

Proyecto Fin de Máster Ingeniería Ambiental

Estruvita: Fuente de fósforo reciclada obtenida a partir de residuos urbanos y agroindustriales

Autora: Irene Jiménez García

Tutora: Rosario Villegas Sánchez

Cotutor: Roberto García Ruiz

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Proyecto Fin de Máster
Ingeniería Ambiental

La estruvita: Fuente de fósforo reciclada obtenida a partir de residuos urbanos y agroindustriales

Autora:

Irene Jiménez García

Tutora:

Rosario Villegas Sánchez

Cotutor:

Roberto García Ruiz

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Proyecto Fin de Carrera: La estruvita: Fuente de fósforo reciclada obtenida a partir de residuos urbanos y agroindustriales

Autora: Irene Jiménez García

Tutora Rosario Villegas

Cotutor: Roberto García Ruiz

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019
El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

Una vez acabado este trabajo llega la hora de dar las gracias a todas las personas que han aportado su granito de arena para que esto haya sido posible.

En primer lugar, a mi tutor Roberto, por elegirme para desarrollar este estudio, por su paciencia y atención, sin las cuales me habría resultado imposible llegar hasta aquí. Decir que he aprendido muchísimo y no solo sobre el tema de mi trabajo fin de máster, que eso es indiscutible, sino que además me ha hecho mucho más independiente a la hora de tomar cualquier decisión.

También a Rosario, por confiar en mí y darme la oportunidad de hacer este trabajo de la forma que me resultase más cómoda.

Por último, a mis padres, a mi hermana y a Dani por apoyarme y aguantarme en todo el proceso, por confiar en mí y darme ánimos para seguir adelante en todo momento.

¡Muchas gracias a todos!

Irene Jiménez García

Sevilla, 2019

Índice

1 Objetivo	1
2 Introducción	3
2.1. Disponibilidad de fósforo en la corteza terrestre	3
2.2. Usos del fósforo a escala industrial	3
2.3. Demanda mundial de fertilizantes	4
2.4. Asimilación y disponibilidad del fósforo	5
2.5. Problemática ambiental del fósforo en medios sólidos y acuosos	7
2.6. Fuente actual de Fósforo	8
2.7. Estruvita: Fuente de fósforo reciclado	9
2.8 Estruvita	11
2.9 Fuentes de origen de la estruvita y su impacto en la recuperación de fósforo: Aguas residuales como posible fuente de Fósforo	13
3 Naturaleza física y química de la estruvita	17
3.1 Composición.....	17
3.2 Forma.....	18
4 Precipitación de la estruvita	21
4.1 Nucleación	21
4.2 Crecimiento de los cristales de estruvita	23
5 Principales factores y condiciones que controlan el proceso de precipitación de estruvita.	25
5.1. Razón magnesio/fósforo.....	25
5.2 pH y la temperatura	27
5.3 Aireación	31
5.4 Tamaño de los cristales	33
6 Calidad de la estruvita como fertilizante	37
6.1. Solubilidad.	37
6.2. Lixiviación.....	41
6.3. Impurezas	43
6.4 Efecto del tipo/textura de suelo	48
6.5 Estruvita e incremento en la producción de cultivos.	50
6.6 Principales procesos y tecnologías de producción de estruvita.	52
6.6.1 Métodos de precipitación química en reactor agitado.....	52
6.6.2 Métodos electroquímicos.....	59

6.6.3 Métodos de intercambio iónico	61
6.6.4 Los métodos de biomineralización	62
7 Costes de producción	63
7.1 Beneficio interno.....	64
7.2 Integración de los beneficios ambientales	65
8 Conclusiones	67
9 Bibliografía.....	69
Anexo I	87
Anexo II	89

1 Objetivo

El objetivo de este trabajo fin de Máster es proporcionar información extensa sobre la estruvita, fuente de fósforo reciclada, para contribuir a la reutilización del fósforo, y, por tanto, al desarrollo de una economía circular, a partir de aguas residuales.

2 Introducción

2.1. Disponibilidad de fósforo en la corteza terrestre

La disponibilidad de fósforo (P) presente en la corteza terrestre oscila entre $5-10 \times 10^8$ Mt y su movilización ocurre principalmente por procesos de meteorización de la roca y lixiviación. Entre los minerales que contienen cantidades significativas de fósforo se encuentra el apatito, que representa aproximadamente el 95% del fósforo y que no es renovable a escalas humanas [1].

Sin embargo, el acelerado crecimiento poblacional a nivel mundial (se prevé un aumento de 9600 millones de personas para el año 2050) y la continua y creciente demanda de alimentos ha causado una intensificación de la agricultura y por ende la sobreexplotación de P en los últimos 50 años. Se estima que el 90 % del P procedente de la roca en forma de fosfato se destina a la agricultura como fertilizante [1]. Huijun, et al. (2016) [2] estimaron recientemente que el 70% de la producción mundial de P de fuentes de reserva naturales se agotarán dentro de 100 años. Sin embargo, otros estudios indican que las reservas de roca fosfórica llegarán a agotarse en 50-225 años [3].

En cualquier caso, el agotamiento de las reservas naturales de ese elemento considerado como no renovable a escala humana, supone un riesgo en la sostenibilidad de la productividad agroalimentaria y en la seguridad alimentaria, ya que el P es considerado como un macroelemento esencial, fundamental para la función celular y limitante para el crecimiento de la planta. Además, es notorio que conforme mayor es el agotamiento de las reservas de P, más costosa es su extracción. Este hecho se ha reflejado en algunos estudios que indican que los precios de producción de P se dispararon a partir del 2007 con especial énfasis en 2008, por lo que se estiman máximos costes de extracción para 2050.

Varias entidades tanto gubernamentales como no gubernamentales están empezando a establecer una buena gestión de las reservas de fósforo encaminadas al uso eficiente y eficaz del mismo, reduciendo los residuos y pérdidas generados a lo largo del ciclo de vida, potenciando su reciclado.

2.2. Usos del fósforo a escala industrial

El fósforo, que es el undécimo elemento más común en la Tierra, es imprescindible para todos los organismos, y uno de los principales nutrientes de las plantas, esencial para la función celular y el crecimiento de las mismas, por ello alrededor del 80% del fosfato producido por la industria mundial se utiliza actualmente en fertilizantes, y otro 5% se utiliza para complementar la alimentación animal [4]. Esta es la razón por la que hoy en día casi todos los países de la UE dependen de minerales como este, ya que los suelos fértiles son la clave para la producción sostenible de cultivos para alimentos, piensos y fibras, y esenciales para apoyar las necesidades de la sociedad. Sin embargo, pocos suelos son fértiles sin la adición de nutrientes disponibles tanto de la materia orgánica (estiércol) como de fertilizantes comerciales [5] debido a la sobreexplotación a la que están sometidos.

El consumo de P durante 2013 fue cinco veces superior que en 1961. La tabla 1 muestra los usos de fósforo actualmente. Como se puede apreciar casi el 80 % del P extraído se utiliza como fertilizante en los sistemas agrícolas.

Tabla 1. Principales destinos del P extraído (datos tomados de Chen y Graedel (2016) [6]).

Usos	Producción		Consumo		Detalles	Substituto
	Cantidad (Tg P)	Fracción (%)	Cantidad (Tg P)	Fracción (%)		
Fertilizante químico	23.5	79	20.3	76	Nutriente esencial para la producción de alimentos. recubrimiento metálico, pesticidas y la producción de vidrio	No sustituto
Usos industriales	3.2	11	3.2	12		V para revestimiento de metal, plaguicidas organoclorados y Si para vidrio
Aditivos para alimentos	1.6	5	1.6	6		Bicarbonato de sodio, compuestos de Na, Zeolita para compuestos orgánicos
Detergentes	0.9	3	0.9	4		Zeolita y Policarboxilatos (PCAs)
Otros usos	0.6	2	0.6	2		
Total	29.8	100	26.5	100		

Tg: millones de toneladas métricas

2.3. Demanda mundial de fertilizantes

La demanda mundial de fertilizante ha ido en aumento registrando valores de consumo mundial durante el 2014 de 111.8 Mt de nitrógeno (N), 41.3 Mt de fósforo y 31.5 Mt de potasio

(K), y según las predicciones a corto plazo el aumento anual es del 1.1 % para el P, 1.0 % para el N y del 0.8 para el K.

El aumento en la demanda no ha parado y en el periodo 2012- 2020 ha oscilado entre el 2 % anual en Europa hasta el 6.3 % en África subsahariana (figura 1).

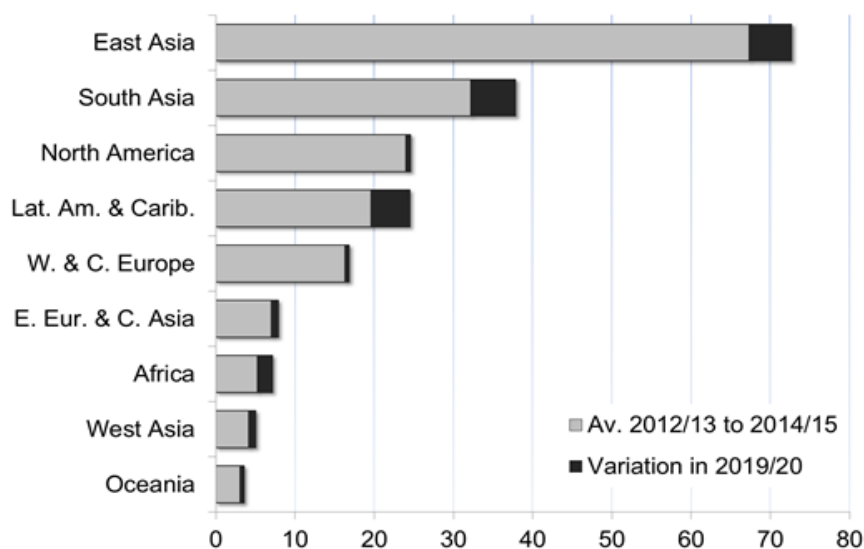


Figura 1. Perspectivas a mediano plazo de la demanda regional de fertilizantes (Mt nutrientes), figura tomada de Heffer et. al. (2015) [7]

2.4. Asimilación y disponibilidad del fósforo

Para el adecuado desarrollo de una planta se requiere de nutrientes esenciales, como es el caso de P que es un componente esencial de los ácidos nucleicos, los fosfolípidos de membrana y está implicado directa e indirectamente en muchos procesos metabólicos. Las plantas toman el P del suelo principalmente en forma de ortofosfato (P_i) generalmente de baja disponibilidad y movilidad en los suelos.

Sin embargo, existen diversos factores limitantes en la disponibilidad del P_i en el suelo; mecanismos biológicos, físicos y químicos. La actividad de algunos microorganismos del suelo está implicada en un aumento en la solubilidad del P que se haya precipitado con minerales primarios y secundarios de P, y otros, como es el caso de las micorrizas, favorecen la asimilación de P. Pero otros microorganismos compiten con las raíces de las plantas para la absorción de P_i , siendo estas las encargadas de transformar el P en su forma orgánica (fuente de P no disponible para la planta) [8].

El P_i tiene una clara tendencia de precipitación con distintos minerales secundarios en función del pH del suelo; alta reactividad con los cationes Ca y Mg en suelos con pH básicos y con el Al e Fe en suelos ácidos [9]. El conjunto de factores físico-químicos y biológicos que están directa e indirectamente implicados en la disponibilidad de P_i , hacen que típicamente entre el 20-

30% de Pi es realmente asimilable por las plantas; el restante se distribuye en otras formas y dentro de otras fracciones del suelo [8].

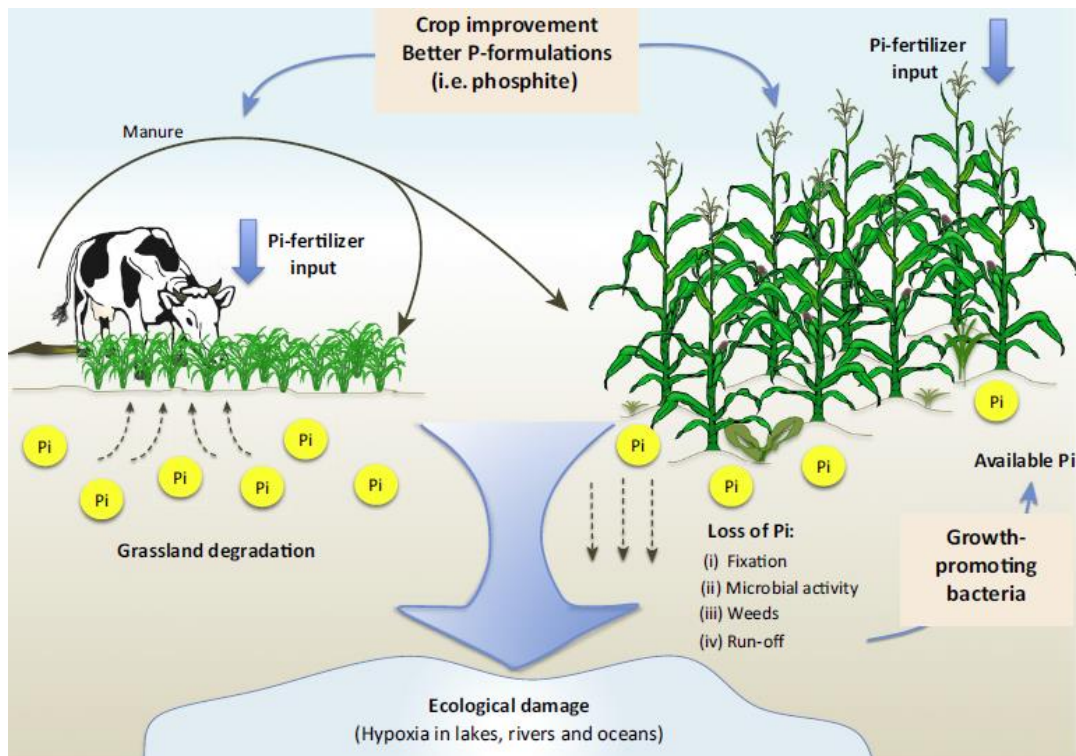
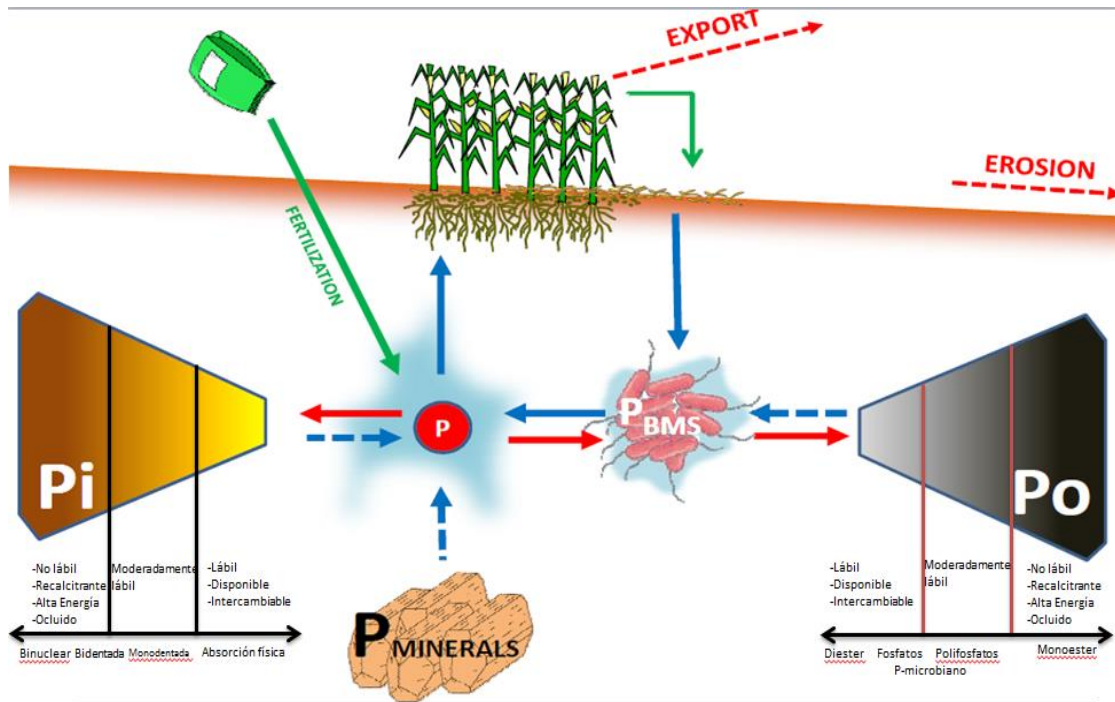
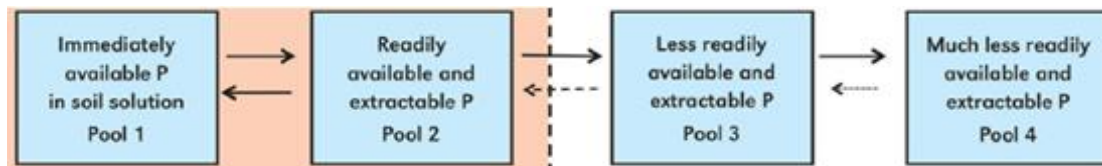


Figura 2. Principales mecanismos y flujos de movilización y fijación de Pi en las plantas, referencia tomada de Herrera y López (2016) [8].

Las principales reservas de P en el suelo son (figura 3): i) La reserva (pool) 1 es la fracción de P fácilmente disponible por las plantas, ii) la reserva 2 es la fracción de P fácilmente extraíble y que está en equilibrio con la fracción P del suelo, iii) en el pool 3 la fracción P está íntimamente ligada a la matriz suelo sin ser disponible para las plantas, y iv) el pool 4 se considera la fracción de P que está fuertemente absorbida por la matriz suelo (parte compleja del mineral y que puede estar disponible por las plantas en baja concentración tras muchos años). Las fracciones de P que representan el pool 1 y 2 son las formas lábiles, mientras que las fracciones de P del pool 3 y 4 son las consideradas no lábiles (figura 3) ([9]; [10]).



a



b

Figura 3. Principales formas de fósforo de distinta labilidad (e.g. disponibilidad para las plantas) en el suelo. Esquemas tomados de: a) Colpo (2012) [10] y b) Roberts y Edward (2015) [9].

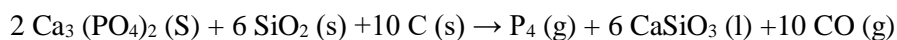
2.5. Problemática ambiental del fósforo en medios sólidos y acuosos

El uso indiscriminado e irracional de P como fertilizante en los sistemas agrícolas no está exento de problemas ambientales. Así es; el P puede ser movilizado hacia otros ecosistemas (terrestres o acuáticos) vía fase sólida (ligado a las partículas del suelo) o vía fase líquida, a través de la erosión, escorrentía superficial y lixiviación.

En los ecosistemas receptores (especialmente los acuáticos) puede provocar contaminación de los acuíferos, lagos y estuarios aumentando el grado de eutrofización de los mismos [3]. Hay muchas pruebas de estos efectos perjudiciales. Por ejemplo, en estudios realizados en la provincia de Buenos Aires (Argentina) muestran indicios de contaminación de aguas subterráneas por la lixiviación del fósforo. Los datos estiman mayor adsorción de P en suelos más profundos y una disminución en la adsorción con el incremento de la adición de P [11].

2.6. Fuente actual de Fósforo

Actualmente la mayor parte del fósforo se obtiene del mineral de fosfato de calcio llamado apatito [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] mediante la siguiente reacción:



El producto obtenido, el fósforo, está formado por moléculas de P_4 , y el enlace entre los átomos de P es 60° , lo que en realidad hace que la molécula de P_4 sea inestable y muy reactiva, lo cual es una ventaja ya que puede reaccionar fácilmente con el suelo.

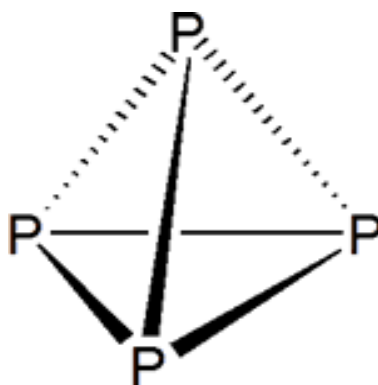


Figura 4. Estructura del fósforo elemental que muestra un ángulo de enlace pequeño de 60° entre los átomos de fósforo jaap, 2015 [12].

La principal fuente de fósforo del mundo es la roca fosfato, que, como ya se ha mencionado no es renovable. Además, el acceso a fosfato de alta calidad se está volviendo físicamente complicado, debido al aumento de la acumulación de residuos, al coste y a que las mayores reservas se encuentran en áreas geopolíticamente sensibles. La mayoría de las reservas mundiales de fosfatos se encuentran en Marruecos, que representan aproximadamente el 70% de las reservas totales o 50 billones de toneladas.

A pesar de que es el mayor exportador de fosfato, el alto costo de la minería de fósforo y convulsiones geopolíticas han descarrilado la producción de fosfato en el país. China es el segundo, muy distante con 5% de las reservas totales, lo que se traduce en aproximadamente 3.1 billones de toneladas, y este país sí es el mayor productor de fosfato con 138 millones de toneladas métricas. Si China mantiene la tasa de producción actual, su reserva de fosfato se agotará en los próximos años 35. Por último, Siria y Argelia se sitúan en la tercera posición en reservas de fosfato en el mundo. Ambos países representan el 3% de las reservas mundiales de fosfato, lo que se traduce aproximadamente en 1.8 y 2.2 miles de millones de toneladas métricas respectivamente. Desde 2010, Siria ha estado expandiendo sus reservas de fosfatos, pero los disturbios civiles en el país han afectado en gran medida el nivel de producción [13].

Por tanto, la implantación de medidas a nivel de la UE que abordan la transición a un modelo más circular en el que podamos reciclarlo es vital para la seguridad de los recursos y la sostenibilidad ambiental [14].

Además, la AEFA (asociación Española de Fabricantes de Agronutrientes) propone en marzo de 2017 en el marco de la Economía Circular que ha impulsado la Comisión Europea, una propuesta de regulación de fertilizantes que permitirá la colocación en el mercado europeo de una amplia gama de fertilizantes minerales y orgánicos, enmiendas, medios de cultivo, bioestimulantes, etc. Uno de los objetivos que quieren abarcar, es añadir más categorías de materiales componentes, para responder a los avances tecnológicos que permitan producir fertilizantes seguros y eficaces a partir de materias primas secundarias valorizadas, como el biocarbón, las cenizas y la estruvita [15].

2.7. Estruvita: Fuente de fósforo reciclado

Teniendo en cuenta que el fósforo no es un recurso renovable y el aumento en la demanda del mismo, distintos organismos nacionales e internacionales han empezado a desarrollar estrategias para aumentar la cantidad de P reciclado. La estruvita es una de esas fuentes de fósforo. La estruvita fue identificada como tal en 1846 al reconstruir la iglesia de San Nicolás, en Hamburgo (Alemania), siendo nombrada así en honor de Heinrich C. G. Struve, diplomático ruso en Alemania. [16]

La estruvita o MAP (Fosfato de magnesio y amonio hexahidratado- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) es un mineral que se encuentra de forma natural en sistemas geoquímicos y biológicos, tiene baja solubilidad (0.2 g L^{-1} en agua), contiene 5.7% de N y 12.6% de P. En la mayoría de los casos se suele encontrar como piedras en el riñón, en conservas de pescado y marisco (langosta, cangrejo, atún...) pero en concentraciones inofensivas para la salud. A nivel industrial se encuentra en las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales y urbanos, así como, en residuos orgánicos de diverso origen [17] (tabla 2).

Tabla 2. Impactos generados en la producción de estruvita en tuberías y procesos asociados, tomado de Ping et. al. (2016) [18].

Proceso afectado	Resultados
Sistema de sobrenadante de lodos	Acumulación de estruvita en tuberías a 5.6 km de longitud. Contaminación de tuberías, bombas, aireadores y pantallas.
Digestión de lodos	Minimiza la cavidad del tubo de 0.3-0.15 m.
Tuberías desde tanques de almacenamiento a centrifugadoras	Minimiza la cavidad del tubo de 100-50 mm.
Tubería vertical de PVC (efluente digestor)	Reduce el diámetro de 150 mm por un valor promedio de 10.7 mm.

Tubería horizontal de acrílico	Diámetro de la tubería de 142 mm con una acumulación insignificante de estruvita.
Tubería de PVC con codo de 90° (efluente digestor)	Reduce el diámetro de 150 mm por un valor promedio de 28.4 mm.
Línea de descarga central	Reduce el diámetro de la tubería flexible de 150-60 mm en 12 semanas.

Actualmente la estruvita es considerada como una fuente alternativa de sustitución de fertilizantes químicos. De hecho, el creciente interés en el uso de la estruvita como fertilizante reciclado de P viene expresado por el incremento exponencial durante los últimos 20 años en artículos de investigación sobre la estruvita (figura 5).

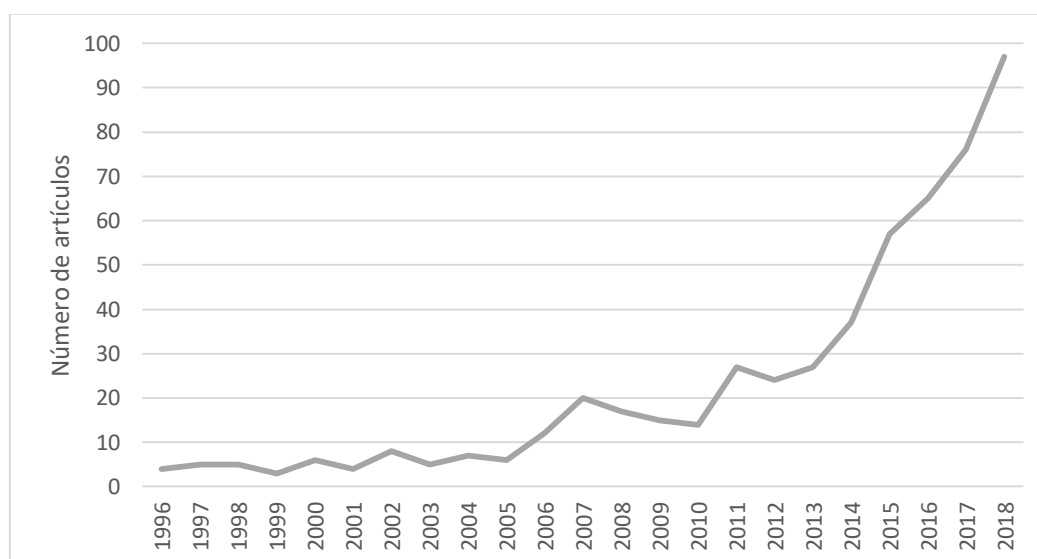


Figura 5. Número de artículos publicados desde 1996 en los que la palabra “struvite” aparece, filtrando y eliminando aquellos exclusivamente del área de la medicina. Búsqueda en science-direct.

Además, en el estudio realizado por Li, et al., (2019) [19] muestra, a través de la figura 6, los grupos publicados por los tipos de aguas residuales utilizados para la investigación de la obtención de estruvita, ya que son un factor importante para la cristalización de la misma. Y en casi una cuarta parte de las publicaciones utilizaban aguas residuales sintéticas, lo que podría obstaculizar la transferencia de tecnología nueva a aplicaciones de la red real [20].

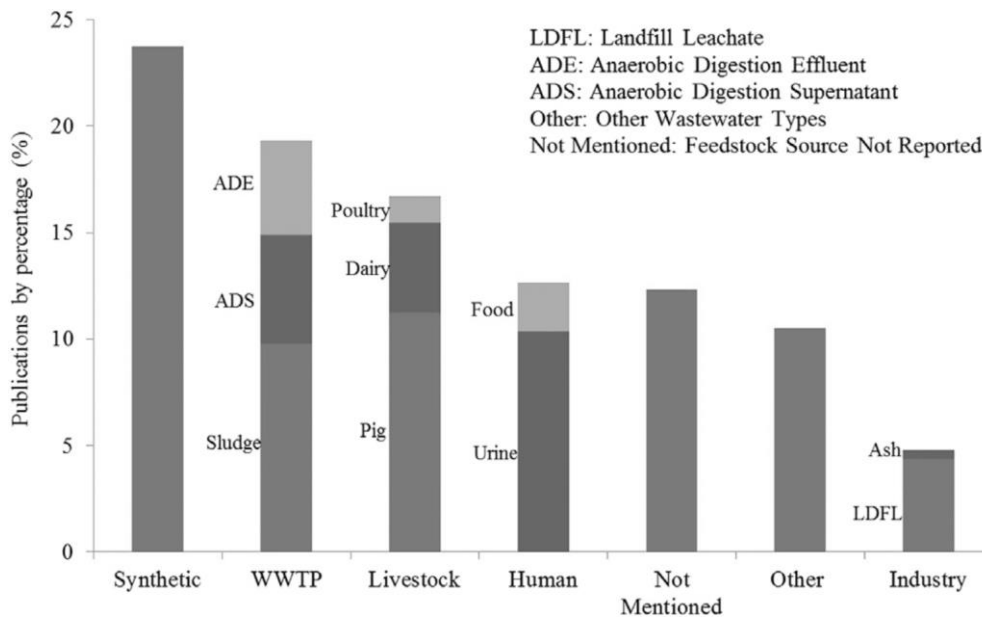


Figura 6. Publicaciones de estruvita no-médicas clasificadas por fuente de aguas residuales, figura extraída de (Li, et al., 2019) [19].

2.8 Estruvita

La estruvita es una eficaz fuente alternativa de fosfato de roca, que va a ir tomando cada vez más importancia en el futuro teniendo en cuenta el descenso en las fuentes de apatito [21]; [22]; [23].

Cuenta con la ventaja de poder ser utilizada como un fertilizante de liberación lenta [24]. Esta baja solubilidad en el agua evita problemas de eutrofización típicos del superfosfato cuando se utiliza en exceso [25] ya que este es muy soluble y puede disolverse en el agua que se pierde por escorrentía superficial después de eventos de precipitación intensa. Esto se traduce en una oferta de P mucho más limitada a los cultivos en las últimas etapas de crecimiento cuando la demanda de P del cultivo es alta [26].



Figura 7. Estruvita comercial.

La estruvita también tiene un bajo contenido de metales pesados en comparación con las rocas fosfatadas que se extraen y suministran a la industria de fertilizantes [27] y las impurezas en la estruvita recuperada son dos o tres órdenes de magnitud inferior a los fertilizantes fosfatados comerciales. Además, otros nutrientes esenciales, como el nitrógeno (N) y magnesio (Mg) están simultáneamente en el mismo cristal [28] (tabla 3).

Tabla 3. Contenido en nutrientes y metales pesados en la estruvita, superfosfato y otros fertilizantes, recogida de Tao et al. (2016) [29].

Componente	Estruvita	Superfosfato	Otros fertilizantes
Nutrientes			
Fósforo (g/kg)	91.0	84.0	
Nitrógeno (g/kg)	42.7	3.0	
Potasio (g/kg)	0.5	7.0	
Azufre (g/kg)	1.2	116.0	
Magnesio (g/kg)	70.0	3.6	
Calcio (g/kg)	8.4	212.0	
Metales pesados			
Cadmio (mg/kg)	0.3	15.5	9-100
Cromo (mg/kg)	11.0	65.9	90-1500
Cobre (mg/kg)	39.0	51.3	10-60
Niquel (mg/kg)	2.0	36.0	5-70
Arsénico (mg/kg)	-	2.4	
Plomo (mg/kg)	5.0	4.0	0.5-40
Zinc (mg/kg)	100.0	312.0	50-600
Manganeso (mg/kg)	210.0	21.0	

Otro incentivo para formar conscientemente estruvita es su impacto en la eliminación de lodos residuales, ya que la aplicación de estos a tierras agrícolas está actualmente prohibida en la agricultura ecológica según la normativa de la Unión Europea, debido al riesgo de contaminación del suelo por compuestos nocivos. Esto tiene consecuencias negativas, ya que la incineración da

lugar a un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero y elimina la posibilidad de recuperación de nutrientes como Nitrógeno, Potasio y materia orgánica [30]; [31].

La recuperación de fósforo puede reducir el volumen de lodo generado hasta en un 49% [32]; [33]; [34]. En caso de que aumenten los costes de eliminación de lodos, podrá desarrollarse la recuperación de fósforo como método para reducir este gasto.

Por todo esto, la aplicación de estruvita en el sector agrícola sería una inversión rentable. La generación de 1 kg de estruvita al día es suficiente para fertilizar 2.6 hectáreas de tierra cultivable aplicando fósforo a razón de 40 kg ha⁻¹ por año [35]; [36]. Shu, et al. (2006) [22] afirmaron que por cada 100 m³ de aguas residuales se podría recuperar 1 kg de MAP por día, lo que daría lugar a un aumento de 9 Tn de rendimiento de grano seco. Además, ayuda a crear un entorno ecológico al reducir la necesidad de fosfato de roca.

2.9 Fuentes de origen de la estruvita y su impacto en la recuperación de fósforo: Aguas residuales como posible fuente de Fósforo

Debido a la gran necesidad y los problemas relacionados con la crisis de P en las fuentes de reserva natural, han surgido diversos estudios/investigaciones que sugieren una serie de alternativas/estrategias para optimizar el uso de fertilizantes de P y el desarrollo de nuevas tecnologías integrales para la obtención de P por medio de procesos de reciclado de residuos orgánicos procedentes de residuos urbanos, industriales y agrícolas. Algunas experiencias indican que el estiércol representa entre el 21-90% de P total (Wang et al., 2016). Otros estudios apuntan que el reciclaje del P de la orina y de las heces supondría el suministro del 22% de la demanda P a nivel mundial [37].

Las aguas residuales contienen una alta cantidad de materia orgánica, nitrógeno y fósforo [38], una considerable cantidad de Mg [39], diferentes macro y microelementos [40] y metales pesados [41]; [42]; [43].

Esto lo tiene muy en cuenta la UWWTD (Urban Waste Water Treatment Directive) que está destinada a reducir y prevenir la eutrofización de interior sensible y aguas costeras [44]. Las plantas industriales y municipales de tratamiento de aguas residuales están obligadas por el principio de “quien contamina paga”, por lo que se ven obligadas a cumplir los objetivos de eliminación de nutrientes. Sin embargo, estos nutrientes recuperados no siempre se devuelven al uso agrícola, la media de la UE es del 41% [45].

Por el contrario, la legislación de la UE para prevenir la contaminación por nutrientes de la agricultura se ha basado principalmente en la directiva sobre nitratos, que no aborda explícitamente el fósforo, por lo que aún no se trata totalmente la cuestión de la seguridad de los recursos [46]. Sin embargo, recientemente se añadió fósforo a la lista europea de materias primas críticas [47], que podría desencadenar nuevas políticas.

Esto podría ayudar a reducir la explotación masiva de la roca fosfato, y las aguas residuales (municipales, industriales y agrícolas) pasarán de ser un material peligroso, a un recurso valioso [21]; [22]; [23]. Que la fuente sea más barata lo hace un potencial de materia

prima para la industria de fertilizantes [4], y podríamos encaminarnos a un modelo más circular (figura 8).

Las concentraciones de fósforo junto con el magnesio provocan problemas de acumulación a gran escala en las plantas de tratamiento de aguas residuales, donde se producen reacciones de cristalización en condiciones naturales. Y esto a veces causa graves problemas en tales plantas [48]; [49], como por ejemplo la obstrucción de las tuberías, que conduce a un aumento en los costes de bombeo, y además, el tiempo necesario para que el lodo se mueva de un lugar a otro aumenta, reduciendo la capacidad de la planta .

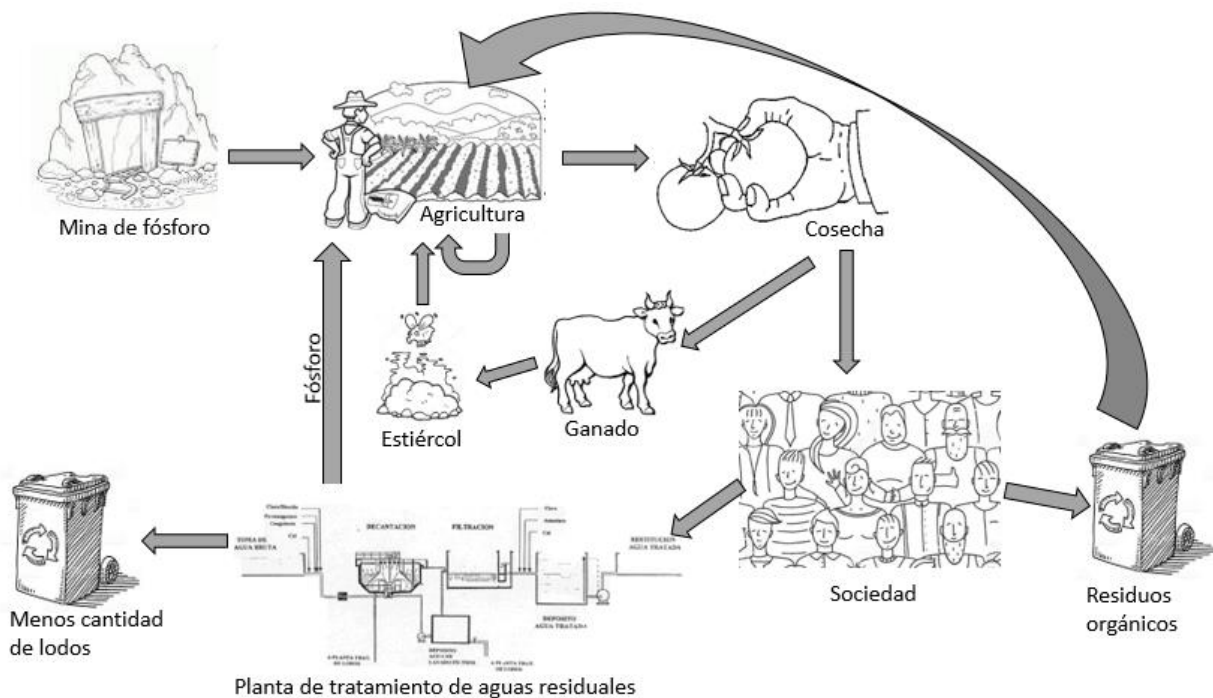


Figura 8. Ciclo ideal de reciclaje de fósforo

Estos problemas se remontan a la década de 1960, cuando se observó en la planta de tratamiento de Hyperion, Los Ángeles, donde el diámetro de la tubería de lodo digerido había disminuido [48]. La mayoría de las plantas que tienen un problema de este tipo, incorporan un programa de mantenimiento que consume tiempo en el funcionamiento normal de la planta. Por ejemplo, en la planta de residuos de cerdos de Ponggol, Singapur, los aireadores flotantes se limpian regularmente, lo que da lugar a una pérdida de 8–10 horas de trabajo cada vez [50]. Por lo que podemos observar que esta precipitación es un mineral bastante tenaz. Este compuesto de fosfato de magnesio y amonio se llama estruvita [44].

Algunos sumideros naturales de P inagotables y fácilmente accesibles, como el estiércol animal y la orina, representan fuentes potenciales para la producción de estruvita, además de algunos desechos industriales con altas concentraciones de P (por ejemplo, industria de tintes de

carmín, industria de semiconductores, industria de fertilizantes, industria de bebidas de cola y aguas residuales) [51].

Se identifican 23 posibles fuentes para la recuperación del estruvita. La orina humana y los lodos de aguas residuales son las dos únicas fuentes en las que se ha demostrado la recuperación a escala comercial. En otras 21 fuentes, sólo se ha informado de la viabilidad de la recuperación a escala de laboratorio [1].

La orina humana contribuye con sólo un 1% al volumen de aguas residuales municipales, sin embargo, contribuye a cerca de un 50% de la carga de P [52]. Mihelcic, et al., (2011) [53] concluyeron que el P disponible de orina podría representar el 22% de la demanda global total de fósforo.

Existe una recopilación de estrategias para la recuperación de P en desechos municipales e industriales con mayor énfasis en la obtención de estruvita, en donde se incluyen diversos procesos de tratamiento de valor añadido para maximizar su recuperación. En la tabla 4 se recopilan los porcentajes de recuperación de P en función de la fuente de origen, y como se puede apreciar estos oscilan entre 70-100% [1].

Tabla 4. Fuentes de P potencialmente reciclaje y estimas del porcentaje de recuperación en forma de estruvita (tomado de Kataki, et al., (2016) [1]).

Origen	% de recuperación de P
Residuos industriales	
Aguas residuales de curtido de cuero	90
Aguas residuales de la industria del textil	NR
Aguas residuales de mataderos	NR
Aguas residuales de la industria del colorante (Cochinilla-Carmín)	100
Efluentes industriales de la melaza	NR
Aguas residuales semiconductores	70
Efluentes del procesamiento industrial de la patata	19-89
Aguas residuales de hornos de coque	NR
Aguas residuales de tierras raras	97
Aguas residuales del Nylon	94

Aguas residuales de 7-Ácido aminocefalosporanico	NR
Aguas residuales de la industria de fertilizantes	99.5
Aguas residuales de la industria refresquera	97
Aguas residuales de la industria de la levadura	83

Residuos de granja

Aguas residuales de residuos avícolas	91
Estiércol de vacuno	69-82
Orina de ganado	NR
Aguas residuales de cerdos	73-99
Compost de cerdos	NR

Residuos municipales

Orina humana	84-100
Lixiviado de vertederos	92-100
Aguas residuales municipales	87-95
Lodos de las depuradoras	97

NR: no aportado

3 Naturaleza física y química de la estruvita

3.1 Composición

La estruvita es una sustancia cristalina blanca compuesta por magnesio, amonio y fósforo en proporciones molares iguales ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). En la mayor parte de los estudios consultados la estruvita aparece abreviada como MAP (Fosfato de magnesio y amonio hexahidratado). La estruvita en masa es 44% agua, 39% fosfato, 10% magnesio y 7% amonio [54].

La principal reacción a partir de la cual se genera estruvita es:



El magnesio, el amonio y el fosfato, que se encuentran disueltos en solución acuosa, precipitan en forma de estruvita. Para que el proceso de precipitación discorra de forma óptima, como se detallará más adelante se requiere la presencia de tres especies iónicas en condiciones alcalinas con una proporción molar óptima de 1:1:1 [55].

La estruvita, por tanto, se formará de forma espontánea en aquellas soluciones acuosas con pH por encima de 7.5 y que contengan ortofosfato, amonio y magnesio, como es el caso de aguas residuales. El fósforo en las aguas residuales domésticas normalmente entra en una planta de tratamiento de aguas residuales en forma de ortofosfatos solubles y biodisponibles tales como; PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- . Obviamente, las concentraciones variarán, pero 10 mg/l es un nivel razonable que cabe esperar [56]; [57].

Las concentraciones de amonio en las aguas residuales son muy variables, ya que se producen in situ durante la degradación de fuentes orgánicas de nitrógeno y están presentes debido a la urea en las aguas residuales. El amoníaco suele estar en exceso en relación con el magnesio y el fósforo [58] en este tipo de aguas.

Los niveles de magnesio en el flujo hacia el tratamiento pueden provenir de varias fuentes. Si la planta de tratamiento se encuentra en una zona de agua dura, generalmente se detectan concentraciones elevadas de iones de magnesio. Asimismo, si el tratamiento del agua se realiza en una zona costera, el agua de mar que entra en la planta puede ser una fuente de magnesio [59], que se ve aumentada si parte de las aguas proceden de actividades industriales. Y si no se puede acudir a la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por lo que podemos tomar el magnesio como un material de apoyo.



Figura 9. Brucita [60]

El peso molecular de la estruvita es $245.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, y es moderadamente soluble en condiciones neutras y alcalinas, pero fácilmente soluble en ácido [61]. Le Corre, et al., (2009) [51] determinaron un valor de solubilidad de la estruvita de $0.018 \text{ g}\cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ a 25°C en agua, que fue $1.8 \text{ g}\cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ y casi 10 veces superior en una solución de 0.001N HCl y 0.01N HCl , respectivamente. La constante de solubilidad varía entre 10^{-10} y 10^{-13} [62].

Por tanto, químicamente la estruvita es poco soluble en condiciones neutras, pero altamente soluble en medios ácidos y altamente insoluble en medios alcalinos [61]. Así es considerada como un fertilizante de fósforo de lenta liberación en suelos de este tipo. Este hecho quedó confirmado por Rahman, et al., (2011) [63] que encontraron una tendencia creciente de pH en suelos tratados con estruvita, no observable en los mismos suelos tratados con otros fertilizantes químicos de síntesis.

3.2 Forma

Los cristales de estruvita tienen una estructura ortorrómbica distintiva, similar a la mostrada en la figura 10, aunque el tamaño de los cristales y la forma básica pueden ser variables.

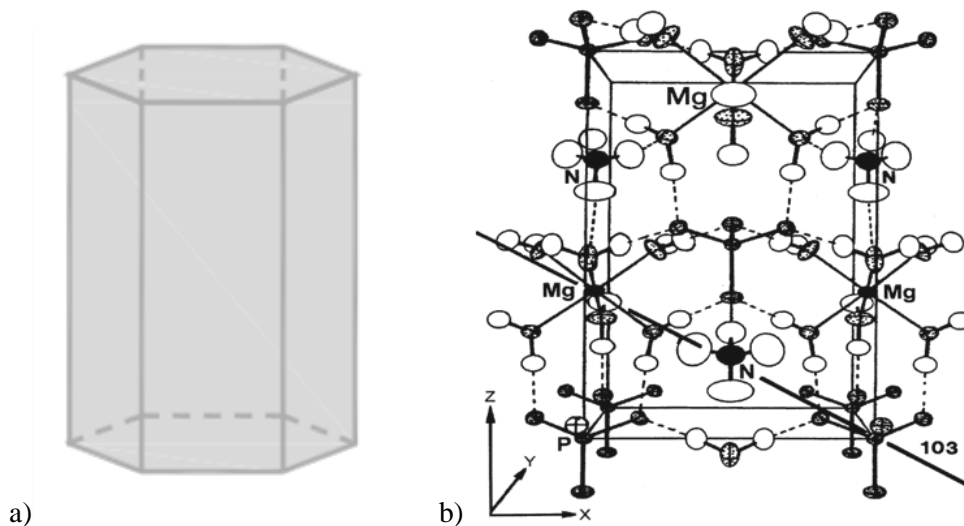
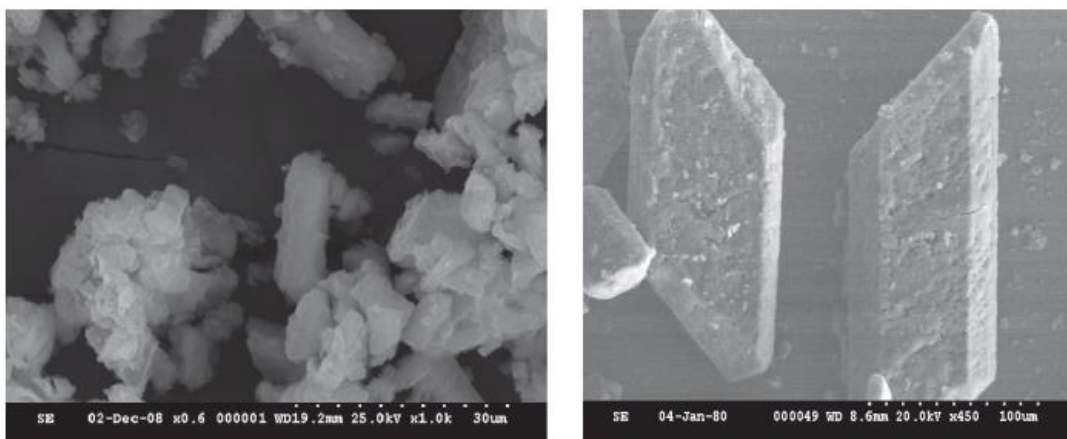


Figura 10. (a) Estructura ortorrómbica de la estruvita, basada en Doyle & Parsons, (2002) [44], aunque son numerosos autores los que afirman que la estruvita cristaliza de esta forma. (b) Proyección de la estructura cristalina de la estruvita, realizada por Laing & Dunlevey, (2008) [64].

Mukhlesur Rahman, et al., (2014) [4] describieron los principales modelos de cristalización de los cristales de la estruvita. En cuanto a las formas de cristalización de los cristales, según estos autores, la estruvita pura cristaliza como polvo cristalino blanco, pero también puede hacerlo en grandes cristales individuales, cristales muy pequeños, o cuajados en una masa gelatinosa [21]. También se dispone en cristales amarillentos o parduzco-blancos con forma ortorrómbicos o piramidales o en estructuras laminadas como la mica [65].

La estructura ortorrómbica es compleja, y está principalmente definida por el fosfato y el magnesio hidratado que son octaédricos, y grupos NH_4 todos unidos por la unión de hidrógeno [66]. A veces aparece como agregados estrechos de cristales finos [67], como partículas tipo estrella [68], cristales irregulares y sin forma, cristales gruesos [69]; [70]; [63], estructuras alargadas [71]; [72]; [73] [74]; [75], todas ellas como estruvita. La figura 11 muestra algunas formas típicas de la estruvita.



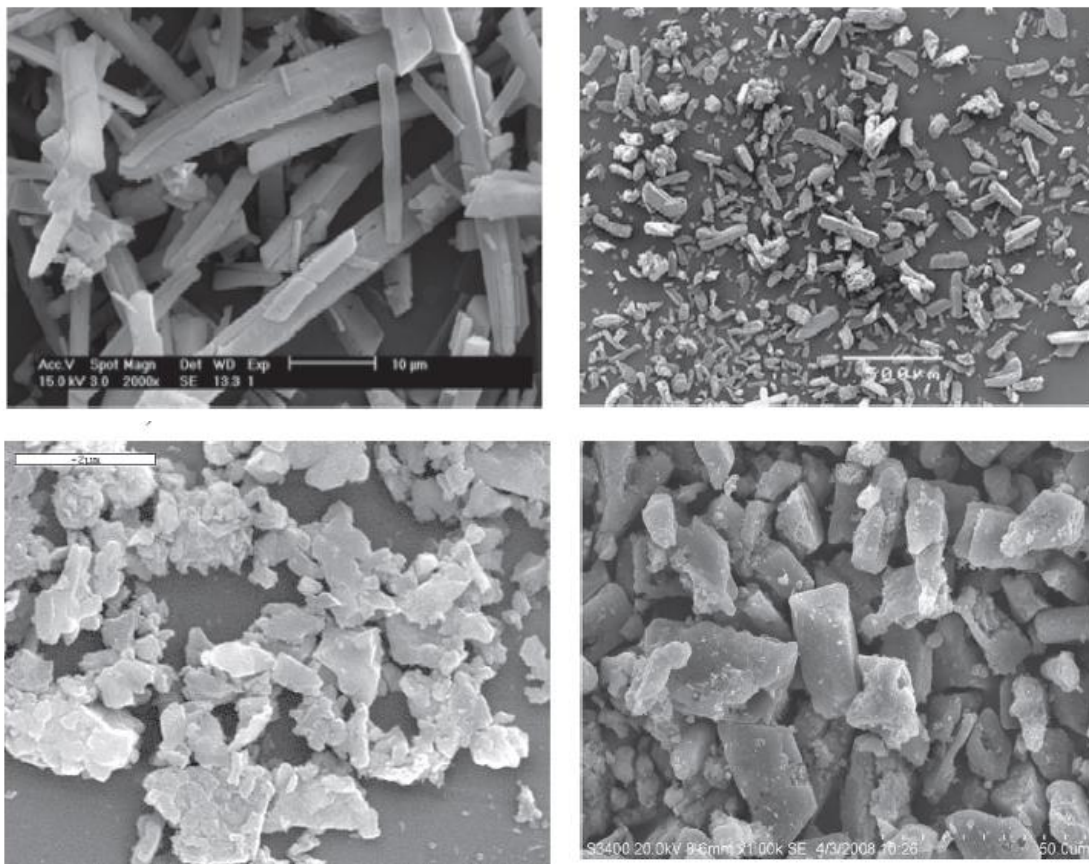


Figura 11. Posibles formas de los cristales de estruvita.(a) cristales irregulares [63],(b) cristales cúbicos [76] (c) cristales alargados irregulares [71] (d) cristales irregulares [77] (e) cristales irregulares [78] (f) cristales cúbicos irregulares [69].

El tamaño de los cristales de estruvita, pueden variar notablemente en función de las condiciones de precipitación. Zhang, et al., (2009) [69] y Adnan, et al., (2003) [67] encontraron tamaños individuales de cristales desde 15 μm a 3500 μm de longitud. Sin embargo, Munch & Barr, (2001) [21] encontraron cristales incluso más pequeños en la estruvita producida en un reactor piloto-MAP. Los tamaños medios de los cristales (2.0-3.8 mm) fueron encontrados por Kurita Water Industries, Japón [79].

Como ya se ha mencionado, son las condiciones de precipitación las responsables de la variedad en el tamaño de los cristales. Por ejemplo, Abe, (1995) [79] encontró que el tamaño del cristal estaba influenciado por la concentración de fósforo y el tiempo de retención de partículas en el reactor. Además, informó que la tasa de crecimiento del cristal era de 0.173 mm/d con una alta concentración de fósforo (>200 mg/l) y tan sólo 0.061 mm/d cuando la concentración de fósforo fue muy baja (34 ± 100 mg/l).

4 Precipitación de la estruvita

La formación de cristales de estruvita es un proceso complejo, en el que intervienen muchas condiciones y variables, como por ejemplo el pH y la temperatura que afectan notablemente a su solubilidad, las condiciones de agitación, el inicio en la nucleación de los cristales, el proceso de transferencia de masa entre la fase líquida y la superficie de los cristales, la estabilidad mecánica de los cristales, y por supuesto, la cinética de cristalización [80].

La precipitación depende del potencial de formación de estruvita (SPP). Éste se calcula comparando el producto iónico de la solución $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ y $[\text{PO}_4^{3-}]$ con el producto de solubilidad de la estruvita (K_{so}) que es $10^{-12.6}$. Si el producto iónico supera el K_{sp} entonces se produce la precipitación, si es inferior, se produce la disolución de estos compuestos en la solución acuosa [81].

En la precipitación de estruvita intervienen dos mecanismos: la nucleación y el crecimiento de los cristales.

4.1 Nucleación

Por nucleación se entiende la aparición de nuevos cristales. Ocurre cuando los iones Mg^{2+} , NH_4^+ y PO_4^{3-} disueltos en una solución acuosa entran en contacto entre sí, combinándose para formar embriones cristal. Estos cristales se agrupan y crecen por acumulación cuando el pH es favorable, y luego, entran en contacto rápidamente entre sí para formar un núcleo más grande de cristales en una nueva fase [82]. Los nuevos núcleos más grandes de superficie se separan por la fricción ejercido por el fluido o por los choques entre grupos de cristales [68].

El tiempo que transcurre entre la saturación y el inicio de los núcleos de cristal se llama el tiempo de inducción. El tiempo de inducción es mínimo en soluciones supersaturadas, en cuyo caso la nucleación es homogénea en toda la solución acuosa o puede ser ayudado por la presencia de núcleos adecuados, que pueden ser impurezas sólidas en suspensión o en las paredes del recipiente donde discurra la nucleación, y en este caso, la nucleación es heterogénea [44].

Por tanto, la rugosidad superficial interior dónde discurra la precipitación de la estruvita puede ejercer un efecto catalizador de la nucleación de la posterior tasa de deposición de la misma. Si una superficie es rugosa proporciona sitios ideales para la nucleación de cristales ya que estos pueden crecer rápidamente. La rugosidad superficial también puede provocar turbulencias localizadas y aumentar la mezcla local [83].

El material de tubería también puede tener una influencia significativa en la tasa de incrustación. De hecho se ha demostrado que la precipitación de estruvita en superficies lisas es inferior que aquella que se observa en superficies más rugosas [48]; [83]. Mohajit, et al., (1989) [50]. En aquellas actividades en las que es posible la precipitación de estruvita, como ocurre en tuberías y superficies en plantas de tratamiento de aguas residuales, se ha encontrado que las tuberías acrílicas eran mejores que las de PVC para suprimir la deposición de estruvita.

Hay tres estados de formación cristalina, subsaturada, metaestable y supersaturado [51]. La cristalización es imposible en el estado infrasaturado. En el estado metaestable, la solución está saturada y la cristalización ocurre heterogéneamente, lo que significa que la formación de cristales es inducida por la adición de semillas. Harris, et al., (2008) [84] utilizaron cuarzo y granos de periclasa como materiales de semilla para que las superficies de grano pudieran servir como sitios de nucleación para la precipitación de estruvita.

En cuanto al estado sobresaturado, la cristalización espontánea ocurre rápida y abundantemente sin necesidad de siembra. Por tanto, la nucleación depende fuertemente de la Supersaturación (β), que es el grado en que la concentración de soluto se desvía de su equilibrio en una solución dada, y que depende de las concentraciones de amonio, magnesio y fósforo, sus coeficientes de actividad y el producto de solubilidad de la estruvita y que viene determinado por la siguiente expresión:

$$\beta = \frac{F_1 \cdot \{NH_4^+\} \cdot F_2 \cdot \{Mg^{2+}\} \cdot F_3 \cdot \{PO_4^{3-}\}}{K_s^0}$$

donde $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$ y $[PO_4^{3-}]$ son las concentraciones de dichos elementos, F_1 , F_2 y F_3 sus coeficientes de actividad y K_s^0 es el producto de solubilidad estándar [85]. Bouropoulos & Koutsoukos, (2000) [86] y Ohlanguer, et al., (1999) [87] mostraron que la nucleación es inversamente proporcional a la supersaturación de la solución.

Por tanto, una correcta concentración de cada uno de los componentes es esencial, especialmente la del fosfato es determinante para la formación de estruvita. Martí, et al., (2008) [88] encontraron que una disminución de la concentración de PO_4^{3-} disponible puede minimizar la precipitación de P, o puede influir directamente en el tamaño medio de las partículas. Una mayor supersaturación, ya sea por mezcla débil, por la baja solubilidad al mínimo pH, o baja temperatura conduce a tamaños de partículas más pequeñas. Esto se explica por la competencia entre la nucleación y el crecimiento cristalino. Cuanto mayor sea la supersaturación, mayor será la tasa de nucleación, lo que suele conducir a la formación de más cristales, con un tamaño promedio más pequeño [89].

Le Corre, et al., (2006) [90] mostraron que el tamaño de las partículas de estruvita es limitado debido a su potencial Zeta. El potencial Zeta es el potencial eléctrico que existe entre la partícula y la superficie, y ocurre cuando la partícula se encuentra a poca distancia de la misma.

Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente debido a sus características iónicas. El desarrollo de la concentración de carga superficial en un lado de la partícula (lo que llamamos dipolo) puede afectar la distribución de iones en una partícula contigua, provocando un aumento de la concentración de iones de carga contraria a esta, siempre que se encuentran en la superficie del fluido.

Esto conlleva la formación de lo que se llama la capa fija, cuya consecuencia es la creación de una capa doble eléctrica en la región de transición entre la partícula y el líquido. El potencial Zeta por tanto es la relación de la superficie cargada de una partícula, cualquier capa

adsorbida en la interfase y la naturaleza y composición del medio en el que la partícula está suspendida.

Por lo tanto, tener un potencial Zeta bajo conlleva que los cristales de estruvita no se aglomeren. Cuanto mayor es el pH, el potencial zeta es más negativo, produciéndose cristales de estruvita más pequeños.

4.2 Crecimiento de los cristales de estruvita

Una vez iniciada la nucleación, el crecimiento de cristales continúa hasta que se alcanza el equilibrio [87]. Las principales variables que controlan el crecimiento de los cristales de estruvita, y por tanto su precipitación, son el pH, el grado de supersaturación, la temperatura y la presencia de otros iones en la solución, como el calcio [86], y se detiene cuando las concentraciones de los iones de magnesio, amonio y fosfato (producto iónico) igualan el producto de solubilidad.

El crecimiento del cristal de estruvita es generalmente un proceso que tiene lugar en dos pasos [68]: un proceso de transporte de solutos de la solución a la superficie cristalina, que puede ser por difusión, convección o una combinación de las dos, que es la denominada transferencia de masa, seguido de un mecanismo de integración de materiales del soluto en el entramado del cristal, llamado transferencia de superficie o agitación.

La velocidad de crecimiento de los cristales depende de la velocidad de mezcla, porque es un proceso de transporte masivo limitado [91]. Las velocidades de mezcla más altas en general llevan a un mayor porcentaje de formación en la pared del reactor, en palas del impulsor etc. Por ejemplo en el estudio realizado por Wilsenach, et al., (2007) [92], en el mejor de los casos, el 50% del precipitado puede ser recogido directamente en el sedimentador, y esto ocurre a una velocidad de agitación aproximada de 50 rpm, mientras que si se aumenta la velocidad de agitación a 400, 500 o 600 rpm solo se podrá recoger el 30%.

La formación de la estruvita se ajusta bien a una cinética de primer orden con las constantes de velocidad que oscilan entre 3.7 h^{-1} (pH 8.4) y 12.3 h^{-1} (pH 9.0) en función del pH [93]. Las constantes de velocidad, por tanto, son variables. Por ejemplo, Ohlinger, et al., (2000) [94], encontró constantes de la velocidad en torno a 4.2 h^{-1} , pero dentro del rango observado por (Nelson et al., 2003).

Las condiciones de mezcla también ejercen un efecto importante en la precipitación de la estruvita. Wilsenach, et al., (2007) [92] aumentó la velocidad de mezcla para mantener más sólidos en suspensión para poder tener una mayor área de precipitación efectiva. Sin embargo, el resultado final no fue el esperado debido a que la estruvita tiene una densidad específica de aproximadamente 1.7 kg/m^3 y los grupos de cristales de estruvita fueron transportados hacia fuera de la zona de mezcla bajo influencia de fuerzas centrífugas, impidiendo la precipitación.

La eficiencia de cristalización, es decir la cantidad de cristales que se forman con respecto al potencial, es tan importante como una buena eficiencia de precipitación, es decir qué porcentaje de los cristales que se forman finalmente precipitan. Battistoni, et al., (2002) [95] comprobó que para conseguir una buena eficiencia de cristalización el tiempo de retención de cristales es un parámetro a tener en cuenta, al comprobar que, tras la nucleación, el crecimiento secundario del

crystal debería ser el suficientemente para prevenir la salida de las partículas muy pequeñas en el precipitado. O por ejemplo Le Corre, et al., (2007) [71] aplicaron cloruro férrico, sulfato de aluminio y poliDADMAC como coagulantes para aglomerar las pequeñas partículas de estruvita en partículas grandes.

Los efectos de la presencia de impurezas inorgánicas (Fe^{2+} , PO_4^- , NO_3^{2-}) y de impurezas orgánicas, tanto para compuestos individuales como para diversas mezclas han sido detalladas por Hutnik, et al., (2012) [96], Hutnik, et al., (2013a,b) [73] [74] y Kozik, et al., (2011) [72]. Estas impurezas también pueden co-precipitarse en forma de hidróxidos o fosfatos poco solubles en ambiente alcalino junto con la precipitación de estruvita, que deterioran la composición química de la misma. La presencia de iones de calcio en el proceso de cristalización conlleva una menor homogeneidad y un tamaño de cristal menor [97].

La agregación es el factor clave para determinar el tamaño final de la partícula. Sin embargo, dado que es impredecible y difícil de medir, el proceso de agregación a menudo no se tiene en cuenta en comparación con otros procesos, como la nucleación y el crecimiento cristalino [98] [99]. La estructura agregada puede ser descrita por la dimensión fractal, un parámetro que expresa el grado de compactación de agregados por el cual las partículas primarias llenan el espacio dentro del volumen nominal ocupado por un agregado [100]

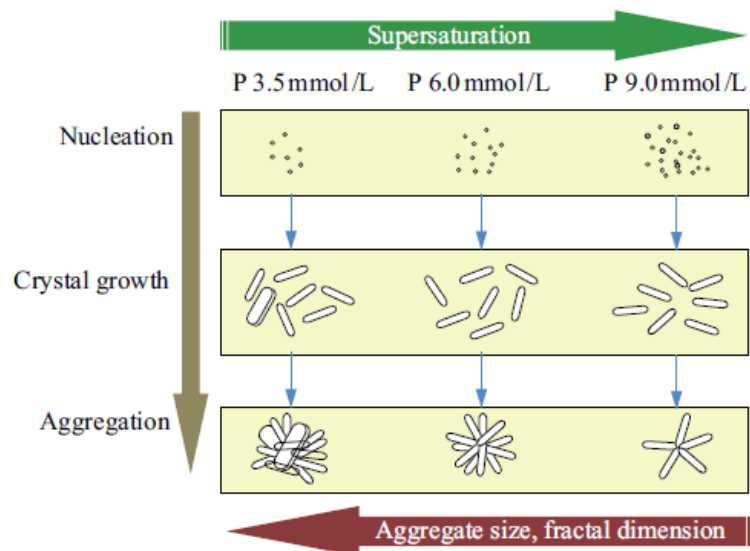


Figura 12. Ilustración esquemática para la formación de agregados de estruvita a pH constante. Ilustración extraída del artículo de Ye, et al., (2014) [100].

5 Principales factores y condiciones que controlan el proceso de precipitación de estruvita.

De entre las principales variables que controlan el proceso de precipitación de la estruvita destacan la relación magnesio: fósforo y presencia de impurezas, el pH de la solución y el grado de aireación [101] [102] [103] [104].

5.1. Razón magnesio/fósforo

Como ya se ha ido indicando anteriormente, para poder obtener estruvita se precisa de la presencia en solución acuosa de los compuestos que forman parte de su composición: fosfato, amonio y magnesio. Distintos tipos de aguas residuales (domésticas, industriales, ganaderías, etc...) presentan concentraciones distintas, aunque muy variables, de estos compuestos e impurezas y, por lo tanto, se ha acuñado el término de índice de idoneidad de materia primas (FSI) [1] para identificar qué tipos de aguas son más idóneas para proceder a la precipitación de estruvita. Cuanto mayor sea el FSI de un agua, mayor será el potencial de precipitación de la estruvita.

Generalmente, las concentraciones de Mg^{2+} no se tienen en cuenta en los cálculos del FSI, ya que para la mayor parte de las tipologías de aguas en las que se puede promover la precipitación de estruvita, la concentración de éste es baja y se requiere la adición de Mg^{2+} para su recuperación. Cuanto mayor sean las concentraciones de fosfato y de amonio en una solución acuosa, y menores las de algunas de las impurezas que afecta negativamente al proceso de precipitación de la estruvita (por ejemplo, Ca y Fe), mayor será el FSI.

Por tanto, Kataki, et al., (2016) [1] en su estudio, dio los siguientes resultados como proporciones ideales en las que se conseguiría la precipitación de estruvita. Estos datos pueden resultar orientativos, y podrían ser de utilidad para determinar la relación molar, como son una concentración de fosfatos de $2.73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ promedio, una concentración de amoníaco con una media de $0.2218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, y al mismo tiempo una concentración relativamente inferior de iones inhibidores calcio con una media de $2.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y Hierro $1.25 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ promedio, aunque del efecto de las impurezas en la precipitación de estruvita se hablará más adelante en el punto 7.

La iniciación del proceso de precipitación se ve favorecida cuanto mayor es la concentración de magnesio, porque se promueve la fuerza motriz de la precipitación de estruvita [39], [105], [93]. Por ejemplo, Liu, et al., (2011) [106] examinaron el efecto de la cantidad de magnesio sobre la formación de estruvita en aguas residuales de purines sometidos a una velocidad de aireación fija de 0.92 L/min.

Tabla 5. Condiciones de operación del estudio realizado para obtener la eficiencia máxima de eliminación de fósforo, realizada por Liu, et al., (2011) [106].

Nº de ensayo	1	2	3	4	5
Duración	4	4	4	4	4
Tasa de aireación (L/L · min)	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
MgCl ₂ ratio con el P	0	0.5	0.8	1	1.2
Eficiencia de eliminación de P	19.94	64	87	93	96

La formación de estruvita fue extremadamente baja (19.44% de eficiencia) sin la adición de Mg (figura 12). Sin embargo, la eficiencia de formación de estruvita se mejoró pasando de 64%, 87%, 93%, al 96%, con un aumento en la proporción Mg: P molar de 0.5, 0.8, 1, a 1.2. El análisis estadístico reveló que la formación de estruvita aumentó significativamente con el aumento del nivel de Mg hasta una proporción molar de 0.8. Sin embargo, no se encontró diferencias significativas en la eficiencia en el rango entre 0.8 - 1.2 (Mg: fosfato). Por lo tanto, una proporción molar de 0.8–1 debe ser un nivel óptimo de suplemento de Mg para mejorar la formación de estruvita en aguas residuales porcinas.

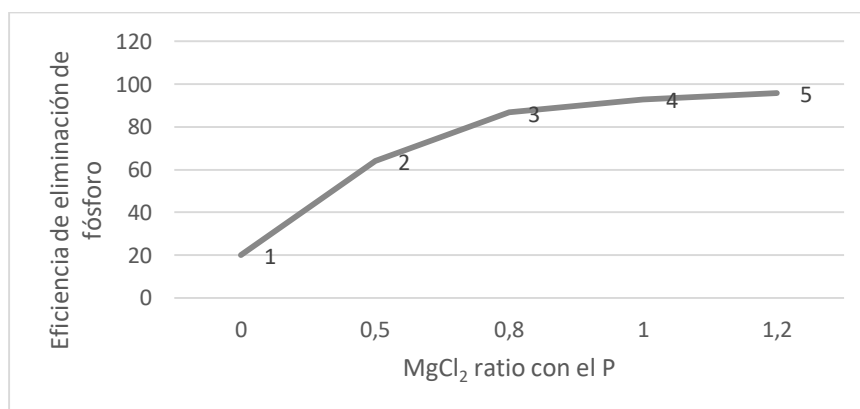


Figura 13. Eficiencia de precipitación de P en la estruvita al aumentar la proporción molar Mg: fosfato. Figura tomada del estudio realizado por Liu, et al., (2011) [106].

Sin embargo, Nellson, et al., (2003) [93] encontraron que la formación de estruvita aumentó hasta el 96% con el aumento de Mg hasta una relación Magnesio: fosfato de 1.6:1, que es una razón similar a la 1.4:1 y 1.5:1 encontradas por Song, et al., (2007) [107] y Uysal, et al., (2010) [108] para obtener una eficiencia cercana entre el 95 -97%.

También hay que tener en cuenta que dependiendo de la fuente que tomemos de magnesio, tendremos unos resultados diferentes. Éste hecho fue investigado por Barbosa, et al., (2016) [109], que llevó a cabo varios ensayos preliminares para entender qué factores afectan a la eliminación de P en la precipitación no espontánea. A partir de estos ensayos preliminares, se pudo concluir que la relación Mg: P junto con la agitación eran los parámetros más destacados dentro de la elección de la fuente. Usando MgO como fuente de Mg^{2+} se obtuvieron las eficiencias de eliminación más altas, que van del 90 al 99%, que se obtuvo con una relación molar Mg: P de 2:1 y una velocidad de agitación entre 45-90 rpm.

Con $MgCl_2$ como fuente de Mg^{2+} , la eficiencia de recuperación de P osciló entre 82% y 89%, dependiendo de las condiciones aplicadas. El máximo rendimiento se obtuvo con una relación molar de Mg: P de 2:1 y con una agitación de 60 rpm. Podría decirse que la adición de $MgCl_2$ como fuente de magnesio es más adecuada para lograr las máximas eficiencias de eliminación de amonio, DQO y las eliminaciones de color [4].

Por último, usando $Mg(OH)_2$, los valores experimentales de la eficiencia de recuperación de P oscilaron entre el 79% y el 93%. Este óptimo lo consiguió con una relación molar de Mg: P de 1.5: 1 y una velocidad de agitación de 60 rpm.

Una vez que se tiene la proporción magnesio/ fósforo, se puede introducir también la cantidad necesaria de amonio para optimizar la precipitación de estruvita. Lee, et al., (2010) [110] en su estudio, llegaron a la conclusión que la proporción molar Magnesio: Amonio: Fosfato de 1:1:1 sería suficiente para la precipitación de estruvita. Zhang, et al., (2009) [69] afirmaron que $Mg^{2+}: NH_4^+ : PO_4^{3-}$ sería 1.15:1:1 con el fin de eliminar el amonio con eficacia de las aguas residuales y evitar una mayor concentración de PO_4^{3-} en el efluente.

Se han ensayado diferentes fuentes de magnesio, entre las que se ha utilizado el agua de mar. Al añadir agua de mar a las aguas residuales, se aumentó la precipitación de estruvita con importantes reducciones de costes en productos químicos [111]. Otra posible fuente alternativa es la brucita como se ha mencionado en la introducción, pero al final ocurriría como con la roca apatito, que es la principal fuente de fosfato del mundo, que se acabaría agotando, por tanto, la preferencia es usar fuentes renovables.

5.2 pH y la temperatura

En general, el rango de pH de la solución acuosa en el que la precipitación de estruvita se ve favorecida es de entre 8 a 11 [112].

Generalmente, cuanto menor es el pH de la solución acuosa disminuye tanto la velocidad de crecimiento del cristal y la calidad de los cristales precipitados. Así pues, el pH suele utilizarse como indicador de la nucleación de estruvita [86] [113].

No obstante, el efecto que tiene el pH en la precipitación de estruvita depende de otros factores como la temperatura. Esta influye directamente en la solubilidad de la estruvita y, por tanto, en las propiedades termodinámicas [114]. Bajo condiciones de precipitación constantes, los cambios de pH y temperatura conducen a un cambio directo de la supersaturación durante el proceso de precipitación.

La figura 10 muestra la supersaturación teórica al principio de los experimentos de pH, asumiendo condiciones de mezcla perfectas. Los valores se estimaron con PHREEQC, que es un software libre que permite simular las reacciones químicas y procesos de transporte en el agua natural o contaminada, y está basado en la química de equilibrio de soluciones acuosas que interactúan en este caso con los minerales [115].

Debido a que las condiciones experimentales permanecen constantes (excepto el pH), los resultados de los cálculos mostrados sirven como un sustituto de la supersaturación efectiva al principio de la precipitación.

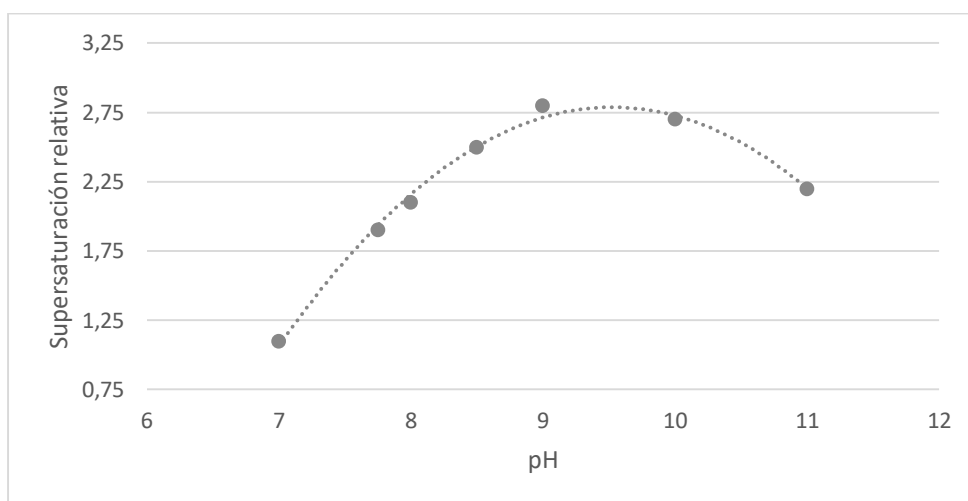


Figura 14. Supersaturación teórica estimada con PHREEQC, al comienzo de los experimentos con pH. Figura extraída del estudio de Ronteltap, et al., (2010) [80].

Adnan, et al., (2003) [116] encontraron que el pH operativo debería elevarse hasta 8.3 para obtener más del 90% de eliminación de P. Estos mismos autores encontraron mayor estabilidad en el proceso de precipitación de estruvita cuanto mayor fue el pH de la solución acuosa.

La estruvita muestra una disminución gradual de algo de amoníaco y se transformó parcialmente en bobierrita, cuya fórmula química es $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$, cuando la estruvita se calienta en exceso de agua a temperaturas de 50 a 80 °C. Pero cuando la estruvita hierve con exceso de agua, la formación que se obtiene se llama dittmarita $NH_4MgPO_4 \cdot (H_2O)$ ya que da lugar a la pérdida de cinco moléculas de agua de su estructura.

Como resultado, la dittmarita contiene una mayor proporción de P_2O_5 (45.7%, o lo que es lo mismo, 19.9% de P) mientras que la estruvita contiene solo 28.9% de P_2O_5 o 9.8% de P [117]. Las condiciones para la transformación de la estruvita en dittmarita podrían aprovecharse para la formación intencional de dittmaritas que extendería el campo de la recuperación de P de las aguas residuales. Sin embargo, la economía asociada a esta transformación todavía no ha sido probada como costo-efectiva [117].

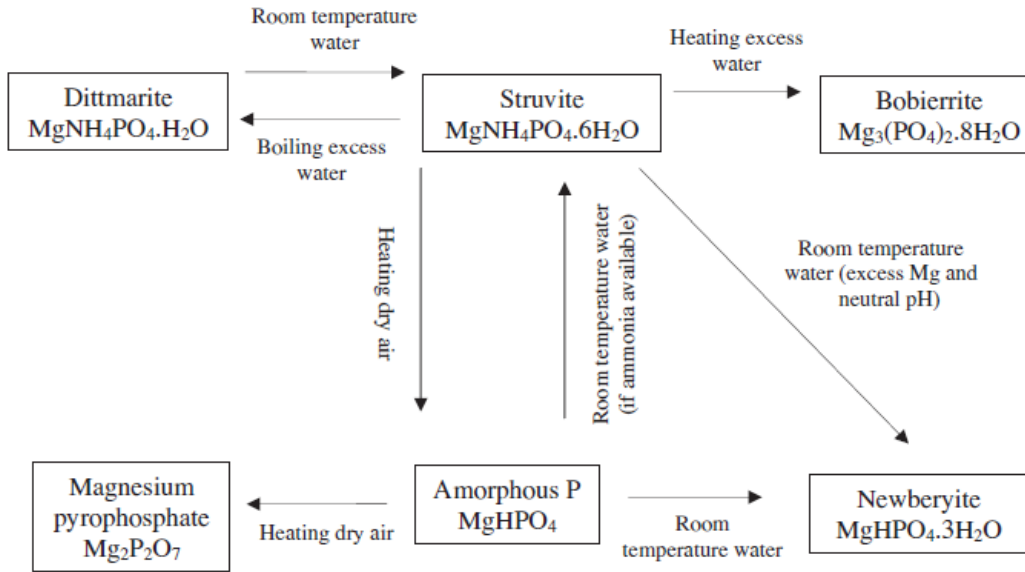


Figura 15. Posibles mecanismos de transformación de fases asociadas a la estruvita. Extraída de la figura construida por Bhuiyan, et al., (2008) [117].

La temperatura y el pH también tienen una incidencia clara en el tiempo de iniciación. Al aumentar la temperatura se aumenta la solubilidad hasta que se llega a los 10°C, notando descenso en la solubilidad en el rango de 10-65 °C [118]. Pero al aumentar del pH y la temperatura se reduce del tiempo de iniciación [66]. Por tanto, la precipitación de la estruvita se favorece con pH relativamente altos y temperaturas medias o ambientales. Battistoni, et al., (1997) [119] y Momberg & Oellermann, (1992) [120] encontraron que el tiempo de iniciación para la precipitación de estruvita de un sobrenadante de digestor anaeróbico cayó de días a pH 7 a menos de 1 hora a pH 8.5.

Carballa, et al., (2009) [121] en su estudio afirman que se utilizaron bases como hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e hidróxido de sodio (NaOH) para elevar el pH a un nivel adecuado para la precipitación de estruvita. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es la base preferida desde una perspectiva de costes, sin embargo, a pH demasiado elevados de la solución acuosa no son adecuados, ya que en estas condiciones se forman fosfatos cálcicos amorfos e incluso apatito [122]; [120]; [119].

El uso de NaOH no es económico, pero es adecuado desde el punto de vista de la ingeniería porque es fácil de manejar en comparación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Además, las tasas de disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ son bajas, por lo que su uso puede inducir condiciones locales de pH elevadas, dificultando así la formación de cristales y reduciendo el control sobre el proceso de precipitación [121].

Le Corre, et al., (2007) [71] también han demostrado que el pH fue responsable del cambio en el potencial zeta de la estruvita, influyendo así en sus propiedades aglomerativas. Además, mostraron que el tamaño del cristal aumentó de 33.57 ± 0.7 a 84.07 ± 11.2 nm cuando el potencial zeta disminuyó en magnitud de 23.37 ± 0.6 a 17.57 ± 1.1 mV.

Según el estudio de Mukhlesur Rahman, et al., (2014) [4] se estableció que la estruvita con alto nivel de pureza (99.7%) se formó a pH 7.0–7.5 en un período de tiempo más largo (tres meses) bajo temperaturas ambientales (25–30°C). Sin embargo, el contenido de estruvita disminuyó a alrededor de 30–70% a pH 8.0–9.0, y sobre pH 9.5, el contenido disminuyó bruscamente a <30%. Los niveles de pH más altos (>10.5) resultaron en la desaparición completa del estruvita en los precipitados.

Kataki, et al., (2016) [1] hace su estudio basado en la orina humana, que teniendo en cuenta su stock económico y constante, tiene potencial como una fuente favorable de estruvita. Barbosa, et al., (2016) [109] también usó orina fresca para demostrar que, en condiciones no controladas, el pH de la solución acuosa a partir de la cual se puede precipitar estruvita puede cambiar y por ende la eficiencia de precipitación. Por tanto, en el diseño experimental usaron orina humana fresca, y la almacenaron para hacer un seguimiento de la concentración de fosfato y de pH a lo largo del tiempo.

El pH aumentó de 5.9 a 8.6 como resultado de la hidrólisis de la urea, dando lugar a una disminución de la concentración de PO_4^{3-} como resultado de la reacción con iones NH_4^+ y Mg^{2+} . Liu, et al., (2008) [123] también encontraron que, durante la hidrólisis de la urea, el pH aumentó y se estabilizó en alrededor de 9.0. Como consecuencia del aumento del pH, se observó que después de 6 días de almacenamiento de orina, alrededor del 31% de P se recuperó mediante precipitación espontánea de estruvita.

Sin embargo, en la orina no tratada e hidrolizada el pH se mantiene constante entre 9.4 y 9.5, y por tanto la adición de magnesio siempre conduciría a la precipitación de estruvita, donde el exceso de concentración de amonio, aparentemente impulsa la precipitación de estruvita [101], aunque en menor medida que en la orina hidrolizada, debido al aumento del pH. Miles & Elis, (2001) [124] reportaron menores eficiencias aún de eliminación de fosfato a través de la precipitación de estruvita a pH 10, debido a que una parte significativa del amonio se convirtió en amoniaco (gas) a ese pH tan elevado.

Además, el pH también tiene un efecto significativo sobre el tamaño y la pureza del cristal de estruvita. Matynia, et al., (2006) [125] demostraron que un aumento del pH de 8 a 11 podría disminuir cinco veces el tamaño medio cristalino de la estruvita formada en soluciones sintéticas. Matynia, et al., (2013) [75] también afirmaron que un aumento del pH de 9 a 11 disminuyó el tamaño del cristal de 20.2 a 9.2 o lo que es lo mismo, los reduce a menos de la mitad, en el mismo tiempo de reacción de 15 minutos y en un cristizador de estruvita de flujo continuo.

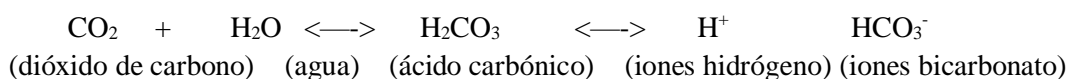
El aumento del pH produce densidades de población de núcleos más altas que podrían ser la causa de la producción de cristales más pequeños. Un pH más alto en el cristizador no sólo es responsable de partículas más pequeñas, sino también de una mayor diversidad de tamaños [4]. Y por eso se dice que tienen menos calidad, porque en las partículas más pequeñas el crecimiento es más irregular.

Por tanto, se establece a través de varias investigaciones que un pH comparativamente más alto reduce el tamaño del cristal y la calidad de estruvita en el mismo tiempo de reacción [72]; [97], [96].

5.3 Aireación

Ohlinguer, et al., (1999) [87] mostraron cómo el tiempo de iniciación de la nucleación se ve afectado por las turbulencias de la solución acuosa. Duplicar la velocidad de mezcla llevó a una reducción a la mitad del tiempo de iniciación.

El aumento de la turbulencia conduce a la liberación de CO₂. Esto ocurre porque se produce un intercambio gaseoso en la interfase solución acuosa- aire próximo a la superficie de la solución. Si se aumentan las turbulencias, hay un incremento de la superficie en contacto con el aire, y por tanto hay más posibilidad de liberación del CO₂. Al liberarse ese CO₂ se provoca una desgasificación una situación de desequilibrio químico en el medio acuoso:



La liberación de CO₂ provoca que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, reteniendo iones H⁺ del medio, y por tanto aumentando el pH. Un aumento de pH conlleva, por tanto, un aumento de precipitación de estruvita.

La evolución del CO₂ de una fase líquida a una fase gaseosa es un fenómeno asociado con los sistemas abiertos y no es una característica que se observe en sistemas cerrados como las tuberías de instalaciones donde tiene lugar la precipitación de estruvita.

Battistoni, et al., (1998) [126] demostraron aumentos del pH cercano al deseado al aumentar la aireación, pero requiere tiempos de residencia más largos. La posibilidad de aumentar el pH por aireación también fue reportada por [127]. Sin embargo, una mayor aireación también mejora la formación de espuma en la columna de aireación durante el proceso de cristalización, y en algunos casos es necesario utilizar agente demulsificante [4] especialmente si la solución a partir de la cual se va a precipitar la estruvita tiene cierta carga orgánica contaminante.

Yetilmezoy & Zengin, (2009) [104] declararon que se debería proporcionar un tiempo de aireación suficiente para lograr altas eficiencias de eliminación. Obtuvieron alrededor de 93.4% de eliminación de NH₄-N con una tasa de aireación de 0.6 L · min⁻¹ en un período de 24 h. También encontraron la eliminación más alta de NH₄-N (95.3%) en 12 horas de reacción con una tasa de aireación de 10 L · min⁻¹. No obstante, otros estudios aportaron diferentes valores. Así Lei, et al., (2006) [128] encontraron alrededor de 60.2% de eliminación de amonio con una tasa de aireación de 0.6 L min⁻¹ en un tiempo de reacción de cuatro horas, pero lograron similar eficiencia de eliminación sin aireación en un período de 24 h.

Para examinar el efecto de la tasa de aireación sobre la cristalización de estruvita, Liu, et al., (2011) [106] sometieron a distintas tasas de aireación (0, 0.18, 0.55, 0.92 y 2.76 L/L min), manteniendo una relación fija Mg: P molar de 1 mol, agua procedente de aguas residuales porcinas.

Tabla 6. Condiciones de operación en el diseño experimental. Tabla extraída del estudio realizado por Liu, et al., (2011) [106].

Nº de ensayo	1	2	3	4	5
Duración	4	4	4	4	4
Tasa de aireación (L/L · min)	0	0.18	0.55	0.92	2.76
MgCl ₂ ratio con el P	1	1	1	1	1
Eficiencia de eliminación de P	84	87	92	93	93

Observaron que la eficiencia de precipitación de fósforo en forma de estruvita pasó del 84 hasta el 93 al aumentar la aireación de 0 a 2.76 L/L min. Esto fue, probablemente, debido a que el pH de la solución acuosa en la zona de reacción en la que se proporcionó aireación fue mayor que el pH del efluente final obtenido, porque el CO₂ podría volver a emitirse al pasar por la zona de sedimentación.

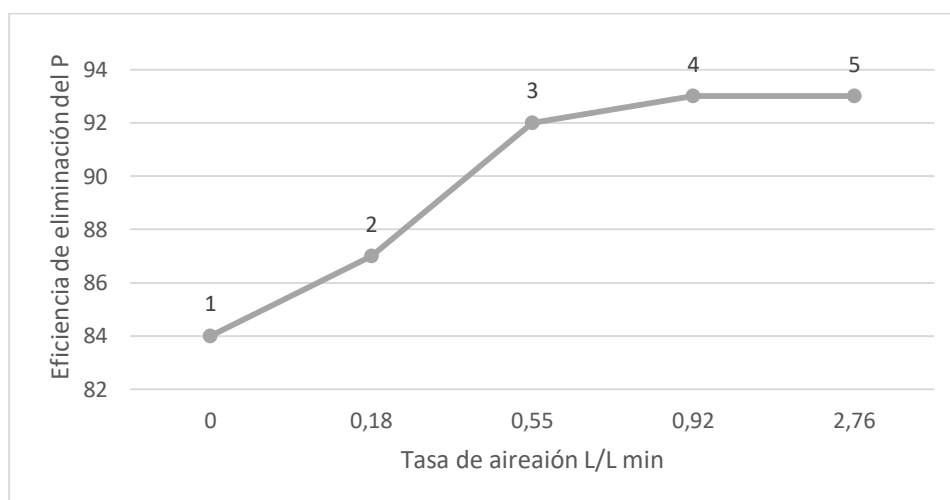


Figura 16. Eficiencias de la eliminación de P a diferentes tasas de aireación. Figura obtenida del estudio realizado por Liu et al., (2011) [106]

Por tanto, el efecto de la aireación sobre la eficiencia de precipitación del fosfato en la estruvita se debió al ligero aumento (desde 8.35 a 8.65) de la solución cuanto mayor fue la aireación. Por tanto, la eliminación del CO₂ disuelto se intensificaría con el aumento del tiempo de aireación, por lo que el valor de pH de solución acuosa aumentaría a medida que aumentara la tasa de aireación. No obstante, no se puede descartar, como apuntó Munch & Barr, (2001) [21]

que la aireación proporciona agitación y mezcla, que también son esenciales para el crecimiento cristalino.

Resumiendo: la formación de estruvita es proporcional a la tasa de aireación y se alcanza una meseta alrededor de 0.73 L min^{-1} [43].

5.4 Tamaño de los cristales

Las propiedades de la estruvita como fertilizante de fósforo dependen, entre otros factores, del tamaño de los cristales. Efectivamente, la solubilidad del fósforo contenido en la estruvita es función del tamaño medio de los cristales [114].

Las principales variables que influyen en el espectro de tamaño de los cristales son el magnesio y el pH en la solución acuosa y la velocidad de agitación. En general, cuanto mayor es el pH de la solución acuosa menor es el tamaño de los cristales. Esto fue demostrado por Matynia, et al., (2006) [125], quienes observaron cómo un aumento del pH de 8 a 11 de la solución acuosa hizo disminuir hasta cinco veces el tamaño medio cristalino de la estruvita. Estos autores encontraron también que cuanto mayor era el pH en el reactor no sólo fueron más pequeñas las partículas, sino también la variabilidad en el tamaño de éstas.

Nelson (2000) [129] estudió el patrón de liberación de nitrógeno midiendo la tasa de absorción de tres tamaños diferentes de cristales de estruvita (<2 mm, 2–3 mm y 4–8 mm) en centeno cultivado en invernadero. Encontró que el tamaño de la partícula de estruvita afectó la liberación de N en las primeras 3–6 semanas después de la siembra, cuando los tamaños de partícula más pequeños liberaron más N que las partículas más gruesas. Después de 6–9 semanas, la liberación de N fue similar para todos los tamaños de partículas. Johnston & Richards (2004) [130] también afirmaron que la estruvita era el típico fertilizante de liberación controlada, después de probar el crecimiento del centeno en maceta.

La cantidad y la fuente de magnesio son también variables que influyen notablemente en el tamaño medio de los cristales de estruvita y en su variabilidad, según el estudio de Barbosa, et al., (2016) [109]. Así, cuando se utilizó MgO como fuente de Mg^{2+} y una relación molar 1.5:1 (Mg/fosfato) se encontró un efecto significativo en el tamaño del cristal, ya que, dependiendo de la agitación de la solución acuosa, se puede pasar de 100 μm a 30 rpm, a 50 μm cuando la aireación es de 45 y 60 rpm. El precipitado obtenido exhibió una forma irregular, y los cristales de estruvita fueron cubiertos por otros pequeños precipitados amorfos.

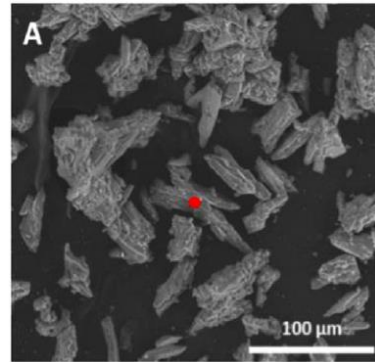
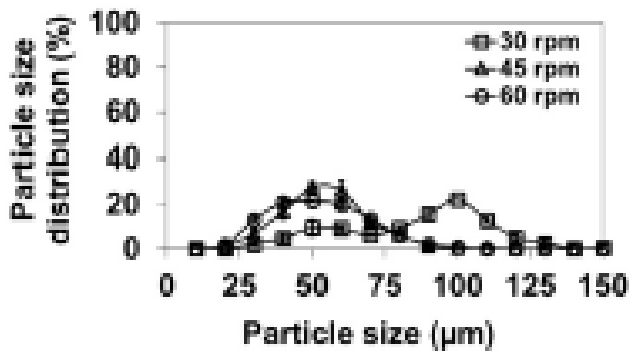


Figura 17. Gráficos que muestran el efecto de la relación Mg: P y la velocidad de agitación en la distribución del tamaño de partícula (izquierda), e Imagen del espectros de difracción de XRD de los precipitados con MgO como fuente de Mg^{2+} . Figura obtenida del estudio realizado por Barbosa, et al., (2016) [109].

Utilizando $MgCl_2$ como fuente de Mg generalmente el tamaño de cristal oscila entre 20 μm y 40 μm , aunque esto dependió de la agitación; cuanto mayor fue la agitación mayor fue el tamaño medio de partículas encontrándose hasta tamaños promedios de 70 μm cuando la solución fue sometida a un nivel de agitación de 45 rpm. Sin embargo, hay otros resultados que no refuerzan este hecho. Así, [131] estudiando los mecanismos de formación cristalina utilizando una solución de fosfato de amonio di-hidrógeno, mostraron claramente que el tamaño del cristal no se vio significativamente afectado por las velocidades de agitación probadas (entre 50– 120 rpm) y obtuvieron cristales con alrededor de 50 μm utilizando la misma fuente de Mg^{2+} ($MgCl_2$) y 50 rpm.

La morfología de los cristales precipitados fue similar mostrando el patrón prismático típico de los cristales de estruvita, aunque a veces pueden ser cubiertos por otros pequeños precipitados amorfos, como le ocurría al MgO.

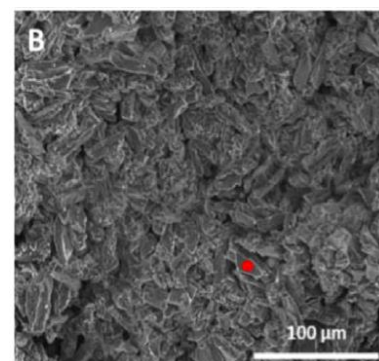
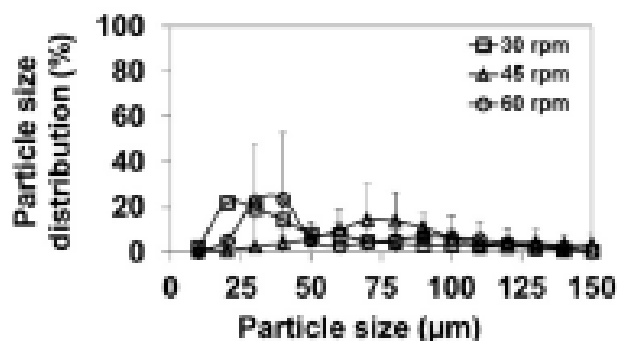


Figura 18. Gráficos que muestran el efecto de la relación Mg: P y la velocidad de agitación en la distribución del tamaño de partícula (izquierda), e Imagen del espectros de difracción de XRD de los precipitados con $MgCl_2$ como fuente de Mg^{2+} . Figura obtenida del estudio realizado por Barbosa, et al., (2016) [109].

Por último, se obtuvo que el tamaño de los cristales obtenidos utilizando como fuente de Mg^{2+} el $Mg(OH)_2$ fue más pequeños que los obtenidos con las otras fuentes de magnesio. Aproximadamente el 50% de los cristales desarrollados con 30 y 45 rpm tenían alrededor de 30 μm . Cristales con alrededor de 60 μm se obtuvieron en los experimentos en los que la solución acuosa se sometió a un nivel de agitación de 60 rpm. No solo varió el tamaño promedio de los cristales, sino también la morfología de éstos, ya que en este caso sí que fue similar a la forma prismática típica de los cristales de estruvita.

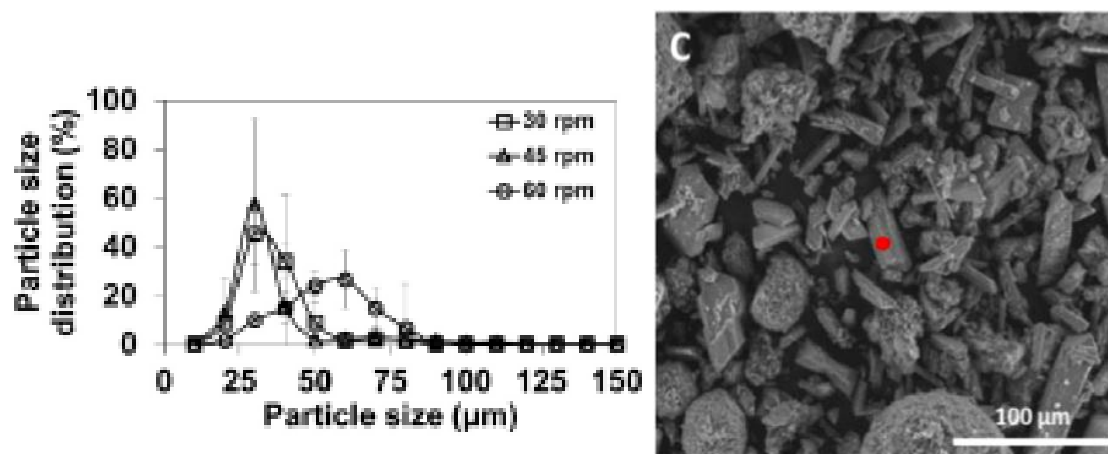


Figura 19. Gráficos que muestran el efecto de la relación Mg: P y la velocidad de agitación en la distribución del tamaño de partícula (izquierda), e Imagen del espectros de difracción de XRD de los precipitados con $Mg(OH)_2$ como fuente de Mg^{2+} . Figura obtenida del estudio realizado por Barbosa, et al., (2016) [109].

Finalmente, el tiempo de reacción también influye en el tamaño de las partículas de estruvita. Generalmente, tiempos de reacción prolongados en condición de supersaturación hicieron aumentar el tamaño del cristal de estruvita de forma significativa [4].

6 Calidad de la estruvita como fertilizante

6.1. Solubilidad.

La estruvita es un mineral blando, con un peso molecular de $245.43 \text{ g mol}^{-1}$ y con una gravedad específica baja de 1.7 g/cm^3 , que no se disuelve fácilmente en agua, y, por lo tanto, puede ser utilizado con éxito como fuente de fósforo de lenta liberación incluso en agroecosistemas sometidos a precipitaciones anuales medias y altas [65].

Como ya se ha expuesto anteriormente, la estruvita contiene un 28% de P_2O_5 o un 12% de P y un 5 % de nitrógeno en forma de amonio. Teniendo en cuenta que el P, y el N son macronutrientes esenciales para el adecuado desarrollo de las plantas, no es de extrañar que la estruvita pueda ser utilizada como fertilizante de P y N.

En agricultura, el fósforo es a menudo aplicado en forma de gránulos de fosfato procesado que se disuelve con el agua de la solución del suelo incrementando la disponibilidad de fósforo para la planta. Junto con otros nutrientes, la aplicación de sales fertilizantes de fósforo ha incrementado espectacularmente la productividad de la mayor parte de los cultivos durante el siglo XX, pero también ha contribuido a la extensión de los problemas de eutrofización de ecosistemas acuáticos naturales o semi-naturales [132]; [133] debido, principalmente a la alta solubilidad de estas fuentes de fósforo. Por ejemplo, Degryse, et al., (2017) [134] evaluó la solubilidad del fosfato mono-amónico (MAP; Incitec Pivot), que es ampliamente utilizado en agricultura, y constató que el más del 80 % del fósforo del MAP era soluble en agua.

La solubilidad del fósforo contenido en la estruvita depende de las características de la estruvita (pureza, morfología y distribución del tamaño de los cristales), que a su vez dependen de la fuente (aguas residuales domésticas, aguas residuales de explotaciones ganaderas, aguas residuales de agroindustrias, etc..) que se ha utilizado para precipitar la estruvita y de las condiciones de precipitación (fuente y cantidad de magnesio, fósforo y amonio, pH, aireación, etc.), y de las propiedades del suelo y la condiciones ambientales imperantes una vez aplicado en campo.

Doyle & Parsons (2002) [44] muestran en su estudio como el producto de solubilidad, denominado K_{sp} , de la estruvita se calcula a partir de las concentraciones molares totales del fosfato, amonio y magnesio en solución. Los valores de K_{sp} oscilan entre $4.37 \cdot 10^{-14}$ y $3.89 \cdot 10^{-10}$ por lo que difieren de hasta tres órdenes de magnitud. Pero la solubilidad en equilibrio de la estruvita puede calcularse, por ejemplo, utilizando el valor más usado en la ingeniería de K_{sp} que es $10^{-12.6}$, de la siguiente manera:

Equilibrio de solubilidad en M/L = $(K_{sp})^{1/3} = 6.31 \times 10^{-5} \text{ M/L} = 15.5 \text{ mg/L}$ de estruvita.

Pero este cálculo no tiene en cuenta el pH, la actividad de los iones y la fuerza iónica, por lo que el uso de esta ecuación sólo debe ser aplicado con sales muy solubles. Para hacer un cálculo más realista hay que tener también en cuenta la fuerza iónica y la actividad iónica, que permitirá continuar formando estruvita a partir de una solución en la que se encuentren estos tres iones de

base [135], por ello se suele expresar como producto de la solubilidad condicional, k_{so} . Debido a la complejidad en la determinación de la fuerza iónica para soluciones complejas, es prudente utilizar una aproximación de la fuerza iónica, derivada de una correlación con la conductividad eléctrica. Existen varias correlaciones entre la fuerza iónica y la conductividad que se encuentran en la literatura, algunas de las cuales son ampliamente reportadas [136]; [137]; [138].

Esto quiere decir que la solubilidad de la estruvita usando un valor K_{sp} es significativamente menor que el valor calculado usando el valor k_{so} . La relación entre k_{so} y pH indica que la solubilidad de la estruvita disminuye con el aumento del pH, lo que a su vez conduce a un aumento del potencial de precipitación de una solución.

El valor k_{so} se convierte a veces a una cifra positiva para facilitar la comparación de datos, el valor convertido se define a menudo como pK_{so} y es simplemente el registro negativo del valor k_{so} . Es importante entender que un valor k_{so} solo es exacto para un valor de pH específico, mientras que un producto de solubilidad, denominado K_{sp} puede aplicarse a cualquier pH.

Degryse, et al., (2017) [134] evaluó la solubilidad del fosfato monoamónico (MAP), un fertilizante comercial y varios tipos de estruvita (Str de Crystal Green™, SGN 240) y una gama de estruvitas sintetizadas. El fósforo en el fertilizante MAP era casi totalmente soluble en agua. Sin embargo, para la estruvita comercial (Str), sólo el 3 % del P total era soluble en agua. La estruvita pura sintetizada (Str0) tenía un pH ligeramente inferior y una solubilidad ligeramente superior a la estruvita comercial. La composición de ambas estruvitas (Str y Str0) eran cercanas a la composición teórica de la estruvita pura (12.6 % P y 9.9 % Mg).

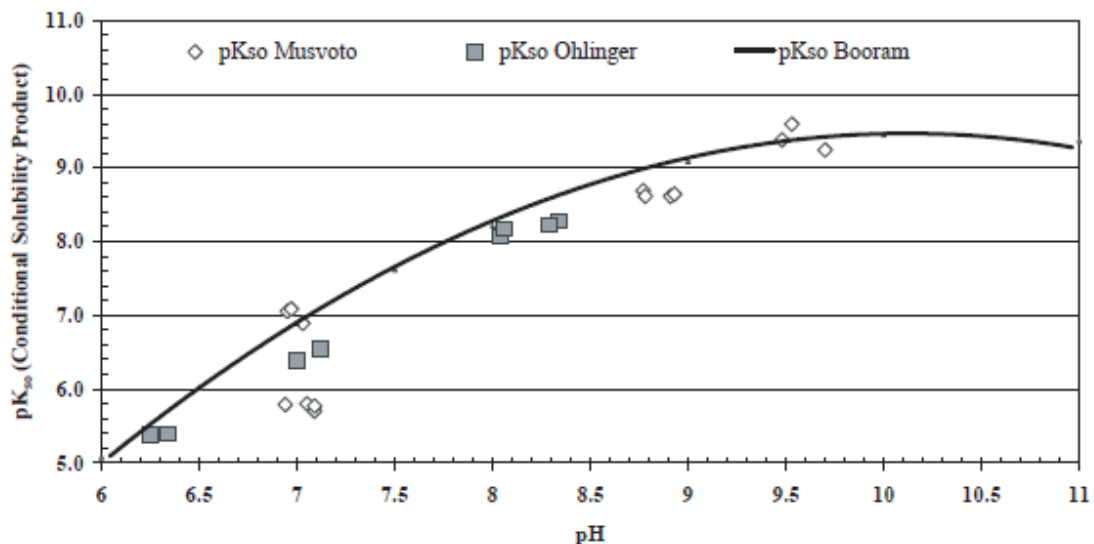


Figura 20. Una comparación de datos pK_s para estruvita sobre una gama de valores de pH (calculados a partir de datos publicados por Musvoto, et al., (2000) [139]; Booram, et al., (1975) [49]; Ohlinger, et al., (2000) [94].

La solubilidad observada de las estruvitas estaba en buena consonancia con la solubilidad esperada, dada un pK_{so} de 13.2 (23 mg P/L a pH 9.3), que se encuentra dentro de la gama de productos de solubilidad publicados de estruvita [51].

Tabla 7. El pH (en agua) y el agua-extraíble P y Mg y las concentraciones totales de N, P y Mg (peso %) para el fosfato monoamónico (MAP) y los fertilizantes de estruvita comercial (Str y Str 0). Extraído del estudio de Degryse, et al., (2017) [134]

	pH	% agua extraída		% Total		
		P	Mg	N	P	Mg
MAP	4.84	20.2	0.10	11.0	23.3	0.5
Str	9.36	0.38	0.34	5.0	12.2	10.0
Str 0	9.30	0.48	0.36	5.6	12.5	10.8

Además, hemos dicho anteriormente que la solubilidad de la estruvita varía en función de las propiedades del suelo y las propiedades ambientales. La solubilidad varía de escasamente soluble en condiciones alcalinas a fácilmente soluble en condiciones ácidas [61]. Su valor de solubilidad en agua es 0.018 a 25 °C, mientras que el valor de solubilidad aumenta de 0.033 g·cl⁻¹ a 0.178 g·cl⁻¹ a 25 °C como la concentración de HCl en solución aumenta de 0.001M a 0.01M [51]. Esta especificidad de la estruvita para suelos ácidos puede ser una razón para su limitado desarrollo comercial.

Y en comparación con el superfosfato, que es el fertilizante más usado habitualmente, en el estudio que realicé previamente como trabajo fin de grado en la Universidad de Jaén, constaté que, la concentración observada de fósforo disponible en agua tras aplicar el superfosfato y la estruvita a concentraciones crecientes, fue superior con el superfosfato, especialmente a partir de concentraciones medias (figura 20).

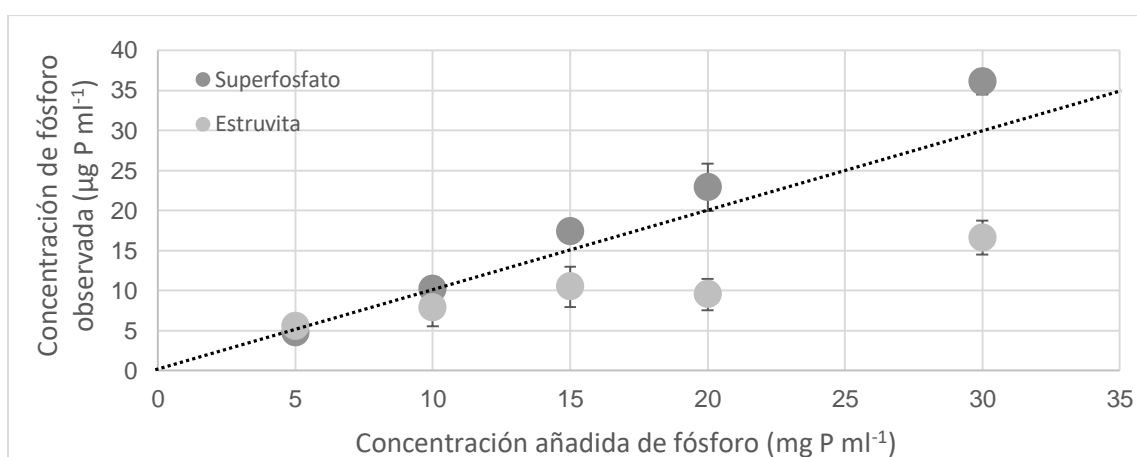


Figura 21. Solubilidad del fósforo (µg P ml⁻¹) procedente de la estruvita y el superfosfato tras 24 horas para distintas concentraciones de fósforo en forma de compuesto. Los puntos son el promedio de tres réplicas y las barras denotan la desviación típica. La línea discontinua muestra la curva 1:1 en el caso de que la concentración de fósforo medida fuese la misma que la añadida.

Mientras que la solubilidad del fósforo procedente del superfosfato fue del 100 % e independiente de la concentración de fósforo añadida, en el caso de la estruvita cuando la concentración de fósforo añadido fue inferior a $10 \mu\text{g P ml}^{-1}$, la solubilidad fue del 100 % (cercana a la línea 1:1), pero cuando fue superior la solubilidad se redujo llegando a la mayor concentración de fósforo añadido que alcanza una solubilidad cercana al 50 %. Por tanto, mientras que el fósforo del superfosfato estuvo totalmente disponible en agua para la planta, éste no es el caso para la estruvita.

Tras una semana, se pudo observar que los valores de solubilidad del fósforo de la estruvita aumentaron con respecto a los de 24 horas, llegando casi igualar las concentraciones de fósforo aportado por el superfosfato (figura 21). Por tanto, no hubo diferencias significativas en la solubilidad debido a la fuente de fósforo y esto fue independiente de la concentración ensayada.

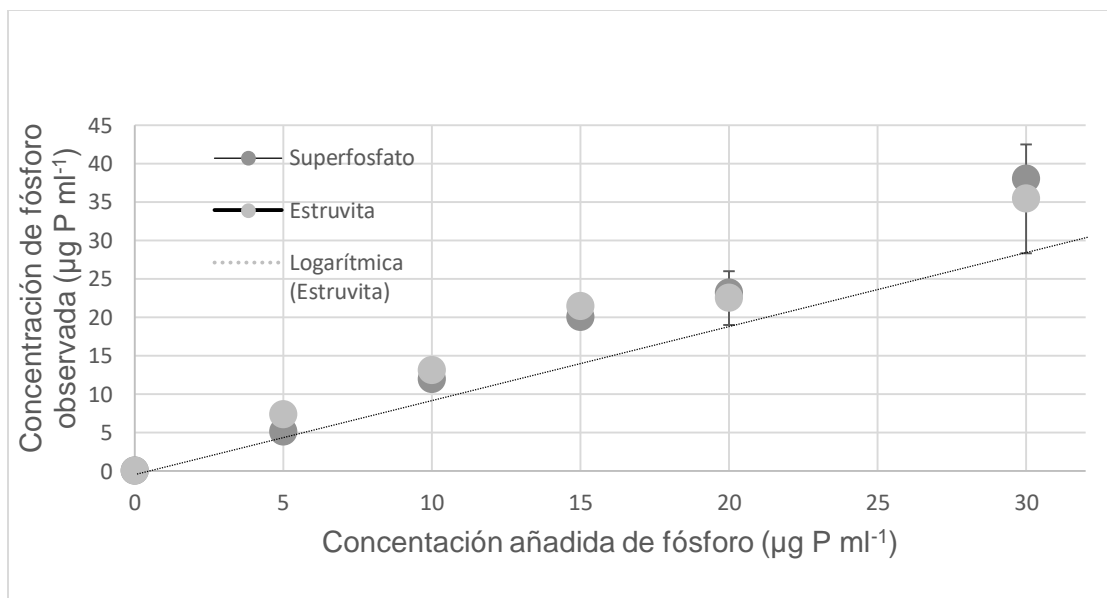


Figura 22. Solubilidad del fósforo ($\mu\text{g P ml}^{-1}$) procedente de la estruvita y el superfosfato tras una semana para distintas concentraciones de fósforo. Los puntos son el promedio de tres réplicas y las barras denotan la desviación típica. La línea discontinua muestra la curva 1:1 en el caso de que la concentración de fósforo medida fuese la misma que la añadida.

Es de recalcar que hubo mayor variabilidad en los valores de fósforo disponible entre réplicas de la estruvita con respecto del superfosfato. Esto puede ser debido a que ambos fertilizantes se presentan de formas diferentes, y mientras que el superfosfato se disgrega con mayor facilidad, la estruvita se presenta con mayor heterogeneidad en el tamaño de las partículas y, por tanto, con una elevada variabilidad en la superficie específica lo que provoca una solubilización diferencial del fósforo.

En este estudio, la solubilidad de la estruvita es una variable preliminar muy importante para la realización de los ensayos de adsorción de P en suelos de olivares. La relativamente baja solubilidad de la estruvita a corto plazo (24 horas) en agua que se ha observado en condiciones

de temperatura ambiente fue similar a aquellos encontrados por [51]. Según Plaza, et al., (2007) [140] y Lee, et al., (2009) [65], la baja solubilidad y gravedad específica de la estruvita le confieren una característica muy adecuada a priori para ser aplicada en la agricultura.

La baja solubilidad a corto plazo, pero elevada solubilidad a largo plazo, como fue el caso de la estruvita, es un requisito importante en las nuevas generaciones de fertilizantes en la que se priman y recomiendan fertilizantes de liberación lenta, porque así las potenciales pérdidas por lixiviación se minimizan y, por tanto, están relacionados con menor impacto ambiental, además de un mejor aprovechamiento por parte de la planta [141].

El hecho de que cuanto mayor sea la concentración de fósforo aplicado en forma de estruvita, menor es la solubilidad a corto plazo indica que se pueden emplear dosis altas (pero razonables) sin que se prevean grandes pérdidas por lixiviación.

6.2. Lixiviación

Teniendo en cuenta la relativamente baja solubilidad del P de la estruvita en los rangos de pH considerados como normales, la estruvita es considerada como un fertilizante de liberación lenta, en relación con otros fertilizantes ampliamente utilizados en agricultura como es el superfosfato. Por tanto, al solubilizarse el fósforo, es decir al estar disponible, de una forma más lenta, la disponibilidad del fósforo puede estar más sincronizado con la demanda por parte de la planta, disminuyendo las posibles pérdidas de fósforo por lixiviación, aumentando así la retención y el tiempo de residencia de fósforo en el suelo.

Rahman, et al., (2011) [63] realizaron un estudio para evaluar la influencia del pH del suelo en las pérdidas de fósforo por lixiviación.

Durante el período experimental de 35 días, se investigaron los cambios en el pH del suelo y la pérdida de lixiviación cuando se aplicó estruvita producida a partir de purines de cerdo y superfosfato. Como la estruvita contiene 6% de nitrógeno, una cantidad equivalente de N fue suministrada de la urea en los grupos en los que se añadió superfosfato. Esto se hizo a través de diferentes diseños experimentales, como fueron:

- T0 = control
- T1 = Estruvita basada en 30 kg P/ha
- T2 = Superfosfato basado en 30 kg P/ha + urea equivalente a N de la estruvita en T1
- T3 = Estruvita basado en 40 kg P/ha
- T4 = Superfosfato basado en 40 kg P/ha + urea equivalente a la estruvita aplicado en T3.

Y se obtuvieron los siguientes resultados:

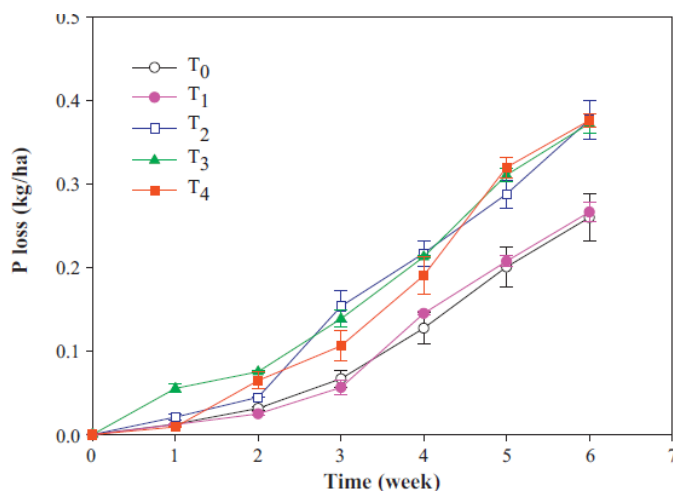


Figura 23. Pérdida por lixiviación de P en: T₀ (control) T₁ (estruvita basada en 30 kg P/ha) T₂ (superfosfato basado en 30 kg P/ha + urea equivalente a N de la estruvita en T₁) T₃ (estruvita basado en 40 kg P/ha) T₄ (superfosfato basado en 40 kg P/ha + urea equivalente a la estruvita aplicado en T₃). Obtenida del artículo de Rahman, et al., (2011) [63].

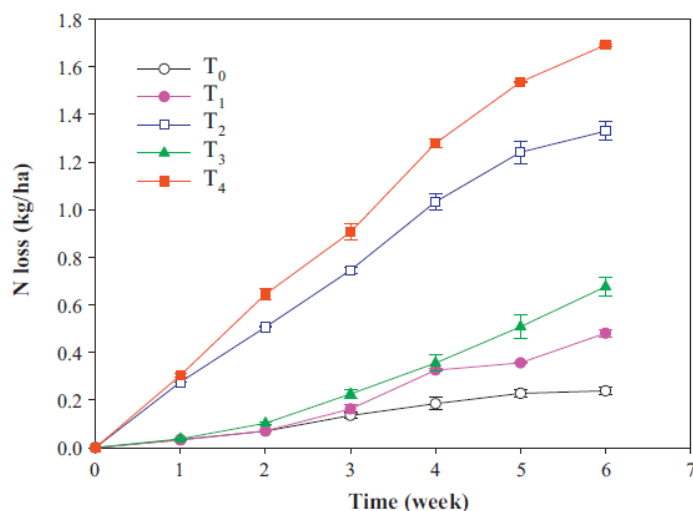


Figura 24. Pérdida por lixiviación de N en: T₀ (control) T₁ (estruvita basada en 30 kg P/ha) T₂ (superfosfato basado en 30 kg P/ha + urea equivalente a N de la estruvita en T₁) T₃ (estruvita basado en 40 kg P/ha) T₄ (superfosfato basado en 40 kg P/ha + urea equivalente a la estruvita aplicado en T₃). Obtenida del artículo de Rahman, et al., (2011) [63].

La lixiviación de fósforo fue muy lenta durante las primeras 2 semanas y luego aumentó rápidamente durante las semanas siguientes para ambas fuentes de fósforo. Sin embargo, cuando la dosis de fósforo aportado fue baja, se perdió por lixiviación mucho menos fósforo cuando éste se añadió en forma de estruvita. Sharpley (1995) [142]; Chen, et al., (2006) [143] han propuesto la hipótesis de que la baja lixiviación de fósforo de la estruvita podría ser debida no sólo a una relativa baja solubilización a pH normales, sino también a la capacidad del fosfato a precipitar con minerales secundarios de Ca y Mg cuando el pH es básico o a minerales secundarios de Al y Fe cuando el pH es relativamente bajo.

En el experimento de Rahman, et al., (2011) [63] también se constató que las pérdidas de N por lixiviación fueron menores cuando la fuente de fósforo que se aportó fue estruvita.

6.3. Impurezas

Las condiciones operativas a la hora de precipitar la estruvita tienen una fuerte influencia sobre la morfología de los cristales de la misma [116]. Las principales fuentes de impurezas son los sólidos en suspensión y el contenido en materia orgánica en éstos, otros cationes con propiedades similares al Mg y los metales pesados. Generalmente, cuanto mayor es el contenido en impurezas, menor es la eficiencia en la precipitación de la estruvita y en la calidad de esta.

El principal catión con propiedades similares al Mg es el calcio, que podría reaccionar preferentemente con PO_4 para producir hidroxiapatita, fosfato dicálcico y fosfato octacálcico [4]. Por tanto, es un factor importante, sobre todo a la hora de determinar la dosis de Mg^{2+} a aplicar para la precipitación de estruvita. Se ha determinado en diversos estudios que la relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ debería ser mayor de 0.6 para obtener solamente el precipitado cristalizado de la estruvita, ya que un incremento en la concentración de calcio reduce el tamaño de los cristales, inhibe su crecimiento o afecta a la formación de cristales, provocando la formación de sustancias amorfas, y una relación inferior a 0.6 implica la no formación de cristales de estruvita [102].

En cuanto a las partículas en suspensión, ante la teoría de que podían ayudar a la hora de formar los núcleos de estruvita, se desmintió, quedando demostrado como por ejemplo en el estudio de [80], en el cual se usó orina para producir estruvita, que contiene partículas entre 1.6 y 1.95 μm . La eliminación de estas partículas no cambia la distribución del tamaño de las partículas de estruvita significativamente. Esto demuestra que estas partículas no sirven como una fuente importante de núcleos heterogéneos.

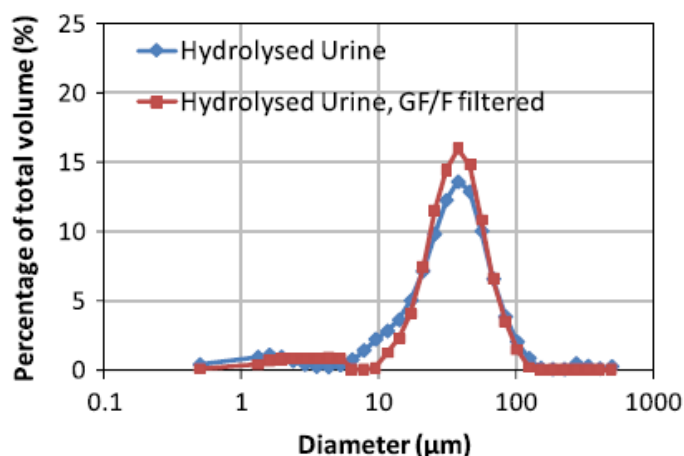


Figura 25. Distribución del tamaño de las partículas en la orina filtrada y sin filtrar, después de la adición de magnesio. Extraída del estudio realizado por Ronteltap, et al., (2010) [80].

Además Ping, et al., (2016) [18] demostraron que se formaron precipitados de estruvita más regulares y compactos con menor concentración de sólidos en suspensión totales, ya que cuando estos aumentan, la forma de la estruvita es más irregular.

En su experimento se añadieron distintas dosis de sólidos, y con una baja concentración de estos, las partículas de estruvita tomaron una forma bastante redondeada, pero al aumentar la concentración de sólidos, los bordes se agrietaron y se deformaron. Por tanto, concentraciones elevadas de sólidos en suspensión que se combinan y quedan envueltos en el cristal podría causar un deterioro en la cristalización y que los núcleos no quedasen integrados, desprendiéndose de la superficie de las partículas durante los procesos de recogida y secado, lo que daría lugar a grietas en la superficie y a una forma irregular de las mismas.

Ye, et al., (2014) [100] también mostraron que las partículas de estruvita son propensas a cristalizar en forma de aguja o varilla.

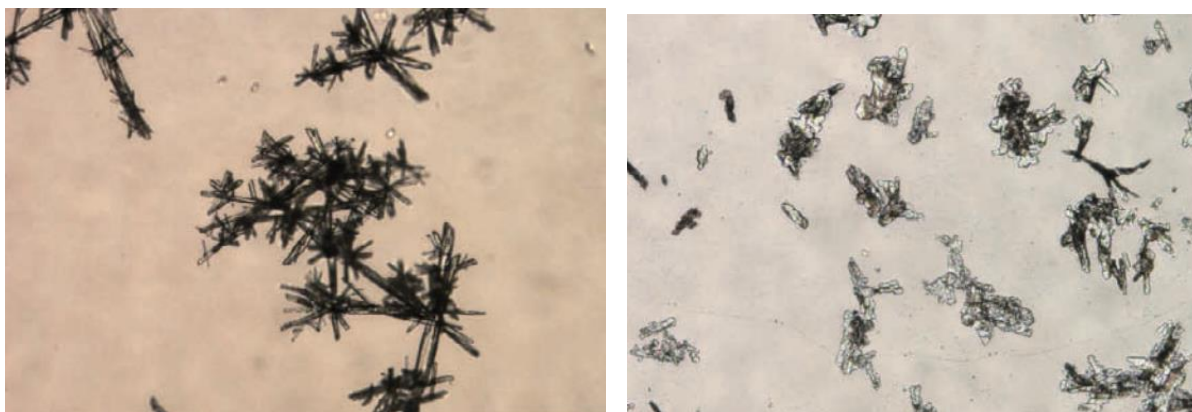


Figura 26. Morfología geométrica de los agregados de estruvita a P 3.0 mmol/L en diferentes condiciones de pH. A la izquierda forma de aguja, a la derecha encontramos la forma de varilla. Extraído del estudio realizado por Ye, et al., (2014) [100].

Sin embargo, al aumentar la concentración de sólidos en suspensión, los cristales de estruvita se hicieron más y más pequeños, como se puede observar en las figuras siguientes:

Concentración de 31 mg/l de sólidos en suspensión

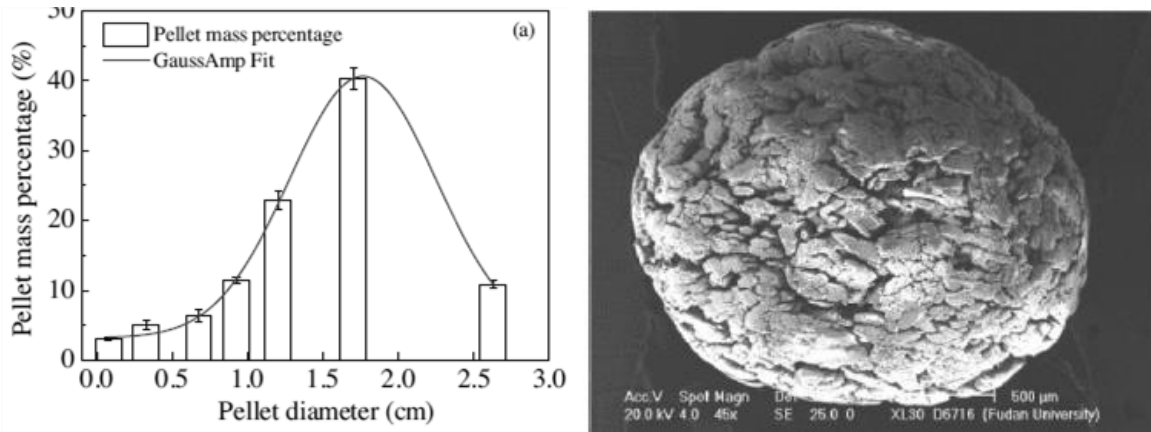


Figura 27. A la izquierda distribución de pellets de estruvita a una concentración de sólidos en suspensión de 31 mg/L. A la derecha imagen SEM de estruvita con la concentración de sólidos en suspensión de 31 mg/L. Imagen extraída del estudio de Ping, et al., (2016) [18].

Concentración de 251 mg/l de sólidos en suspensión

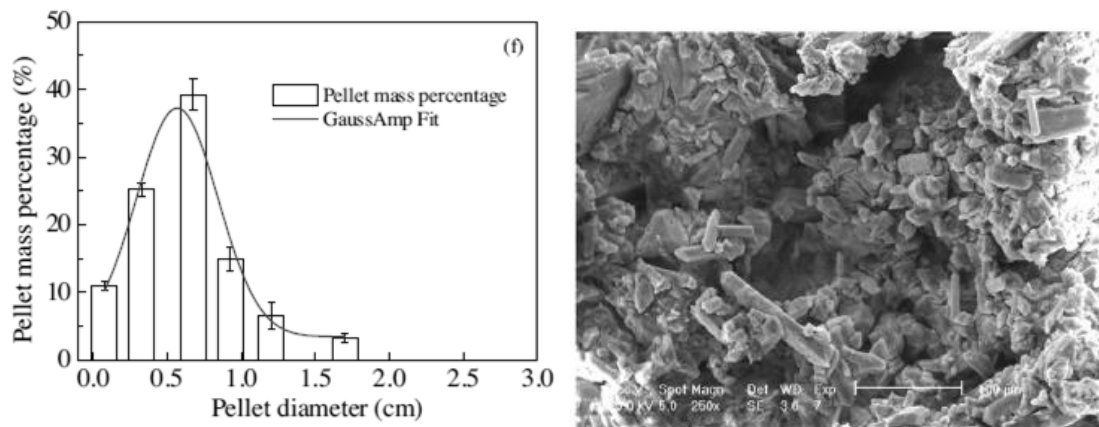


Figura 28. A la izquierda distribución de pellets de estruvita a una concentración de sólidos en suspensión de 251 mg/L. A la derecha imagen SEM de estruvita con la concentración de sólidos en suspensión de 251 mg/L. Imagen extraída del estudio de Ping, et al., (2016) [18].

Además, parte de los cristales en forma de rombos se podría romper debido al desgaste de cristal durante la alimentación continua en un ciclo, dando lugar a una gran cantidad de cristales de grano fino.

Los co-precipitados de Ca y Mg son el componente principal que marca el grado de pureza de la estruvita. La contribución en peso de estos co-precipitados fue del 36.9% cuando la concentración de fosfato era de 48 mg/L mientras que fue de tan solo el 5% cuando la concentración de fosfato fue del doble (95 mg/L). Esto sugiere que se formaron más co-precipitados junto con la estruvita a baja concentración de fosfato. Sin embargo, las especies de co-precipitados también fueron variables en función de la concentración de fosfato. A menor

concentración de PO_4^{3-} (48 mg/L), más precipitados de calcio se formaron, mientras que la brucita (mineral de óxido de magnesio) fue el co-precipitado principal a mayor concentración de PO_4^{3-} (151 mg/L).

La presencia de compuestos orgánicos también influye en la precipitación de la estruvita. Un elevado contenido en materia orgánica en los sólidos en suspensión podría reducir la colisión efectiva de iones y obstaculizar la adsorción de iones en el núcleo de cristal. Además, algunos sólidos suspendidos podrían adherirse a la superficie de cristal de estruvita, lo que podría influenciar el crecimiento de la misma. Por lo tanto, es esencial eliminar los sólidos en suspensión con antelación para aumentar la eficiencia de precipitación de la estruvita y la calidad final de ésta.

En este sentido, Schuiling & Andrade (1999) [34] encontraron que concentraciones de sólidos en suspensión por encima de 1 g/L puede interferir de forma significativa con el proceso de precipitación. Esto se ha demostrado cuando se ha intentado producir estruvita a partir de purines de cerdo. En este tipo de aguas residuales la concentración de sólidos en suspensión (de hasta 14.9 g/L) y la naturaleza orgánica de éstos es relativamente elevada, lo que inhibió de forma significativa la producción de estruvita [144].

La posible inclusión, como impurezas, de metales pesados en los precipitados de estruvita tiene enormes implicaciones en la calidad de la estruvita para un posible uso agrícola ya que las normativas de fertilizantes de los países establecen umbrales máximos, que depende del metal, para su uso agrícola [80]. Pero, aunque la estruvita contiene metales pesados, se mantienen perfectamente los límites legales para los fertilizantes [21]; [145]; [146]; [147]; [42]; [43]. El siguiente cuadro muestra la situación de los metales pesados de la estruvita con su límite legal.

Tabla 8. Concentraciones de metales pesados en el MAP en comparación con el valor límite de metales pesados en fertilizantes. Extraído del estudio realizado por Mukhlesur Rahman, et al., (2014) [4].

Concentración de metales pesados en MAP comparado con otros fertilizantes.							
Metales pesados	Límite legal		MAP de digestión anaeróbica	MAP de lodo digerido	MAP de licor de lodo digerido	MAP de ILDS	MAP de aguas residuales porcinas
	Regulación alemana de fertilizantes 2003	Regulación Queensland, Australia					
mg/kg			[21]	[148]	[145]	[146]	[42]
Cobre	70	-	ND	1.8	1.67	34	16.06
Cadmio	1.5	350	< 4	< 0.5	< 0.4	0.9	ND
Níquel	80	-	-	1.1	< 0.34	0.9	ND
Zinc	1000	-	ND	502	7.7	49	81.44
Plomo	150	100	< 5	< 0.5	< 0.4	2	ND
Cromo	2	-	ND	8.6	0.45	1.6	ND

Mercurio	1	5	0.2	0.05	0.06	0.01	ND
----------	---	---	-----	------	------	------	----

ND= not detected

Puede comprobarse que, en general, la estruvita contiene niveles de metales pesados por debajo de los umbrales establecidos. Ese fue el caso de la estruvita recuperada de las aguas residuales porcinas que *Dungemittelverordnung* (2003) [149] mostró, aunque los contenidos de Cu y Zn fueron relativamente altos probablemente debido a que forman parte de la dieta alimentaria en las explotaciones porcinas. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Suzuki, et al., (2005) [150] que encontraron que los cristales de estruvita recuperados de aguas residuales porcinas tenían una pureza del 95 %, aunque también incluían cantidades de metales pesados.

En el estudio de Golubev & Savenko (2000) [151] realizado en agua de mar, la estruvita era inestable y se transformaba en bobierita ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$). La presencia de iones de sodio en el agua afecta las características de especiación de los iones de fosfato que pueden afectar a la estabilidad de la estruvita, como se muestra en la siguiente figura.

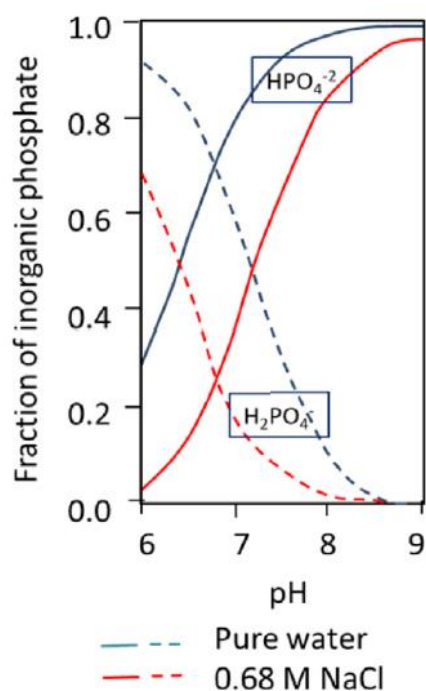


Figura 29. Formación y solubilidad de la estruvita. Efecto del sodio sobre la especiación de H_3PO_4 en agua. Imagen extraída del estudio realizado por Tansel, et al., 2018 [152].

6.4 Efecto del tipo/textura de suelo

En las plantas, el fósforo es segundo macroelemento en importancia porque es un elemento imprescindible para formar componentes esenciales tales como ácidos nucleicos y fosfolípidos. Sin embargo, a diferencia de N, la movilidad de P en los suelos es muy baja, y el transporte de fósforo hacia la planta a través del agua absorbida por la misma suele representar menos del 5 % de la absorción total de la raíz P [153].

El tipo y la textura del suelo juegan un papel importante en la disponibilidad del fósforo de la estruvita una vez se aplica al suelo. Por ejemplo, en suelos calizos con elevadas concentraciones de fosfato de Ca, el fósforo suele estar poco disponible porque la precipitación del fósforo disponible desde la solución de suelo a minerales secundarios de calcio y fósforo es mayor que la cantidad de fósforo que se solubiliza. Lindsay (1979) [154] mostró que la estruvita es sustancialmente más soluble que los fosfatos de Ca a pH alcalino, y por lo tanto la estruvita tendría un rendimiento comparativamente mejor que el fosfato de roca en suelos calcáreos.

Esto podría deberse a la presencia de Mg, que tiene un efecto sinérgico en la disolución de P en soluciones de suelo [155]. Gell, et al., (2011) [54] informó que con una aplicación prolongada de estruvita se puede dar la acumulación de Mg en el suelo, quienes observaron un cambio en la relación Ca: Mg de 4:1 a 2:1 en un ensayo de campo. Generalmente, las variaciones en las proporciones de Ca: Mg del suelo no afectan al crecimiento y rendimiento de las plantas [156].

Sin embargo, cuando las concentraciones de Mg son muy superiores a las de Ca, el rendimiento de los cultivos puede verse afectado debido a la perturbación de la porosidad del suelo, la estabilidad agregada y la conductividad hidráulica [157]. Por lo tanto, se recomienda que la estruvita se utilice junto con otros fertilizantes químicos, en lugar de solo durante largos períodos.

En el estudio de Flores, et al., (2018) [158] se realizaron ensayos de solubilidad y adsorción de P en suelos de propiedades contrastantes; olivares sobre margas (pH 8.14) y granodioritas (pH 6.74), con concentraciones crecientes de estruvita y superfosfato, en la que se determinaron las fracciones de P lábil y no lábil en ambos tipos de suelos. Los resultados obtenidos indican que se adsorbe de forma reversible más estruvita en los suelos sobre margas, cuya fracción de P fácilmente disponible para la planta representó el triple de P que en el caso de las granodioritas. Así mismo, el 100 % de P de la estruvita y del superfosfato adsorbido por los suelos, se encontraron en las fracciones más lábiles (P-membrana y P Olsen).

Massey, et al., (2007) [23] realizaron un ensayo en jardín experimental para la producción de trigo certificado como ecológico en suelo calcáreo para investigar la efectividad de la estruvita recuperada como fertilizante en diferentes tipos de condiciones del suelo. Se encontró un aumento de la concentración de fósforo en la planta, así como un mayor rendimiento en plantas en las que se aplicó estruvita en condiciones semiáridas [159]. Pastor, et al., (2008) [160] también afirmaron que la estruvita era una fuente efectiva de fertilizante en suelos ácidos, típicos de zonas montañosas.

El pH del suelo también juega un papel importante en la disponibilidad del fósforo de la estruvita. Generalmente, cuanto menor es el pH del suelo, mayor es la disponibilidad del fósforo de la estruvita y lo contrario también suele ser una regularidad.

Por lo tanto, generalmente, los suelos ácidos se encuentran más adecuados para la aplicación de estruvita porque mejoran su solubilidad, lo que a su vez resulta en una mayor absorción y disolución P en el suelo y una mayor eficiencia de fertilizantes. La estruvita es escasamente soluble en agua, lo que conduce a su lenta asimilación al suelo [161]. En el suelo ácido, el pH bajo mejora la solubilidad de la estruvita (en el rango de 65–100%), por lo que es tan eficaz como los fertilizantes químicos [162].

Por ejemplo en el estudio realizado por Degryse, et al., (2017) [134] midieron una tasa de disolución granulada de estruvita de 0.03 mg P/d en un suelo alcalino y fue 10 veces mayor en suelo ácido (0.43 mg P/d). Este último valor corresponde a que alrededor del 50 % de estruvita granular se disolvió, mientras que el primero sólo el 3%.

La disponibilidad del fósforo de la estruvita también depende de cómo se aplique en el suelo y del tamaño medio de las partículas de estruvita. Degryse, et al., (2017) [134] encontraron que la disponibilidad del fósforo de la estruvita fue muy baja cuando ésta se añadió sin mezclarla con el suelo, especialmente cuando el tamaño de las mismas era elevado, y fue mucho más alta cuando se mezcló con el suelo, especialmente si el tamaño de las partículas era pequeño. Esto es debido a que la superficie específica de reacción aumenta cuanto menor es el tamaño de las partículas.

Esto hay que tenerlo en cuenta cuando se aplique la estruvita en el campo. Cuando la estruvita está molida y mezclada con el suelo, la adsorción de P en la fase sólida y el tampón de pH del suelo permiten una rápida disolución de la misma. Sin embargo, cuando está en forma granular, la difusión de P disuelto de la superficie de la partícula hacia el suelo es muy limitado. Esto ocurre de forma similar con la disolución de la roca fosfatada en el suelo [163]. Varios estudios han demostrado que la reducción del tamaño de las partículas de fosfato de roca aumenta su disolución y mejora su eficacia agronómica [164].

Si bien el pH del suelo parece ser el principal determinante, es probable que otras propiedades del suelo también puedan afectar a la tasa de disolución de la estruvita granular. Por ejemplo, con el mismo pH, la disolución de la estruvita probablemente sería promovida por una mayor capacidad de adsorción de P, como comprobó Smyth & Sanchez, (1982) [165] y Babare, et al., (1997) [166] en sus estudios con minerales primarios de fósforo. Además, una alta capacidad de intercambio catiónico también puede promover la disolución de la estruvita, ya que proporcionaría el traspaso de Mg desde la estruvita al complejo de intercambio del suelo a través de un proceso similar al que ocurre entre el contenido de calcio del suelo y la disolución de minerales primarios de fosfato [167].

La mayoría de los estudios han evaluado la disponibilidad de estruvita P en suelos con estruvita molida mezclada a través del suelo, y han llegado a la conclusión de que hay poca diferencia entre estruvitas de diferente origen y diferente grado de pureza [162]; [168]. Sin embargo, esta conclusión probablemente no se aplica a las estruvitas granulares comerciales, ya que su tasa de disolución depende del exceso de base en el caso de los fertilizantes granulares.

6.5 Estruvita e incremento en la producción de cultivos.

Al añadir estruvita, no solo se está añadiendo fósforo, sino también nitrógeno y magnesio y, por lo tanto, los efectos de la estruvita en los cambios en la producción no necesariamente se deben al fósforo. Los efectos de la estruvita sobre la producción se han ensayado sobre una gran variedad de cultivos que incluyen cereales tales como maíz, ballico, trigo y cebada, en leguminosas, tales como habas y en hortalizas (tomate, lechuga, repollo, espinacas, etc).

La tabla 9 Recoge algunos estudios dónde se ha evaluado el efecto de la aplicación de la estruvita sobre la producción. En 13 de los 25 estudios, el efecto de la estruvita fue un incremento significativo con respecto a otros fertilizantes comerciales como el superfosfato y sólo en un caso, la producción fue inferior. Sin embargo, estos resultados hay que tomarlos con precaución porque todos, excepto uno, se llevaron a cabo en condiciones de laboratorio.

Tabla 9. Efecto de la estruvita sobre la producción para una selección de cultivos. o, ++ y – hacen referencia a que tras añadir la estruvita no hubo efecto (o), el efecto fue muy positivo (++) o fue negativo (-) en la producción con respecto al obtenido cuándo se añadió superfosfato.

Cultivo	Tiempo (días)	Efecto	Referencia
Ballico	No especificado	o	[168]
Ballico	No especificado	o	[168]
Ballico	No especificado	o	[168]
Col y acelga	30	o	[169]
Espinacas	30	o	[169]
Ballico	45	++	[170]
Ballico	115	o	[140]
Trigo	50	++	[171]
Maíz	50	++	[171]
Lechuga	93	++	[172]
Berro y césped	11	++	[104]
Maíz	No especificado	++	[54]
Maíz	60	o	[106]
Maíz y ballico	90	o	[173]

Col	32	++	[174] y [175]
Lechuga	63	++	[174] y [175]
Canola	56	-	[176]
Tomate y maíz	50	++	[177]
Eneldo	15	++	[178]
Hinojo y perejil	15	++	[178]
Guisante	30	++	[179]
Lechuga	No especificado	o	[180]
Maíz y tomate	54	++	[177]
Colza y cebada	No especificado	o	[54]
Maíz	92	o	[54]

En concreto, Plaza, et al., (2007) [140] encontraron que la estruvita obtenida a partir del sobrenadante de digestores anaeróbicos fue más efectiva que el superfosfato en incrementar la producción de ballico. Gonzalez- Ponce, et al., (2009) [172] describieron que la respuesta de la lechuga en términos de biomasa y la incorporación de fósforo, fue mucho más efectiva que cuando se utilizó superfosfato y esto fue debido no sólo al fósforo, sino que también al magnesio. Uysal & Kuru (2013) [177] y Prabhu & Mutnuri (2014) [179] también encontraron, para distintos cultivos, que la producción fue estadísticamente mayor cuando se añadió estruvita con respecto al superfosfato.

Sin embargo, no en todos los estudios hubo diferencias significativas. Por ejemplo, Ackerman, et al., (2013) [176] encontraron que la biomasa cosechada por unidad de fósforo incorporado fue significativamente menor con estruvita que con superfosfato, debido, principalmente, a que el experimento se realizó en suelo con un pH muy básico que posiblemente retrasó la liberación de fósforo soluble a partir de la estruvita. Por tanto, no se descarta que los resultados muy variables en relación al efecto de la estruvita sobre la producción en relación al superfosfato sean debido a las distintas propiedades, tales como textura, pH y humedad, y por ello se precisan de más estudios que evalúen bajo qué condiciones del suelo la liberación de fósforo, y nitrógeno y magnesio, de la estruvita se ven favorecida.

6.6 Principales procesos y tecnologías de producción de estruvita.

Son múltiples las técnicas para producir estruvita y éstas se basan en principios establecidos de electroquímica, separación de intercambio iónico y biomineralización. Sin embargo, estas técnicas requieren instalaciones sofisticadas y dedicadas [1]. Actualmente los métodos más utilizados están basados en la producción química de la estruvita.

Hay diversos métodos químicos, y aunque el mecanismo básico de cristalización de la estruvita es el mismo en todos ellos, hay diferencias tanto en el coste como en la demanda de energía entre los distintos métodos. Entre los métodos químicos destacan los siguientes:

6.6.1 Métodos de precipitación química en reactor agitado

En estos métodos se hace precipitar la estruvita a partir de aguas de residuos de agroindustrias o ganaderías o de aguas residuales tras añadir una fuente de Mg externo en un reactor agitado mecánicamente. Tiene una gama reducida de condiciones de proceso en cuanto al tipo de sal de Mg, el método de ajuste del pH y el pH.

El pH puede ajustarse para crear las condiciones alcalinas necesarias para la precipitación de estruvita [86] utilizando NaOH, que es el más utilizado, o MgO, KOH, NH₃ o mediante la eliminación de CO₂ [181]; [39]; [182]. Sin embargo, las limitaciones de estos métodos incluyen el hecho de que MgO y KOH tienen una solubilidad limitada, el método de eliminación de CO₂ es intensivo en energía y puede perder amoníaco mediante la aireación [183].

Es por ello que se utilizan comúnmente como enmiendas de magnesio MgCl₂, MgSO₄ y MgO, aunque se están investigando fuentes alternativas y renovables, como agua de mar, cenizas de madera, magnesita y pirolizado de estruvita, que serían más rentables [39]; [184] [185]; [186]; [187].

Los reactores mezclados por lotes se utilizan con mayor frecuencia para proporcionar una energía de mezcla adecuada, especialmente en las investigaciones de laboratorio a pequeña escala, ya que son fáciles de operar e instalar [188]; [189]; [190]; [191]. A mayor escala, se emplean los reactores de lecho fluidizado, ya que proporcionan una solución turbulenta y una mayor superficie reactiva [192] reduciendo así el tiempo de inducción de cristalización [117].

La principal ventaja de los métodos de precipitación química es su simplicidad operativa. Sin embargo, las precipitaciones a menudo resultan en la producción de partículas finas de estruvita no-recuperables [116]. Para reducir este problema, se recomienda el reciclaje de la estruvita más pequeña de vuelta al reactor precipitador para actuar como agentes de siembra para el nuevo crecimiento cristalino [193]; [51] como ocurre en los reactores de lecho fluidizado.

Otro aspecto a resaltar de estos métodos es la necesidad de utilizar, dependiendo del tipo de agua residual que se emplee, productos químicos para el ajuste del tamponamiento del pH, como sales de magnesio y a veces sales de NH₄⁺ o fósforo, para lograr la precipitación de estruvita. Estos insumos pueden representar una gran parte del coste total de producción y pueden superar el valor de los ingresos de estruvita para un productor [17]

Algunos proyectos que se han llevado a cabo para precipitar la estruvita, según el estudio de Mukhlesur Rahman, et al., (2014) [4]:

1. Le Corre, et al., (2007) [71], que diseñaron un reactor de cristalización a escala piloto alimentado continuamente con licores sintéticos con dos mallas concéntricas de acero inoxidable que estaban inmersas en la sección superior. Encontraron que el sistema que combina dos mallas concéntricas colocadas en la sección ampliada del reactor de cristalización podría acumular estruvita a una velocidad de $7.6 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en condiciones óptimas de precipitación y también para lograr 81% de eliminación de PO_4 .

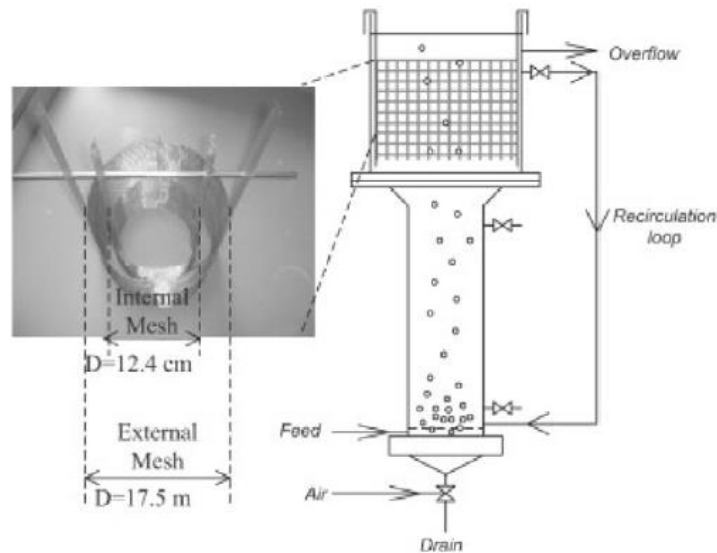


Figura 30. Reactor de cristalización de Le Corre, et al., (2007) [71].

2. Suzuki, et al., (2007) [39] construyeron un reactor de flujo continuo con tres capas de malla de alambre inoxidable proporcionando zonas de aireación y decantación. Con este reactor se produjeron 65.0 kg de estruvita durante 70 días donde la tasa de carga de entrada fue de $5.3 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ y la tasa de recuperación de estruvita fue de 171 g de fósforo / m^3 de aguas residuales.

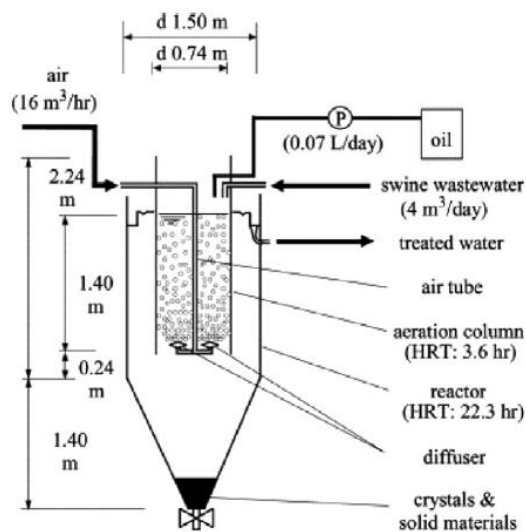


Figura 31. Reactor de flujo continuo de Suzuki, et al., (2007) [39].

3. Bhuiyan, et al., (2008) [117] consiguieron precipitar estruvita de gránulos muy grandes (0.5–3.5 mm) con un reactor de lecho fluidizado consistente en un clarificador externo, un tanque de almacenamiento para recibir el sobrenadante anaeróbico del digestor (PO_4^{3-} y NH_4^+), varias bombas para el control de materias primas, soluciones de MgCl_2 y NaOH . Las soluciones de MgCl_2 y NaOH se añadieron al reactor a través de los puertos de inyección, justo por encima de los flujos de alimentación y reciclado.
4. Ali & Schneider (2008) [194] diseñaron un reactor por lotes con control automático de alimentación y temperatura. El volumen del reactor fue de 44 L, y el reactor se hizo con Perspex transparente que permite a los núcleos de estruvita mantener en suspensión uniforme y completa. También constaba de un controlador de pH que además activaba la entrada de fuentes de OH^- cuando el pH de la solución caía por debajo del punto de referencia. Se utilizaron dos bombas dosificadoras para añadir una solución de alimentación basada en la señal de salida enviada por el controlador de pH. Controlaban la temperatura a través de una bobina de cobre recubierta de plástico, dispositivo de temperatura resistiva y válvulas solenoides.

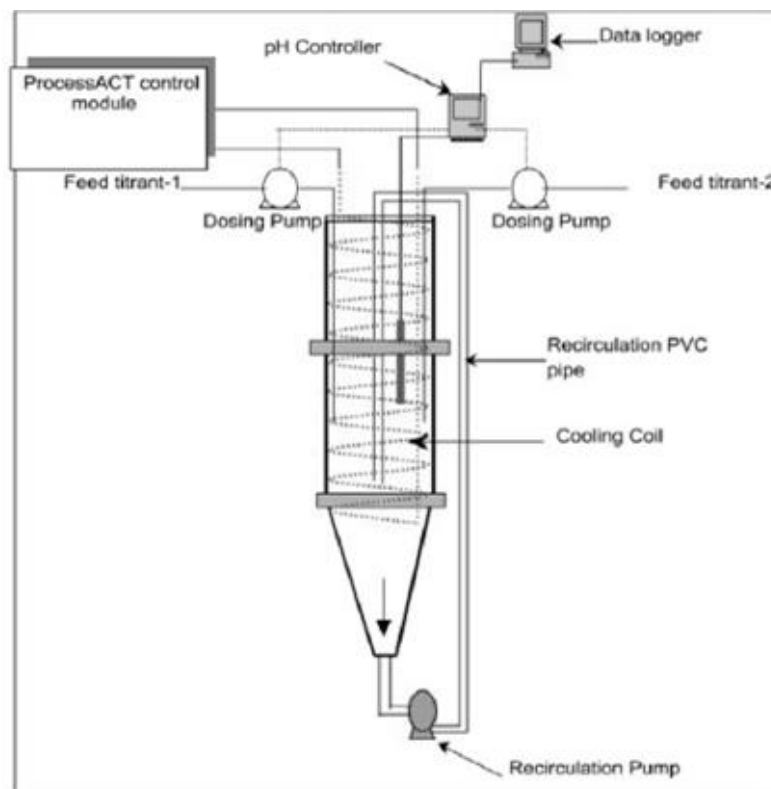


Figura 32. reactor por lotes con control automático de alimentación y temperatura Ali & Schneider (2008) [194].

5. Rahman, et al., (2011) [63], diseñaron un reactor simple donde continuamente se iban añadiendo alimentaciones en un reactor de plexiglás (12.3 L). Las aguas residuales de entrada y las soluciones de $MgCl_2$ se añadieron a la zona de reacción a través de la bomba, donde el caudal de aire fue de 0.73 L min^{-1} . Se producían cristales blancos irregulares con porcentajes de eliminación de fosfato y amonio del agua de entrada de hasta el 93% y 31% respectivamente.

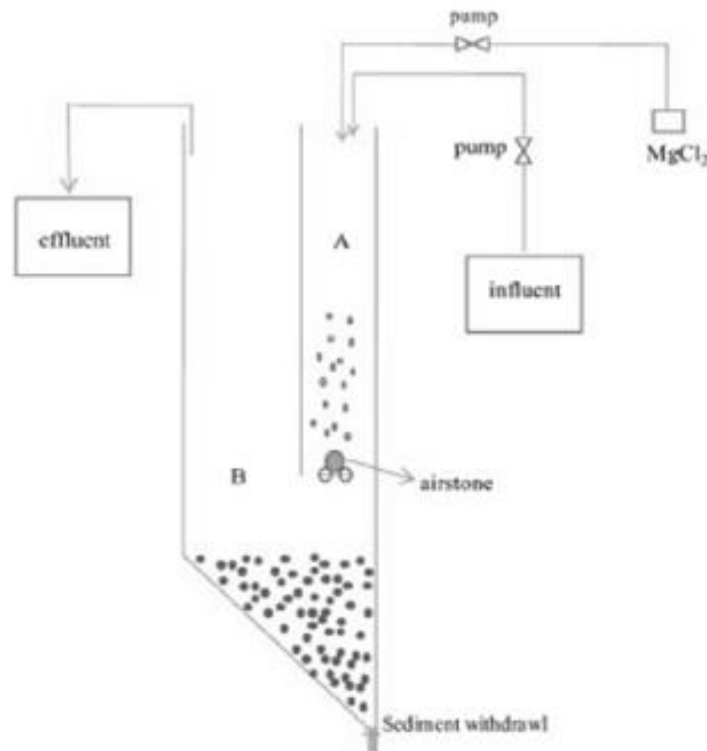


Figura 33. Reactor de flujo continuo por Rahman, et al., (2011) [63].

6. Hutnik, et al., (2013a,b) [73]; [74] desarrollaron un tanque cilíndrico de flujo continuo de vidrio equipado con una chaqueta de calefacción/refrigeración. El proceso también fue equipado con una propuesta de tubo circular con una hélice de tres-paletas. Se añadieron el PO_4^{3-} , Mg^{2+} y NH_4^+ en una proporción de 1:1:1 y 1:1.2:1 a temperatura constante y a distintos pHs, y se produjeron cristales alargados y de alta-calidad. Por último, también se constató que el rendimiento del proceso unitario era pequeño con esta condición de proceso y, por lo tanto, la eficiencia económica fue baja en toda la planta de producción.

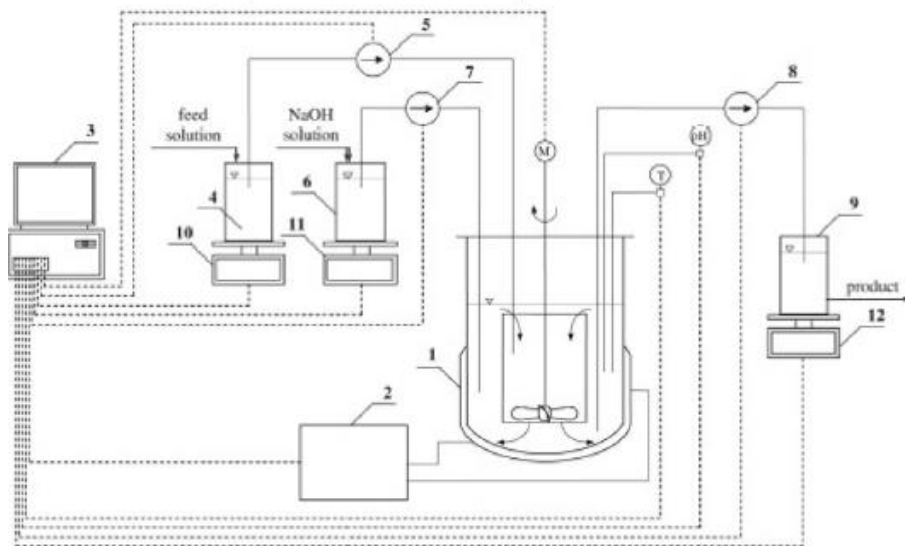


Figura 34. Reactor de flujo continuo diseñado por Hutnik, et al., (2013a) [73]

La utilización de reactores de lecho fluidizado y reactores de tanque continuamente agitados para la precipitación de estruvita se ha implementado con éxito a gran escala y en procesos establecidos comercialmente incluyendo AIRPREX, Berliner Wasserbetriebe (Alemania, DE), ANPHOS, Colson (Países Bajos, NL), CAFR, NALVA (Alemania, DE), NuReSys, Akwadok (Belgium, BE), Nutritec, Sustec (the Netherlands, NL), Pearl, Ostara (Canada, CA), Phosnix, Unitika (Japan, JP), PHOSPAQ, Paques (the Netherlands, NL) and PRISA, Aachen University in Germany [195]; [196]; [197]. Además, cuatro instalaciones de Gelderland (Países Bajos, NL) participan en la producción de K-struvite ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a partir de estiércol de ternero [198]. Estos procesos disponibles comercialmente son la recuperación de estruvita con cristales o granulados de 0.5 a 5 mm [199].

Por ejemplo, en el artículo de Iris Wollmann and Kurt Möller [200], se estableció que en las aguas residuales el proceso de cristalización P en estruvita se puede realizar en diferentes etapas del proceso y de diferentes maneras:

a) Precipitación P directa de estruvita desde el lodo no deshidratado con tasas de recuperación P relativamente bajas. Ejemplos: Airprex, NuReSys, Fixphos.

b) Re-disolución química de fosfatos de Ca, Mg, Al y Fe, así como de otros fosfatos metálicos por adición de H_2SO_4 , HCl, CO_2 o H_2O_2 que conduce a la transformación de (Ca, Mg, Fe, Al, otros metales) fosfatos a ortofosfatos. Esto es seguido por un paso de separación mecánica, y a veces la adición de quelatos como citrato para mantener elementos potencialmente tóxicos en la solución. El paso final implica precipitación de fósforo como se describe en la figura que aparece a continuación. Ejemplos: Gifhorn, Stuttgarter Verfahren.

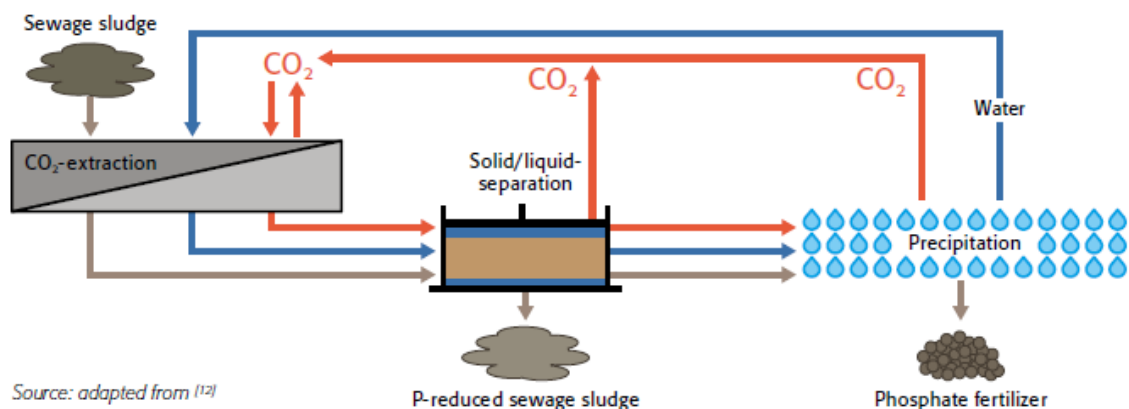


Figura 35. Fase de redisolución química de los fosfatos en el proceso de formación de estruvita [200].

c) Separación sólido-líquida del lodo estabilizado con eliminación o incineración de la fase sólida (que conduce a una ceniza rica en P), con la eliminación del ortofosfato disuelta en el agua de proceso por cristalización. Ejemplos: Pearl, NuReSys, Airprex. Por ejemplo, en el proceso de Stuttgarter (desarrollado en el Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft ISWA, Stuttgart, Alemania).

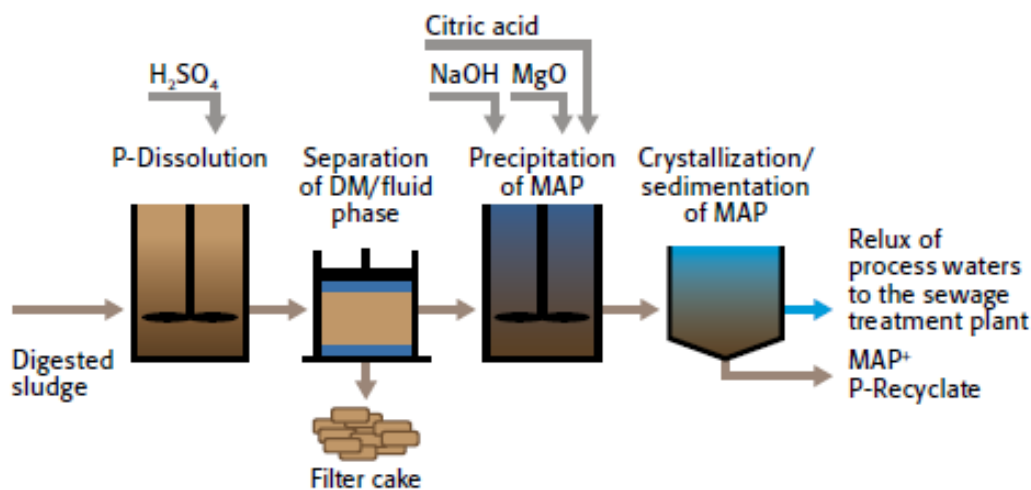


Figura 36. Separación sólido-líquida del lodo estabilizado con eliminación o incineración de la fase sólida con la eliminación de la orto-P disuelta en el agua de proceso por cristalización, fase del proceso de formación de estruvita [200].

En todos los procedimientos de tratamiento basados en la disolución química de P, como el proceso de Stuttgarter, los requisitos, y por lo tanto el coste de separación, están influenciados por el contenido de Fe del sustrato, y por lo tanto también por el método de precipitación P durante la clarificación secundaria del proceso de las aguas residuales (precipitación biológica o química) antes de la liberación a las masas al agua. Otros factores que influyen en el requerimiento de

ácido son el contenido de NH_4^+ , así como las cantidades de CO_2 disuelto como las dos sustancias amortiguadoras principales en el estiércol y los lodos.

La estruvita que podemos encontrar en el mercado de la que hay información disponible hasta el momento es la Crystal Green®, comercializada por Pearl® Nutrient Recovery Process [201].



Figura 37. Logos de Crystal Green® y Pearl® Nutrient Recovery Process [201]

El condado de Edmonton (Alberta, Canadá) fue el primer cliente implementando el proceso Pearl® en la planta de tratamiento de aguas residuales. Las pruebas piloto han sido llevadas a cabo en 2006 y en 2007, se ha entregado una instalación demostrativa a gran escala. El proceso Pearl® ayuda a que la planta de tratamiento de aguas residuales cumpla con los límites y eficiencia de eliminación del fósforo y nitrógeno del efluente, disminuyendo los costes, y aumentando la capacidad total de tratamiento en la planta.

El reactor está integrado en la EDAR y tiene un promedio de eficiencia del 80% en fosfato y 10-15% sobre nitrógeno de la corriente tratada. El sistema trata 500 m³ por día, aproximadamente el 20% de la corriente total que sale de las instalaciones de deshidratación de lodos. La planta de tratamiento de aguas residuales se encuentra en el valle del río Saskatchewan del norte y trata las aguas residuales de más de 700,000 personas.

Tras una prueba piloto en 2007, la primera empresa comercial se encargó de la instalación a gran escala de Pearl® en la primavera de 2009 en el Durham Advanced Wastewater Treatment Facility of Clean Water Services, Portland, Oregon (USA). Clean Water Services (CWS) es una organización semigubernamental que trata las aguas residuales de una población de más de 500,000 personas en el área urbana al oeste de Portland. La producción anual de Crystal Green® es de 500 toneladas, y se espera que la amortización de la inversión sea inferior a 5 años. Servicios de agua limpia produce bolitas Crystal Green® de diferentes tamaños de acuerdo con las demandas específicas del mercado y el producto se comercializa en todo el Norte América.



Figura 38. Granos Crystal Green® de varios tamaños [201]

En la primavera de 2010, la segunda planta de Pearl® a gran escala se puso en servicio en la planta de tratamiento de agua de lavado de Nansemond en Suffolk (Virginia, EE. UU.). La EDAR de Nansemond es propiedad del Distrito de Saneamiento de Hampton Roads (HRSD), responsable del tratamiento de aguas residuales de 1,6 millones de personas. La planta de Pearl® en Nansemond aumenta la eficiencia de la EDAR porque el fosfato y el nitrógeno se recuperan como Crystal Green®. Tanto la calidad mejorada del efluente como la aplicación del fertilizante Crystal Green® de "liberación lenta" disminuyen la carga de nutrientes a las aguas vulnerables de la Reserva Natural de la Bahía de Chesapeake. La Fundación Chesapeake Bay ha identificado la escorrentía de exceso de nutrientes como la principal amenaza para la calidad del agua superficial en esta área.

6.6.2 Métodos electroquímicos

En este grupo de métodos la precipitación de la estruvita es inducida por una reacción electroquímica. Se utiliza una célula electroquímica con un ánodo formado de material inerte con discos recubiertos de platino, grafito o carbono y un cátodo de níquel, un catalizador de C-Pt, o una placa de acero. La deposición de la estruvita tiene lugar en el cátodo a partir de una solución que contiene los iones Mg^{2+} , PO_4^{3-} y NH_4^+ .

Durante este proceso, se lleva a cabo una reducción electroquímica del agua o el oxígeno en el cátodo formando iones de hidroxilo (OH^-), mientras que se libera el H_2 gaseoso [202]; [203]. Esta reacción eleva el pH en las proximidades del cátodo en el rango alcalino, cuyo resultado es una precipitación rápida de estruvita, con la ventaja de que no se requieren los productos químicos para ajustar el pH [203].

Además se produce de forma simultánea hidrógeno durante la reducción electrolítica del agua en el cátodo, que es otra ventaja ya que podría compensar los costos operativos del proceso

[204]. Una desventaja es que la precipitación electroquímica de estruvita necesita energía para desarrollar el potencial requerido (1.23 V) para la reducción de agua.

Para reducir aún más los costes del proceso, se investigó la precipitación de estruvita en una célula electroquímica microbiana. Una pila de combustible convierte la energía química en energía eléctrica por la actividad catalítica de microbios en condiciones anaeróbicas. La corriente eléctrica necesaria para dividir el agua es suministrada por los microbios que producen energía eléctrica utilizando materia orgánica como combustible y la convierten en materia inorgánica a través de la oxidación en el ánodo. Los electrones se transfieren a un circuito externo y en el cátodo los electrones y protones se combinan reduciendo el oxígeno al agua o produciendo hidrógeno gaseoso [203].

La recuperación de estruvita de lodos residuales tratados en pilas de combustible microbianas es mayor que la de la materia prima inicial, porque los fosfatos inorgánicos se reducen dando como resultado una mayor disponibilidad de P (hasta el 48% del total de P). Una ventaja de este método es que los metales pesados no deseados se retienen en la matriz de lodos [205]

La estruvita obtenida mediante deposición electroquímica puede tener una alta pureza (97%) con eficiencias de recuperación de P de hasta 96% [203]. Las limitaciones son: i) el uso de metales preciosos como el platino, y ii) la existencia de problemas con el rendimiento del cátodo cuando se deteriora por acumulación de estruvita, bloqueando los centros activos e inhibiendo la transferencia de masa, limitando las precipitaciones de estruvita y requiriendo la adición de etapas de limpieza y lavado al proceso [206]; [183].

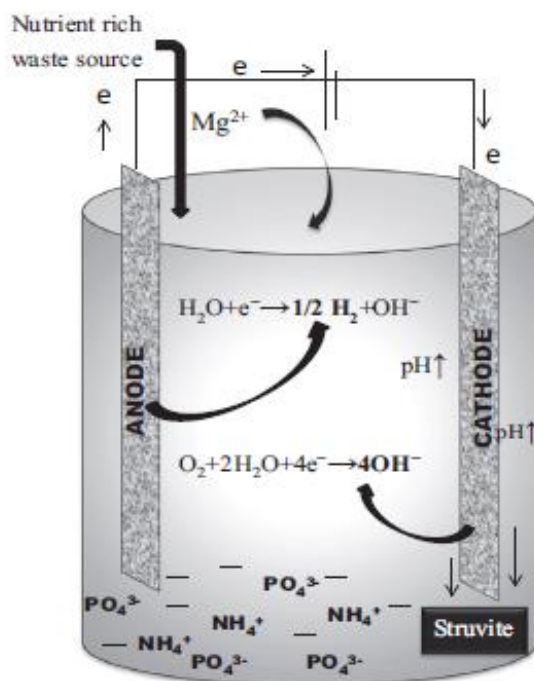


Figura 39. Esquema de precipitación electroquímica de la estruvita [1].

6.6.3 Métodos de intercambio iónico

Estos métodos se basan en el principio de que los nutrientes de las aguas residuales se intercambian selectivamente en intercambiadores iónicos y la estruvita se precipita tras la adición de Mg^{2+} a pH controlado [207]; [208]; [209]; [210]; [211].

El cloruro de sodio se utiliza como solución regeneradora en columnas de intercambio iónico. El NH_4^+ se intercambia comúnmente por iones Na^+ en un intercambiador catiónico (basado en zeolita) y los iones PO_4^{3-} se intercambian por iones Cl^- en un intercambiador aniónico (a base de sulfónico/carboxílico) [207]. Los regenerados de los intercambiadores iónicos pueden entonces reaccionar con el $MgCl_2$, añadido externamente en una proporción estequiométrica de $Mg: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1:1:1$ que da como resultado la precipitación de estruvita.

En el caso de los residuos con concentraciones de N y P desequilibradas no se produce una precipitación espontánea, y se necesitan adiciones químicas estequiométricas. La modificación consiste en regular el flujo a través del intercambiador catiónico para lograr un nivel de intercambio deseado de NH_4^+ , mientras que para PO_4^{3-} , toda la corriente se procesa para el intercambio aniónico selectivo [208].

La principal limitación de este proceso es la disponibilidad de intercambiadores de aniones específicos para la sorción de PO_4^{3-} [212]. Además, el alto contenido de sólidos en suspensión de efluentes regenerados puede causar que las columnas de intercambio se ensucien y se deterioren [213].

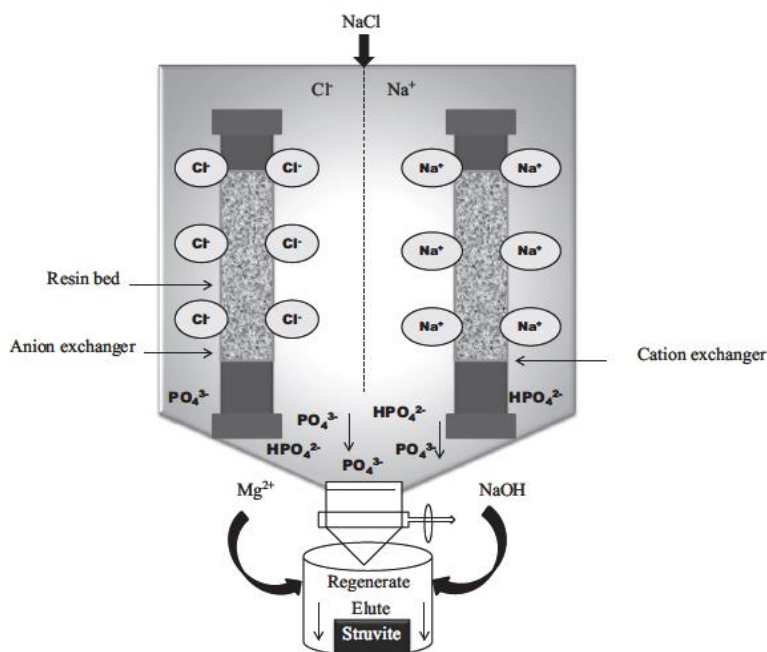


Figura 40. Esquema del método de intercambio iónico de precipitación de estruvita [1].

6.6.4 Los métodos de biomineralización

Son el proceso natural de deposición de minerales por microorganismos para endurecer su tejido estructural que conduce a la producción microbiana de estruvita [214]. Ciertas cepas bacterianas (por ejemplo: *Myxococcus xanthus*, *Staphylococcus aureus*) pueden precipitar la estruvita en un medio que contenga PO_4^{3-} y Mg.

El NH_4^+ requerido para la precipitación se produce a partir del metabolismo microbiano de los compuestos nitrogenados presentes en el medio o solución precipitante [215]. La liberación de NH_4^+ del metabolismo del nitrógeno resulta en un aumento del pH que favorece la precipitación de la estruvita [216]; [215].

Aparte de las células microbianas vivas, las células muertas, las células en estados de estrés y las estructuras bacterianas aisladas (p. ej., las membranas celulares) también pueden inducir la cristalización de la estruvita actuando como sustratos para la nucleación heterogénea para la cristalización [216]; [215]. La matriz orgánica de células bacterianas muertas es rica en complejos multi-moleculares con carga negativa (proteolípidos, fosfolípidos, glicoproteína, proteoglicana) y atrae iones positivos como Mg, resultando en precipitación de estruvita [216]; [215].

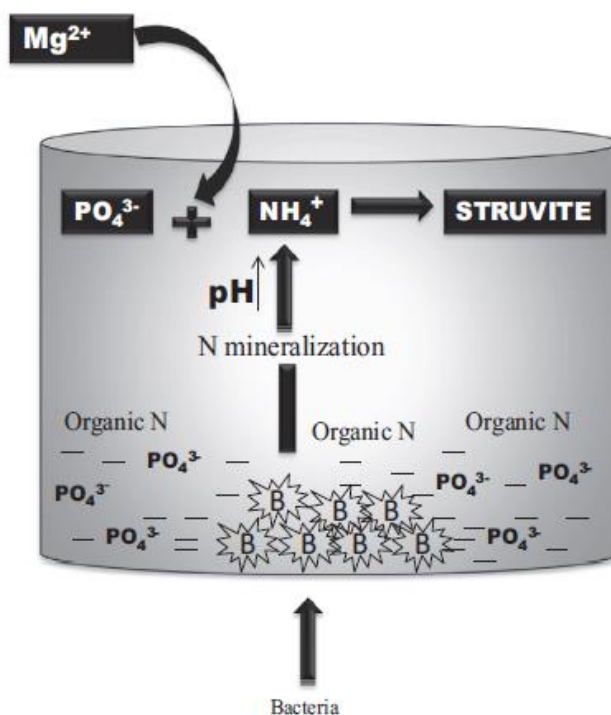


Figura 41. Diagrama esquemático de precipitación de estruvita a través de la biomineralización [1].

7 Costes de producción

La recuperación de fosfatos (y otros nutrientes) en forma de estruvita a partir de distintos tipos de aguas residuales tiene un coste económico [217]. Hasta la fecha no hay ningún incentivo económico para la aplicación de tecnologías de recuperación de fósforo, porque el precio de venta del fosfato de roca es, según las estimaciones disponibles, inferior a aquel asociado a la recuperación del fósforo a partir de las aguas residuales. Generalmente, las empresas que están produciendo actualmente estruvita están evaluando la posibilidad de incorporar cambios en el proceso productivo para abaratar costes internos, sin tener en cuenta las externalidades ambientales [218].

Por tanto, Molinos- Senante, et al., (2011) [218] detalló en su artículo los costes de recuperación del fosfato a partir de aguas residuales y constató que el coste mínimo era de 2 € por kg P y hasta algo más de 8 € por kg P en condiciones específicas [219]; [220]. El fosfato de roca en los Estados Unidos se vende entre \$35 y \$50 por tonelada de P (The US Geological Survey home page) dependiendo de la pureza. La diferencia es, por tanto, de casi dos órdenes de magnitud superior y hace que no haya incentivos económicos para aplicar tecnologías de recuperación de fósforo en el sector de las aguas residuales, ya que es más barato para la industria de fertilizantes seguir utilizando fosfato de roca como materia prima.

Hoy en día, las metodologías convencionales para evaluar la viabilidad económica de los proyectos de recuperación de fósforo se centran exclusivamente en los impactos internos, mientras que los efectos externos se relegan a una serie de declaraciones sobre las ventajas, pero sin ninguna cuantificación monetaria. En consecuencia, los verdaderos beneficios y costes de muchos proyectos no se evalúan adecuadamente. Por lo tanto, para evaluar la viabilidad real de los proyectos de recuperación de fósforo deberían de ser incorporados los beneficios ambientales en el balance económico. De hecho, cuando se analiza un proceso de recuperación de fósforo teniendo en cuenta sólo los impactos internos, tales proyectos no son económicamente viables. Sin embargo, si además de estos impactos se incorporan los beneficios ambientales de evitar la descarga de fósforo, entonces un análisis de viabilidad económica proporciona resultados positivos.

Los estudios de viabilidad económica de la recuperación del fósforo utilizan metodologías clásicas de análisis económico; a saber, un análisis beneficios y coste (ABC) (ecuación 1). El beneficio neto es la diferencia entre beneficios y costes.

$$NP = B_I + B_E \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde NP es el beneficio neto (ingreso total - costes totales); BI es el beneficio interno (ingreso interno - costes internos); y BE es el beneficio externo (externalidades positivas - externalidades negativas). El ABC parte de la premisa de que un proyecto sólo es económicamente viable si todos los beneficios superan los costes agregados, según la ecuación anterior, si el $NP > 0$.

7.1 Beneficio interno

En un proyecto de recuperación del fósforo, los beneficios internos o los impactos internos son los directamente relacionados con el proceso de recuperación y pueden calcularse directamente en unidades monetarias porque tienen precios de mercado. Se calcula a partir de la diferencia entre los ingresos internos y los costos internos.

- Ingresos internos: los obtenidos como resultado de la venta de fósforo recuperado, así como los ahorros de:
 - reducción del coste de funcionamiento de las plantas de tratamiento de las aguas residuales, ya que hay una reducción de los reactivos necesarios para la precipitación química de fósforo. Dockhorn (2009) [217] señala que la cifra es de alrededor de 2–3 € por Kg P.
 - reducción de la generación de lodos y, por consiguiente, de los costes asociados a su gestión;
 - reducción de la limpieza de tuberías debido a la menor formación incontrolada de estruvita.

Es razonable suponer que una planta de tratamiento de agua residual puede recuperar 1 kg de estruvita por cada 100 m³ de aguas residuales [21]; [221]. Ueno & Fujii (2001) [193] señalaron que la estruvita obtenida de aguas residuales en Japón se vendía a empresas de fertilizantes por 250 euros por tonelada, excluidos los costes de transporte. Munch & Bar (2001) [21] señalaron, tras un estudio de mercado, que la estruvita podía venderse en Australia por entre 188 y 314 euros por tonelada; mientras que Shu, et al., (2006) [22] estimaron que el precio de mercado de la estruvita era de alrededor de 464 euros por tonelada. Por lo tanto, varios autores estiman que el precio de mercado de estruvita está entre 188 y 763 euros por tonelada.

- Los costes internos: es el resultado de la suma de los costes de inversión en relación con el tratamiento convencional de eliminación del fósforo. Entre ellos figuran obras civiles (equipo, maquinaria e instalaciones auxiliares); gastos adicionales de funcionamiento y mantenimiento (reactivos para la precipitación química y el mantenimiento del valor del pH); y gastos financieros. En general, los costos de recuperación del fósforo están fuertemente influenciados por el tipo de tecnología implementada.

Los costes de inversión dependen en gran medida del tamaño de la planta de tratamiento de aguas residuales [222]. Según Montag, et al., (2009) [223], los costes de inversión para un equivalente de 100000 habitantes (PE) WWTP ascienden a 3732549 euros y a 1417739 euros correspondientes a la recuperación de fósforo de los efluentes y lodos, respectivamente, mientras que el coste de inversión para la recuperación de fósforo de cenizas de lodos asciende a 11026720 euros para una planta incineradora de 15000 toneladas año⁻¹.

Según Barbosa, et al., (2016) [109] los costes relacionados con la producción de estruvita son altamente dependientes de la concentración de P del agua residual de dónde se desea extraer. Y Dockhorn (2009) [217], explica que los costes fijos de inversión tales como, mano de obra y energía, disminuyen con la concentración de P, mientras que el coste variable relacionado principalmente con la fuente Mg²⁺, aumenta con la concentración de P.

Los productos residuales que contienen Mg como el guano [224] y la ceniza de madera [186] son fuentes de Mg menos caras y pueden ser una alternativa interesante para producir sales de Mg, ahorrando así costes. Sin embargo, debido a la composición heterogénea, un producto fiable no siempre está garantizado y la comerciabilidad de la estruvita puede no ser posible. Por ejemplo, Sakthivel, et al., (2012) [186] apuntaron que la ceniza de madera no es un precipitante muy adecuado para la producción de estruvita porque el precipitado tiene un bajo contenido de fósforo y puede contener altas concentraciones de metales pesados.

En un análisis comparativo realizado en el estudio de Barbosa, et al., (2016) [109] muestra que el coste de utilizar MgO o MgCl₂ es similar. Sin embargo, el MgO presenta algunas ventajas debido al alto contenido de Mg que contribuye a una menor cantidad de productos químicos añadidos simplificando la logística y reduciendo los costos de transporte. Además, el carácter básico del MgO permite alcanzar el valor óptimo de pH (8.5) para la precipitación de estruvita sin adición alcalina.

Los costes de funcionamiento y mantenimiento dependen de la concentración de fósforo en el flujo de residuos que se vaya a tratar, así como de los reactivos utilizados para operar la planta. Berg, et al., (2006) [225] estiman que el coste del proceso de cristalización para una planta de 45.000 habitantes equivalentes es de entre 2.14 y 2.90 euros al año. Para la recuperación de fósforo de lodos digeridos, Dockhorn (2009) [217] calculó los costes de funcionamiento y mantenimiento de una planta de 350,000 habitantes equivalentes en 2800 euros por tonelada de estruvita si la concentración de fosfato es de 50 mg l⁻¹; y 520 euros por tonelada si la concentración de este es de 800 mg l⁻¹.

7.2 Integración de los beneficios ambientales

Los beneficios ambientales hacen referencia a los efectos positivos sobre el medio ambiente asociados a la recuperación y reutilización del fósforo. En este sentido, la recuperación del fósforo de los flujos de residuos tiene externalidades positivas, como un aumento de la disponibilidad de un recurso no renovable e importantes beneficios ambientales, porque si se previene la descarga de fósforo y nitrógeno, entonces sus niveles en las masas de agua se reducen y, en consecuencia, minimizan los problemas de eutrofización.

El beneficio ambiental puede calcularse como:

$$B_E = \sum_{t=0}^T (EP_t - EN_t) \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde BE = valor actual del beneficio ambiental (€); EP = valor actual de las externalidades positivas (€); EN = valor actual de las externalidades negativas (€); y en el tiempo t = año.

Si bien los beneficios internos pueden calcularse directamente en unidades monetarias, la cuantificación de los efectos externos, debido a la ausencia de precios de mercado, requiere el uso de métodos de valoración económica. Por esta razón, la estimación de los impactos externos es el principal obstáculo a la hora de determinar la viabilidad económica de un proyecto de recuperación del fósforo.

Un método alternativo para estimar los beneficios ambientales derivados de los proyectos de recuperación de fósforo de aguas residuales es cuantificar el precio alternativo del fósforo. El

fósforo extraído de las aguas residuales puede considerarse una producción indeseable si se vierte de manera incontrolada en el medio ambiente, ya que casaría efectos negativos, como por ejemplo en zonas sensibles a la eutrofización.

La metodología de valoración de precios alternativos para productos indeseables (Fa re et al. 2006) se basa en el concepto de la función de distancia direccional, que mide la diferencia entre los productos producidos en el proceso en estudio y los productos del proceso más eficiente. Se considera que el proceso más eficiente es el que reduce al mínimo el consumo de insumos y la generación de productos indeseables, al tiempo que maximiza los resultados deseables.

Tras este estudio realizado por Molinos- Senante, et al., (2011) [218] el cuadro muestra que, si un estudio de viabilidad económica se basa en beneficios internos, la recuperación de fósforo no es factible porque se obtiene un valor negativo. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta el valor medio del beneficio externo, la recuperación del fósforo es factible en términos económicos porque el resultado es positivo. Es importante señalar que en la cuantificación de las externalidades sólo se han estimado los beneficios ambientales, y no el aumento de la disponibilidad de recursos. Esto significa que si este impacto fuera cuantificado e incorporado al análisis de viabilidad económica, los resultados obtenidos serían aún más favorables

Tabla 10. Costes, beneficios y estimaciones de viabilidad [218].
Promedio

Costes internos (€ año ⁻¹)	
Inversión	70.887
Operación y mantenimiento	14 000
Costes financieros	4 253
Ingresos internos (€ año ⁻¹)	
Venta de la estruvita	2 378
Ahorros en gastos de operación	10 000
Viabilidad interna (€ año ⁻¹)	
Ingresos internos - Costes internos	-76 762.05
Beneficios externos	
Beneficios ambientales	170.960
Viabilidad completa (€ año ⁻¹)	
Beneficios internos – beneficios externos	94 198.17

8 Conclusiones

1. Es cada vez más evidente el agotamiento de las reservas naturales de fósforo, un elemento que consideramos no renovable a escala humana e imprescindible para la sostenibilidad de la producción agrícola y la seguridad alimentaria, por ello la estruvita es una gran alternativa a este problema, contando con la ventaja de ser un fertilizante de liberación lenta, evitando así los problemas de eutrofización típicos de los fertilizantes convencionales.
2. Está formada por magnesio, fosfato y amonio en proporción molar 1:1:1 y tiene formas y tamaños muy diversos, ya que dependen de las condiciones de precipitación. Para que la nucleación ocurra es necesario o que la solución esté supersaturada (formándose estruvita de forma homogénea), o que se vea ayudada por la rugosidad de los conductos o el recipiente (en cuyo caso será heterogénea). El crecimiento depende tanto del pH como de la velocidad de agitación.
3. Cuanto mayor sea la concentración de fosfato y amonio en una solución acuosa y menores las impurezas, mayor será la idoneidad del agua de la que queremos obtener estruvita. La iniciación del proceso puede ser propulsada por la adición de magnesio, que es la fuerza motriz, dando los rendimientos de eliminación más elevados y mayor tamaño de cristal cuando se añade magnesio en forma de MgO , en vez de $MgCl_2$ o $Mg(OH)_2$.
4. La precipitación de cristales de estruvita se ve favorecida por pH, cuando este se encuentra entre 8 y 11 y temperatura ambiental. Y cuanto mayor es el pH menor es el potencial zeta, lo que significa menor es el tamaño del cristal y menor calidad de la estruvita en el mismo tiempo de reacción.
5. Una mayor aireación en sistemas abiertos está ligada a una liberación de CO_2 y por tanto a un aumento del pH, por lo que esto consigue una mayor eficiencia de precipitación, alcanzando su meseta en $0.73L \cdot min^{-1}$.
6. La solubilidad de la estruvita varía según las propiedades del suelo y las propiedades ambientales, ya que es escasamente soluble en soluciones alcalinas, y fácilmente soluble en ácidas, y que sea de liberación lenta a priori es un potencial a recalcar, ya que se evitan mayores pérdidas por lixiviación.
7. En cuanto a las impurezas, hay que tener en cuenta el Calcio, catión con propiedades similares al Mg, podría reaccionar preferentemente con el fosfato, limitando la precipitación de estruvita, por ello la relación $Mg^{2+} : Ca^{2+}$ debe ser inferior a 0,6. Y los sólidos en suspensión no ayudan a la precipitación de estruvita, si no que reducen su tamaño.
8. En la mayoría de los estudios realizados con estruvita en comparación con otro fertilizante, o hay un efecto positivo comprobado o al menos es indiferente usar uno u otro, por lo que favorece su utilización.

9. El proceso para la obtención de estruvita, que hasta ahora ha sido el más experimentado, es el de precipitación química en reactor agitado, con resultados bastante óptimos ya que se ha llegado a la comercialización de estruvita como Crystal Green.
10. Hasta la fecha no hay ningún incentivo económico para la aplicación de tecnologías para la recuperación de fósforo, y aunque se están evaluando las posibilidades de abaratar los costes internos, por ahora los beneficios ambientales son la mejor baza.

9 Bibliografía

- [1] S. Katakai, H. west, M. Clarke y D. Baruah, «Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments,» *Waste Management*, vol. 49, pp. 437-454, 2016.
- [2] W. Huijun, Z. Yongliang, Y. Zengwei y G. Liangmin, «A review of phosphorus management through the food system: identifying the roadmap to ecological agriculture.,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 144, pp. 45-54, 2016.
- [3] Y. Wang, T. Zhang, Q. Hu y C. Tan, «Phosphorus source coefficient determination for quantifying phosphorus loss risk of various animal manures.,» *Geoderma*, vol. 278, pp. 23-31, 2016.
- [4] M. Mukhlesur Rahman, M. Amran Mohd Salleh, U. Rashid, A. Ahsan, M. Mujaffar Hossain y C. Six Ra, «Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization- A review,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, pp. 139-155, 2014.
- [5] C. Dawson y J. Hilton, «Fertilizer availability in a resource-limited world: production and recycling of nitrogen and phosphorous,» *Food Policy*, vol. 36, pp. S14-S22, 2011.
- [6] M. Chen y T. Graedel , «A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption recycling, and environmental impacts,» *Global Environmental Change* , vol. 36, pp. 139-152, 2016.
- [7] P. Heffer y M. Prud'homme, «Fertilizer outlook 2015-2019. In: 83nd Annual Conference. International Fertilizer Industry Association,» Sydney, Australia, 2015.
- [8] L. Herrera y D. López, «Phosphorus: The underrated element for feeding the world,» *Trends in Plant Science*, vol. 21, nº 6, pp. 461-463, 2016.
- [9] T. Roberts y A. Edward, «Phosphorus use efficiency management in agriculture,» *Resources Conservation and Recycling*, vol. 105, pp. 275-281, 2015.
- [10] L. Colpo, «Fractionation of soil phosphorus by Hedley's procedure: uses and limitations. Seminario "disponibilidad y manejo de fósforo no solo",» Santa Catarina State University 76, 2012.
- [11] O. Heredia y A. Fernández, «Enviromental risks of increasing phosphorus addition in relation to soil sorption capacity,» *Geoderma*, vol. 137, pp. 426-431, 2007.
- [12] jaap, «Física y Química,» 2015. [En línea]. Available: <http://jaap.blogspot.es/i2015-11>. [Último acceso: 24 06 2019].

- [13] D. Mundo, «Los países con mayores reservas de fosfatos,» 2019. [En línea]. Available: <https://es.ripleybelieves.com/countries-with-largest-phosphate-reserves-5234>. [Último acceso: 15 06 2019].
- [14] M. Abdulai, A. Kuokkanen, B. Plank, E. Virtanen y G. Zha, «Circular Economy of Phosphorus Flow.,» de *Circular Economy and Sustainable Food Systems*, Heisink University Centre of Environment, 2015.
- [15] AEFA, «AEFA 20,» 2017. [En línea]. Available: <https://aefa-agronutrientes.org/la-estruvita-biocarbones-y-cenizas-como-fertilizantes>. [Último acceso: 24 06 2019].
- [16] «La Wikipedia,» 2018. [En línea]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Estruvita>. [Último acceso: 06 15 2019].
- [17] P. Barak y A. Stafford , «Struvite: a recovered and recycled phosphorus fertilizer In: Proceedings of the Wisconsin Fertilizer, Aglime and Pest Management Conference,» Madison, Wisconsin, 2006.
- [18] Q. Ping, Y. Li, X. Wu, L. Yang y L. Wang, «Characterization of morphology and component of struvite pellets crystallized from sludge dewatering liquor: Effects of total suspended solid and phosphate concentrations,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 310, pp. 261-269, 2016.
- [19] B. Li, I. Boiarkina, W. Yu, H. Ming Huang, T. Munir, G. Qian Wang y B. Young, «Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design,» *Science of the Total Environment*, vol. 648, pp. 1244-1256, 2019.
- [20] B. Li, I. Boiarkina, B. Young y W. Yu, «Influence of Wastewater Composition on Struvite Crystallization,» *Chemeca: Processing Excellence, Powering Our Future*, p. 1096, 2014.
- [21] E. Munch y K. Barr, «Controlled struvite crystallisation for removing phosphorous anaerobic digester sidestreams,» *Water Res*, vol. 35, pp. 151-159, 2001.
- [22] L. Shu, P. Schneider, V. Jegatheesan y J. Jonson, «An economic evaluation of phosphorous recovery as estruvite from digester supernatant,» *Bioresour. Technol*, vol. 97, pp. 2211-2216, 2006.
- [23] M. Massey, J. Davis , R. Sheffield y J. Ippolito, «Struvite production from dairy wastewater and its potencial as a fertilizer for organic production in calcareous soils,» de *International Symposium on Air Quality and Waste Management for Agriculture.*, CD-Rom Conference (Broomfield, Colorado) USA., 2007.
- [24] L. de-Bashan y Y. Bashan, «Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003).,» *Water Research*, vol. 38, nº 19, p. 4222–4246., 2004.
- [25] D. Zhang, Y. Chen, G. Jilani, W. Wu, W. Liu y J. Hen, «Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants.,» *Bioresour Technol*, vol. 116, pp. 386-395, 2012.

- [26] E. Veneklaas, H. Lambers, J. Bragg, P. Finnegan, C. Lovelock, W. Plaxton, C. Prince, W. Sheible, M. Shane, P. White y J. Raven, «Opportunities for improving phosphorus- use efficiency in crop plants,» *New Phytol*, vol. 195, pp. 306-320, 2012.
- [27] J. Driver , D. Lijmbach y I. Steen, «Why recover phosphorus for recycling, and how?,» *Environ Technol*, vol. 20, pp. 651-62, 1999.
- [28] J. Wang, J. Burken , X. Zhang y R. Surampalli, «Engineered struvite precipitation: impacts of component-ion molar ratios and pH,» *J. Environ Eng.*, pp. 1433-1440, 2005.
- [29] W. Tao, K. Fattah y M. Hunchzermeier, «Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances,» *Journal of Environmental Management*, vol. 169, pp. 46-57, 2016.
- [30] K. Linderholm, A. Tillman y J. Mattsson, «Life cycle assessment of phosphorus alternatives for Swedish agriculture.,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 66, pp. 27-39, 2012.
- [31] J. Magid, «A note on sewage sludge - risk assessments and fertilization value.,» 2013. [En línea]. Available: <http://orgprints.org/22629>.
- [32] N. Woods, S. Sock y G. Daigger, «Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants.,» *Environ Technol*, vol. 20, pp. 653-680, 1999.
- [33] D. Edge, «Perspectives for nutrient removal from sewage and implications for sludge strategy,» *Environ Technol*, vol. 20, pp. 759-764, 1999.
- [34] R. Schuiling y A. Andrade, «Recovery of struvite from calf manure,» *Environ Technol*, vol. 20, pp. 765-768, 1999.
- [35] European Fertilizer Manufacturers Association, «Phosphorus essential element for food,» *Production* , pp. 9-10, 2000.
- [36] F. Zheng, C. Huang y L. Norton , «Effects of near-surface hydraulic gradients on nitrate and phosphorus losses in surface runoff,» *J. Environ. Qual*, vol. 33, p. 2174–2182, 2004.
- [37] G. Metson, G. MacDonald, D. Haberman, T. Nesme y E. Bennett, «Feeding the Corn Belt: Opportunities for phosphorus recycling in U.S. agriculture,» *Science of the Total Environment* , vol. 542, pp. 1117-1126., 2016.
- [38] L. Deng, P. Zheng y Z. Chen, «Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater,» *process Biochem*, vol. 41, pp. 965-969, 2006.
- [39] K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto, T. Yasuda y M. Waki, «Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor ans struvite accumulation device,» *Bioresur. Technol*, vol. 98, pp. 1573-1578, 2007.

- [40] M. Ali, «Struvite crystallization from nutrient rich wastewater. Ph. D thesis,» de *School of Engineering. James Cook University*, 2005.
- [41] Y. Liu, J. Kwag, J. Kim y C. Ra, «Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater,» *Desalination*, vol. 277, pp. 364-369, 2011a..
- [42] Y. Liu, M. Rahman, J. Kwag, J. Kim y C. Ra, «Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source,» *Asian-Aust. J. Anim. Sci*, vol. 24, pp. 1669-1705, 2011b.
- [43] Y. Liu, S. Kumar, J. Kwag, J. Kim, J. Kim y C. Ra, «Recycle of electrolytically dissolved struvite as an alternative to enhance phosphate and nitrogen recovery from swine wastewater,» *J. Hazard. Mater*, vol. 195, pp. 175-181, 2011c.
- [44] J. D. Doyle y S. A. Parsons, «Struvite formation, control and recovery,» *Water Research*, vol. 36, p. 3925–3940, 2002.
- [45] A. Kelessidis y A. Stasinakis, «Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries.,» *Waste Management*, vol. 32, nº 6, pp. 1186-1195, 2012.
- [46] J. Schröder, D. Cordell, A. Smit y A. Rosemarin, «Sustainable Use of Phosphorus (European Union tender project ENV.B.1/ETU/2009/0025),» *Plant Research International, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, The Netherlands*, vol. 357, p. 122, 2010.
- [47] Comisión europea, «20 materias primas esenciales - gran desafío para la industria de la UE.,» *Base de datos de prensa de lanzamiento*, 20 de mayo 2014A.
- [48] J. Borgerding , «Phosphate deposits in digestion systems.,» *Journal Water Pollution Control Federation*, vol. 5, nº 44, p. 813–819., 1972.
- [49] C. Booram, R. Smith y T. Hazen , «Crystalline phosphate preprecipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors.,» *Transactions of the ASAE*, vol. 18, nº 2, p. 340–343, 1975.
- [50] K. Mohajit, E. Bhattarai, P. Taiganides y B. Yap, «Struvite deposits in pipes and aerators,» *Biol Wastes*, vol. 30, pp. 133-147, 1989.
- [51] K. Le Corre, E. Jones , P. Hobbs y S. Parsons , «Phosphorous recovery from wastewater by struvite crystallization: a review,» *Environ. Sci. Technol*, vol. 39, pp. 433-437, 2009.
- [52] G. Zang , G. Shen , W. Li, Z. Tong, R. Zeng , C. Shi y Yu H.Q., «Nutrient removal and energy production in a urine treatment process using magnesium ammonium phosphate precipitation and a microbial fuel cell technique,» *Phys. Chem.*, vol. 14, pp. 1978-1984, 2012.
- [53] J. Mihelcic, L. Fry y R. Shaw, «Global potential of phosphorus recovery from human urine and feces,» *Chemosphere*, vol. 84, pp. 832-839, 2011.

- [54] K. Gell, F. Ruijter, P. Kuntke, M. Graaff y A. Smit, «Safety and effectiveness of struvite from black water and urine as a phosphorus fertilizer,» *J. Agric. Sci*, vol. 3, nº 3, pp. 67-80, 2011.
- [55] M. Rahaman, N. Ellis y D. Mavinic, «Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants,» *Water Sci. Technol.*, vol. 57, pp. 647-654, 2008.
- [56] J. Strickland, «Perspectives for phosphorus recovery offered by enhanced biological P removal,» *Environ Technol*, vol. 20, pp. 721-726, 1999.
- [57] N. Booker, A. Priestley y I. Fraser, «Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery.,» *Environ Technol*, vol. 20, pp. 777-782, 1999.
- [58] R. Schultze-Rettmer, «The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate.,» *Water Sci Technol*, vol. 23, pp. 659-667, 1991.
- [59] N. Fujimoto , T. Mizuochi y Y. Togami, «Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process.,» *Water Sci Technol*, vol. 23, pp. 635-640, 1991.
- [60] «Dreamstime,» 2018. [En línea]. Available: <https://es.dreamstime.com/brucita-image135011655>. [Último acceso: 2019 06 15].
- [61] D. Chirmuley, «Struvite precipitation in WWTPs:causes and solutioln,» *Water (J. Aust. Water Assoc.)*, pp. 21-23, 1994.
- [62] M. L. Harrison, M. R. Johns , E. T. White y C. M. Mehta, «Growth Rate Kinetics for struvite Crystallization,» *Chemucal Engineering Transactions* , vol. 25, 2012.
- [63] M. Rahman, Y. Liu, J. Kwag y C. Ra, «Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil,» *J. Hazard. Mater*, vol. 186, pp. 2026-2030, 2011.
- [64] M. Laing y J. Dunlevey, «Struvite infection calculi in dogs: problems with urinary calculus identification, and the value of the results,» *South African Journal of science* , vol. 104, 2008.
- [65] J. Lee, M. Rahman y C. Ra, «Dose effects of Mg and PO4 sources on the composting of swine madure,» *J. Hazard Mater*, vol. 169, pp. 801-807, 2009.
- [66] F. Abbona, R. Boistelle y H. Lundager, «Cristallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effects of pH and concentration,» *J. Cryst Groth*, vol. 57, pp. 6-14, 1982.
- [67] A. Adnan, F. Koch y D. Mayinic, «Pilot-scale study of phosphorus recovery though struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter,» *J. Environ. Eng. Sci*, vol. 2, pp. 473-483, 2003.
- [68] S. Regy, D. Mangin, J. Klein y J. Lieto, «Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor.,» 2002. [En línea]. Available: <http://www.nhm.ac.uk/research->

- curation/departments/mineralogy/researchgroups/phosphaterecovery/LagepReportS . PDF 1-65.
- [69] T. Zhang , L. Ding y H. Ren, «Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation,» *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 911-915, 2009.
- [70] P. Westerman, K. D. Zering y D. Rashash , «Struvite crystallizer for recovering phosphorous from lagoon and digester liquid,» 2009. [En línea]. Available: www.bae.ncsu.edu/programs/extension/manure/lagoon/ag-724w_struvite_crystallizer.pdf.
- [71] K. Le Corre, E. Jones , P. Hobbs , B. Jefferson y S. Parsons, «Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material,» *Water Res.*, vol. 41, pp. 2449-2456, 2007.
- [72] A. Kozik, N. Hutnik, A. Matynia, J. Gluzinska y K. Piotrowski, «Recovery of phosphate(V) ions from liquid waste solutions containing organic impurities,» *Chemik*, vol. 65, pp. 675-686, 2011.
- [73] N. Hutnik, B. Wierzbowska, K. Piotrowski y A. Matynia, «Continuous reaction crystallization of struvite from solution containing phosphate (V) and nitrate (V) ions,» *Online J. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 58-66, 2013a.
- [74] N. Hutnik, A. Kozik, A. Mazienczuk, K. Piotrowski, B. Wierzbowska y A. Matynia, «Phosphates (V) recovery from phosphorous mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process,» *Water Res.*, vol. 47, pp. 3635-3643, 2013b.
- [75] A. Matynia , B. Wierzbowska, N. Hutnik, A. Mazienczuk, A. Kozik y K. Piotrowski, «Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater,» *Proc. Environ. Sci.*, vol. 18, pp. 766-775, 2013.
- [76] J. Cho , J. Lee y C. Ra, «Microwave irradiation as a way to reutilize the recovered struvite slurry and to enhance system performance,» *J. Anim. Sci. Technol.*, vol. 51, pp. 337-342, 2009.
- [77] M. Ali, «Struvite crystallization in fed-hatch pilot scale and description of solution chemistry of struvite,» *Trans. I Chem. E, Part A Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85, pp. 344-356, 2007.
- [78] B. Kim, W. Lee, H. Lee y J. Rim, «Ammonium nitrogen removal from slurry-type swine wastewater by pretreatment using struvite crystallization for nitrogen control of anaerobic digestion,» *Water Sci. Technol.*, vol. 49, pp. 215-222, 2004.
- [79] S. Abe, «Phosphate removal from dewatering filtrate by MAP process at Seibu treatment plant in Fukuoka city,» *Sewage Works in Japan*, pp. 59-64, 1995.
- [80] M. Ronteltap, M. Maurer, R. Hausherr y W. Gujer, «Struvite precipitation from urine – Influencing factors on particle size,» *water research*, vol. 44, pp. 2038-2046, 2010.

- [81] Y. Jaffer, T. Clark, P. Pearce y S. Parsons, «Potential phosphorus recovery by struvite formation,» *Water Research*, vol. 36, pp. 1834-1842, 2002.
- [82] J. Mullin, «Crystallization,» *Butterworth-Heinemann, Oxford*, 1993.
- [83] K. Ohlinger, T. Young y E. Schroeder, «Predicting struvite formation in digestion,» *Water Res*, vol. 32, pp. 3607-3614, 1998.
- [84] W. Harris, A. Wilke, X. Cao y R. Sirengo, «Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater,» *Bioresour. Technol*, vol. 99, nº 8, pp. 3036-3043, 2008.
- [85] W. Stumm y J. Morgan, *Aquatic Chemistry, third ed. John Wiley and Sons Inc*, New York, 1996.
- [86] N. Bouropoulos y P. Koutsoukos, «Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions,» *J Cryst Growth*, vol. 8, pp. 213-381, 2000.
- [87] K. Ohlinger , T. Young y E. Schoeder, «Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater,» *J. Environ. Eng*, vol. 125, pp. 730-737, 1999.
- [88] N. Marti , A. Bouzas, A. Seco y J. Ferrer, «Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes,» *Chem. Eng. J.*, vol. 141, pp. 67-74, 2008.
- [89] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook, second ed. Dekker*, New York, 2001.
- [90] K. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, B. Jefferson y S. Parsons, «Agglomeration of struvite crystals,» *Water Research*, vol. 2, nº 41, pp. 419-425, 2006.
- [91] X. Liu , Z. Hu, C. Zhu, G. Wen, X. Meng y J. Lu, «Effect of contact to the atmosphere and dilution on phosphorus recovery from human urine through struvite formation,» *Environ. Technol*, vol. 35, pp. 271-277, 2013.
- [92] J. Wilsenach, C. Schuurbijs y M. van Loosdrecht, «Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation,» *Water Research*, vol. 41, pp. 458-466, 2007.
- [93] N. Nelson, R. Mikkelsen y D. Hesterberg, «Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effects of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant,» *Bioresur. Technol.*, vol. 89, pp. 229-236, 2003.
- [94] K. Ohlinger, T. Young y E. Schroeder, «Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor,» *J. Environ. Eng.*, vol. 126, pp. 361-368, 2000.
- [95] P. Battistoni, A. de Angelis, M. Prisciandaro, R. Boccadoro y D. Bolzonella, «P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling,» *Water Res*, vol. 36, nº 8, pp. 1927-1938, 2002.

- [96] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska y A. Matynia, «Continuous reaction crystallization of struvite from water solutions of phosphates (V) in presence of ions,» *J. Environ. Sci. Eng. A 1.*, pp. 35-42, 2012.
- [97] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska y A. Matynia, «Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate (V) solutions containing calcium ions,» *Cryst. Res. Technol.*, vol. 46, pp. 443-449, 2011.
- [98] J. Kim, S. Chang, K. Kim, M. Chung y W. Kim, «Acoustic influence on aggregation and agglomeration of crystals in reaction crystallization of cerium carbonate,» *Colloids Surf*, vol. A 375, nº 1-3, pp. 193-199, 2011.
- [99] M. Moussaouiti, R. Biostelle, A. Bouhaouss y J. Klein, «Agglomeration kinetics of calcium sulphate hemihydrate crystals in sulpho-phosphoric solutions,» *J. Cryst. Growth*, vol. 16, nº 1, pp. 118-123, 1996.
- [100] Z. Ye, Y. Shen, X. Ye, Z. Zhang, S. Chen y J. Shi, «Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: property of aggregates,» *J. Environ. Sci*, vol. 26, pp. 991-1000, 2014.
- [101] I. Stratful, M. Scrimshaw y J. Lester, «Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate.,» *Water Res.*, vol. 35, nº 17, p. 4191-4199, 2001.
- [102] K. Le Corre , E. Valsami-Jones, P. Hobbs y S. Parsons, «Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity.,» *J. Cryst. Growth.*, vol. 283, pp. 514-522, 2005.
- [103] X. Hao, C. Wang, L. Lan y M. Von Loosdrecht, «Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺,» *Water Sci. Technol.*, vol. 58, pp. 1687-1692, 2008.
- [104] K. Yetilmezoy y Z. Zengin, «Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MPA precipitation as a slow release fertilizer.,» *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 260-269, 2009.
- [105] S. Lee, S. Weon, C. Lee y B. Koopman, «Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern,» *Chemosphere*, vol. 51, nº 4, pp. 265-271, 2003.
- [106] Y. Liu, J.-H. Kwag, J.-H. Kim y C. Ra, «Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater,» *Desalination*, vol. 277, pp. 364-369, 2011.
- [107] Y. Song, P. Yuan, B. Zheng, J. Peng, F. Yuan y Y. Gao, «Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater,» *Chemosphere*, vol. 69, pp. 319-324, 2007.
- [108] A. Uysal, Y. Yilmazel y G. Demirer, «The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester,» *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, pp. 248-254, 2010.
- [109] S. G. Barbosa, L. Peixoto, B. Meulman, M. M. Alves y M. A. Pereira, «A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite

- precipitation of source separated urine using different Mg sources,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 298, pp. 146-153, 2016.
- [110] J. Lee, J. Kwag y C. Ra, «Influence of compost recycling and magnesium supplement on physical and chemical traits of animal manure compost,» *J. Anim. Sci. Thechnol. (Korea)*, vol. 52, pp. 513-519, 2010.
- [111] K. Kumashiro, H. Ishiwatari y Y. Nawamura, «A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation.,» de *Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Holland, 12-14 March 2001.
- [112] I. Kabdasli, O. Tünay y P. Özcan, «Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters,» *Environ. Technol.*, vol. 30, pp. 1095-1101, 2009.
- [113] I. P. S. T. O. Kabdasli, «Effect of major ions on struvite crystallization. In: Proceedings of the International Conference on Struvite: Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse.,» *Cranfield, UK.*, 2004.
- [114] M. Ronteltap, M. Maurer y W. Gujer, «Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine,» *Water Research*, vol. 41, nº 5, pp. 977-984, 2007a.
- [115] D. Parkhurst y C. Appelo, «User's guide to PHREEQC (Version 2)da computer program for speciation, reaction path, advective-transport, and inverse geochemical calculations,» *USGS Water-Resources Investigation Report*, pp. 99-4259, 1999.
- [116] A. Adnan, F. Koch y D. Mavnic, «Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter,» *J. Environ. Eng. Sci.*, vol. 2, pp. 473-483, 2003.
- [117] M. Bhuiyan, D. Maynic y F. Koch, «Thermal descomposition of struvite and its phase transitio,» *Chemosphere.* , vol. 70, pp. 1347-1356, 2008.
- [118] H. Aage, B. Anderson, A. Bloom y I. Jensen, «The solubility of struvite,» *Radioanal Nucl Chem*, vol. 5, pp. 223-213, 1997.
- [119] P. Battistoni, G. Fava, P. Pavan, A. Musacco y F. Cecchi, «Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemical: preliminary results,» *Water Research*, vol. 31, nº 11, p. 2925–2929, 1997.
- [120] G. Momberg y R. Oellermann, «The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa,» *Water Sci Technol.*, vol. 26, pp. 987-996, 1992.
- [121] M. Carballa, W. Moerman, W. De Windt, H. Grotaerd y W. Verstraete, «Strategies to optimize phosphate removal from industrial anaerobic effluents by magnesium ammonium phosphate (MAP) production,» *J. Chem. Technol. Biotechnol*, vol. 84, pp. 63-68, 2009.

- [122] D. Wild, A. Kisliakova y H. Siegrist, «Siegrist H. P-fixation by Mg, Ca and zeolite A during stabilization of excess sludge from enhanced biological P-removal,» *Water Sci Technol.*, vol. 34, pp. 391-398, 1996.
- [123] Z. Liu, Q. Zhao, K. Wang, D. Lee, W. Qiu y J. Wang, «Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorus as MAP from stale human urine,» *J. Environ. Sci.*, vol. 20, pp. 1018-1024, 2008.
- [124] A. Miles y T. Elis, «Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically teated wastes,» *Water Sci. Technol.*, vol. 43, nº 11, pp. 254-266, 2001.
- [125] A. Matynia, J. Koralewska, B. Wierzbowska y K. Piotrowski, «The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics,» *Chem. Eng. Commun.*, vol. 193, p. 160–176, 2006.
- [126] P. Battistoni, P. Pavan, F. Cecchi y J. Mata-Alvarez, «Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modeling and performance of a fluidized bed reactor,» *Water Sci. Technol.*, vol. 74, pp. 275-283, 1998.
- [127] A. Pitman , S. Deacon y W. Alexander, «The thickening and treatment of sewage sludges to minimize phosphorus release,» *Water Res.*, vol. 25, nº 12, pp. 1285-1294, 1991.
- [128] X. Lei, S. Shimada, K. Intabon y T. Maekawa, «Pretreatment of methane fermentation effluent by physico-chemical processes before applied to soil trench system.,» *Agric. Eng. Int.: CIGR E J.* 8., p. 1–15., 2006.
- [129] N. Nelson , «Phosphorus removal from anaerobic swine lagoon effluent as struvite and its use as a slow-release fertilizer.,» de *lagoon effluent as struvite and its use as a slow-release fertilizer.*, North Carolina State University, Raleigh, NC, USA., 2000.
- [130] A. Johnston y I. Richards , «Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants,» *Phosphorus Res. Bull.*, vol. 15, pp. 52-59, 2004.
- [131] E. Aryanto , T. Sen y H. Ang, «The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation,» *Adv. Powder. Technol.*, vol. 25, pp. 682-694, 2014.
- [132] W. Dodds y W. Bouska, «Eutrophication of U.S. Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages,» *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 12-19, 2009.
- [133] P. Withers, C. Neal, H. Jarvie y D. Goody, «Agriculture and Eutrophication: Where Do We Go from Here?,» *Sustainability*, vol. 6, nº 9, pp. 5853-5875, 2014.
- [134] F. Degryse, R. Baird, R. C. da Silva y M. McLaughlin, «Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess,» *Plant Soil*, vol. 410, pp. 139-152, 2017.
- [135] J. Mullin, «Crystallization,» 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

- [136] L. Russell, «Chemical aspects of groundwater recharge with wastewaters,» de *Ph.D. Thesis. Department of Civil and*, University of California, San Francisco, USA, 1976.
- [137] F. Ponnamperna, E. Tianco y T. Loy, «Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance,» *Soil Sci*, vol. 102, pp. 408-413, 1966.
- [138] R. Griffin y J. Jurinak, «Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts,» *Soil Sci*, vol. 116, pp. 26-30, 1973.
- [139] E. Musvoto, M. Wentzel y G. Ekama, «Integrated chemical–physical process modelling I. Development of a kinetic based model for weak acid/base systems.,» *Water Res.*, vol. 34, pp. 1857-1867, 2000.
- [140] C. Plaza, R. Sanz, C. Clemente , J. Fernández, R. Gonzalez, A. Polo y M. Colmenarejo, «Greenhouse evaluation of struvite and sludges from municipal wastewater treatment works as phosphorus sources for plants,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, pp. 8206-8212, 2007.
- [141] C. Cadahía, «Fertirrigación, cultivos hortícolas, frutales y ornamentales,» *Mundi-Prensa, Madrid*, p. 681, 2005.
- [142] A. Sharpley, «Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental Impacts,» *Ecol. Eng.*, vol. 5, pp. 261-279, 1995.
- [143] G. Chen , Z. He, P. Sttoffella, X. Yang, S. Yu y D. Calvert, «Use of dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers to reduce phosphorus leaching from sandy soil,» *Environ. Pollut*, vol. 139, pp. 172-182, 2006.
- [144] D. Barnes, X. Li y J. Chen, «Determination of suitable pretreatment method for oldintermediate landfill leachate,» *Environ. Technol*, vol. 28, pp. 195-203, 2007.
- [145] D. Antakyali, J. Krampe y U. Rott, «Development of a Mobile Plant for the Treatment of Process Water from the Sludge Treatment (Entwicklung einer mobilen Anlage zur Behandlung von Prozesswassern aus der Schlammbehandlung),» *Final Report. Universitat Stuttgart, ISWA*, 2006.
- [146] K. Guney, A. Weideler y J. Krampe, «Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation,» *Water Res*, vol. 42, pp. 4692-4698, 2008.
- [147] G. Qiu , Y. Song, P. Zeng, S. Xiao y L. Duan, «Phosphorus recovery from fosfomycin pharmaceutical wastewater by wet air oxidation and phosphate crystallization,» *Chemosphere*, vol. 84, pp. 241-246, 2011.
- [148] A. Weideler, K. Brechtel, W. Maier, J. Krampe y U. Rott, «Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP. IWA-/ WISA-Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment,» Johannesburg, South Africa, 9–12 August 2005.

- [149] Düngemittelverordnung, *German Fertilizer Regulations. Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln*, 2003.
- [150] K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima y Y. Fukumoto, «Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization,» *Bioresour. Technol*, vol. 96, nº 14, pp. 1544-1550, 2005.
- [151] S. Golubev y A. Savenko, «Solubility and Stability of Magnesium Phosphates in Sea Water,» 2000. [En línea]. Available: http://library.iem.ac.ru/exper/v10_1/76-77.pdf.
- [152] B. Tansel , G. Lunn y O. Monje, «Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonium-phosphate interactions,» *Chemosphere*, vol. 194, pp. 504-514, 2018.
- [153] H. Lambers, M. Shane, M. Cramer, S. Pearce y E. Veneklass, «Root structure and functioning for efficient acquisition of phosphorus: matching morphological and physiological traits,» *Ann Bot*, vol. 98, pp. 693-713, 2006.
- [154] W. Lindsay, «Chemical Equilibria in Soils.,» de *The Blackburn Press*, New Jersey, USA, 2001 Reprint ed. Caldwell., 1979.
- [155] G. Ponce, E. Lopez-de-Sa y C. Plaza, «Lettuce response to phosphorus fertilization with struvite recovered from municipal wastewater.,» *Hortic.Sci.* , vol. 44, pp. 426-430, 2009.
- [156] E. Schulte y K. Kelling, «Soil Calcium to Magnesium Ratios - Should You Be Concerned?,» Madison. Wisconsin, USA, 2004.
- [157] X. Zhang y L. Norton, «Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, dis-aggregation and clay dispersion of disturbed soils.,» *J. Hydrol*, vol. 260, pp. 194-205, 2002.
- [158] L. Flores , R. García-Ruiz, V. Aranda y J. Calero, «Evaluation of phosphorus of the struvite as fertilizer in soil with contrasting mineralogy,» *Revista Bio Ciencias*, vol. 5, nº 1, p. 395, 2018.
- [159] M. Massey, J. Davis, J. Ippolito y R. Sheffield, «Effectiveness of recovered magnesium phosphates as fertilizers in neutral and slightly alkaline soils,» *J. Agron*, vol. 101, pp. 323-329, 2009.
- [160] L. Pastor, D. Mangin, R. Barat y A. Seco, «A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process,» *Bioresour. Technol*, vol. 99, pp. 6285-6291, 2008.
- [161] A. Negrea, L. Lupa, P. Negrea, M. Ciopec y C. Muntean, «Simultaneous removal of ammonium and phosphate ions from wastewaters and characterization of the resulting product,» *Chem. Bull. `Politehnica` Univ. Timisoara*, vol. 55, pp. 136-142, 2010.

- [162] R. Cabeza, B. Steingrobe, W. Römer y C. Norbert, «Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments,» *Nutr. Cycl. Agroecosyst*, vol. 91, pp. 173-184, 2011.
- [163] G. Kirk y P. Nye, «A simple model for predicting the rates of dissolution of sparingly soluble calcium phosphates in soil,» *The basic model J Soil Sci*, vol. 29, pp. 529-540, 1986.
- [164] A. Alston y K. Chin, «Response of subterranean clover to rock phosphates as affected by particle size and depth of mixing in the soil,» *Anim Prod Sci*, vol. 14, pp. 649-655, 1974.
- [165] T. Smyth y P. Sanchez, «Phosphate rock dissolution and availability in Cerrado soils as affected by phosphorus sorption capacity,» *Soil Sci Soc Am J*, vol. 46, pp. 339-345, 1982.
- [166] A. Babare, R. Gilkes y P. Sale, «The effect of phosphate buffering capacity and other soil properties on North Carolina phosphate rock dissolution, availability of dissolved phosphorus and relative agronomic effectiveness,» *Anim Prod Sci*, vol. 37, pp. 1037-1049, 1997.
- [167] J. Robinson, J. Syers y N. Bolan, «Importance of proton supply and calcium-sink size in the dissolution of phosphate rock materials of different reactivity in soil,» *J Soil Sci*, vol. 43, pp. 447-459, 1992.
- [168] A. Johnston y I. Richards, «Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants,» *Soil Use Manag*, vol. 19, pp. 45-49, 2003.
- [169] X. Li y Q. Zhao, «Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer,» *Ecol. Eng*, vol. 20, nº 2, pp. 171-181, 2003.
- [170] G. Diwani, S. Rafie, N. Ibiari y H. El-Aila, «. Recovery of ammonia nitrogen from industrialwast water treatment as struvite slowreleasing fertilizer,» *Desalination*, vol. 214, nº 1, pp. 200-214, 2007.
- [171] B. Kern, B. Heinzmann, B. Markus, A. Kaufmann, N. Soethe y C. Engels, «Recycling and assessment of struvite phosphorus from sewage sludge.,» *Agric. Eng. Int*, vol. 10, pp. 1-13, 2008.
- [172] R. Gonzalez- Ponce, E. López de Sá y C. Plaza, «Lettuce response to phosphorus fertilization with struvite recovered from municipal wastewater,» *Hortscience*, vol. 44, nº 2, pp. 426-430, 2009.
- [173] S. Antonini, M. Arias, T. Eichert y J. Clemens, «Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants,» *Chemosphere*, vol. 89, nº 10, pp. 1202-1210, 2012.
- [174] H. Ryu, C. Lim, M. Kang y S. Lee, «Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage,» *J. Hazard. Mater*, vol. 221, pp. 248-255, 2012a.

- [175] H. Ryu, C. Lim, Y. Kim, K. Kim y S. Lee, «Recovery of struvite obtained from semiconductor wastewater and reuse as a slow-release fertilizer,» *Environ. Eng. Sci.*, vol. 29, nº 6, pp. 540-548, 2012b.
- [176] J. Ackerman, F. Zvomuya, N. Cicek y D. Flaten, «Evaluation of manure-derived struvite as a phosphorus source for canola,» *Can. J. Plant Sci.*, vol. 93, nº 3, pp. 419-424, 2013.
- [177] A. Uysal y B. Kuru, «Magnesium ammonium phosphate production from wastewater through Box–Behnken design and its effect on nutrient element uptake in plants,» *Clean: Soil, Air, Water*, vol. 41, nº 5, pp. 447-454, 2013.
- [178] K. Yetilmezsoy, F. Turkdogan, A. Gunay, T. Yilmaz y M. Kaleli, «Medicinal plants grown in soil amended with struvite recovered from anaerobically pretreated poultry manure wastewater,» *J. Anim. Plant Sci.*, vol. 23, p. 261–270, 2013.
- [179] M. Prabhu y S. Mutnuri, «Cow urine as a potential source for struvite production,» *Int. J. Recycling Organic Waste Agric.*, vol. 3, nº 1, pp. 1-12, 2014.
- [180] M. Cerrillo, J. Palatsi, J. Comas, J. Vicens y A. Bonmatí, «Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant– removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment,» *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 90, nº 6, pp. 1135-1143, 2015.
- [181] J. Chimenos, A. Fernandez, G. Villalba, M. Segarra y A. Urruticoechea, «Removal of ammonium and phosphates from waste-water resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product,» *Water Res.*, vol. 37, pp. 1601-1607, 2003.
- [182] Q. Zhao, T. Zhang, C. Fear, K. Bowers, J. Harrison y S. Chen, «Phosphorous Recovery Technology in Conjunction with Dairy Anaerobic Digestion,» *CSANR Research Report.*, 2010.
- [183] R. Cusick, M. Ullery, B. Dempsey y B. Logan, «Electrochemical struvite precipitation from digestate with a fluidized bed cathode microbial electrolysis cell,» *Water Res.*, vol. 54, pp. 297-306, 2014.
- [184] H. Huang, X. Xiao, L. Yang y B. Yang, «Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation,» *Water Sci. Technol.*, vol. 63, pp. 468-474, 2011a.
- [185] H. Huang, C. Xu y W. Zhang, «Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology,» *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 2523-2528, 2011b.
- [186] S. Sakthivel, E. Tilley, M. Kai y K. Udert, «Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine science of the total environment.,» *Sci. Total Environ.*, vol. 419, pp. 68-75, 2012.
- [187] R. Yu, J. Geng, H. Ren, Y. Wang y K. Xu, «Combination of struvite pyrolysate recycling with mixed-base technology for removing ammonium from fertilizer wastewater.,» *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 292-298, 2012.

- [188] I. Kabdasli, M. Gurel y O. Tunay, «Characterization and treatment of textile printing wastewaters,» *Environ. Technol*, vol. 21, pp. 1147-1155, 2000.
- [189] D. Kim, H. Ryu, M. Kim, J. Kim y S. Lee, «Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate,» *J. Hazard. Mater*, vol. 146, pp. 81-85, 2006.
- [190] H. Xu, P. He, W. Gu, G. Wang y L. Shau, «Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash,» *J. Environ. Sci*, vol. 24, pp. 1533-1538, 2012.
- [191] E. Foletto, W. dos Santos, M. Mazutti, S. Jahn y A. Gundel, «Production of struvite from beverage waste as phosphorus source,» *Mater. Res.*, vol. 16, pp. 242-245, 2013.
- [192] M. Seckler, O. Bruinsma y G. Van Rosmalen, «Phosphate removal in a fluidised bed-I. Identification of physical processes,» *Water Res*, vol. 30, pp. 1585-1588, 1996.
- [193] Y. Ueno y M. Fujii, «Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant,» *Environ. Technol*, vol. 22, pp. 1373-1381, 2001.
- [194] M. Ali y P. Schneider, «An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry kinetic and process description,» *Chem. Eng. Sci*, vol. 63, pp. 3514-3525, 2008.
- [195] D. Montag, K. Gethke y J. Pinnekamp, «Different approaches for prospective sludge management incorporating phosphorus recovery,» *J. Residuals Sci. Technol*, vol. 4, nº 4, pp. 173-178, 2007.
- [196] W. Abma, W. Driessen, R. Haarhuis y M. van Loosdrecht, «Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater,» *Water Sci. Technol*, vol. 61, nº 7, pp. 1715-1722, 2010.
- [197] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu, W. Verstraete y B. Meesschaert, «Evaluation and thermodynamic calculation of ureolytic magnesium ammonium phosphate precipitation from UASB effluent at pilot scale,» *Water Sci. Technol*, vol. 65, nº 11, pp. 1954-1962, 2012.
- [198] S. Graeser, W. Postl, H. Bojar, P. Berlepsch, T. Arnbruster, T. Raber, K. Ettinger y F. Walter, «Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite—a new mineral,» *Eur. J. Mineral*, vol. 20, nº 4, pp. 629-633, 2008.
- [199] A. Muhmood, J. Lu, R. Dong y S. Wu, «Formation of struvite from agricultural wastewaters and its reuse on farmlands: Status and hindrances to closing the nutrient loop,» *Journal of Environmental Management*, vol. 230, pp. 1-13, 2019.
- [200] I. Wollmann y K. Möller, «Assessment of Alternative Phosphorus Fertilizers for Organic Farming: Sewage Precipitation Products,» Gilles Weidmann (FiBL), 2015.
- [201] T. p. Technology. [En línea]. Available: <https://www.google.com/imgres?imgurl=x-raw-image%3A%2F%2F%2F79a52af7873fc78978d74eb18866a373a5d527266bb81bc30bb>

9435e13fc729b&imgrefurl=https%3A%2F%2Fwww.omzempuntamersfoort.nl%2Fpublications%2Fpages%2F12268%2Fthe-pearl-technology.pdf&docid=-biLh5z-J-HIIM&tbnid.

- [202] S. Moussa , G. Maurin, C. Gabrielli y M. Amor, «Electrochemical precipitation of struvite,» *Electrochem. Solid State Lett*, vol. 9, p. C97, 2006.
- [203] C. Wang, X. Hao, G. Guo y M. van Loosdrecht, «Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition,» *Chem. Eng. J*, vol. 159, pp. 280-283, 2010.
- [204] R. Cusick y B. Logan, «Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell,» *Bioresour. Technol*, vol. 107, pp. 110-115, 2012.
- [205] F. Fischer, C. Bastian, M. Happe, E. Mabillard y N. Schmidt, «Microbial fuel cell enables phosphate recovery from digested sewage sludge as struvite,» *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 5824-5830, 2011.
- [206] K. Hirooka y O. Ichihashi, «Phosphorus recovery from artificial wastewater by microbial fuel cell and its effect on power generation,» *Bioresour. Technol*, vol. 137, pp. 368-375, 2013.
- [207] L. Liberti, N. Limoni, A. Lopez, R. Passino y G. Boari, «The 10 m³ h⁻¹ rem nut demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater,» *Water Res*, vol. 20, pp. 735-739, 1986.
- [208] L. Liberti, D. Petruzzelli y L. de Florio, «Rem Nut ion exchange plus struvite precipitation process. In: Proceedings of 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes,» Netherlands, 2001.
- [209] F. Mijangos , M. Kamel, G. Lesmes y D. Muraviev, «Synthesis of struvite by ion exchange isothermal supersaturation technique,» *React. Funct. Polym*, vol. 60, pp. 151-161, 2004.
- [210] F. Mijangos, A. Celaya, M. Ortueta y D. Muraviev, «Analysis of ion exchange isothermal supersaturation process for struvite production,» *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 52, pp. 10276-10283, 2013.
- [211] M. Ortueta , A. Celaya, F. Mijangos y D. Muraviev, «Ion Exchange synthesis of struvite accompanied by isothermal supersaturation: influence of polymer matrix and functional groups Type,» *Solvent Extr. Ion Exc*, vol. 33, pp. 65-74, 2015.
- [212] D. Petruzzelli, A. Dell'Erba, L. Liberti, M. Notarnicola y A. Sengupta, «A phosphate-selective sorbent for the REM-Nut R process: field experience at Massafra wastewater treatment plant,» *React. Funct. Polym*, vol. 60, pp. 195-202, 2004.
- [213] Z. Gonder, Y. Kaya, I. Vergili y H. Barlas, «Capacity loss in an organically fouled anion exchanger,» *Desalination*, vol. 189, pp. 303-307, 2006.
- [214] S. Da Silva, N. Bernet, J. Delgenes y R. Moletta, «Effect of culture conditions on the formation of struvite by *Myxococcus xanthus*,» *Chemosphere*, vol. 40, pp. 1289-1296, 2000.

- [215] N. Omar, M. Gonzalez- Muñoz y J. Peralver, «Struvite crystallization on Myxococcus cells,» *Chemosphere*, vol. 36, pp. 475-481, 1998.
- [216] M. Gonzalez-Muñoz, N. Omar , M. Martfnez-Cafiamero, M. Rodriguez-Gallego, A. Galindo y J. Arias, «Struvite and calcite crystallization induced by cellular membranes of Myxococcus xanthus,» *J. Cryst. Growth*, vol. 163, pp. 434-439, 1996.
- [217] T. Dockhorn, «About the economy of phosphorus recovery. In International conference on nutrient recovery from wastewater streams,» London, UK, 2009.
- [218] M. Molinos-Senante, F. Hernández-Sancho, R. Gala-Garrido y M. Garrido-Baserba, «Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes,» *Ambio*, vol. 40, pp. 408-416, 2011.
- [219] T. Dockhorn, «Stoffstrommanagement und Ressourcenökonomie in der kommunalen, Abwasserwirtschaft, TU Braunschweig,» vol. 74, pp. ISSN 0934-9731, 2007.
- [220] C. Schaum, «Verfahren fu¨r eine zukünftige Klärschlammbehandlung- Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche,» *Schriftenreihe WAR, TU Darmstadt*, vol. 185, 2007.
- [221] J. Van Dijk y H. Braakensiek, «Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed,» *Water Science and Technology*, vol. 17, pp. 133-142, 1984.
- [222] F. Hernandez y R. Sala, «Technical efficiency and cost analysis in wastewater treatment processes: A DEA approach,» *Desalination* , vol. 249, nº 1, pp. 230-234, 2009.
- [223] D. Montag, K. Gethke y J. Pinnekamp, «Different strategies for recovering phosphorus: Technologies and costs. In International conference on nutrient recovery from wastewater streams, ed. K. Ashley, D. Mavinic, and F. Koch,» London, UK, 2009.
- [224] Z. Ye, S. Chen, M. Lu, J. Shi, L. Lin y S. Wang, «Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source,» *Water Sci. Technol.*, vol. 64, pp. 334-340, 2011.
- [225] U. Berg, G. Knoll, E. Kaschka, P. Weidler y R. Nüesch, «Is phosphorus recovery from waste water feasible?,» *Environmental Technology* , vol. 28, pp. 165-172, 2006.

Anexo I

TABLA 1. PRINCIPALES DESTINOS DEL P EXTRAÍDO (DATOS TOMADOS DE CHEN Y GRAEDEL, 2016).	4
TABLA 2. IMPACTOS GENERADOS EN LA PRODUCCIÓN DE ESTRUVITA EN TUBERÍAS Y PROCESOS ASOCIADOS, TOMADO DE PING ET. AL. (2016).	9
TABLA 3. CONTENIDO EN NUTRIENTES Y DE METALES PESADOS EN LA ESTRUVITA, SUPERFOSFATO Y OTROS METALES PESADOS, RECOGIDA DE TAO ET. AL. (2016).	12
TABLA 4. FUENTES DE P POTENCIALMENTE RECICLAJE Y ESTIMAS DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN EN FORMA DE ESTRUVITA (TOMADO DE (KATAKI, ET AL., 2016)).	15
TABLA 5. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL ESTUDIO REALIZADO PARA OBTENER LA EFICIENCIA MÁXIMA DE ELIMINACIÓN DE FÓSFORO, REALIZADA POR (LIU, ET AL., 2011).	26
TABLA 6. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL DISEÑO EXPERIMENTAL. TABLA EXTRAÍDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR (LIU, ET AL., 2011).	32
TABLA 7. EL PH (EN AGUA) Y EL AGUA-EXTRAÍBLE P Y MG Y LAS CONCENTRACIONES TOTALES DE N, P Y MG (PESO %) PARA EL FOSFATO MONOAMÓNICO (MAP) Y LOS FERTILIZANTES DE ESTRUVITA COMERCIAL (STR Y STR 0).	39
TABLA 8. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS EN EL MAP EN COMPARACIÓN CON EL VALOR LÍMITE DE METALES PESADOS EN FERTILIZANTES. EXTRAÍDO DEL ESTUDIO REALIZADO POR (MUKHLESUR RAHMAN, ET AL., 2014).	46
TABLA 9. COSTES, BENEFICIOS Y ESTIMACIONES DE VIABILIDAD (MOLINOS-SENANTE, ET AL., 2011).	66

FIGURA 1. PERSPECTIVAS A MEDIANO PLAZO DE LA DEMANDA REGIONAL DE FERTILIZANTES (MT NUTRIENTES), FIGURA TOMADA DE HEFFER ET. AL. (2015) [7]	5
FIGURA 2. PRINCIPALES MECANISMOS Y FLUJOS DE MOVILIZACIÓN Y FIJACIÓN DE PI EN LAS PLANTAS, REFERENCIA TOMADA DE HERRERA Y LÓPEZ (2016) [8].	6
FIGURA 3. PRINCIPALES FORMAS DE FÓSFORO DE DISTINTA LABILIDAD (E.G. DISPONIBILIDAD PARA LAS PLANTAS) EN EL SUELO. ESQUEMAS TOMADOS DE: A) COLPO (2012) [10] Y B) ROBERTS Y EDWARD (2015) [9].	7
FIGURA 4. ESTRUCTURA DEL FÓSFORO ELEMENTAL QUE MUESTRA UN ÁNGULO DE ENLACE PEQUEÑO DE 60° ENTRE LOS ÁTOMOS DE FÓSFORO JAAP, 2015 [12].	8
FIGURA 5. NÚMERO DE ARTÍCULOS PUBLICADOS DESDE 1996 EN LOS QUE LA PALABRA “STRUVITE” APARECE, FILTRANDO Y ELIMINANDO AQUELLOS EXCLUSIVAMENTE DEL ÁREA DE LA MEDICINA. BÚSQUEDA EN SCIENCE-DIRECT.	10
FIGURA 6. PUBLICACIONES DE ESTRUVITA NO-MÉDICAS CLASIFICADAS POR FUENTE DE AGUAS RESIDUALES, FIGURA EXTRAÍDA DE (LI, ET AL., 2019) [19].	11
FIGURA 7. ESTRUVITA COMERCIAL.	11
FIGURA 8. CICLO IDEAL DE RECICLAJE DE FÓSFORO	14
FIGURA 9. BRUCITA [60]	18
FIGURA 10. (A)ESTRUCTURA ORTORRÓMBICA DE LA ESTRUVITA, BASADA EN DOYLE & PARSONS, (2002) [44], AUNQUE SON NUMEROSOS AUTORES LOS QUE AFIRMAN QUE LA ESTRUVITA CRISTALIZA DE ESTA FORMA. (B) PROYECCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ESTRUVITA, REALIZADA POR LAING & DUNLEVEY, (2008) [64].	19
FIGURA 11. POSIBLES FORMAS DE LOS CRISTALES DE ESTRUVITA.(A) CRISTALES IRREGULARES [63],(B) CRISTALES CÚBICOS [76] (C) CRISTALES ALARGADOS IRREGULARES [71] (D) CRISTALES IRREGULARES [77] (E) CRISTALES IRREGULARES [78] (F) CRISTALES CÚBICOS IRREGULARES [69].	20
FIGURA 12. ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA PARA LA FORMACIÓN DE AGREGADOS DE ESTRUVITA A pH CONSTANTE. ILUSTRACIÓN EXTRAÍDA DEL ARTÍCULO DE YE, ET AL., (2014) [100].	24
FIGURA 13. EFICIENCIA DE PRECIPITACIÓN DE P EN LA ESTRUVITA AL AUMENTAR LA PROPORCIÓN MOLAS MG: FOSFATO. FIGURA TOMADA DEL ESTUDIO REALIZADO POR LIU, ET AL., (2011) [106].	26
FIGURA 14. SUPERSATURACIÓN TEÓRICA ESTIMADA CON PHREEQC, AL COMIENZO DE LOS EXPERIMENTOS CON pH. FIGURA EXTRAÍDA DEL ESTUDIO DE RONTOLTAP, ET AL., (2010) [80].	28
FIGURA 15. POSIBLES MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN DE FASES ASOCIADAS A LA ESTRUVITA. EXTRAÍDA DE LA FIGURA CONSTRUIDA POR BHUIYAN, ET AL., (2008) [117].	29
FIGURA 16. EFICIENCIAS DE LA ELIMINACIÓN DE P A DIFERENTES TASAS DE AIREACIÓN. FIGURA OBTENIDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR LIU ET AL., (2011) [106]	32
FIGURA 17. GRÁFICOS QUE MUESTRAN EL EFECTO DE LA RELACIÓN MG: P Y LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA (IZQUIERDA), E IMAGEN DEL ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE XRD DE LOS PRECIPITADOS CON MgO COMO FUENTE DE Mg ²⁺ . FIGURA OBTENIDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR BARBOSA, ET AL., (2016) [109].	34
FIGURA 18. GRÁFICOS QUE MUESTRAN EL EFECTO DE LA RELACIÓN MG: P Y LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA (IZQUIERDA), E IMAGEN DEL ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE XRD DE LOS PRECIPITADOS CON MgCl ₂ COMO FUENTE DE Mg ²⁺ . FIGURA OBTENIDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR BARBOSA, ET AL., (2016) [109].	34
FIGURA 19. GRÁFICOS QUE MUESTRAN EL EFECTO DE LA RELACIÓN MG: P Y LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA (IZQUIERDA), E IMAGEN DEL ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE XRD DE LOS PRECIPITADOS CON Mg(OH) ₂ COMO FUENTE DE Mg ²⁺ . FIGURA OBTENIDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR BARBOSA, ET AL., (2016) [109].	35
FIGURA 20. UNA COMPARACIÓN DE DATOS pK _s PARA ESTRUVITA SOBRE UNA GAMA DE VALORES DE pH (CALCULADOS A PARTIR DE DATOS PUBLICADOS POR MUSVOTO, ET AL., (2000) [139]; BOORAM, ET AL., (1975) [49]; OHLINGER, ET AL., (2000) [94].	38

FIGURA 21. SOLUBILIDAD DEL FÓSFORO ($\mu\text{G P ML}^{-1}$) PROCEDENTE DE LA ESTRUVITA Y EL SUPERFOSFATO TRAS 24 HORAS PARA DISTINTAS CONCENTRACIONES DE FÓSFORO EN FORMA DE COMPUESTO. LOS PUNTOS SON EL PROMEDIO DE TRES RÉPLICAS Y LAS BARRAS DENOTAN LA DESVIACIÓN TÍPICA. LA LÍNEA DISCONTINUA MUESTRA LA CURVA 1:1 EN EL CASO DE QUE LA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO MEDIDA FUESE LA MISMA QUE LA AÑADIDA.	39
FIGURA 22. SOLUBILIDAD DEL FÓSFORO ($\mu\text{G P ML}^{-1}$) PROCEDENTE DE LA ESTRUVITA Y EL SUPERFOSFATO TRAS UNA SEMANA PARA DISTINTAS CONCENTRACIONES DE FÓSFORO. LOS PUNTOS SON EL PROMEDIO DE TRES RÉPLICAS Y LAS BARRAS DENOTAN LA DESVIACIÓN TÍPICA. LA LÍNEA DISCONTINUA MUESTRA LA CURVA 1:1 EN EL CASO DE QUE LA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO MEDIDA FUESE LA MISMA QUE LA AÑADIDA.	40
FIGURA 23. PÉRDIDA POR LIXIVIACIÓN DE P EN: T0 (CONTROL) T1 (ESTRUVITA BASADA EN 30 KG P/HA) T2 (SUPERFOSFATO BASADO EN 30 KG P/HA + UREA EQUIVALENTE A N DE LA ESTRUVITA EN T1) T3 (ESTRUVITA BASADO EN 40 KG P/HA) T4 (SUPERFOSFATO BASADO EN 40 KG P/HA + UREA EQUIVALENTE A LA ESTRUVITA APLICADO EN T3). OBTENIDA DEL ARTÍCULO DE RAHMAN, ET AL., (2011) [63].	42
FIGURA 24. PÉRDIDA POR LIXIVIACIÓN DE N EN: T0 (CONTROL) T1 (ESTRUVITA BASADA EN 30 KG P/HA) T2 (SUPERFOSFATO BASADO EN 30 KG P/HA + UREA EQUIVALENTE A N DE LA ESTRUVITA EN T1) T3 (ESTRUVITA BASADO EN 40 KG P/HA) T4 (SUPERFOSFATO BASADO EN 40 KG P/HA + UREA EQUIVALENTE A LA ESTRUVITA APLICADO EN T3). OBTENIDA DEL ARTÍCULO DE RAHMAN, ET AL., (2011) [63].	42
FIGURA 25. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS EN LA ORINA FILTRADA Y SIN FILTRAR, DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE MAGNESIO. EXTRAÍDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR RONTLETAP, ET AL., (2010) [80].	43
FIGURA 26. MORFOLOGÍA GEOMÉTRICA DE LOS AGREGADOS DE ESTRUVITA A P 3.0 MMOL/L EN DIFERENTES CONDICIONES DE PH. A LA IZQUIERDA FORMA DE AGUJA, A LA DERECHA ENCONTRAMOS LA FORMA DE VARILLA. EXTRAÍDO DEL ESTUDIO REALIZADO POR YE, ET AL., (2014) [100].	44
FIGURA 27. A LA IZQUIERDA DISTRIBUCIÓN DE PELLETS DE ESTRUVITA A UNA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN DE 31 MG/L. A LA DERECHA IMAGEN SEM DE ESTRUVITA CON LA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN DE 31 MG/L. IMAGEN EXTRAÍDA DEL ESTUDIO DE PING, ET AL., (2016) [18].	45
FIGURA 28. A LA IZQUIERDA DISTRIBUCIÓN DE PELLETS DE ESTRUVITA A UNA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN DE 251 MG/L. A LA DERECHA IMAGEN SEM DE ESTRUVITA CON LA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN DE 251 MG/L. IMAGEN EXTRAÍDA DEL ESTUDIO DE PING, ET AL., (2016) [18].	45
FIGURA 29. FORMACIÓN Y SOLUBILIDAD DE LA ESTRUVITA. EFECTO DEL SODIO SOBRE LA ESPECIACIÓN DE H_3PO_4 EN AGUA. IMAGEN EXTRAÍDA DEL ESTUDIO REALIZADO POR TANSEL, ET AL., 2018 [152].	47
FIGURA 30. REACTOR DE CRISTALIZACIÓN DE LE CORRE, ET AL., (2007) [71].	53
FIGURA 31. REACTOR DE FLUJO CONTINUO DE SUZUKI, ET AL., (2007) [39].	53
FIGURA 32. REACTOR POR LOTES CON CONTROL AUTOMÁTICO DE ALIMENTACIÓN Y TEMPERATURA ALI & SCHNEIDER (2008) [194].	54
FIGURA 33. REACTOR DE FLUJO CONTINUO POR RAHMAN, ET AL., (2011) [63].	55
FIGURA 34. REACTOR DE FLUJO CONTINUO DISEÑADO POR HUTNIK, ET AL., (2013A) [73].	56
FIGURA 35. FASE DE REDISOLUCIÓN QUÍMICA DE LOS FOSFATOS EN EL PROCESO DE FORMACIÓN DE ESTRUVITA [200].	57
FIGURA 36. SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDA DEL LODO ESTABILIZADO CON ELIMINACIÓN O INCINERACIÓN DE LA FASE SÓLIDA CON LA ELIMINACIÓN DE LA ORTO-P DISUELTA EN EL AGUA DE PROCESO POR CRISTALIZACIÓN, FASE DEL PROCESO DE FORMACIÓN DE ESTRUVITA [200].	57
FIGURA 37. LOGOS DE CRYSTAL GREEN® Y PEARL® NUTRIENT RECOVERY PROCESS [201]	58
FIGURA 38. GRANOS CRYSTAL GREEN® DE VARIOS TAMAÑOS [201]	59
FIGURA 39. ESQUEMA DE PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ESTRUVITA [1].	60
FIGURA 40. ESQUEMA DEL MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO DE PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA [1].	61
FIGURA 41. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA A TRAVÉS DE LA BIOMINERALIZACIÓN [1].	62

