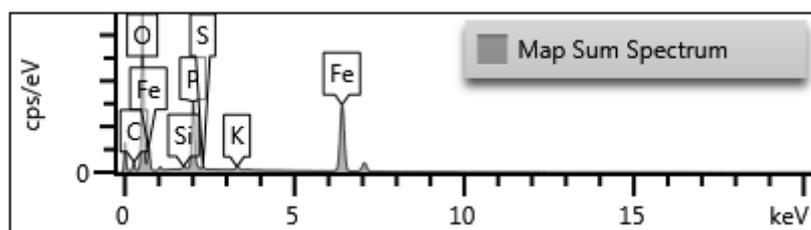


Figura 6: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 7,5 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

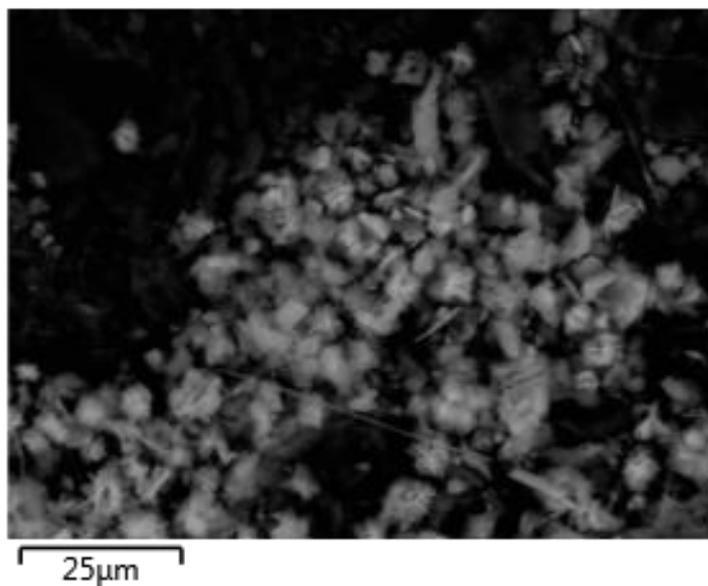


Figura 7: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

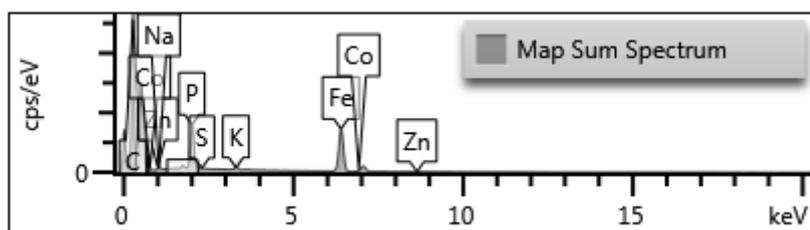


Figura 8: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,5, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

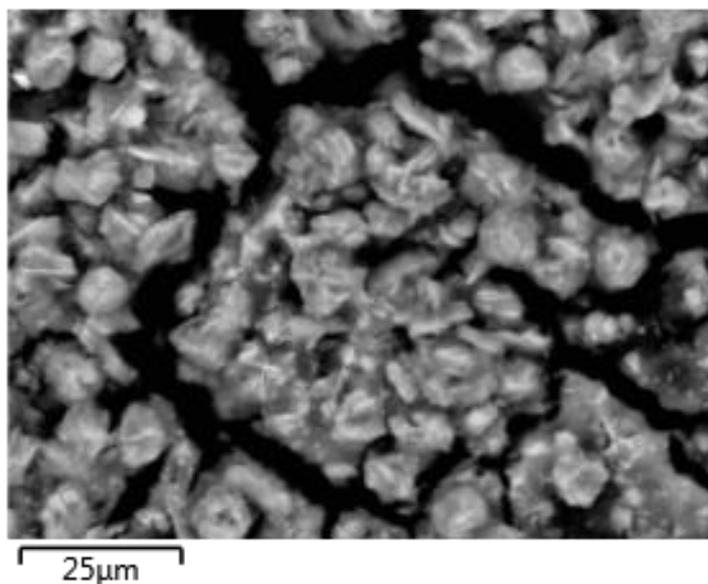


Figura 9: Foto SEM del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

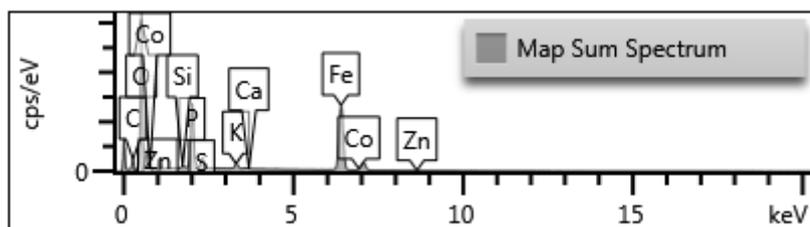


Figura 10: Espectro del precipitado obtenido con agua simulada, a pH 8 y relación molar 1,75, a 200 rpm, sin interferencia de iones.

## 2. Ultrafiltración

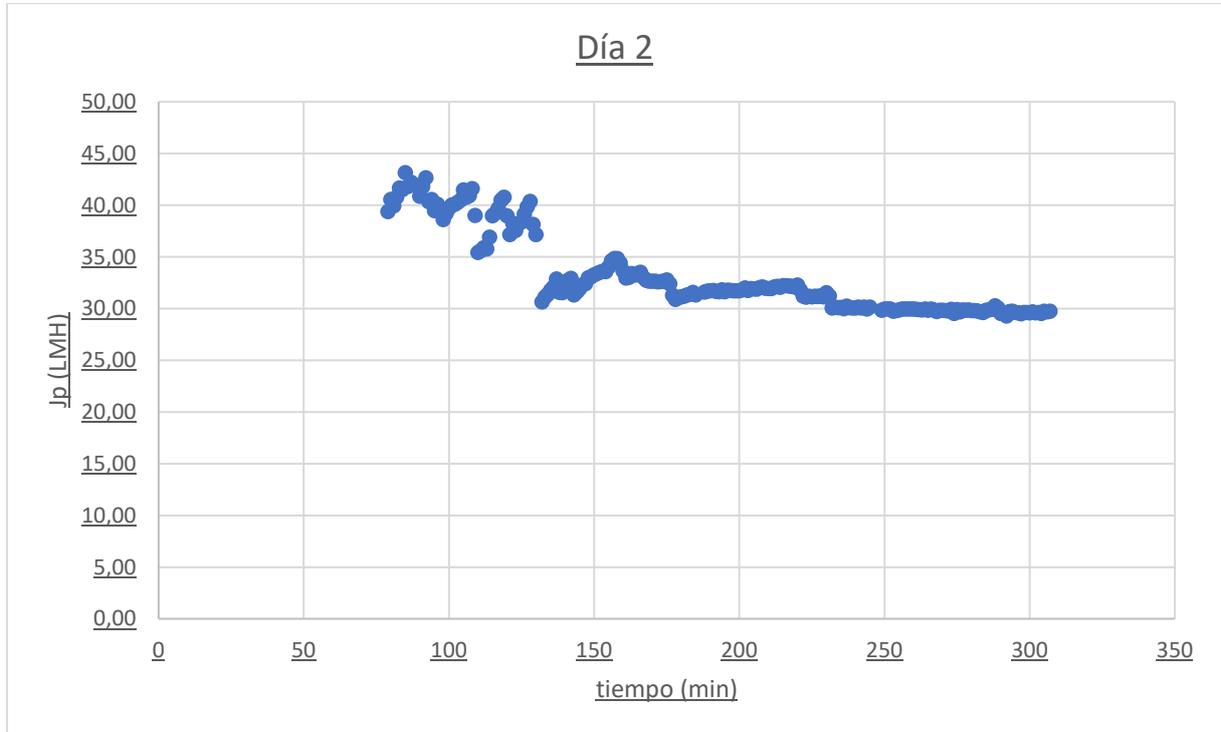


Figura 11: Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo durante el segundo día de tratamiento del escurrido de centrifuga mediante ultrafiltración

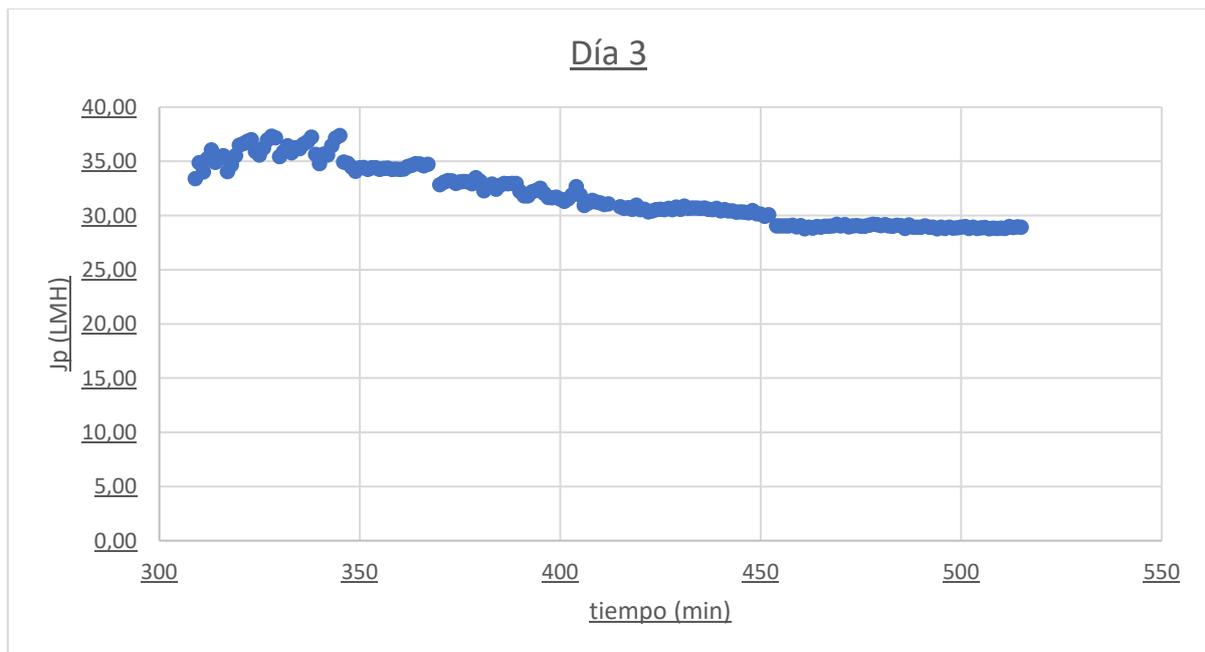


Figura 12: Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo durante el tercer día de tratamiento del escurrido de centrifuga mediante ultrafiltración

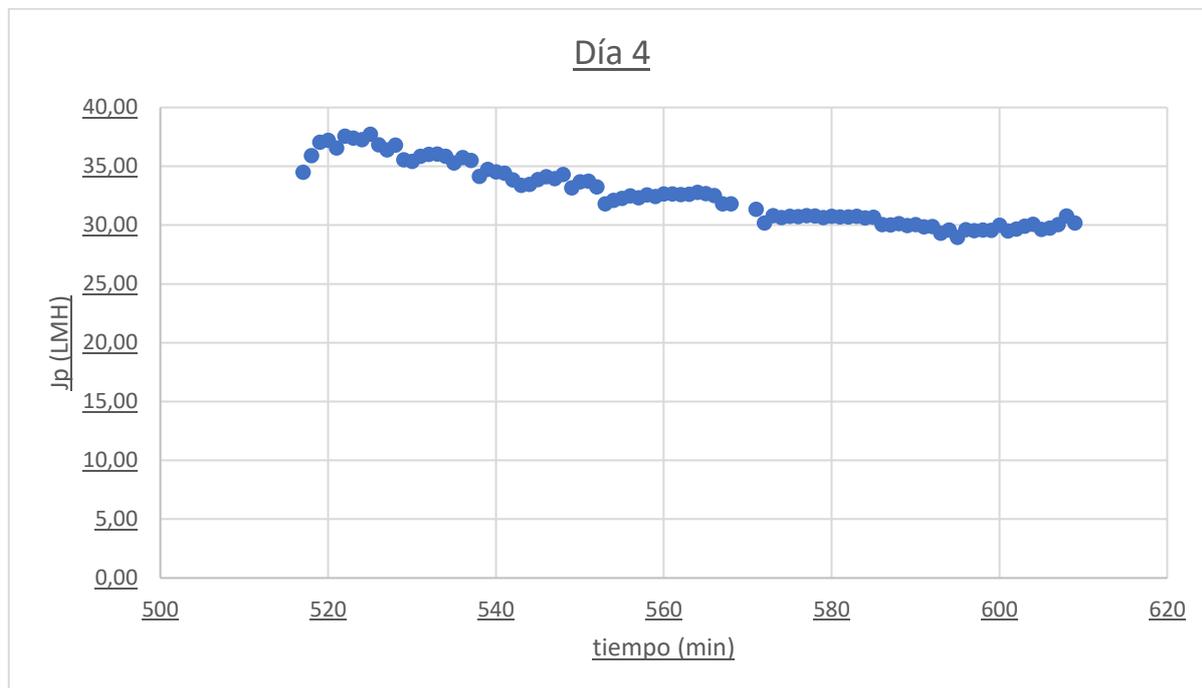


Figura 13: Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo durante el cuarto día de tratamiento del ecurrido de centrifuga mediante ultrafiltración

### 3. Gestión de los residuos de reacción

La mezcla residual tras la filtración se recoge en un bidón específico para residuos líquidos, etiquetado específicamente para estos compuestos (Figura 14).



Figura 14: Etiqueta del bidón de gestión de residuos para los compuestos halogenados (Fósforo)

Las disoluciones reactivas sobrantes que contienen hierro se recogen por separado en otro bidón (Figura 15). Este bidón también se etiqueta y se gestiona de acuerdo con las directrices de gestión de residuos.

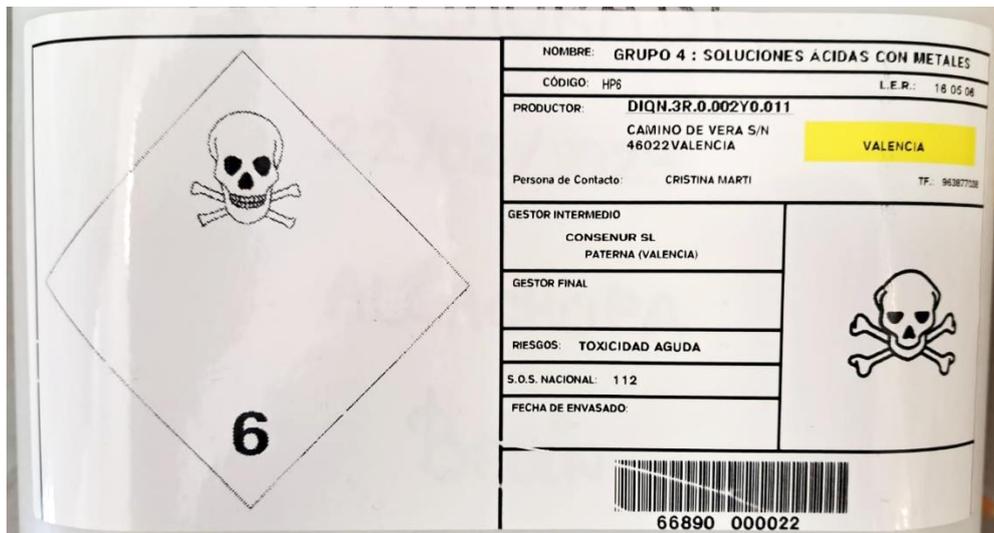
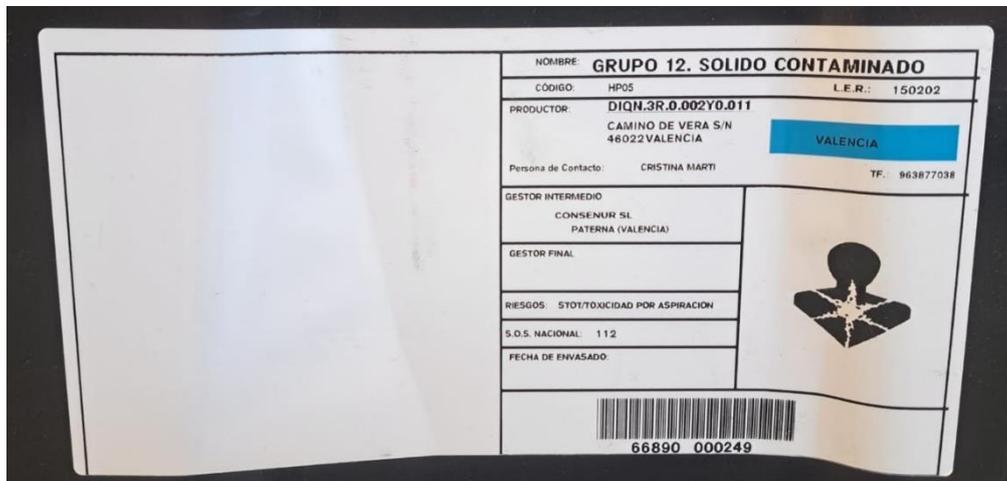


Figura 15: Etiqueta del bidón de gestión de residuos para los compuestos ácidos (Hierro)

Estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del escurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana.

Los residuos sólidos, incluidos los precipitados recuperados y los filtros usados, se depositan en un contenedor especial para sólidos contaminados (Figura 16). Este contenedor está destinado a los residuos sólidos que requieren un tratamiento especial.



Etiqueta del contenedor de gestión de residuos para los compuestos sólidos. La etiqueta contiene información detallada sobre el grupo de residuos, el productor, el contacto, el gestor, los riesgos, el S.O.S. Nacional y la fecha de envasado. Incluye un código de barras y un símbolo de peligro.

NOMBRE:	<b>GRUPO 12. SOLIDO CONTAMINADO</b>	
CÓDIGO:	HPOS	L.E.R.: 150202
PRODUCTOR:	DIQN.3R.0.002Y0.011 CAMINO DE VERA S/N 46022 VALENCIA	
Persona de Contacto:	CRISTINA MARTI	TF.: 963877038
GESTOR INTERMEDIO:	CONSENSUR SL PATERNA (VALENCIA)	
GESTOR FINAL:		
RIESGOS:	ST01/TOXICIDAD POR ASPIRACION	
S.O.S. NACIONAL:	112	
FECHA DE ENVASADO:		
66890 000249		

Figura 16: Etiqueta del contenedor de gestión de residuos para los compuestos sólidos

Por fin, los kits de reactivos usados se devuelven al fabricante para su tratamiento. Los fabricantes disponen de programas de devolución de kits para garantizar que los componentes se reciclan o eliminan de forma segura y conforme a la normativa medioambiental.

Este protocolo de lavado y gestión de residuos no sólo garantiza la limpieza y la reutilización segura del material de vidrio, sino también la gestión responsable de los residuos químicos y sólidos, minimizando el impacto medioambiental de las actividades de laboratorio.

Estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del ecurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana.

Tabla 1: Resultados obtenidos durante los ensayos de precipitación con agua simulada

Fecha	Agitación		Ratio Fe/P	pH		Conductividad (uS/cm)		Fe (ppm)						P (ppm)						mL de sosa	mL de acido	Temperatura		
	Tipo	Velocidad		inicial	final	inicial	final	inicial	final 1	final 2	%	%	% (promedio)	SD	inicial	final1	final 2	%	%				% (promedio)	SD
20-mars	magnetica	400 rpm	0,5	6,01	5,89	43,48	2230	253,53	10	12	96,06	95,27	95,66	0,394	275	186	191	32,36	30,55	31,45	0,909	0	50	18
08-mars	magnetica	400 rpm	1	6,02	5,22	31,81	2609	544,9	126	99	76,88	81,83	79,35	2,478	306	152	153	50,33	50,00	50,16	0,163	0	0	18
07-mars	magnetica	400 rpm	1,5	6	5	31,81	3084	808,12	284	287	64,86	64,49	64,67	0,186	300	125	125	58,33	58,33	58,33	0,000	0,8	0	18
11-mars	magnetica	400 rpm	1,75	6,01	5,14	31,81	3228	949,6	323	323	65,99	65,99	65,99	0,000	300	118	117	60,67	61,00	60,83	0,167	1	0	18
12-mars	magnetica	400 rpm	2	5,96	5,06	31,81	3058	967	377	387	61,01	59,98	60,50	0,517	267	106	108	60,30	59,55	59,93	0,375	0,9	0	18
26-avr	magnetica	400 rpm	0,5	6,49	6,31	18,42	2352	242,4	0,1	0,2	99,96	99,92	99,94	0,021	307,5	206	162	33,01	47,32	40,16	7,154	0	0,2	21,5
22-avr	magnetica	400 rpm	1	6,47	5,55	18,49	2687	506,01	57,5	58,5	88,64	88,44	88,54	0,099	300	118	120	60,67	60,00	60,33	0,333	1,1	0	20,8
19-avr	magnetica	400 rpm	1,5	6,44	5,38	18,4	3379	792,5	154	151	80,57	80,95	80,76	0,189	307,5	62	59	79,84	80,81	80,33	0,488	3,1	0	22
24-avr	magnetica	400 rpm	1,75	6,46	5,67	18,49	3157	757,5	227	239	70,03	68,45	69,24	0,792	256,8	36	42	85,98	83,64	84,81	1,168	2,9	0	20,3
25-avr	magnetica	400 rpm	2	6,46	5,65	18,49	3070	722,5	280	275	61,25	61,94	61,59	0,346	230,63	22,8	23,9	90,11	89,64	89,88	0,238	3	0	20,9
05-mars	magnetica	400 rpm	0,5	6,95	6,99	47,76	2296	285,95	9	8,7	96,85	96,96	96,91	0,052	318,19	211	206	33,69	35,26	34,47	0,786	0	0	18
29-févr	magnetica	400 rpm	1	7,05	6,19	47,76	2732	552,24	32	33	94,21	94,02	94,11	0,091	305,19	106	111	65,27	63,63	64,45	0,819	1,5	0	18
27-févr	magnetica	400 rpm	1,5	7,07	6,27	47,76	3279	770	125,2	121,4	83,74	84,23	83,99	0,247	285,2	14,9	15	94,78	94,74	94,76	0,018	4	0	18
01-mars	magnetica	400 rpm	1,75	6,98	6,09	47,76	3199	827,96	169	191	79,59	76,93	78,26	1,329	262,13	16	21	93,90	91,99	92,94	0,954	3,8	0	18
04-mars	magnetica	400 rpm	2	7,01	6,61	47,76	3109	852,73	186	184	78,19	78,42	78,30	0,117	236,5	3	5	98,73	97,89	98,31	0,423	4,5	0	18
11-avr	magnetica	400 rpm	0,5	7,54	7,46	41,46	2491	277,71	26,2	20,1	90,57	92,76	91,66	1,098	307,5	212	213	31,06	30,73	30,89	0,163	1	0	20
25-mars	magnetica	400 rpm	1	7,46	7,47	37,85	2940	560,62	11,5	12,8	97,95	97,72	97,83	0,116	325	108	110	66,77	66,15	66,46	0,308	3,3	0	18
21-mars	magnetica	400 rpm	1,5	7,54	8,09	43,48	3502	840	0	0	100,00	100,00	100,00	0,000	302,5	18	21	94,05	93,06	93,55	0,496	6,5	0	18
09-avr	magnetica	400 rpm	1,75	7,47	7,04	41,46	3345	827,5	42	54	94,92	93,47	94,20	0,725	263,22	2,5	3	99,05	98,86	98,96	0,095	6	0	20,8
10-avr	magnetica	400 rpm	2	7,52	7,07	41,46	3249	827,5	91,5	74,5	88,94	91,00	89,97	1,027	229,15	1,2	4	99,48	98,25	98,87	0,611	6,5	0	20,7
17-avr	magnetica	400 rpm	0,5	7,97	7,98	19,42	2625	270,4	21,5	14	92,05	94,82	93,44	1,387	300	205	203	31,67	32,33	32,00	0,333	1,6	0	21,7

Estudio del proceso de recuperación de fósforo y amonio a partir del escurrido de centrifuga proveniente de la línea de fangos de una EDAR mediante precipitación y contactor de membrana.

22-mars	magnetica	400 rpm	1	7,96	8,55	43,48	3039	549,82	16,8	21,5	96,94	96,09	96,52	0,427	305,56	119	127	61,06	58,44	59,75	1,309	4	0	18
15-avr	magnetica	400 rpm	1,5	7,96	8,41	20,61	3455	811,2	4,3	3,1	99,47	99,62	99,54	0,074	300	23,1	25,3	92,30	91,57	91,93	0,367	6,1	0	21
16-avr	magnetica	400 rpm	1,75	8,03	7,79	20,61	3386	845	5,1	6,2	99,40	99,27	99,33	0,065	267,6	6	6,5	97,76	97,57	97,66	0,093	6,8	0	21,9
18-avr	magnetica	400 rpm	2	7,93	7,55	19,42	3291	845	17,5	27,5	97,93	96,75	97,34	0,592	231,24	1,5	2,2	99,35	99,05	99,20	0,151	7,1	0	21,8
27-mars	magnetica	200 rpm	1,5	6,94	6,85	37,85	3316	835	52	55	93,77	93,41	93,59	0,180	309,79	7	8	97,74	97,42	97,58	0,161	5	0	18

**DOCUMENTO III:**

**PRESUPUESTO**

## ÍNDICE DE CONTENIDO: DOCUMENTO III

1. Precios unitarios.....	2
2. Mediciones y presupuesto parcial .....	4
3. Presupuesto ejecución material.....	5
4. Presupuesto inversión.....	5

## 1. Precios unitarios

<b>1 Personal</b>					
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Coste (€/hr)	Precio total (€)
<b>1.1</b>	<b>Ud.</b>	<b>Personal necesario para desarrollar las diferentes fases del proyecto</b>			
	hr	Graduado de ingeniería Química	353,00	14,23	5023,19
	hr	Tutora	40,00	40,00	1600,00
	%	Costes directos complementarios	6,00	6623,19	397,39
				<b>Total:</b>	<b>7020,58</b>

<b>2 Material y equipo</b>					
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Adquisición (€)	Precio total (€)
<b>2.1</b>		<b>Uso del material y del equipo necesario para llevar a cabo el proyecto. Este material pertenece al departamento de ingeniería química y nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia</b>			
	hr	Espectrofotómetro	10,00	6000,00	6,59
	hr	PH-metro	60,00	788,00	5,20
	hr	Conductímetro	10,00	1095,00	1,20
	hr	Balanza	10,00	1264,80	1,39
	hr	Bomba	40,00	1400,00	6,15
	hr	Termo reactor TR 320	30,00	2000,00	6,59
	hr	Estufa	120,00	1323,90	17,46
	hr	Mufla	4,00	1900,00	0,84
	hr	Agitador magnético	120,00	585,00	7,71
	hr	Planta de UF	15,00	9000,00	14,84
	hr	Ordenador	300,00	400,00	13,19
	hr	Nevera	10,00	360,00	0,40
	hr	Secador	120,00	108,60	1,43
	hr	Micropipeta 100-1000ul	60,00	273,00	1,80
	hr	Macropipeta 0,5-5mL	60,00	274,00	1,81
	%	Costes directos complementarios	6,00	86,59	5,20
				<b>Total:</b>	<b>91,79</b>

<b>3 Material fungible</b>					
<b>Ref.</b>	<b>Ud.</b>	<b>Descripción</b>	<b>Cant.</b>	<b>Precio unitario (€)</b>	<b>Precio total (€)</b>
<b>3.1</b>		<b>Material de un solo uso o que han sido adquiridos para realizar las tareas del presente proyecto</b>			
	<b>Ud.</b>				
	Ud.	Caja de filtros 1,2um, diam. 47mm	1,00	90,60	90,60
	Ud.	Caja de filtros de jeringuilla de MCE, 0,45 um	1,00	62,82	62,82
	Ud.	Caja de filtros 1,2um, diam. 90 mm	1,00	56,39	56,39
	Ud.	jeringuillas	1,00	5,00	5,00
	Ud.	Puntas macropipeta 5 mL	1,00	12,76	12,76
	Ud.	Puntas micropipeta 1 mL	1,00	4,80	4,80
	Ud.	Bidón plástico 5L	2,00	3,58	7,16
	Ud.	Bidón plástico 10L	4,00	6,85	27,40
	Ud.	Bidón plástico 20L	1,00	20,82	20,82
	Ud.	Kit DQO 25-1500 mg/L	1,00	84,70	84,70
	Ud.	Kit Potasio 30-300 mg/L	2,00	87,70	175,40
	Ud.	Kit Fosfatos 0,5-25 mg/L	5,00	80,50	402,50
	Ud.	Kit Hierro 1-50 mg/L	5,00	90,00	450,00
	Ud.	Kit Amonio 4-80 mg/L	2,00	82,50	165,00
	Ud.	Kit Calcio 10-250 mg/L	2,00	72,00	144,00
	Ud.	Kit Magnesio 5-75 mg/L	2,00	89,00	178,00
	Ud.	Kit Sulfatos 5-250 mg/L	1,00	80,00	80,00
	Ud.	Kit Cloruro 30-300 mg/L	1,00	85,30	85,30
	Ud.	Membrana RAY 100	2,00	86,00	172,00
	Ud.	Caja de guantes de látex	1,00	29,00	29,00
	Ud.	Pipeta 5mL	2,00	2,78	5,56
	Ud.	Pipeta 10mL	2,00	3,24	6,48
	Ud.	Pipeta 25 mL	4,00	5,14	20,56
	Ud.	Botellas de vidrio 250 mL	4,00	25,00	100,00
	Ud.	Botellas de vidrio 500 mL	2,00	30,00	60,00
	Ud.	Botellas de vidrio 1000 mL	2,00	40,00	80,00
	Ud.	Cuchara de plástico	1,00	0,61	0,61
	Ud.	Matraz 10 mL	1,00	7,96	7,96
	Ud.	Matraz 25 mL	1,00	8,89	8,89
	Ud.	Matraz 50 mL	1,00	10,64	10,64
	Ud.	Matraz 100 mL	1,00	12,38	12,38
	Ud.	Probeta	1,00	17,95	17,95
	Ud.	Placas Petri	10,00	2,60	26,00
	Ud.	Vasos de precipitados	1,00	120,62	120,62
	%	Costes directos complementarios	6,00	2731,30	163,88
				<b>Total:</b>	<b>2895,18</b>

<b>3.2</b>				
Ud.	<b>Reactivos y productos químicos utilizados durante los ensayos</b>			
Ud.	Fosfato dipotásico	1,00	90,30	90,30
Ud.	Sulfato de Hierro	1,00	80,40	80,40
Ud.	Amonio	1,00	68,75	68,75
Ud.	Cloruro de Potasio	1,00	40,00	40,00
Ud.	Calcio	1,00	99,00	99,00
Ud.	Magnesio	1,00	44,00	44,00
Ud.	Hidróxido de Sodio	1,00	39,10	39,10
L	agua osmotizada	150,00	0,50	75,00
Ud.	Lejía	2,00	1,60	3,20
%	Costes directos complementarios	6,00	539,75	32,39
			<b>Total:</b>	<b>572,14</b>

<b>4 Otros gastos</b>					
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Precio unitario (€)	Precio total (€)
<b>4.1</b>	<b>Ud.</b>	<b>Conjunto de materiales auxiliares necesarios para el proyecto. Se incluyen los costes de papelería, materiales</b>			
	Ud.	Sin descomposicion	1,00	50,00	50,00
	%	Costes directos complementarios	6,00	50,00	3,00
			<b>Total:</b>		<b>53,00</b>

Estas tablas toman en consideración el material utilizado para llevar a cabo el proyecto. En el apartado material y equipo, se considera una vida útil de los instrumentos de 6 años, con 52 semanas al año y 35 horas a la semana. A partir de esta vida útil, se calcula el precio considerando el precio inicial multiplicado por las horas de utilización entre la vida útil en horas.

Además, los costes directos complementarios corresponden a los medios auxiliares necesarios para poder ejecutar ciertas operaciones de ejecución indispensables para concluir los trabajos.

## 2. Mediciones y presupuesto parcial

<b>1 Personal</b>					
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Coste (€/hr)	Precio total (€)
<b>1.1</b>	<b>Ud.</b>	<b>Personal necesario para desarrollar las diferentes fases del proyecto</b>			
			<b>Total:</b>		<b>7020,58</b>

<b>2 Material y equipo</b>					
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Adquisición (€)	Precio total (€)
<b>2.1</b>	<b>Ud.</b>	<b>Uso del material y del equipo necesario para llevar a cabo el proyecto. Este material pertenece al departamento de ingeniería química y nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia</b>			
			<b>Total:</b>		<b>91,79</b>

<b>3 Material fungible</b>				
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Precio unitario (€) Precio total (€)
3.1	Ud.	Material de un solo uso o que han sido adquiridos para realizar las tareas del presente		
				<b>Total: 2895,18</b>
3.2	Ud.	Reactivos y productos químicos utilizados durante los ensayos		
				<b>Total: 3467,31</b>
<b>4 Otros gastos</b>				
Ref.	Ud.	Descripción	Cant.	Precio unitario (€) Precio total (€)
4.1	Ud.	Conjunto de materiales auxiliares necesarios para el proyecto. Se incluyen los costes de papelería, materiales		
				<b>Total: 53,00</b>

### 3. Presupuesto ejecución material

<b>PRESUPUESTO DE EJECUCION MATERIAL (PEM)</b>		
Ref.	Capítulos	Importe (€)
1	Personal	7020,58
2	Material y equipo	91,79
3	Material fungible	3467,31
4	Otros gastos	53,00
	<b>Total PEM:</b>	<b>10632,68</b>

### 4. Presupuesto inversión

<b>PRESUPUESTO DE INVERSION : Trabajo Final de Máster</b>	
	Importe (€)
<b>Total presupuesto ejecución</b>	<b>10632,68</b>
Gastos generales (13%)	1382,25
Beneficio industrial (6%)	637,96
<b>Presupuesto ejecución por contrata PEC</b>	<b>12652,89</b>
IVA (21%)	2657,11
<b>PRESUPUESTO DE INVERSION</b>	<b>15310,00</b>

El presupuesto de inversión del proyecto asciende a un valor de QUINCE MIL TRESCIENTOS DIEZ EUROS.