



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 382 067**

② Número de solicitud: 201200392

⑤ Int. Cl.:

C05D 3/00 (2006.01)

C05F 7/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **02.04.2012**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **05.06.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
05.06.2012

⑦ Solicitante/s:
**Universidade de Santiago de Compostela
Edificio EMPRENDIA - Campus Vida
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

⑦ Inventor/es: **Núñez Delgado, Avelino;
Fernández Sanjurjo, María José;
Álvarez Rodríguez, Esperanza y
Seco Reigosa, Natalia**

⑦ Agente/Representante:
No consta

⑤ Título: **Composición para su uso como fertilizante y procedimiento de obtención.**

⑤ Resumen:

Composición para su uso como fertilizante y procedimiento de obtención. La presente invención describe un material obtenido a partir de la mezcla de cenizas de calcinación de concha de mejillón, lodos de EDAR y cenizas de combustión maderera o bien concha de mejillón, en unos porcentajes determinados. El material resultante de la presente invención puede ser utilizado como fertilizante o sustrato para vegetales, a la vez que como producto que retiene diversos contaminantes, mejorando las prestaciones de otros fertilizantes o sustratos comerciales.

ES 2 382 067 A1

DESCRIPCIÓN

Composición para su uso como fertilizante y procedimiento de obtención.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere al tratamiento, reciclado y valorización de biosólidos, más concretamente se refiere al tratamiento de las cenizas de calcinación de concha de mejillón en combinación con otros materiales para la preparación de fertilizantes.

10 Antecedentes de la invención

Las conchas de moluscos, y en particular las de mejillón, son residuos, con producción anual muy importante (algunos años supera las 90 000 toneladas, sólo en Galicia) y han venido experimentando una reutilización parcial tradicional por medio de su reciclaje agrario, aunque sólo de una pequeña proporción del total de residuo generado, y además acarreado ciertos problemas, destacando los ligados a olores desagradables cuando ese material no sufría ningún tratamiento previo para eliminar los restos de materia orgánica.

En varias solicitudes de patente se contempla la utilización aislada de la concha. Un ejemplo de este uso aislado se describe en la solicitud de patente P200002042, en la que partiendo de la concha de mejillón se obtiene carbonato cálcico tras su molienda, disolución y re-precipitación, esencialmente. También la solicitud de patente P200000674 plantea la reutilización aislada de la concha, obteniendo carbonato cálcico a partir de los restos de los procesos industriales de cocción del mejillón, que son triturados, secados, calcinados, molidos y finalmente tamizados.

En otras patentes se mezcla la concha con otros materiales. La solicitud de patente P200402475 describe la combinación de las conchas mediante aglomeración con productos no residuales, para lograr un resultado con utilización en la industria de la construcción. Esto evidentemente no supone la utilización de la concha para tratar otros residuos y obtener un sustrato adecuado para promover el crecimiento de vegetales y facilitar la reutilización agronómica del conjunto.

En la solicitud de patente KR20020094811(A) se describe la combinación de residuos orgánicos con concha que ha sufrido un proceso de sinterización a 900-1000°C (tratamiento térmico a temperatura inferior a la de fusión para incrementar la fuerza y la resistencia del material, creando enlaces fuertes entre sus partículas constitutivas). En este caso el procedimiento consiste en la elaboración de compuestos con capacidad de liberación lenta de nutrientes, pero limitado a nutrientes para recursos marinos según se indica explícitamente en dicha patente, y no para ser empleados como sustrato de vegetales. Concretamente, con el polvo sinterizado de concha se promueve la estabilización alcalina de la mezcla, que junto con las reacciones exotérmicas producidas reduce los niveles de malos olores y microorganismos dañinos; adicionalmente, se requiere del aporte de una cierta cantidad de carbón activado.

La solicitud de patente KR20020077966(A) describe un procedimiento de obtención de un fertilizante por mezclado de concha calcinada y residuos orgánicos (residuos de animales, basuras domésticas, lodos de EDAR y residuos de alimentos).

Por otra parte, existen otros residuos de diferente procedencia, concretamente los lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) y las cenizas de combustión maderera, de los que se producen elevadas cantidades año tras año, y que sí son bien conocidos y han sido ampliamente estudiados. Hasta la fecha actual se han registrado numerosos procedimientos conducentes al tratamiento y valorización de lodos de EDAR, por ejemplo mezclándolos con cenizas de biomasa solas o combinadas con encalantes tradicionales del tipo de la cal, como se describe en la solicitud de patente ES2192144A1.

También se han publicado resultados de estudios experimentales referentes a efectos muy concretos de la aplicación conjunta de lodos residuales y conchas de mejillón parcialmente fragmentadas, además de restos vegetales, en zonas degradadas (p. ej. Vega F.A., Covelo E.F. & Andrade M.L. "Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine Anthropic Regosois". Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 36-45). En este caso, las conchas no se encuentran trituradas ni calcinadas, sino sólo parcialmente fragmentadas, se añaden restos vegetales no combustionados a las mezclas, y además se combinan distintos materiales residuales específicamente para elaborar tecnosoles, en lugar de para lograr el tratamiento de los residuos y obtener un producto eventualmente utilizable como sustrato para vegetales.

También se han realizado estudios experimentales de mezclas constituidas por lodos residuales, residuos de la industria del mejillón y cenizas de una industria papelera (Asensio V., Cerqueira B., Andrade M.L., Alonso F. & Fernández E. "Efecto del Tratamiento con Tecnosoles en la Recuperación de Escombreras de Mina Ricas en Sulfuros Metálicos". Macla, 2008, 10: 107-110), concretamente dichas mezclas experimentales están constituidas por, opción 1: un 35% de biodepositos de batea de mejillón, un 35% de residuos de una industria de pasta para papel (lodos y cenizas de biomasa) y un 30% de madera de eucalipto triturada; y opción 2: un 50% de desdoble de mejillón y otro 50% de lodos de depuradora y cenizas de biomasa de una industria de pasta de papel. Sin embargo, no se hace uso de concha de mejillón específicamente, sino de biodepositos de batea de mejillón, u otros detritus o mezclas residuales de la industria mejillonera, que pueden incluir algunas porciones muy variables y no concretadas de conchas, y su finalidad

no es elaborar mezclas para lograr el tratamiento de los residuos y a raíz de ello obtener un sustrato utilizable por los vegetales, sino que se combinan diferentes materiales específicamente para obtener tecnosoles.

Recientemente se han puesto en funcionamiento factorías que aplican procesos conducentes al adecuado tratamiento de las conchas residuales, con el fin de transformarlas en productos finales ricos en carbonatos y óxidos, de tamaños de partícula apropiados y desprovistos de restos de materia orgánica y de los inconvenientes que estos acarrear. En estas factorías se realizan distintas labores y procesos, de los que cabe destacar especialmente el lavado, triturado, calcinación y tamizado de las conchas (Barros M.C., Bello P.M., Bao M., Torrado J.J. "From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate". *Journal of Cleaner Production*, 2009, 17: 400-407).

Pero esta misma actividad transformadora genera nuevos residuos, y en particular origina cenizas procedentes de la calcinación de las conchas de mejillón. Las cenizas de calcinación de concha de mejillón constituyen un material problemático debido tanto a su desagradable olor, como debido a su falta de agregación entre partículas, a su conductividad eléctrica tremendamente elevada, a su muy alto pH y a la presencia de ciertos elementos en concentraciones mayores de las deseables, lo que hace muy difícil su manejo y su reciclaje agronómico.

Hay autores que ya ponen de manifiesto la necesidad de manejar de forma apropiada estas cenizas, así como otros residuos procedentes de la cocha de mejillón ("Implementing by-product management into de Life Cycle Assessment of mussel sector", *Resour. Conser. Recy.*, 2010, 54, 1219-1230).

Para diseñar el reciclaje agronómico de las cenizas de calcinación de la concha de mejillón es imprescindible conocer su composición así como sus propiedades. Sin embargo, hasta la fecha, hay muy poca información sobre las cenizas de calcinación de la concha de mejillón y sólo podemos citar dos trabajos experimentales que indican cuáles son sus contenidos en ciertos compuestos orgánicos (PCBs) (Fernández-González R., Martínez-Carballo E., González-Barreiro C., Rial-Otero R., Simal-Gándara J. "Distribution of polychlorinated biphenyls in both products and by-products of a mussel shell incinerator facility". *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18 (7): 1139-1146), y sus contenidos en hidrocarburos aromáticos policíclicos (Pérez-Gregorio M.R., García-Falcón M.S., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J. "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes". *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178: 273-281), pero no son estudios exhaustivos en cuanto al análisis de sus componentes ni de sus propiedades.

Descripción de la invención

Como se acaba de comentar, las características de partida de las cenizas de calcinación de concha de mejillón hacen en principio muy desaconsejable su reciclaje agronómico, incluso en entornos degradados, dada su tremendamente elevada conductividad eléctrica, su pH excesivamente alcalino para los vegetales, su dificultad de manejo al estar constituidas por partículas carentes de agregación, y su desagradable olor. Además, las cenizas de calcinación ejercen efectos tóxicos sobre los vegetales y entrañan riesgos de contaminación de suelos y aguas.

La presente invención proporciona un fertilizante al que se incorporan cenizas de calcinación de concha de mejillón además de otros componentes. Este fertilizante es adecuado para regenerar entornos degradados favoreciendo el crecimiento vegetal, y además es adecuado para retener elementos contaminantes.

La presente invención también aporta un tratamiento valorizante de los residuos de cenizas de calcinación de concha de mejillón que además permite el fertilizante mencionado anteriormente, con la ventaja adicional de que es adecuado para el reciclaje del conjunto de los materiales residuales empleados. Así, partiendo de materiales residuales cuya gestión supone el consumo de recursos económicos y son nocivos para el medio ambiente, se logra un producto final con valor añadido y que permite la valorización y reutilización productiva de los residuos. Este procedimiento además presenta la ventaja de que permite disminuir drásticamente los valores extremadamente elevados de pH y conductividad eléctrica de las cenizas de calcinación de la concha de mejillón.

Así, en un aspecto, la invención se refiere a una composición para su uso como fertilizante que comprende:

- a) cenizas de calcinación de concha de mejillón en una proporción de entre 40% y 55% respecto a peso seco,
- b) lodos de EDAR en una proporción de entre 45% y 50% respecto a peso seco, y
- c) un componente seleccionado de entre cenizas de combustión maderera en una proporción de entre 3% y 5% respecto a peso seco y concha de mejillón triturada o calcinada en una proporción de entre 4% y 13% respecto a peso seco.

En una realización particular, la composición fertilizante descrita anteriormente comprende cenizas de calcinación de concha de mejillón en una proporción de entre 46% y 48% respecto a peso seco, lodos de EDAR en una proporción de entre 47% y 49% respecto a peso seco, y cenizas de combustión maderera en una proporción de entre 3% y 5% respecto a peso seco.

ES 2 382 067 A1

En otra realización particular, la composición fertilizante descrita anteriormente comprende cenizas de calcinación de concha de mejillón en una proporción de entre 40% y 51% respecto a peso seco, lodos de EDAR en una proporción de entre 45% y 47% respecto a peso seco, y concha de mejillón triturada o calcinada en una proporción de entre 4% y 13% respecto a peso seco.

En una realización más particular, la composición fertilizante descrita anteriormente i comprende:

- a) carbono en un rango de entre 15 y 21% respecto a peso seco,
- b) nitrógeno en un rango de entre 1,0 y 1,5% respecto a peso seco,
- c) calcio en un rango de entre 130 y 170 g/kg respecto a peso seco,
- d) magnesio en un rango de entre 2,0 y 4,5 g/kg respecto a peso seco, y
- e) potasio en un rango de entre 4,0 y 7,0 g/kg respecto a peso seco.

En una realización particular, la composición fertilizante descrita anteriormente está caracterizada porque la relación entre carbono y nitrógeno está comprendida en un rango de entre 11 y 16, porque tiene un valor de pH de entre 7,5 y 9,5 y porque tiene un valor de conductividad eléctrica comprendido entre 4,0 y 8,0 mS/cm.

Las composiciones de la presente invención comprenden elevados contenidos de nutrientes asimilables por vegetales.

En una realización particular, las composiciones de la presente invención se caracterizan porque comprenden fósforo asimilable por los vegetales (extraído con el reactivo Mehlich 3) en un rango de entre 1,0 y 2,5 g/kg, calcio asimilable por los vegetales (extraído con Mehlich 3) en un rango de entre 19 y 25 g/kg, y magnesio asimilable por los vegetales (extraído con Mehlich 3) en un rango de entre 1,0 y 1,5 g/kg respecto a peso seco.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una composición para su uso como fertilizante, que comprende:

- a) elaboración de una mezcla de cenizas de calcinación de concha de mejillón con lodos de EDAR,
- b) almacenamiento de dicha mezcla durante al menos 48 horas, y
- c) adición de cenizas de combustión maderera y lodos de EDAR, y mezclado; o alternativamente, c') adición de concha de mejillón triturada o calcinada y lodos de EDAR, y mezclado.

En una realización particular, en la etapa a) se elabora una mezcla que consiste en una proporción de entre 93% y 95% de ceniza de calcinación de concha de mejillón respecto a peso seco y de entre 7% y 5% de lodos de EDAR respecto a peso seco.

En una realización particular, los lodos de EDAR de la etapa a) se seleccionan de entre aquellos que presentan contenido en humedad de entre 40% y 98%.

En una realización más particular, en la etapa a) se mantiene la mezcla durante al menos 48 horas a un pH superior a 12.

En una realización particular, el almacenamiento de la etapa b) se realiza bajo cubierta o en un espacio cerrado. En una realización más particular, el procedimiento completo se realiza en un espacio cerrado, por ejemplo aunque no está limitado, en una nave industrial.

En una realización particular, el tiempo de almacenamiento de la etapa b) es de entre 48 y 72 horas.

En una realización particular, en la etapa c) se adicionan cenizas de combustión maderera, en un porcentaje comprendido entre el 3% y el 5% respecto a peso seco, y lodos de EDAR de forma que el porcentaje final de lodos esté comprendido entre el 47% y el 49% respecto a peso seco. Para ello se tiene en cuenta que de lodos de EDAR ya se añadió una cierta cantidad para elaborar la mezcla de la fase a). Para poder dosificar cada uno de los componentes con respecto a peso seco, previamente habrá sido necesario determinar el contenido de humedad de cada uno de ellos, y disponiendo de esa información los cálculos posteriores son rutinarios para un técnico en la materia.

En una realización particular, en la etapa c') se adiciona concha de mejillón triturada o calcinada, en un porcentaje comprendido entre el 4% y el 13% respecto a peso seco, y lodos de EDAR de forma que el porcentaje final de lodos esté comprendido entre el 45% y el 47% respecto a peso seco. Para ello se tiene en cuenta que de lodos de EDAR ya

se añadió una cierta cantidad para elaborar la mezcla de la fase a). Para poder dosificar cada uno de los componentes con respecto a peso seco, previamente habrá sido necesario determinar el contenido de humedad de cada uno de ellos, y disponiendo de esa información los cálculos posteriores son obvios para un técnico en la materia.

5 En una realización más particular, los lodos de EDAR de las etapas c) o c') se seleccionan de entre aquellos que presentan contenido en humedad comprendido entre el 40% y el 90%, más preferiblemente de entre el 40% y el 80%.

10 En una realización particular, el pH de la etapa c) tras 2 horas es de entre 7 y 10, más preferiblemente de entre 8 y 9.

15 La primera fase del procedimiento tiene como finalidad inactivar los microorganismos patógenos presentes en los lodos empleados en esta fase inicial. Finalizada esa etapa a) y tras el almacenamiento, a la mezcla binaria inicial se le añaden cantidades adicionales de lodos y de cenizas de combustión maderera, para disminuir la conductividad eléctrica y el pH del conjunto, al tiempo que se aportan nutrientes para los vegetales, facilitando su reutilización agronómica; o bien, en lugar de las cenizas madereras, se añade concha de mejillón triturada o calcinada, logrando una disminución de la conductividad eléctrica y aportando más calcio y otros nutrientes al conjunto.

20 Las cenizas de calcinación de concha de mejillón y las conchas de mejillón trituradas o calcinadas pueden obtenerse según se describe en "From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate" Journal of Cleaner Production, 2009, 17: 400-407.

25 Las cenizas de calcinación de concha de mejillón tienen la ventaja de que presentan contenidos notables de diversos nutrientes para los vegetales (Tabla III) que aportan a las mezclas finales (Tablas IV y VI). Esta ventaja es notable frente a la alternativa de utilizar otras sustancias que podrían aportar un pH elevado en la etapa a), por ejemplo cal que está constituida esencialmente por óxido de calcio (cal viva) o hidróxido de calcio (cal apagada) y que se caracteriza por sus elevadas concentraciones de calcio y muy escasos niveles del resto de nutrientes fundamentales. Así, la utilización de cenizas de calcinación de concha de mejillón es fundamental para la solución que aporta la presente invención, ya que aporta nutrientes necesarios para la obtención del fertilizante final.

30 La concha de mejillón triturada conduce a una disminución de tamaño respecto a la concha de mejillón y al aumento de su superficie de contacto permitiendo así un incremento de pH y puesta en juego de elementos solubles de manera suficientemente rápida para contribuir (junto con las cenizas de biomasa) a la estabilización y maduración acelerada de los lodos, reduciendo al mismo tiempo las cuentas de microorganismos patógenos. Por otro lado, mediante la calcinación de la concha de mejillón se logra eliminar los restos de materia orgánica, que ya no podrán sufrir putrefacción adicional ni dar lugar a olores desagradables.

40 En una realización más particular, la concha de mejillón triturada o calcinada está además tamizada. De este modo es posible diferenciar distintas fracciones granulométricas, con distinta superficie específica y diferente reactividad físico-química, dando además la oportunidad de destinarlas a usos preferentes diferenciados.

45 En el caso de la presente invención, a pesar de la gran variabilidad que pueden presentar los materiales de partida, el proceso y condiciones de mezclado empleados permiten que utilizando las mismas proporciones y el mismo procedimiento se obtengan productos finales con características muy similares.

50 Las composiciones de la invención pueden aplicarse a su vez sobre tecnosoles previamente elaborados, o sobre otro tipo de enclaves, como entornos degradados apropiados, siempre con la finalidad de aportar nutrientes para los vegetales, ayudar a conformar un entorno favorecedor del crecimiento vegetal (debido entre otras características a su pH y relación carbono nitrógeno, Tablas II y III), y facilitar la retención de contaminantes.

55 Así, en otro aspecto, la invención se dirige al uso de una composición como la descrita anteriormente en la fabricación de un fertilizante o sustrato de crecimiento vegetal.

60 En otro aspecto, la invención se dirige al uso de una composición como la descrita anteriormente en la fabricación de un producto apto como regenerador de zonas degradadas. En una realización particular, las zonas degradadas son escombreras de minas.

65 Por otro lado, se ha verificado que tales mezclas cuentan con un destacable potencial de retención de contaminantes como el arsénico, el cromo, el cadmio, el cobre o el fósforo, especialmente debido a la presencia de las cenizas de calcinación de concha.

Así, en otro aspecto, la invención se dirige al uso de una composición como la descrita anteriormente en la fabricación de un producto para la retención de elementos contaminantes.

En una realización particular, dichos elementos contaminantes se seleccionan de entre arsénico, cromo, cadmio, cobre, y fósforo. En otra realización particular, la retención de elementos contaminantes se aplica a aguas residuales.

En otro aspecto, la invención se dirige al uso de una composición como la descrita anteriormente en la fabricación de un producto para la retención de dióxido de carbono.

ES 2 382 067 A1

A continuación se describe un modo de realización particular para la preparación de una composición como cualquiera de las descritas en la presente invención:

En primer lugar se mide la humedad de las cenizas de calcinación de concha de mejillón, de los lodos de EDAR, de las cenizas de combustión maderera y de la concha de mejillón calcinada o triturada. Se añaden las cenizas de calcinación de concha de mejillón calculando que el peso seco de las mismas esté comprendido entre un 93% y 95% de la mezcla resultante con los lodos de EDAR. Estos lodos de EDAR están caracterizados por contener una humedad de entre el 40% y el 98% y la cantidad que se añade estará calculada como peso seco hasta completar el 100% en peso seco de la mezcla con las cenizas de calcinación de concha de mejillón.

Se almacena la mezcla durante al menos 48 horas.

Se añaden cenizas de combustión maderera o concha de mejillón calcinada o triturada, y lodos de EDAR. Los lodos de EDAR añadidos en esta fase están caracterizados por contener una humedad de entre el 40% y el 90%. Las cantidades de cenizas de combustión maderera y de lodos de EDAR se calculan en peso seco y serán tales que en la composición final obtenida correspondan a una cantidad de entre el 3% y el 5% de cenizas de combustión maderera y de entre el 47% y el 49% de los lodos de EDAR, siendo ésta la cantidad total final de los lodos en la composición final; o en el caso de añadir concha de mejillón calcinada o triturada (en lugar de las cenizas de combustión maderera) las cantidades serán tales que en la composición final obtenida correspondan a una cantidad de entre el 4% y el 13% de concha de mejillón calcinada o triturada y de entre el 45% y el 47% de los lodos de EDAR, siendo ésta la cantidad total final de los lodos en la composición final.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la descripción sin que en ningún caso supongan una limitación de la misma:

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación y caracterización de 3 mezclas que incluyen cenizas de calcinación de concha de mejillón

Todos los materiales empleados en los ejemplos fueron analizados por medio de métodos estandarizados. El pH y la conductividad eléctrica (CE) se determinaron potenciométricamente (Gutián F., Carballas T. "Técnicas de análisis de suelos". Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, 1976), el carbono y el nitrógeno fueron cuantificados con autoanalizador Leco CNS-2000, y el resto de elementos fueron cuantificados tras extracción con ácido nítrico en microondas, extracción con reactivo Mehlich 3, o extracción con oxalato amónico en el caso de Fe y Al no cristalinos, además de por medio de fluorescencia de rayos X (USC in-house dispersión spectrophotometer), siguiendo los correspondientes protocolos (Tan K.H. "Soil Sampling, Preparation and Analysis". Ed. Marcel Dekker, New York, 1996).

Los materiales utilizados para la elaboración de las mezclas fertilizantes fueron: cenizas que se generan en el proceso de calcinación de la concha de mejillón, lodos de estación depuradora de aguas residuales (EDAR), cenizas procedentes de la combustión de residuos de biomasa arbórea (cenizas de combustión maderera), y concha de mejillón calcinada.

Las mezclas fertilizantes se elaboran con la siguiente composición (expresada respecto a peso húmedo):

A-32: Lodo de EDAR (58%) + Ceniza de calcinación de concha de mejillón (39%) + Concha de mejillón calcinada (3%);

B-58: Lodo de EDAR (60%) + Ceniza de calcinación de concha de mejillón (30%) + Concha de mejillón calcinada (10%);

C-78: Lodo de EDAR (60%) + Ceniza de calcinación de concha de mejillón (35%) + Ceniza de combustión maderera (5%).

Para cada una de las tres mezclas, el proceso de elaboración se realiza preferentemente en un espacio cerrado, que puede ser una nave industrial en la que previamente se habrán almacenado cantidades suficientes de cada uno de los residuos, y al menos se habrá determinado su contenido en humedad. Igualmente, se contará con medios suficientes para manejar los volúmenes de residuos con los que se vaya a operar, sean retroexcavadoras, tornillos sin fin, tolvas, y/o cualesquiera útiles habituales y necesarios para el mezclado.

Se inicia el proceso propiamente dicho combinando un 93%-95% en peso seco de cenizas de calcinación de concha con un 7%-5% en peso seco de lodos de EDAR, utilizando los medios antes mencionados. Se mantiene la mezcla como tal, almacenada a cubierto, entre 48 y 72 horas al menos, para dar pie a la eliminación de los microorganismos patógenos presentes en los lodos residuales utilizados. Es recomendable que en esta primera fase se haga uso de los lodos más frescos o con mayor contenido en humedad de los que se disponga, o en todo caso de aquellos para los que se sepa o se presuma que presentan el mayor contenido en patógenos de entre los que se vayan a emplear.

ES 2 382 067 A1

Posteriormente, cuando se desee elaborar la mezcla final, se añadirán las cantidades adecuadas (en función de su contenido en humedad, y por tanto de su peso seco) tanto de lodos de EDAR (cantidad adicional a la añadida en la primera fase) como de cenizas de biomasa, o bien de concha de mejillón, según corresponda, para alcanzar alguna de las composiciones porcentuales presentadas en la Tabla I, o bien las que se encuentren dentro de los rangos indicados en las correspondientes reivindicaciones de esta invención.

En la Tabla I se presenta la composición de las mezclas expresada con respecto a peso seco, con el fin de contar con una referencia con menor variabilidad.

TABLA I

Materiales incluidos en las 3 mezclas presentadas (porcentajes respecto a peso seco)

	% (peso/peso)			
Mezcla	Lodo EDAR	Ceniza concha	Ceniza madera	Concha mejillón
A-32	45	51	0	4
B-58	47	40	0	13
C-78	47	48	5	0

A modo de ejemplo se indica de manera más concreta cómo elaborar 100 kg (respecto a peso seco) de la Mezcla A-32. La mezcla A-32 está constituida por los siguientes porcentajes con respecto a peso seco: 45% de lodo de EDAR, 51% de ceniza de concha, y 4% de concha de mejillón calcinada (Tabla I). Las tandas concretas de estos materiales utilizadas para elaborar dicha mezcla presentaban los siguientes contenidos en humedad: lodo de EDAR 42%, ceniza de concha 0,54%, y concha de mejillón calcinada 0,14%. En función de tales humedades, para elaborar 100 kg (respecto a peso seco) de la mezcla A-32 con su composición final, se debería hacer lo siguiente: con el fin de aportar 45 kg (respecto a peso seco) de dicho lodo de EDAR es preciso incorporar 78 kg del lodo húmedo a la mezcla, mientras que para aportar 51 kg (respecto a peso seco) de cenizas de concha se deberían añadir 51,3 kg de cenizas de concha húmedas, y para incorporar 4 kg (respecto a peso seco) de concha calcinada se añadirían 4 kg de concha calcinada húmeda.

Pero, aparte de esas proporciones finales, para lograr una mayor inactivación de microorganismos patógenos presentes en los lodos se puede trabajar por fases, de modo que en una primera fase se combinan cenizas de concha (en este caso concretamente un 94% respecto a peso seco) con lodos de EDAR (en este caso concretamente un 6% respecto a peso seco). De las cenizas de concha ya se añade en esta primera fase la totalidad de las que formarán parte de la mezcla, que en este ejemplo son 51 kg (respecto a peso seco) y por tanto 51,3 kg en peso húmedo. Puesto que esta cantidad de cenizas de concha ha de suponer el 94% respecto a peso seco de la mezcla de esta primera fase, habremos de completarla con 3,25 kg (respecto a peso seco) de lodo de EDAR, ya que dicha cantidad supone el 6% (respecto a peso seco) restante. Y, dado el contenido en humedad del 42% del lodo empleado, deberemos incorporar 5,6 kg de lodo húmedo en esta primera fase. Tras 48 o 72 horas de contacto entre las cenizas de concha y los lodos, se podrá llevar a cabo la segunda fase, añadiendo el resto de cantidad de lodo que corresponde, y la totalidad de concha de mejillón que corresponde. En este ejemplo se utiliza el mismo lodo en la primera y en la segunda fase de mezclado, por lo que a los 5,6 kg ya empleados habrá que añadir la diferencia entre 78 kg y 5,6 kg, lo que supone 72,4 kg de lodos húmedos. Y la cantidad de concha calcinada es 4 kg, tal como ya se había indicado.

Las mezclas resultantes reúnen características óptimas desde el punto de vista físico, concretamente, formación de agregados estables y no adherentes, y organoléptico (especialmente, reducción drástica de malos olores), y que posteriormente demostraron mayor idoneidad desde el punto de vista químico, pH y conductividad eléctrica (CE), con muy buena distribución de nutrientes para los vegetales como N, P, K, Ca, Mg, junto con la relación C/N, y que además mostraron un elevado potencial en la retención de ciertos contaminantes prioritarios, especialmente As, Cd y Cu.

ES 2 382 067 A1

Durante el proceso de preparación de las mezclas se midió el pH y CE y se recogieron esos datos en intervalos de 24 horas. También se recogieron esos mismos datos para los materiales de forma individual. Esos datos se muestran en la Tabla II.

TABLA II

*Evolución temporal de pH y CE en los materiales de partida individuales y de las tres mezclas.
Medias de tres réplicas (coeficientes de variación <5%)*

Material \ Tiempo	pH			C.E. (mS/cm)		
	0 h	24 h	48 h	0 h	24 h	48 h
Ceniza concha	12,96	12,58	12,82	18,35	18,85	18,08
Concha mejillón	9,18	8,99	9,19	1,19	0,82	1,05
Lodo EDAR	7,84	8,18	8,01	1,21	0,94	1,01
Ceniza madera	9,80	9,57	9,59	0,59	0,53	0,70
Mezcla A-32	12,02	9,30	8,77	5,93	5,96	7,50
Mezcla B-58	11,40	9,18	8,84	4,61	5,57	6,05
Mezcla C-78	12,27	9,67	8,91	4,20	5,37	5,47

En primer lugar hay que señalar que, en pruebas preliminares, se verificó que siempre que se elaboraron mezclas iniciales exclusivamente con lodos de EDAR y cenizas de calcinación de concha, cuando el porcentaje de esta última (expresado respecto a peso seco) era de al menos el 93%, se garantizaba que el pH de dicha mezcla binaria mantenía un valor superior a 12 durante al menos 48 horas. Esto es relevante, ya que si siempre se pasa por esta fase preliminar antes de elaborar las mezclas finales multicomponente, existirá garantía de que se inactivará la inmensa mayoría (o incluso la totalidad) de los microorganismos problemáticos que estuviesen presentes en el lodo residual en esta primera fase, tal como se ha constatado repetidamente en diferentes estudios.

Respecto a las 3 mezclas que ya incluyen todos sus respectivos componentes, como se observa en la Tabla II los pH iniciales de las tres son superiores a 11, y mayores de 12 en dos de ellas, esencialmente a causa de la presencia de las cenizas de calcinación de concha en todas. Sin embargo, su evolución temporal da lugar a que a las 24 horas los pH ya sean inferiores a 10, e inferiores a 9 a las 48 horas. Este comportamiento contrasta con el de los materiales individuales, ya que sus valores de pH permanecen mucho más estables con el tiempo, y en todo caso no experimentan acidificación progresiva en ninguno de ellos: la ceniza de calcinación de concha presenta pH siempre superior a 12, la concha muestra pH siempre superior a 9, el lodo mantiene un pH mayor de 7, mientras que por último la ceniza de combustión maderera cuenta con pH siempre superior a 9.

Por lo que respecta a la CE, su valor inicial en las mezclas está comprendido entre 4,20 y 5,96 mS/cm, y con el tiempo sufre oscilaciones. En todo caso, con la elaboración de estas mezclas se consigue disminuir drásticamente el nivel de CE que presentaban las cenizas de calcinación de concha individualmente (superior a 18 mS/cm tanto a tiempo cero como tras 24 o 48 horas).

ES 2 382 067 A1

TABLA III

Porcentajes de carbono y de nitrógeno en los materiales de partida individuales y de las tres mezclas, junto con las relaciones Carbono/Nitrógeno. Medias de tres réplicas, con desviaciones estándar entre paréntesis (los coeficientes de variación fueron siempre <5%)

Material	%C	%N	C/N
Ceniza concha	13,63 ($\pm 0,06$)	0,89 ($\pm 0,01$)	15
Ceniza madera	41,07 ($\pm 0,76$)	0,46 ($\pm 0,01$)	89
Concha mejillón	12,30 ($\pm 0,30$)	0,20 ($\pm 0,01$)	62
Lodo EDAR	23,73 ($\pm 0,12$)	3,45 ($\pm 0,02$)	7
Mezcla A-32	15,53 ($\pm 0,12$)	1,31 ($\pm 0,03$)	12
Mezcla B-58	15,47 ($\pm 0,06$)	1,22 ($\pm 0,01$)	13
Mezcla C-78	20,60 ($\pm 0,10$)	1,34 ($\pm 0,02$)	15

En la Tabla III se observa que las mezclas presentan porcentajes de carbono comprendidos entre 15,47 y 20,60. Este último valor corresponde a la mezcla que incluye cenizas de combustión maderera, que es justamente el material individual con mayor contenido en carbono (41,07%).

Respecto al nitrógeno, el material individual con mayor contenido de este elemento es el lodo, y su presencia en las mezclas da lugar a que el porcentaje de nitrógeno de las tres sea claramente superior al que muestran el resto de materiales individuales, haciéndolas más equilibradas desde el punto de vista de la nutrición vegetal y facilitando así su reutilización agronómica, incluso si se limita a entornos degradados.

En cuanto a las relaciones carbono/nitrógeno, las 3 mezclas presentan valores equilibrados, próximos a 10 y no superiores a 16, con lo cual es esperable una tasa adecuada de mineralización de la materia orgánica, lo que facilita el progresivo suministro de nutrientes para los vegetales a medio y largo plazo. Es especialmente relevante que las relaciones C/N de las mezclas mejoran enormemente las de los productos individuales que las integran, aunque las cenizas de calcinación de concha ya contaban con un valor inicial aceptable.

TABLA IV

Características químicas generales adicionales de las mezclas de materiales empleadas (resultados procedentes de ataque con ácido nítrico, y de extracción con oxalato amónico en el caso de Al y Fe no cristalinos)

Parámetro	A-32	B-58	C-78
Ca (mg/kg)	154169,41	163374,1	136505,20
Mg (mg/kg)	3046,26	4184,47	2346,50
Na (mg/kg)	5280,28	4704,60	4900,93

ES 2 382 067 A1

K (mg/kg)	534,71	462,60	619,09
Fe (mg/kg)	1202,37	1245,28	1122,17
Mn (mg/kg)	46,93	54,10	50,23
Cu (mg/kg)	10,69	9,58	12,72
Zn (mg/kg)	49,35	47,97	51,40
Cd (mg/kg)	0,17	0,18	0,18
Ni (mg/kg)	4,2	4,01	3,73
Cr(mg/kg)	4,56	4,40	4,25
Al ox. (mg/kg)	4694,10	6273,12	6882,16
Fe ox. (mg/kg)	858,92	594,69	1221,56

Al ox, Fe ox: Al y Fe extraídos con oxalato amónico

TABLA V

Resultados del análisis por fluorescencia de RX de elementos adicionales (mg/kg). Medias de tres réplicas (coeficientes de variación <5%)

Mezcla	S	Cl	Br	Rb	Sr	Zr	Pb	As
A-32	10771	25019	731	15,7	1126	23,9	0,39	9,7
B-58	9588	23746	623	12,4	1015	22,2	0,23	9,1
C-78	10793	25216	715	23,0	943	31,3	1,05	10,4

En la Tablas IV y V se observa que las tres mezclas presentan niveles destacables de nutrientes y bajas concentraciones de elementos potencialmente problemáticos (“metales pesados”), a la vez que sobresalen los de óxidos de hierro y aluminio extraídos con oxalato amónico, que entre otras cuestiones tienen relación con el potencial de retención de ciertos contaminantes por parte de las mezclas.

ES 2 382 067 A1

TABLA VI

Concentraciones (mg/kg) de distintos nutrientes y potenciales contaminantes en las tres mezclas tras extracción con el reactivo Mehlich 3. Medias de tres réplicas, con coeficientes de variación <5% en todos los casos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

	A-32	B-58	C-78
Ca	24009	21241	19719
Mg	1065	1123	1303
P	110	207	225
Al	144	180	252
Fe	113	144	178
Mn	20	22	38
Zn	15	16	16
Cu	1,91	1	2
Cr	0,33	0,48	0,58
Ni	0,45	0,49	0,65
Co	0,12	0,12	0,14
Cd	0,06	0,07	0,07
Mo	0,46	0,41	0,35

55

La Tabla VI muestra que también los contenidos de nutrientes asimilables por los vegetales son notables en las mezclas, por lo que pueden jugar un destacado papel como fertilizantes y/o sustratos facilitadores de la revegetación, especialmente en entornos degradados. Al mismo tiempo, las concentraciones de potenciales contaminantes (“metales pesados”) no son elevadas.

60

Por otro lado, los análisis de difracción de rayos X (realizados por medio de un difractor Philips PW1710) indicaron que, en las tres mezclas, de entre los componentes cristalinos los contenidos de calcita son superiores al 90%, el aragonito supera el 3%, y puede haber halita y cuarzo en menores proporciones, y en alguna muestra se detecta dolomita. En conjunto, esta composición cristalina confiere a las mezclas un elevado potencial de retención de cationes divalentes problemáticos (tales como cadmio, cobre, mercurio, etc.) y de retención de aniones igualmente problemáticos, como arseniatos y fosfatos (estos últimos pensando en problemas de eutrofización de aguas).

65

La Tabla VII muestra la síntesis de los resultados de una serie de estudios referentes a la capacidad de retención de contaminantes por adsorción por parte de las mezclas.

ES 2 382 067 A1

Para conocer la capacidad de adsorción de dichos contaminantes se añadieron, para cada una de las mezclas, a 3 g de muestra sólida 30 ml de disolución de NaNO_3 0,01 M con concentraciones de hasta 100 mg L^{-1} de cada uno de los contaminantes, individualmente. En cada muestra se realizaron tres réplicas para cada una de las concentraciones, que se agitaron durante 24 horas. Las suspensiones así obtenidas se centrifugaron a 4000 r.p.m durante 15 minutos, y a continuación se filtró el sobrenadante. En la disolución de equilibrio se determinó la concentración de cada contaminante individual mediante ICP-Masas. Por diferencia entre lo añadido y lo que permanece en disolución se conoce lo adsorbido.

La desorción de cada uno de los contaminantes se estudió a partir de las muestras a las que previamente se les habían añadido distintas concentraciones de ellos. Una vez eliminado el sobrenadante, se añadió a cada una 30 ml de disolución de NaNO_3 0,01 M, se agitaron durante 24 horas y a continuación se centrifugaron a 4000 r.p.m durante 15 minutos y se filtraron. En la disolución resultante se determinó la concentración de cada contaminante por medio de la técnica de ICP-Masas.

TABLA VII

Porcentajes de adsorción y desorción de cromo, arsénico, cadmio, cobre y fósforo en las tres mezclas

	A-32		B-58		C-78	
	Adsorción (%)	Desorción (%)	Adsorción (%)	Desorción (%)	Adsorción (%)	Desorción (%)
Cr	32	6	30	8	27	38
As	90	7	94	4	96	1
Cd	98	0,1	98	0,1	99	0,1
Cu	99	0,5	99	0,1	99	0,3
P	91	3	92	3	94	3

Potencial de retención de arsénico, determinado por procedimientos estandarizados de medida de la capacidad de adsorción de dicho elemento, en cualquier momento tras el proceso de mezclado, en el rango de 85-99%.

Potencial de retención de cadmio, determinado por procedimientos estandarizados de medida de la capacidad de adsorción de dicho elemento, en cualquier momento tras el proceso de mezclado, en el rango de 95-99%.

Potencial de retención de cobre, determinado por procedimientos estandarizados de medida de la capacidad de adsorción de dicho elemento, en cualquier momento tras el proceso de mezclado, en el rango de 96-99%.

Potencial de retención de fósforo, determinado por procedimientos estandarizados de medida de la capacidad de adsorción de dicho elemento, en cualquier momento tras el proceso de mezclado, en el rango de 85-99%.

Como se observa en la Tabla VII, la mezcla C-78, que integra cenizas de combustión de madera en lugar de concha de mejillón, es menos efectiva en la adsorción de Cr(VI), y además lo libera con mayor facilidad que las otras dos mezclas. Pero para el resto de potenciales contaminantes estudiados (arsénico, cadmio, cobre y fósforo) es justamente esta mezcla la más efectiva en la retención, aunque los resultados son excepcionalmente buenos para las tres mezclas.

Esto permite pensar en la utilización de estas mezclas en situaciones donde puede existir un riesgo de contaminación por los elementos señalados, por ejemplo, sobre escombreras de mina, para facilitar su restauración global, o incluso en otros entornos degradados, para mejorar sus cualidades y reducir riesgos de contaminación de aguas superficiales o subterráneas.

ES 2 382 067 A1

Ejemplo 2

Resumen de experiencias en parcelas de campo en las que se aplicaron las mezclas

5 Se llevó a cabo un estudio en el que, sobre un suelo clasificado según el sistema de la FAO de 1998 como Umbrisol háplico, se delimitaron 24 parcelas de 5 x 5 m² cada una para el cultivo de pratenses (*Lolium multiflorum* Lam., y *Trifolium pratense* E.) y otras 24 parcelas también de 5 x 5 m² cada una para el cultivo de maíz (variedad Coxximo ciclo 200). Las 24 parcelas de pratenses o maíz se distribuyeron en cuatro bloques de seis parcelas cada uno, con una separación entre parcelas de distintos bloques de 3 m, y entre parcelas del mismo bloque de 2 m.

10 Los tratamientos consistieron en fertilizante comercial a base de nitrógeno, fósforo y potasio (NPK) solo, o bien mezclado con concha de mejillón, así como cada una de las tres mezclas de residuos descritas en el ejemplo anterior, y a la vez se mantuvo una zona de control, sin adición de ninguno de los productos anteriores. En resumen, Tratamiento 1: control (sin ninguna adición); Tratamiento 2: NPK comercial (8:24:16); Tratamiento 3: concha de mejillón y NPK comercial (8:24:16); Tratamiento 4: mezcla C-78; Tratamiento 5: mezcla B-58; Tratamiento 6: mezcla A-32.

20 En el diseño experimental, en cuatro bloques, dentro de cada uno de ellos las parcelas con los distintos tratamientos y las parcelas control estaban distribuidas al azar. La dosis de las distintas mezclas fue en todos los casos de 6 t ha⁻¹, la de concha fue también de 6 t ha⁻¹, y la de NPK 500 kg ha⁻¹. Los tratamientos fueron aplicados manualmente en cada parcela, y para mejor incorporación se pasó un motocultor.

25 Las especies pratenses se sembraron a boleo. En el maíz se realizó un sembrado directo de los granos con una sembradora neumática. Las cantidades de semillas empleadas en el sembrado de pratenses fueron 0,16 kg por parcela. En el sembrado del maíz, las dosis fueron las mismas que en el cultivo de pratenses. La distancia entre líneas fue de 70 cm y entre plantas de 15 cm. En el momento del sembrado ya estaban añadidos los correspondientes tratamientos en las parcelas.

30 En los meses de Julio y Octubre se tomaron muestras de suelo de la pradera y suelo del cultivo de maíz, 5 muestras en zig-zag en cada una de las 24 parcelas de prado y de maíz, a una profundidad de 20 cm, haciendo luego una muestra compuesta. Se diferenció suelo rizosférico y no rizosférico.

35 El muestreo de la vegetación herbácea se realizó igualmente en los meses de Julio y Octubre, recogiendo al azar cuatro cuadrados de 25 x 25 cm² por parcela. En el laboratorio se realizó una separación manual de planta sembrada y planta no sembrada (espontánea). Después se secaron en estufa a 80°C hasta peso constante.

Las muestras del vegetal de cultivo del maíz se recogieron en Octubre, tomando 21 plantas al azar en cada una de las parcelas sembradas con maíz. En el laboratorio, se pesaron tras secado en estufa a 80°C hasta peso constante.

40 Las determinaciones analíticas en suelos se realizaron empleando métodos estándar (como Guitián F., Carballas T. "Técnicas de análisis de suelos". Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, 1976; Tan K.H. "Soil Sampling, Preparation and Analysis". Ed. Marcel Dekker, New York, 1996).

45 En la vegetación, las muestras de las distintas especies se secaron en una estufa a 80°C hasta peso constante, determinando a continuación el contenido en materia seca.

La producción de materia seca total de especies sembradas y no sembradas se presenta en la Tabla VIII.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 382 067 A1

TABLA VIII

Valores medios (kg ha⁻¹) del Peso Total, peso de planta sembrada (Peso PS), y peso de planta no sembrada (Peso PNS) de la materia seca procedente de pradera, recogida en los muestreos de julio y octubre para los distintos tratamientos. Letras distintas señalan diferencias significativas entre tratamientos para p<0,05

	Tratamiento	Peso Total	Peso PS	Peso PNS
Julio	Control	88 ^a	88 ^a	0
	NPK	1044 ^b	1044 ^b	0
	NPK+C	1841 ^c	1841 ^c	0
	C-78	986 ^b	986 ^b	0
	B-58	821 ^b	821 ^b	0
	A-32	799 ^b	799 ^b	0
Octubre	Control	863 ^a	328 ^a	536 ^a
	NPK	3754 ^b	2165 ^a	1589 ^b
	NPK+C	3932 ^b	3698 ^b	234 ^a
	C-78	3311 ^b	3270 ^b	41 ^a
	B-58	3310 ^b	3187 ^b	123 ^a
	A-32	3057 ^b	2998 ^b	58 ^a

En el muestreo de Julio, los valores de la producción media total en el cultivo de pratenses van desde 88 hasta 1844 kg ha⁻¹ (Tabla VIII). El valor más bajo corresponde a las parcelas control, que presentan diferencias significativas con el resto de los tratamientos (p <0,05), mientras que las parcelas que recibieron el tratamiento NPK+C presentan una producción significativamente mayor que las demás parcelas.

En el segundo muestreo, los datos de producción media total oscilaron entre 863 y 3932 kg ha⁻¹, siendo de nuevo las parcelas control las que presentan una producción significativamente menor a la del resto de las parcelas.

Entre los dos muestreos se observan diferencias en cuanto a la producción total obtenida para cada tratamiento, siendo significativamente más elevada en el de Octubre que en el de Julio.

La mayor producción total de cada tratamiento en el muestreo de Octubre coincide con la mejora de las propiedades químicas de los suelos en relación al muestreo de Julio, obteniéndose un mayor pH, un aumento de los cationes básicos y de la capacidad de cambio, y un descenso del aluminio (no se incluyen los valores numéricos).

Cabe señalar que la producción de las especies sembradas superó la de especies no sembradas en los dos muestreos, pero particularmente en julio, donde casi la totalidad del forraje correspondía a las especies que habían sido sembradas.

ES 2 382 067 A1

Entre los dos muestreos se observan diferencias en cuanto a la producción de planta sembrada, siendo significativamente más elevada en el de Octubre que en Julio (Tabla VIII).

Los valores de la producción media de maíz para forraje oscilaron entre 148 y 2598 kg ha⁻¹ (Tabla IX). Las parcelas tratadas con NPK más concha de mejillón presentaron una producción de maíz significativamente más elevada que el resto de las parcelas; le siguen las parcelas que recibieron NPK sin concha y las parcelas con las mezclas. Las parcelas control son las de menor producción de entre todas (Tabla IX).

A continuación, mediante un análisis de regresión lineal por pasos sucesivos, se relacionaron los datos de producción de materia seca total y por especies con diferentes parámetros del suelo (Tablas X y XI). Este análisis estadístico se hizo tanto para la pradera como para el suelo con cultivo de maíz.

TABLA IX

Valores medios (kg ha⁻¹) de la materia seca del maíz recogido en el muestreo de Octubre para los distintos tratamientos. Letras distintas señalan diferencias significativas entre tratamientos para p<0,05

Tratamiento	Media	Desviación típica	Error típico	Mínimo	Máximo
Control	148 ^a	118	59	36	299
NPK	1318 ^b	594	297	711	1935
NPK+C	2598 ^c	737	369	1679	3455
C-78	718 ^{ab}	319	159	366	1099
B-58	655 ^{ab}	312	156	291	1044
A-32	736 ^{ab}	426	213	211	1091

Si se considera el peso seco total (especies sembradas más no sembradas) para cada muestreo, se observa que los parámetros que explican la varianza del peso seco no son siempre los mismos (Tabla X); así, en el caso de la pradera, en el muestreo de Julio, el Ca en la fase líquida junto con el P disponible y el pH en agua del suelo no rizosférico explican un 65% de la varianza de la producción de materia seca.

En el muestreo de Octubre, la producción total está muy relacionada con el Al en la rizosfera, ya que entre el porcentaje de Al en el complejo de cambio y su concentración en la disolución del suelo explican un 70% de la varianza de la producción de materia seca (Tabla X).

TABLA X

Variables que explican la varianza del peso seco total de la vegetación de pradera en el muestreo de Julio en el suelo no rizosférico (SNR) y en el muestreo de Octubre en el suelo rizosférico (SR)

	Variable	R ²
Julio	Ca disolución	0,36
(SNR)	P Olsen	0,57

ES 2 382 067 A1

	pH en agua	0,65
5	Octubre	% Al
		0,57
10	(SR)	Al disolución
		0,70

En el cultivo del maíz la producción de materia seca total está relacionada con la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICe) y la relación C/N del suelo no rizosférico, explicando entre las dos un 46% de la varianza. De los parámetros determinados en la rizosfera, la CICe es la que explica un mayor porcentaje de la varianza en la producción, un 19% (Tabla XI).

TABLA XI

Variables que explican la varianza del peso seco total en el cultivo de maíz, en el muestreo de Octubre, en el suelo no rizosférico (SNR) y en el suelo rizosférico (SR)

	Variable	R²
	CICe	0,32
25	(SNR)	C/N
		0,46
30	(SR)	CICe
		0,19

Dados los resultados de este experimento, se puede concluir que los suelos enmendados, tanto con las distintas mezclas como con concha, presentan mejores características químicas que los suelos de las parcelas control y de las parcelas NPK, ya que aumenta el pH y los nutrientes y disminuye el Al en el complejo de cambio. Estas modificaciones son más intensas en la zona rizosférica. Por otro lado, la adición de las mezclas B-58 y A-32 (que incluyen concha pero no cenizas madereras) provoca un incremento del Al ligado a la materia orgánica, en forma de polímeros o como monómeros (Al no lábil), probablemente debido a la propia materia orgánica que las mezclas aportan. Los tratamientos disminuyen los monómeros inorgánicos de Al (Al Lábil) respecto al control. En la zona rizosférica no se encontró Al en disolución debido a que el aumento de pH en relación al suelo no rizosférico favoreció la precipitación de este elemento. Igualmente es destacable que al aplicar sobre los suelos las distintas mezclas, o bien la concha de mejillón por sí sola, disminuyen las especies de Al³⁺, considerado la forma más tóxica de aluminio, predominando en esas parcelas los complejos hidroxilados. Es importante el hecho de que en el segundo muestreo se obtiene un aumento de la producción de pratenses coincidiendo con las mejores condiciones de fertilidad (especialmente una disminución de la acidez y de la concentración de Al) sobre todo en el suelo rizosférico. Todo esto significa que los materiales añadidos van incorporándose al suelo de forma paulatina, modificando lentamente los parámetros que determinan la fertilidad edáfica, así como la producción vegetal. Dentro de los distintos tratamientos, las parcelas con NPK + concha presentan una mayor producción, tanto de pratenses como de maíz, seguidas de las abonadas con NPK y con las distintas mezclas. Pero de entre todas, son las mezclas de residuos y/o concha calcinada o triturada las únicas que no incluyen fertilizantes comerciales, por lo tanto su coste económico es muy inferior (incluso si incluyen las proporciones reivindicadas de concha calcinada o triturada), mejorando enormemente sus ventajas competitivas globales.

En definitiva, las mezclas de residuos utilizadas en este estudio resultaron efectivas en la mejora de la fertilidad del suelo y de la producción de pratenses y maíz (con claros incrementos respecto a las parcelas control), y su coste fue el menor de entre todos los materiales aplicados, ya que no incluían productos comerciales o bien incluían solamente una pequeña proporción de concha calcinada o triturada, con lo cual su ventaja es manifiesta. Por otro lado, dichas mezclas permiten el tratamiento y el reciclaje productivo de los residuos que integran, lo cual supone un valor añadido, especialmente si se tiene en cuenta que la recogida, tratamiento y reciclaje de residuos es una actividad comercial retribuida económicamente.

REIVINDICACIONES

1. Composición para su uso como fertilizante que comprende:

- 5
- a) cenizas de calcinación de concha de mejillón en una proporción de entre 40% y 55% respecto a peso seco,
 - b) lodos de EDAR en una proporción de entre 45% y 50% respecto a peso seco, y
 - 10 c) un componente seleccionado de entre cenizas de combustión maderera en una proporción de entre 3% y 5% respecto a peso seco y concha de mejillón triturada o calcinada en una proporción de entre 4% y 13% respecto a peso seco.

15 2. Una composición fertilizante, según la reivindicación 1, que comprende cenizas de calcinación de concha de mejillón en una proporción de entre 46% y 48% respecto a peso seco, lodos de EDAR en una proporción de entre 47% y 49% respecto a peso seco, y cenizas de combustión maderera en una proporción de entre 3% y 5% respecto a peso seco.

20 3. Una composición fertilizante, según la reivindicación 1, que comprende cenizas de calcinación de concha de mejillón en una proporción de entre 40% y 51% respecto a peso seco, lodos de EDAR en una proporción de entre 45% y 47% respecto a peso seco, y concha de mejillón triturada o calcinada en una proporción de entre 4% y 13% respecto a peso seco.

25 4. Una composición fertilizante, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

- a) carbono en un rango de entre 15 y 21% respecto a peso seco,
- 30 b) nitrógeno en un rango de entre 1,0 y 1,5% respecto a peso seco,
- c) calcio en un rango de entre 130 y 170 g/kg respecto a peso seco,
- d) magnesio en un rango de entre 2,0 y 4,5 g/kg respecto a peso seco, y
- 35 e) potasio en un rango de entre 4,0 y 7,0 g/kg respecto a peso seco.

40 5. Una composición fertilizante, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que está **caracterizada** porque la relación entre carbono y nitrógeno está comprendida en un rango de entre 11 y 16, porque tiene un valor de pH de entre 7,5 y 9,5 y porque tiene un valor de conductividad eléctrica comprendido entre 4,0 y 8,0 mS/cm.

6. Procedimiento para la obtención de una composición, como se describió en la reivindicación 1, que comprende:

- 45
- a) elaboración de una mezcla de cenizas de calcinación de concha de mejillón con lodos de EDAR,
 - b) almacenamiento de dicha mezcla durante al menos 48 horas, y
 - 50 c) adición de cenizas de combustión maderera y lodos de EDAR, y mezclado; o alternativamente, c') adición de concha de mejillón triturada o calcinada y lodos de EDAR, y mezclado.

55 7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde en la etapa a) se elabora una mezcla que consiste en una proporción de entre 93% y 95% de ceniza de calcinación de concha de mejillón respecto a peso seco y de entre 7% y 5% de lodos de EDAR respecto a peso seco.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, donde los lodos de EDAR de la etapa a) se seleccionan de entre aquellos que presentan una humedad de entre el 40% y el 98%.

60 9. Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 8, donde en la etapa a) se mantiene la mezcla durante al menos 48 horas a un pH superior a 12.

10. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el tiempo de almacenamiento de la etapa b) es de entre 48 y 72 horas.

65 11. Procedimiento según la reivindicación 6, donde en la etapa c) se adicionan cenizas de combustión maderera, en un porcentaje comprendido entre el 3% y el 5% respecto a peso seco, y lodos de EDAR de forma que el porcentaje final de lodos esté comprendido entre el 47% y el 49% respecto a peso seco.

ES 2 382 067 A1

12. Procedimiento según la reivindicación 6, donde en la etapa c') se adiciona concha de mejillón triturada o calcinada, en porcentaje comprendido entre el 4% y el 13% respecto a peso seco, y lodos de EDAR de forma que el porcentaje final de lodos esté comprendido entre el 45% y el 47% respecto a peso seco.

5 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6, 11 y 12, donde los lodos de EDAR de las etapas c) o c') se seleccionan de entre aquellos que presentan contenido en humedad comprendido entre el 40% y el 90%.

10 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 10-13, donde el pH de la etapa c) tras 2 horas es de entre 7 y 10.

15 15. Uso de una composición según la reivindicación 1, en la fabricación de un fertilizante o sustrato de crecimiento vegetal.

16. Uso de una composición según la reivindicación 1, en la fabricación de un producto apto como regenerador de zonas degradadas.

17. Uso de una composición según la reivindicación 1, en la fabricación de un producto para la retención de elementos contaminantes.

20 18. Uso según la reivindicación 17, donde los elementos contaminantes se seleccionan de entre arsénico, cromo, cadmio, cobre, y fósforo.

25 19. Uso de una composición según la reivindicación 1, en la fabricación de un producto para la retención de dióxido de carbono.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201200392

②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.04.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C05D3/00** (2006.01)
C05F7/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Base de datos EPODOC, , Oficina Europea de patentes, La Haya, [recuperado el 14/05/2012] Recuperado de EPOQUE, JP2001048687 & JP 2001 A (FUTABA) 20.02.2001	1-19
A	WO 03070650 A1 (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 28/08/2003, descripción, reiv. 1.	1-19
A	VEGA F.A. et al, Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine anthropic regosols, Journal of Hazardous Materials, vol. 169, pag. 36-45, (2009)	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la
misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación
de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha
de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
14.05.2012

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C05D, C05F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.05.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Base de datos EPODOC, , Oficina Europea de patentes, La Haya, [recuperado el 14/05/2012] Recuperado de EPOQUE, JP2001048687 & JP 2001 A (FUTABA) 20.02.2001	
D02	WO 03070650 A1 (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA)	28.08.2003
D03	VEGA F.A. et al, Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine anthropic regosols, Journal of Hazardous Materials, vol. 169, pag. 36-45, (2009)	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es una composición que contiene entre un 40 y un 55% en peso de cenizas de calcinación de conchas de mejillón, entre un 45 y un 50% en peso de lodos de EDAR y un tercer componente seleccionado entre un 3 a 5 % en peso de cenizas de combustión de madera y entre un 4 a 13% en peso de concha de mejillón triturada o calcinada.

También se reivindica un procedimiento para la fabricación de dicha composición así como su uso como fertilizante y para la retención de elementos contaminantes.

El documento D1, considerado el más cercano del estado de la técnica, divulga una composición para el crecimiento de plantas que contiene lodos, y cenizas de incineración de conchas entre otros componentes. No se especifica en este documento el tipo de lodos y el origen de las conchas que se utilizan en la composición, así mismo tampoco se menciona la utilización de cenizas madereras o conchas trituradas.

El documento D2 , citado por el solicitante divulga una mezcla fertilizante y su proceso de fabricación compuesta por lodos de depuradora y cenizas madereras.

El documento D3, también citado por el solicitante, se refiere a un aditivo para el suelo que contiene lodos de depuradora, paja de avena y conchas de mejillón trituradas. También se estudia en este documento la capacidad de este aditivo de retención de ciertos metales contaminantes.

La invención reivindicada en la presente solicitud difiere de los documentos citados en que ninguno de los documentos citados muestra una composición que contenga a la vez cenizas de concha de mejillón calcinada, lodos de depuradora y un tercer componente seleccionado entre cenizas madereras y concha de mejillón triturada o calcinada. Por tanto, la invención tal y como está recogida en las reivindicaciones 1 a 19 de la presente solicitud, implica un efecto mejorado comparado con el estado de la técnica. Además, no se considera obvio que un experto en la materia obtenga la invención a partir de los documentos mencionados anteriormente. Por consiguiente las reivindicaciones 1 a 19 de la presente solicitud son nuevas y tiene actividad inventiva. (R. art. 6.1 y 8.1 LP).