

RESUMEN TESIS DOCTORAL

DOCTORANDO:

Juan Manuel Carricondo Anton

DIRECTORES:

Prof. Dr. José Vicente Oliver Villanueva

Prof. Dr. José Vicente Turégano Pastor

TITULO:

Utilización de residuos vegetales para la eliminación de fósforo en aguas residuales mediante procesos de adsorción.

RESUMEN

El agua es uno de los elementos más importantes para el desarrollo y supervivencia de los seres vivos. Los primeros asentamientos humanos tuvieron lugar donde el agua era accesible. El ser humano ha ido modificando la forma que ha tenido de relacionarse con las masas de agua dulce, que representan sólo un pequeño porcentaje del total del agua que hay en el planeta. Por ello, resulta primordial para el ser humano y para el resto de los seres vivos gestionar el agua de una forma sostenible.

Además, el desarrollo tecnológico producido a partir de la Revolución Industrial y sobre todo desde el siglo XX ha permitido generar grandes captaciones de agua para abastecimiento humano, así como complejas redes de distribución que aseguran un servicio continuo para los usuarios. No obstante, estos avances no han impedido que todavía hoy se sigan vertiendo grandes cantidades de elementos contaminantes al agua que terminan en el medio natural. Y es que el desarrollo industrial y la aglomeración de la población en entornos urbanos generan focos de contaminación que afectan a las masas de agua próximas, como por ejemplo los humedales, disminuyendo ostensiblemente la calidad del agua. Por ello, resulta fundamental la mejora de la gestión y los tratamientos de depuración de aguas residuales tanto urbanas como industriales.

En este sentido, el 73% de las estaciones depuradoras en España vierten caudales con concentraciones de fósforo superiores a las máximas permitidas por la legislación europea. La Directiva Europea 91/271/CEE sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas establece que se pueden verter aguas con una concentración máxima de fósforo de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en estaciones depuradoras de aguas residuales de más de 100.000 habitantes y de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en estaciones depuradoras de aguas residuales de menos de 100.000 habitantes, aunque estos valores están en revisión y cabe esperar su reducción. A la vez que se están vertiendo cantidades de fósforo a las masas de agua a través de las aguas residuales, también se produce contaminación de nitrógeno y fósforo, entre otros, a las aguas subterráneas debido a los lixiviados de los fertilizantes agrícolas.

Los vertidos incontrolados de nitrógeno y fósforo desde plantas de tratamiento de aguas residuales, o en algunos casos vertidos directamente desde zonas urbanas sin haber pasado por una planta de tratamiento, o a partir de lixiviados agrícolas a diferentes masas de agua, han provocado lo que se conoce como eutrofización en ríos, lagos y humedales. La eutrofización se produce cuando hay altas concentraciones de nitrógeno y fósforo en las masas de agua, lo que provoca una gran proliferación de algas, que, una vez que han completado su ciclo vital mueren, generando una biomasa que necesita oxígeno para poder descomponerse. El agua eutrofizada presenta un característico color verdoso y en los casos más extremos, la demanda biológica de oxígeno que requiere esta biomasa en descomposición puede hacer que haya bajas concentraciones de oxígeno en el agua y con ello provocar una degradación de la flora y fauna acuática, incluso su muerte.

Este fenómeno se observa en el lago del Parque Natural de L'Albufera de València, situado al Este de la península Ibérica, y que es uno de los humedales naturales más importantes de la Unión Europea por su valor social, cultural y medioambiental. Este parque natural abarca unas 21.000 hectáreas, de las cuales aproximadamente 14.000 hectáreas están dedicadas al cultivo del arroz. Este cultivo genera alrededor de 85.000 toneladas anuales de paja, lo que representa un residuo de difícil gestión y tratamiento y que tradicional y habitualmente es quemado directamente sobre los campos de cultivo.

El resto de la superficie del parque natural lo ocupa el lago de L'Albufera, donde la especie vegetal mayoritaria es el carrizo, catalogada como especie invasora.

Actualmente, la aplicación de políticas medioambientales ha ido paulatinamente limitando la quema controlada de la paja del arroz, fundamentalmente debido a dos motivos. El primero es el humo que afecta a las poblaciones cercanas, sobre todo en la ciudad como València. Como segundo motivo cabe reseñar el riesgo de propagación de incendios en los ecosistemas forestales colindantes a los campos de cultivo y al lago, a pesar de que las quemaduras de paja sean controladas por los agricultores. Por la otra parte, el principal motivo por el que los agricultores queman la paja es fundamentalmente económico, ya que el coste de otros tratamientos como la recogida es muy elevado. Otro de los motivos es la creencia de que al quemar este residuo se incrementan las producciones de cereal del siguiente año debido a que el calor del fuego elimina hongos, bacterias e insectos y que los restos de ceniza contienen grandes cantidades de sales minerales que se reincorporan como fertilizantes al suelo. Estas prácticas tradicionales llevadas a cabo por los agricultores del Parque Natural de L'Albufera han sido causa de debate social y científico. Así, por ejemplo, el Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA) ha desarrollado estudios de varios años de duración en diferentes parcelas del parque natural comparando tres formas distintas de gestionar el residuo: mediante empacado y extracción de la paja, mediante triturado del residuo en el mismo campo y mediante la quema controlada del residuo. La conclusión es que los rendimientos del cultivo del cereal ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$) no varían. En cualquier caso, la administración autonómica responsable de la gestión del parque ha ido limitando la quema controlada durante los últimos cinco años.

Por otro lado, desde hace siglos se han empleado fertilizantes orgánicos como el estiércol o el guano con el fin de aportar nutrientes al suelo y mejorar su productividad, también en cultivos agrícolas en zonas húmedas como son los arrozales de L'Albufera. Además, con el incremento de las explotaciones agrícolas intensivas, se han sido incorporado mayoritariamente los fertilizantes inorgánicos, como el fósforo procedente de roca mineral. El fósforo, junto con el nitrógeno y el potasio, es uno de los tres macronutrientes que necesita las plantas para poder desarrollarse. Por ello, la Comisión Europea, mediante directivas e informes, recomienda la gestión correcta de todas aquellas materias que se catalogan como materiales críticos, entre las que está el fósforo. También hay recientes investigaciones que pronostican que, al ritmo de consumo actual de roca de fósforo, este fertilizante se agotará durante este siglo. Por ello, si no se consigue reducir el consumo y reutilizar el fósforo, se corre el riesgo de que en las próximas décadas no se pueda mantener la agricultura intensiva por la falta de este macronutriente y con ello se vea afectado el actual modelo de agricultura de forma significativa.

Otro de los objetivos estratégicos de la Unión Europea es la mejora de la eficiencia energética y el incremento en el uso de las energías renovables, con el fin de ir consiguiendo una descarbonización progresiva en transición energética como principal herramienta en la mitigación del cambio climático. De hecho, para este año 2020 deberían representar hasta el 20% del total de energía consumida. En este sentido, las plantas de generación de energía eléctrica a partir de la combustión de biomasa representan una alternativa muy eficiente, especialmente si esta biomasa procede de residuos agrícolas. Este es el caso de la planta gestionada por Acciona en Sangüesa (Navarra), que utiliza anualmente 160.000 toneladas de paja de cereal, fundamentalmente de cebada y trigo.

No obstante, el origen de la biomasa para su valorización energética puede ser muy diverso, desde restos de aprovechamientos forestales no maderables, restos de poda de cultivos agrícolas leñosos o no leñosos, fracción verde de los residuos sólidos urbanos, principalmente los restos de los trabajos culturales en los jardines en ciudades, pasando por el material generado en la limpieza y retirada de cañas y carrizos en humedales y ríos, pero también a partir de plantaciones realizadas expresamente para la producción de biomasa, cómo son las de especies de árboles de crecimiento rápido entre las que destacan el chopo, la robinia, el olmo o la paulownia. Esta energía renovable es beneficiosa en diferentes aspectos, ya que genera empleo y riqueza y reutiliza y revaloriza residuos verdes de difícil gestión, contribuyendo a la bioeconomía circular, uno de los objetivos de la Unión Europea. Pero también tiene el inconveniente de que esas plantas de biomasa generan como principal residuo de la combustión la ceniza, que es necesario gestionar adecuadamente.

Por todo ello, la tesis tiene como objetivo general *“analizar y evaluar la posibilidad de utilizar residuos vegetales para la eliminación de fósforo en aguas residuales mediante procesos de adsorción”*. Para alcanzar este objetivo general, la tesis persigue los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar y evaluar la utilización de la ceniza de la paja de arroz como fertilizante natural reduciendo la contaminación de fósforo en humedales protegidos.
2. Analizar y evaluar la utilización de la ceniza del carrizo (*Phragmites australis*) para el control de la contaminación de fósforo en ecosistemas de humedales antropogénicos.
3. Analizar y evaluar la reducción del fósforo de las aguas residuales a través de procesos de adsorción reutilizando cenizas de madera y paja producidas en instalaciones de bioenergía.

Para su realización, la tesis se ha desarrollado por capítulos, uno para cada uno de los tres objetivos específicos o casos de estudio. El primero se ha centrado en el aprovechamiento de la paja de arroz (*Oryza sativa*) como principal cultivo agrícola del Parque Natural de L'Albufera y principal generador de residuos vegetales, por estar la quema controlada limitada por la actual normativa medioambiental (ver CAPITULO I). El segundo caso de estudio es mediante el uso de carrizo (*Phragmites australis*), que constituye un residuo que se genera en los desbroces de la vegetación invasora del Parque Natural de L'Albufera y que junto con la paja del arroz son los residuos de mayor cantidad del parque natural (ver CAPITULO II).

Por último, se han estudiado las cenizas que provienen directamente de la combustión de diferentes materiales lignocelulósicos en las plantas de generación de energía térmica o cogeneración (energía térmica y eléctrica) de biomasa, como son las cenizas de pajas de otros cereales procedentes de cultivos extensos (por ejemplo, cebada (*Hordeum vulgare L.*) o trigo (*Triticum spp*)) o de madera (por ejemplo de cultivos energéticos de crecimiento rápido como pueden ser los de paulownia (*Paulownia tomentosa*)) (ver CAPITULO III). A su vez, toda la investigación aprovecha el producto que se obtiene de la depuración de las aguas residuales, aportándolo como fertilizante rico en fósforo en parcelas agrícolas en explotación, fundamentalmente en los cultivos de arroz, con el fin de cerrar la valorización de residuos en un concepto de bioeconomía circular.

Para establecer la capacidad de adsorción en el desarrollo metodológico de toda la investigación se determinan el tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato, el pretratamiento de cenizas, la dosificación de adsorbente, la temperatura, el pH y el efecto de la fuerza iónica y los cationes de calcio. Estas determinaciones se realizaron con los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin.

Tras el desarrollo de la fase experimental, los resultados obtenidos demuestran que las diferentes cenizas tienen una importante capacidad de adsorción de fósforo. Así, las cenizas de paja de arroz muestran unas cinéticas de adsorción que llegan al equilibrio a las 96 horas, y alcanzan para la ceniza de paja de arroz un q_{max} de $5,24 \text{ mP}\cdot\text{g}^{-1}$, mientras

para la ceniza de paja de arroz con tratamiento en HCl (1M) llega a un q_{max} de $3,22 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$, ambos adsorbentes a temperaturas de 303 K con una concentración de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por otra parte, las cenizas de carrizo muestran una cinética de adsorción que llegan al equilibrio a las 72 horas, y que alcanzan un q_{max} que resultó ser de $29,3 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ para una concentración de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 293 K.

Por último, las cenizas de paja de trigo y cebada y las cenizas de madera de paulownia muestran unas cinéticas de adsorción que llegan al equilibrio a las 96 horas, y que alcanzan un q_{max} para la ceniza de paja de trigo de $9,31 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ y para la ceniza de paja de cebada de $14,03 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$, a temperaturas de 303 K con una concentración de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Por su parte, para la ceniza de madera de paulownia se obtuvo un q_{max} de $15,51 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$, a temperatura de 303 K y una concentración de $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Con todo ello, tras la evaluación y discusión de los resultados, la investigación desarrollada permite extraer las siguientes conclusiones:

- Las capacidades de eliminación de fósforo para estos materiales varían entre un 20% y más del 90%.
- La isoterma que mejor se ajusta es la de Langmuir. Así, mediante esa isoterma se ha determinado que las cinéticas de adsorción llegan al equilibrio entre 72 horas para el carrizo y 96 horas para el resto de los materiales.
- La fuerza iónica ejercida por los iones de sodio y cloruro o no tiene efectos o tiene un ligero efecto positivo sobre la capacidad de adsorción de fósforo y que una mayor concentración de calcio implica mayor adsorción.
- Estas cenizas poseen un efecto tampón y el uso de HCl (1M) disminuye su capacidad de adsorción.
- El efecto de la dosis del adsorbente hace que varíe la capacidad de adsorción a temperatura constante para todos los tipos de cenizas estudiados.
- Un aumento en la temperatura con entalpia endotérmica influye directamente en un aumento en la capacidad de adsorción para todas las cenizas de todos los materiales estudiados.
- El aporte de estas cenizas puede ser una alternativa como fertilizante natural para los cultivos de arroz en el humedal, contribuyendo a ir sustituyendo a los fertilizantes minerales y mejorando la calidad del agua del lago, con los consiguientes beneficios para la salud de la flora y fauna.