

Proyecto Fin de Máster
Máster en Ingeniería Ambiental

Evaluación del uso del residuo de concha de mejillón como fuente de Carbonato Cálcico para procesos de desulfuración de gases

Autor: María Luisa Santín

Tutores: Pedro García Haro
Fernando Vidal Barrero

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

Sevilla, 2019



Proyecto Fin de Máster
Máster en Ingeniería Ambiental

**Evaluación del uso del residuo de concha de
mejillón como fuente de Carbonato Cálcico
para procesos de desulfuración de gases**

Autor:

María Luisa Santín Gusmán

Tutores:

Pedro García Haro

Fernando Vidal Barrero

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Proyecto Fin de Carrera: Evaluación del uso del residuo de concha de mejillón como fuente de Carbonato Cálcico para procesos de desulfuración de gases

Autor: María Luisa Santín Gusmán

Tutores: Pedro García Haro

Fernando Vidal Barrero

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

A mis padres, Rocío y Julio, por ser esa fuente de inspiración y perseverancia, por enseñarme que no existen impedimentos para lograr tus objetivos cuando deseas algo con el corazón.

A mi hija, Paula, quien sin saberlo me ha dado el coraje necesario para vencer mis miedos y salir adelante con el único objetivo de hacer lo que esté en mis manos por verla feliz.

A mi compañero de vida, Alexis, por ser mi mejor amigo y apoyo incondicional, gracias por compartir mis sueños y ayudarme a ser mejor cada día.

María Luisa Santín

Sevilla, 2019

Agradecimientos

Quiero hacer extenso mi especial agradecimiento a los tutores del presente trabajo por permitirme realizarlo bajo su coordinación, en especial a Pedro García Haro por su predisposición para solventar todas mis dudas y la ayuda brindada para que pueda culminar de manera satisfactoria con la realización del mismo.

Agradecer también al profesor Constantino Fernández, coordinador del máster en Ingeniería Ambiental, quien como alumna extranjera me ha brindado los mecanismos necesarios para mi acceso al máster.

A mi familia por el apoyo recibido durante este periodo fuera de casa, sin el cual tal vez no hubiese podido continuar.

A mis amigas, Luciana y Mirella, mi familia en Sevilla, por brindarme los ánimos que necesitaba en los momentos de flaqueza y estar ahí siempre que las necesitaba.

Resumen

El sector de la acuicultura en España tiene establecido un mercado sólido no solo en la venta de producto fresco sino también en lo que se refiere a procesado; sobre todo en este último, el cual puede ser controlado ya que se realiza en lugares determinados, se generan anualmente toneladas de residuos.

Uno de los principales residuos generados es la concha de mejillón, la cual debe recibir una gestión adecuada para minimizar los impactos ambientales que puede causar; dentro de esta gestión se encuentra la valorización, proceso clave en el sistema de economía circular que se promueve a nivel Europeo y Estatal.

El presente trabajo pretende evaluar el uso del Carbonato Cálcico como materia prima secundaria obtenida de la concha de mejillón en los procesos de desulfuración de gases; para ello se analizará el estado del arte de este proceso, la forma de obtención del residuo y de la materia prima secundaria, un análisis de caso enfocado en la Comunidad Autónoma de Galicia y su aplicabilidad como sustituto de la caliza en estos procesos.

Abstract

The aquaculture sector in Spain has a solid market focused on the sale of fresh product and processing, especially in the latter. This can be controlled because it is done in certain places where tons of wastes are generated annually.

One of the main wastes generated is the mussel shell which must receive adequate management to minimize the environmental impacts that it can cause. Within this management is the valuation as a key process in the system of circular economy which is promoted at European and State level.

The present work aims to evaluate the use of Calcium Carbonate as a secondary raw material obtained from the mussel shell in the gas desulfurization processes. For this objective will be analyzed the state of the art of this process, the way of obtaining the waste and the secondary raw material. Finally will be presented a study of case focused on the Autonomous Community of Galicia and the applicability of Carbonate obtained from mussel shell as a substitute for limestone in t gas desulfurization processes.

Índice

Agradecimientos.....	viii
Resumen.....	x
Abstract.....	xi
Índice	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1. OBJETIVO Y ALCANCE.....	1
1.1. Objetivo General.....	1
1.2. Objetivos Específicos	1
1.3. Alcance	1
2. ANTECEDENTES	2
3. INTRODUCCIÓN	3
3.1. La Acuicultura: Producción y Consumo	3
3.2. El Mejillón	4
3.3. Medio de cultivo.....	6
3.4. Proceso de obtención de concha de mejillón de la planta de cocción.....	7
3.5. Estado del arte de la producción de Carbonato Cálcico a partir de conchas de mejillón.....	10
3.6. Métodos convencionales para la producción de Carbonato Cálcico	13
3.7. Análisis sobre la valorización de Concha de Mejillón.....	16
3.8. Estado del arte para el uso de conchas en desulfuración.....	20

3.9.	Marco Normativo	25
3.9.1.	Gestión de Residuos	25
3.9.2.	Economía Circular en la gestión de residuos.....	26
3.9.3.	El mejillón como residuo.....	28
4.	CASO DE ESTUDIO Y BASES DE DISEÑO	30
4.1.	Gestión de los residuos de la industria conservera en Galicia.....	34
4.2.	Potencialidades para la valorización de la Concha de Mejillón.....	37
4.2.1.	Obtención del residuo desde los centros de procesamiento	39
4.2.2.	Valorización del residuo de concha de mejillón proveniente de la industria conservera	39
4.2.3.	Aplicabilidad del Carbonato Cálcico proveniente del residuo de concha de mejillón para la desulfuración en centrales térmicas de combustión	46
4.2.4.	Factores a tomar en consideración para la implementación de la planta de valorización.....	49
4.2.5.	Retos y Oportunidades para la valorización de concha de mejillón y su uso en la desulfuración.	51
5.	CONCLUSIONES	54
6.	REFERENCIAS	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis individual del residuo de mejillón (ADAS, 2006).....	5
Tabla 2. Análisis de Inventario para la obtención de Carbonato Cálcico (Iribarren, 2010).16	
Tabla 3. Resultados del Análisis de Ciclo de Vida Comparativo.....	18
Tabla 4. Análisis de la composición de la concha de mejillón mediante un espectómetro de masas (% en peso).....	20
Tabla 5. Eficiencia en la remoción de SO ₂ de los sorbentes analizados.	22
Tabla 6. Composición química de las conchas marinas y de calizas (referencia) (% en peso) [Han et al. 2005, Jung et al. 2000, Murakami et al. 2000, Mohamed et al. 2012, Mohamad et al. 2016, Barros et al. 2009, Li et al. 2009, Hamester et al. 2012, Kwon et al. 2004, Jung et al. 2005].	22
Tabla 7. Comparativa entre diferentes sorbentes.	24
Tabla 8: Centros de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos en la Comunidad Autónoma de Galicia.....	34
Tabla 9. Distancia entre las industrias y los centros de gestión.....	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Ilustración 1: Distribución de la Acuicultura en Europa	3
Ilustración 2: Anatomía del Mejillón.	6
Ilustración 3: Diagrama descriptivo de la generación de concha de mejillón como residuo.	8
Ilustración 4: Diagrama de proceso para la obtención de Carbonato Cálcico a partir de conchas de mejillón.	11
Ilustración 5: Descripción del proceso de explotación a cielo abierto.	13
Ilustración 6: Descripción del proceso de obtención de Carbonato Cálcico Precipitado..	15
Ilustración 7: Descripción del proceso de obtención de Carbonato Cálcico Precipitado..	26
Ilustración 8: Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030.	28
Ilustración 9: Ubicación Geográfica del Área de Estudio.	30
Ilustración 10 : Ubicación Geográfica del Área de Estudio.	32
Ilustración 11: Ubicación Geográfica del Área de Estudio.	33
Ilustración 12: Distribución de Industrias por provincia.	33
Ilustración 13: Distribución de Industrias por provincia.	36
Ilustración 14: Distribución de Industrias por provincia.	37
Ilustración 15: Procesos comunes en la industria conservera y la de producción de CaCO ₃	38
Ilustración 16: Proceso de valorización simplificado.	40
Ilustración 17: Distancia entre puntos extremos de generación de residuo.	41
Ilustración 18: Zona de implantación de la planta de valorización.....	42
Ilustración 19: Distancia desde Sevilla hasta la Ria de Aurosa.	42
Ilustración 20: Diagrama del proceso de Transporte.....	43
Ilustración 21: Diagrama del proceso de Almacenamiento.	44
Ilustración 22: Diagrama del proceso de Calcinación.	45
Ilustración 23: Diagrama del proceso de Almacenamiento.	46
Ilustración 24: Factores de Sostenibilidad.	53

1. OBJETIVO Y ALCANCE

1.1. Objetivo General

Evaluar la factibilidad técnica respecto al uso del residuo de concha de mejillón como fuente de Carbonato Cálcico (CaCO_3) para ser usado como absorbente en procesos de desulfuración de gases industriales.

1.2. Objetivos Específicos

- Determinar el volumen de producción de residuo de concha de mejillón en España.
- Describir el/ los procesos productivos generadores del residuo de concha de mejillón.
- Evaluar los principales impactos ambientales asociados a su generación y las posibles opciones de valorización.
- Considerar las alternativas técnicas que pudiesen ser factibles para el uso del residuo de concha de mejillón en procesos de desulfuración de gases industriales.

1.3. Alcance

El alcance de este proyecto se sustenta sobre las bases de la economía circular enfocándose exclusivamente en la valorización del residuo de concha de mejillón en España, para la obtención de Carbonato Cálcico que servirá como materia prima en los procesos de desulfuración de gases industriales.

Este proyecto no se adentrará en la modificación de los procesos realizados dentro de las fábricas de procesamiento de conservas de mejillón, sino que se enfocará únicamente en el manejo del residuo desde los puntos de generación y su posterior valorización.

2. ANTECEDENTES

El presente trabajo surge con la finalidad de aportar un insumo al proyecto NETuWAS, donde se presta especial interés en la búsqueda de materiales de bajo coste y/o que representen un problema medio ambiental o económico para ser usados en la limpieza de gases de gasificación.

La valorización de residuos es uno de los pilares de la Economía Circular, a través de la cual nos encaminamos a transformar la economía lineal tradicional en un sistema más eficiente donde se aprovechan de mejor forma los recursos y se minimiza la generación de residuos. Aplicando este mecanismo nos acercamos a dar cumplimiento a los objetivos de desarrollo sostenible planteados por la Organización de Naciones Unidas en lo referente a la gestión de residuos; es por ello que resulta necesario investigar las posibles opciones que existen actualmente en el territorio nacional para poder ejecutar estas acciones.

Para el este estudio hemos tomado como residuo a la concha de mejillón, la cual se genera en España principalmente en la zona de Galicia; este residuo requiere ser gestionado de manera adecuada ya que caso contrario conlleva a la generación de impactos ambientales, es por ello que encontrar una alternativa de valorización resulta una opción atractiva con miras a convertir a este residuo en una materia prima secundaria

Dentro de las opciones de valorización más usadas para este residuo se encuentra su aplicación como fertilizante de suelos; y ya si hablamos a procesos de transformación más complejos encontramos que sirven de base para la elaboración de suplementos alimenticios para animales, aglomerados para la industria cementera y obtención de Carbonato Cálcico para ser usado en la eliminación de gases contaminantes como SO_2 y NO_x así como en la depuración de aguas residuales. También se reportan otras aplicaciones como por ejemplo la obtención de polipropileno, la fabricación de baldosas, sorbentes de colorantes y eliminación de mercurio (Acevedo et al., 2005)

El presente proyecto se enfoca precisamente en uno de esos usos, concretamente en la obtención de Carbonato Cálcico para ser usado en la eliminación de gases contaminantes, evaluando la factibilidad técnica del residuo de concha de mejillón para la limpieza de gases de gasificación de residuos sólidos urbanos.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. La Acuicultura: Producción y Consumo

Durante el año 2016 la producción mundial de acuicultura alcanzó 110,2 millones de toneladas, y de esta el 1.17 % lo aporta el mercado de la Unión Europea.

China es con diferencia el mayor exportador de bivalvos, pues sus exportaciones casi triplicaron a las de Chile, el segundo mayor exportador, en 2016. China también posee un consumo nacional importante, aunque la Unión Europea es el mayor mercado único de bivalvos (FAO, 2018). Las especies de moluscos bivalvos más comercializadas son los mejillones, las almejas, los peines y las ostras, y la gran mayoría de ellos son cultivados.

Las principales especies de acuicultura producidas en la Unión Europea se distribuyen según de la siguiente manera (APROMAR, 2018)

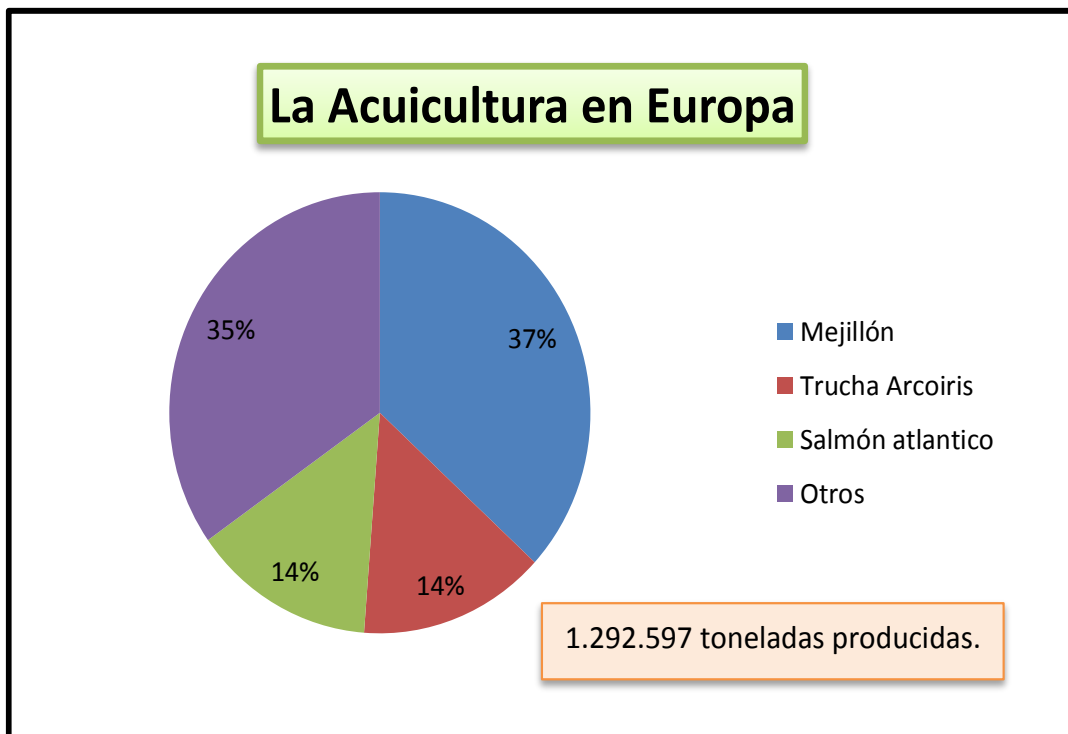


Ilustración 1: Distribución de la Acuicultura en Europa

Desde los años setenta España por su posición geográfica privilegiada dentro de la Unión Europea, al estar rodeada por el océano Atlántico, el mar Cantábrico y el mar Mediterráneo, y al poseer alrededor de 1200 km de costas llenas de rías y estuarios, es el estado miembro con mayor producción acuícola, alcanzando valores que ascendieron a las 283.831 t en 2016, seguido por el Reino Unido (194.492 t) y Francia (166.640 t) (APROMAR, 2018) (Fernández et al., 2013).

En cuanto a las tendencias de consumo, dentro de la Unión Europea el consumo per cápita de productos acuáticos se estima en 22,2 kg (en equivalente de pescado entero). Entre las especies acuáticas preferidas están, por orden de mayor a menor, el atún (varias especies), bacalao, salmón, abadejo, arenque, mejillones, caballa y merluza (APROMAR, 2018).

Según el Informe Anual de Consumo Alimentario 2017 publicado en el año 2018 por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España, en los hogares españoles el consumo per cápita de pescado por persona y año es de 23,73 kilogramos, y en lo que respecta a las conservas de pescados y moluscos se establece en 4,42 kilogramos (MAPA, 2017).

3.2. El Mejillón

El mejillón es una clase de molusco perteneciente a la familia de los bivalvos, concretamente a los lamelibranquios. Su concha está constituida por dos valvas alargadas, simétricas y de forma triangular, unidas por su parte dorsal a la charnela, una estructura que actúa en forma de bisagra que conjuntamente con el ligamento y dos músculos abductores permite que las valvas se abran o se cierren.

Las valvas o conchas representan el aproximadamente el 33% del peso del mejillón; estas están compuestas por Carbonato Cálcico en una proporción entre al 95% a 99% en peso, además presentan ciertas cantidades de otros elementos aunque en menor proporción (Paz – Ferreiro et al., 2012) (Tabla1).

Tabla 1. Análisis individual del residuo de mejillón (ADAS, 2006)

Parámetro	Unidades (base en materia seca)	Mejillones
pH		5,1
Materia Seca	g/kg	607
Amonio N	g/kg	26,3
Fósforo total	g/kg	2,56
Potasio Total	g/kg	0,91
Magnesio Total	g/kg	1,32
Níquel Total	mg/kg	<1,0
Zinc Total	mg/kg	9,13
Cadmio Total	mg/kg	<0,10
Cloro Total	mg/kg	<0,20
Cobre Total	mg/kg	1,63
Carbono Orgánico	%peso/peso	6,86
Radio C:N		3:01

Se ha demostrado que, además del componente principal de CaCO_3 , la concha es un conjunto extracelular de macromoléculas orgánicas que incluyen proteínas, pigmentos, glicoproteínas, lípidos y polisacáridos (Gao et al., 2015).

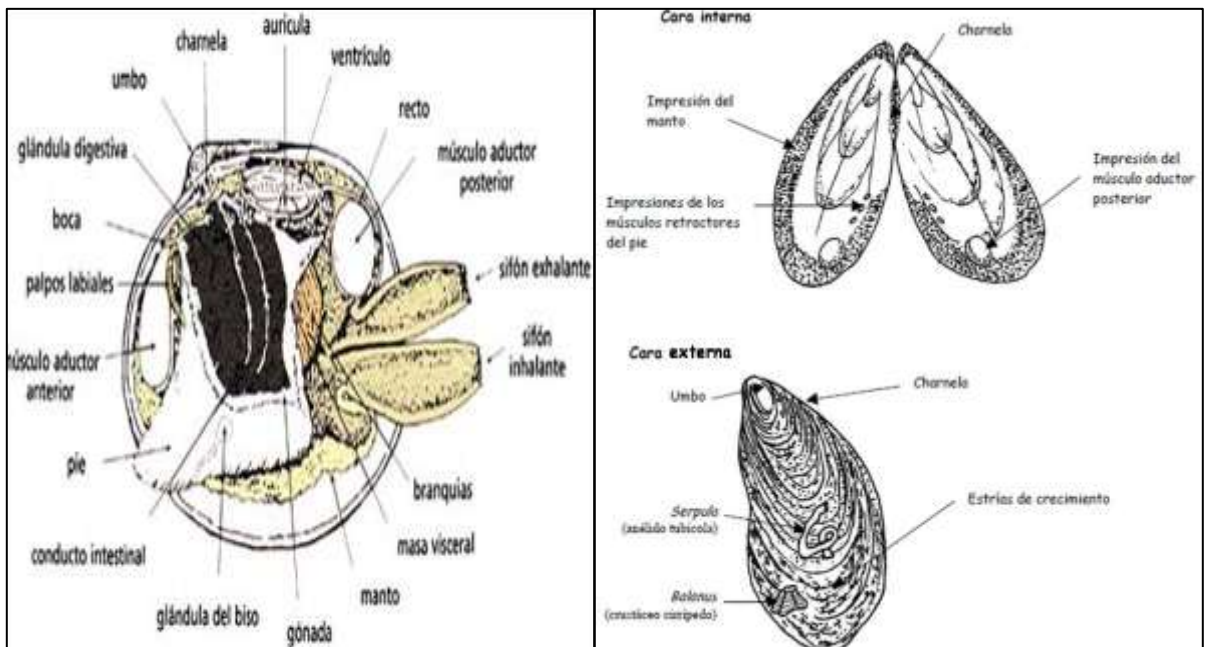


Ilustración 2: Anatomía del Mejillón (FAO, 2016) (Soler, 2014)

El mejillón posee en su estructura interna un manto, el cual se encuentra soldado a excepción de la salida de los sifones y el pie; este último está poco desarrollado, y presenta en su cara ventral un pequeño abultamiento con actividad secretora, la glándula del biso que es la encargada de secretar de manera natural una proteína que se endurece en contacto con el agua y a través de la cual se generan unos filamentos que permiten la fijación del mejillón al sustrato. El color y grosor del manto varían dependiendo del estado de actividad de las gónadas machos (manto amarillento – blanquecino) y hembras (manto naranja) (MAPA, 2001).

Su forma de alimentación es peculiar ya que la realiza mediante las branquias donde se produce por un lado la respiración y por otro la filtración de agua de mar con la finalidad de captar el fitoplancton que tenga disponible; esta capacidad de filtración que se establece entre 4 a 5 litros por hora convierte al mejillón en una especie capaz de eliminar materia orgánica y partículas en suspensión de su entorno (Rice, 2001) (Mejillón de Galicia, 2019).

En cuanto a la reproducción de este tipo de bivalvo, se establecen distintas formas de reproducción, que puede ser en algunas especies por hermafroditismo y en el caso del Mejillón Galloprovincialis por gametogénesis de sexos separados; en este último caso los machos y las hembras vierten sus gametos al mar para que se lleve a cabo la fecundación y la posterior formación de larvas, las cuales una vez desarrolladas y al haber alcanzado un tamaño adecuado se fijan al sustrato a través del biso.

El sustrato generalmente suelen ser las rocas del litoral aunque de ser el caso pueden adherirse también a cantos rodados, guijarros, otras conchas de moluscos muertos, cascotes de los barcos y otros objetos sumergidos que le permitan seguridad para su fijación (Miguéns, 2016). Medio de cultivo

El mejillón tiene afinidad por las zonas del litoral y aguas poco profundas adyacentes a esta; la costa de Galicia presenta características ambientales óptimas para el desarrollo de la especie, ya que cuenta con una extensión longitudinal de costa de aproximadamente 1309 km donde destaca la presencia de valles fluviales sumergidos

denominados rías. Las rías tienen una temperatura que oscila entre los 10°C y 20°C y una salinidad cercana al 34%, son zonas que presentan una profundidad entre los 40 y 50 metros caracterizadas por la presencia de fondos fangosos (Figueras et al., 2003).

El método de cultivo por excelencia llevado a cabo en Galicia es a través de Bateas, que son unas estructuras flotantes a manera de balsa construidas con madera. Consta fundamentalmente de bastidores de los cuales cuelgan unas cuerdas de un sistema de sujeción (cadenas o anclas de hormigón), uno de flotación (madera de barco, barriles huecos sellados, chapa de hierro), y uno de cultivo (cuerdas de red de nylon) (Figueras et al., 2003).

La semilla de mejillón puede ser recogida de las rocas que se encuentran en el litoral o de cuerdas colectoras suspendidas de la propia batea aunque existe un método adicional que consiste en aprovechar la época de reproducción del mejillón y sumergir dentro del agua a una profundidad de 1-2m una malla a manera de sustrato donde se fije el mejillón.

Una vez obtenida la semilla se procede a unir grupos de semillas a las cuerdas de la batea y se procede a sumergir las mismas dentro del mar. Una vez sumergidas, empieza la fase de crecimiento del mejillón hasta que alcanza unos 5cm, se estima que el periodo de tiempo necesario para llegar a este tamaño está entre los 4 a 6 meses; al haber alcanzado este tamaño se procede a separar las cuerdas en un número mayor con la finalidad de disminuir la densidad de moluscos en cada una de ellas y permitir su crecimiento hasta su tamaño comercial que suele ser de entre 7 a 10 cm.

Finalmente cuando el mejillón ha alcanzado un tamaño adecuado se realiza la cosecha, que no es más que transportar las cuerdas hacia una zona fuera del mar para proceder a retirarlo, lavarlo y clasificarlo según los criterios establecidos para su uso final (Iribarren, 2010).

3.3. Proceso de obtención de concha de mejillón de la planta de cocción.

La descripción de este proceso resulta fundamental para comprender como ocurre la generación del residuo objeto de este caso de estudio. Se tomó como referencia una planta de cocción ya que el procedimiento que se realiza en una conservera hasta la separación del mejillón de su concha es similar.

El proceso que se ha tomado como referencia es el que utilizó (Bello, 2012), para realizar un análisis de ciclo de vida para esta actividad.

La operación de describe a continuación:

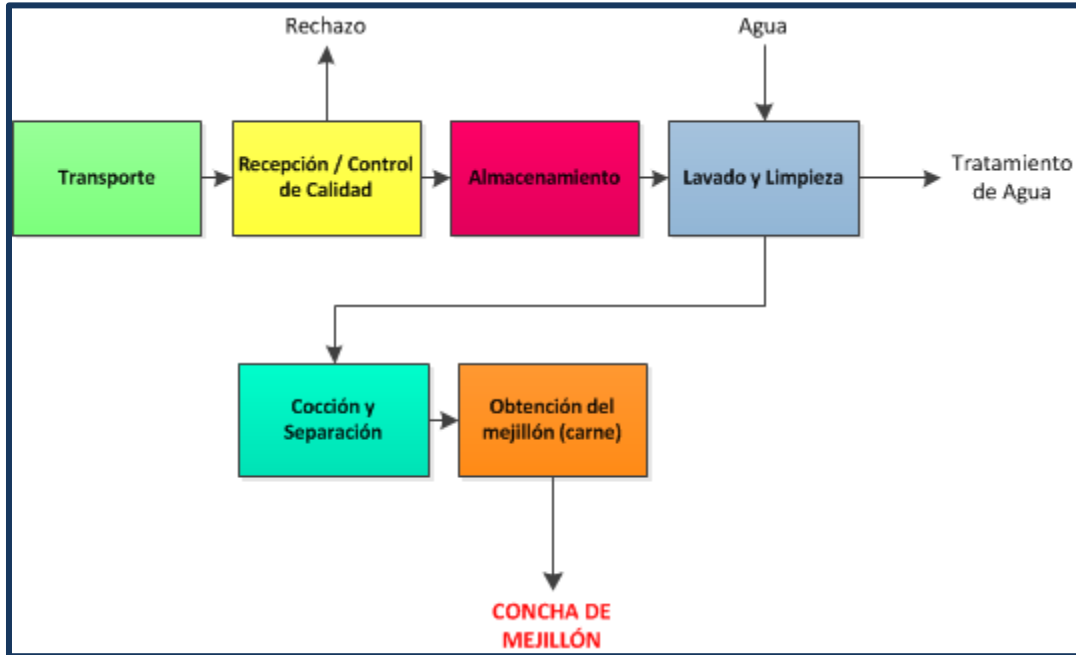


Ilustración 3: Diagrama descriptivo de la generación de concha de mejillón como residuo.

- **Transporte**

El principio de toda la operación inicia con el transporte de la materia prima hacia la fábrica de procesamiento. Los mejillones suelen venir en camiones directamente de las bateas hacia la planta, por lo que suelen llevar consigo una gran variedad de materiales provenientes del mar, como por ejemplo: plantas marinas, otros moluscos o sus crías, peces pequeños, tierra, lodo e incluso la propia cuerda que le sirvió de soporte durante su maduración y crecimiento.

- **Recepción / Control de Calidad**

Cuando la materia llega a la planta, esta pasa primeramente por un control de calidad que permite estimar la cantidad de residuos, como los ya explicados en el apartado anterior, que trae consigo el mejillón y que correspondería a un indicador denominado “tasa de rechazo”, esta tasa no considera a las conchas propias del mejillón como parte de ese residuo.

- **Almacenamiento**

Una vez se ha efectuado el control de calidad, los mejillones se almacenan en tolvas para luego a través de cintas transportadoras ser conducidos hasta el tromel de lavado.

Es importante mencionar que este proceso genera mucho ruido al momento de la descarga del mejillón en las tolvas y es fundamental controlar el periodo de almacenamiento ya que se empiezan a generar olores desagradables debido al proceso de degradación de la materia orgánica (Durán et. al, 2007) que acompaña a las valvas (restos de viandas, el botón de anclaje de la vianda a la concha, ciertas algas, viso, etc), y principalmente por el contenido proteico que contienen que se refleja en la generación de aminas de gran volatilidad (Miguéns, 2016), mercaptanos y ácido sulfhídrico (Durán et. al, 2007).

- **Lavado y Limpieza**

Según se reporta en la descripción realizada por Bello et al., 2012 (Bello et al.,2012), el agua usada durante este proceso puede ser una mezcla entre agua de mar pre-tratada y agua recuperada de las etapas de enfriamiento y lavado; estas últimas son usadas sin previo tratamiento ya que su carga orgánica es baja.

Iribarren et al., 2010 (Iribarren et al., 2010) realizan una descripción similar del proceso; sin embargo no mencionan que el lavado inicial deba hacerse con agua de mar pre – tratada sino únicamente se indica que deben ser lavados para eliminar las impurezas.

El proceso de lavado permite eliminar de los mejillones una gran cantidad de impurezas por lo que resulta imprescindible llevar el agua residual hacia un sistema de tratamiento adecuado.

Una vez lavados, con la ayuda de máquinas especializadas se procede a extraer los pelos externos que recubren al mejillón.

- **Cocción y Separación**

Una vez limpio el mejillón está apto para someterlo al proceso de cocción a vapor; durante este proceso los mejillones proceden a abrirse pudiendo así separarse y obtener por un lado las conchas (2 valvas) y por otro la carne del mejillón. Como ayuda complementaria a esta operación las conchas son enviadas a una maquina

vibratoria que facilita la separación del mejillón o lo que pudiese quedar de él en las conchas (Iribarren et al., 2010).

De la Autorización Ambiental integrada de la empresa CONSERVAS ISABEL DE GALICIA, S.L se pudo extraer información adicional donde se explica cómo se realiza el manejo del residuo, la empresa indica que una vez obtenida la concha de mejillón esta es triturada dentro de la planta para facilitar su transporte hasta el sitio de gestión (Xunta de Galicia, 2008) ; además pone de manifiesto que tanto el transporte como la gestión final del residuo tiene que ser ejecutado por gestores autorizados e inscritos en el registro de productores y gestores de residuos de Galicia, priorizando la entrega a gestores que realicen operaciones de valorización o que estén más próximos a la planta.

Los procesos posteriores a la separación del mejillón de su concha no se consideraron relevantes debido a que el objetivo es conocer como ocurre la generación del residuo más no el proceso de elaboración del producto final.

En función de su composición de las conchas podrían usarse en una variedad de aplicaciones, pero el almacenamiento esta sin la eliminación de proteínas es problemático, para lo cual se plantean estudios que permitan eliminar este contenido proteico a través del uso de enzimas (Murphy et al., 2018)

3.4. Estado del arte de la producción de Carbonato Cálcico a partir de conchas de mejillón.

La valorización de los residuos de concha de mejillón para la obtención de Carbonato Cálcico es un proceso que llama la atención con miras al uso de este material como materia prima secundaria en la industria; es por ello que en la actualidad se encuentran ya diseñados algunos procesos productivos encaminados a realizar esta transformación.

A continuación se procede a detallar el proceso considerado por Iribarren et al., 2010 (Iribarren et al., 2010), para analizar el ciclo de vida de la producción de Carbonato Cálcico a partir de concha de mejillón en Galicia, y a través del cual se detallan paso a paso cada uno de los procesos que se llevan a cabo para esta transformación:

- **Transporte**

Las conchas son transportadas por camiones desde la planta de conserva hasta la planta de valorización.

- **Recepción y almacenamiento**

Una vez que han llegado a la planta, las conchas son depositadas en tolvas que sirven como almacenamiento temporal previo a al procesamiento para su transformación.

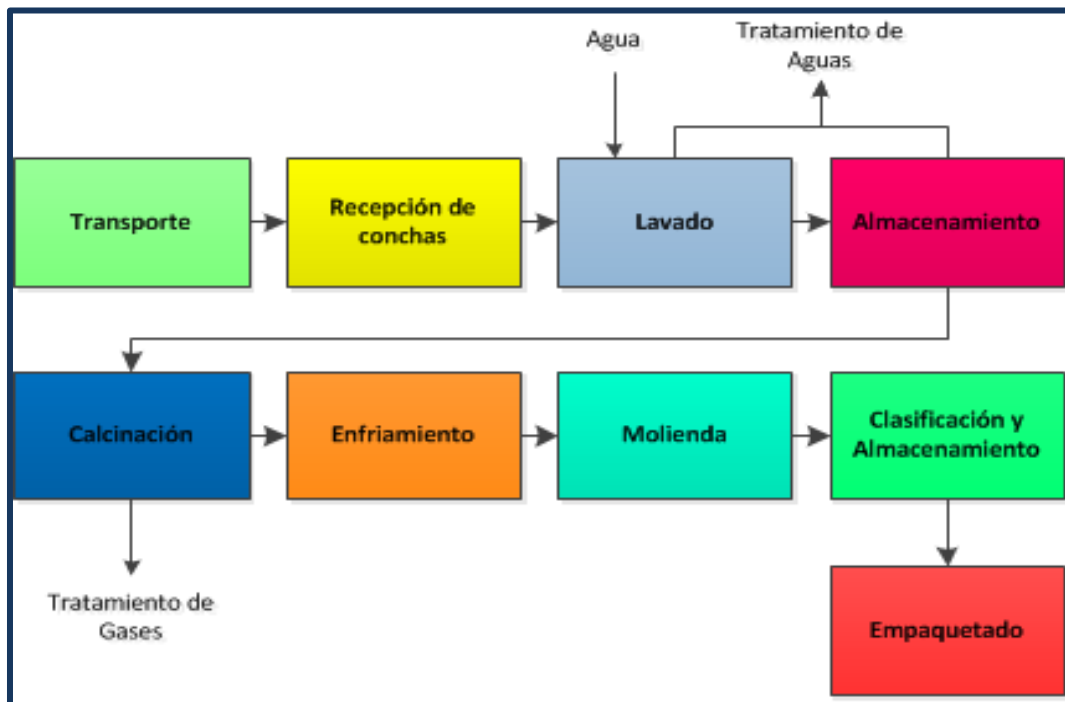


Ilustración 4: Diagrama de proceso para la obtención de Carbonato Cálcico a partir de conchas de mejillón.

- **Lavado y Secado**

El lavado se lo realiza con el objetivo es eliminar en contenido de sal que todavía traen consigo las conchas y con ello evitar procesos de corrosión en los equipos y obtener un producto final concentrado.

Para este proceso se utiliza gran cantidad de agua dulce, aproximadamente 60 m³/100 ton; la operación consiste básicamente en la adición de agua a contracorriente dentro de máquinas de lavado rotatorias. Con este tipo de lavado se consigue un contacto más íntimo entre el agua y las conchas y con ello se mejora la eficiencia en la eliminación de la sal e impurezas.

Una vez lavadas las conchas se procede a la eliminación del exceso de agua que contienen, esto se realiza colocándolas sobre una rejilla provista de un mecanismo de agitación, el cual ayuda a mejorar su eliminación.

Como resultado final de este proceso se obtienen por un lado las conchas lavadas y por otro, lodos y aguas residuales de proceso, las cuales deben ser canalizadas hacia un sistema de tratamiento.

- **Almacenamiento**

Finalmente las conchas son almacenadas en silos por un periodo máximo de 3 días, y el exceso de agua que aún se desprende de ellas (lixiviado) es recolectado por la parte inferior del silo y canalizado hacia la planta de tratamiento.

- **Calcinación**

El siguiente paso consiste en el tratamiento térmico de las conchas de mejillón a través de la calcinación; este proceso se lleva a cabo en un horno rotatorio donde se realizan de manera conjunta dos operaciones, primeramente el secado de las conchas que debido al proceso de lavado previo aún contienen cierta humedad; este secado se realiza a una temperatura estimada en 190°C durante 18 minutos. Luego se incrementa la temperatura alrededor de 550°C para iniciar con el proceso de calcinación y se mantiene así durante 15 minutos.

- **Enfriamiento**

El material resultante se encuentra a elevada temperatura por lo que resulta necesario someterlo a un sistema de enfriamiento, el cual consiste en atomizar agua al material para bajar su temperatura hasta unos 200°C, seguido de una refrigeración con aire que permite llegar hasta una temperatura de 60°C.

Al ser esta una operación que implica la generación de gases hay que conducirlos hacia un sistema de tratamiento; en este proceso en concreto todos los gases generados son tratados mediante un filtro de mangas y un oxidante térmico regenerativo.

- **Molienda, Clasificación y Almacenamiento.**

Una vez se ha enfriado el material, es transportado a través de un tornillo sin fin hacia la banda transportadora que alimenta el molino; aquí se tritura y pasa por

una criba con la finalidad de obtener diferentes granulometrías, si el material no cumple con la granulometría adecuada es enviado nuevamente a molienda. En función del tamaño de partícula se realiza la clasificación para proceder a su almacenamiento.

Finalmente puede almacenarse en silos o en paquetes individuales dependiendo del uso para el cual esté destinado y ser transportados hasta su destino final; resulta importante recalcar que algunos productos formados a través de este proceso suelen tener niveles de pureza de alrededor del 90%-95% en peso de Carbonato Cálcico.

3.5. Métodos convencionales para la producción de Carbonato Cálcico

El Carbonato Cálcico es la sustancia mineral presente en gran proporción (98.5% en peso) en rocas sedimentarias denominadas calizas. El método de obtención de este tipo de mineral se realiza a través de la explotación de yacimientos de piedra caliza; existen dos formas de explotar: a cielo abierto o subterránea aunque la primera es la más común y se lleva a cabo según el siguiente detalle (Acevedo et al., 2005).

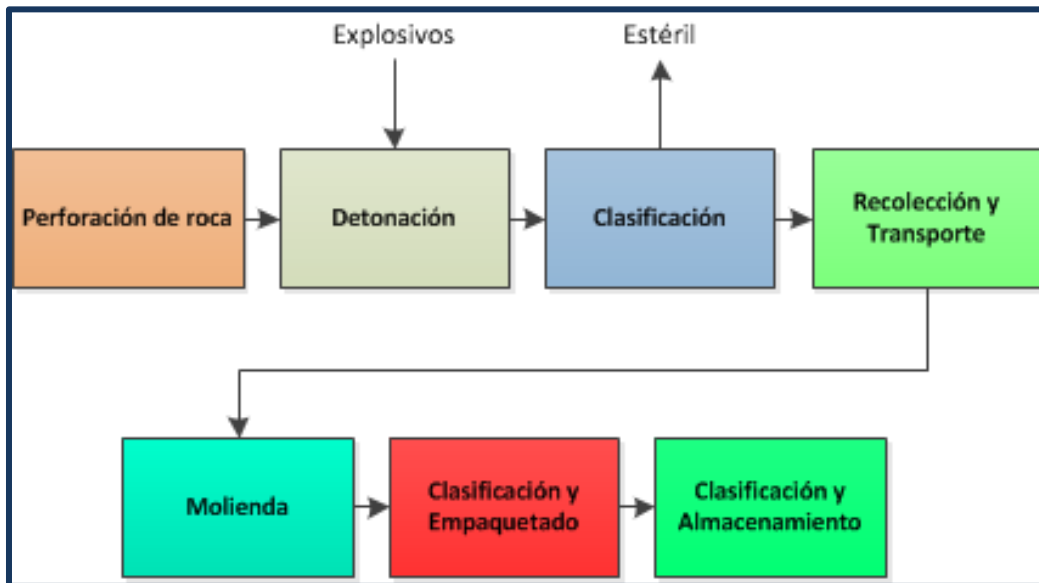


Ilustración 5: Descripción del proceso de explotación a cielo abierto.

- **Perforación:**

Se realiza una perforación de la roca con una profundidad estimada en función del banco que se desea explotar; cada perforación suele tener una distancia de 8 a 12 metros entre sí.

- **Detonación:**

En cada una de las perforaciones realizadas se introduce un explosivo de forma controlada con la finalidad de generar explosiones consecutivas y fragmentar la roca para poder extraer el material.

- **Clasificación, Recolección y Transporte:**

El material resultante es recogido en camiones mediante el uso de maquinaria de carga y transportado hacia la molienda; parte del material es separado de manera inicial ya que corresponde a una fracción estéril y es llevado a un botadero. También se genera mineral de baja ley que no resulta factible someterlo a un proceso de molienda y debe ser trasladado a un botadero especial y controlado.

- **Molienda:**

En el molino ingresan fracciones de roca grandes que deben ser reducidas hasta obtener una granulometría determinada que generalmente suele ser menor a los 45mm (IGME, 2006).

- **Clasificación, Empaquetado, Almacenamiento y Comercialización:**

Una vez se finalizada la molienda, se procede eliminar las impurezas que pueda contener el Carbonato Cálcico para proceder a clasificarlo y empaquetarlo según su granulometría y posteriormente almacenarlo y comercializarlo.

Existe otro tipo de Carbonato Cálcico denominado “Carbonato Cálcico Precipitado”, a diferencia del anterior que se obtenía únicamente mediante transformación física de roca caliza, en este proceso intervienen también reacciones químicas que permiten precipitar el Calcio (Ca) en forma de Carbonato (CO_3^{2-}) al reaccionar con CO_2 (Berrú et al, 2014)

El proceso se desarrolla de la siguiente manera:

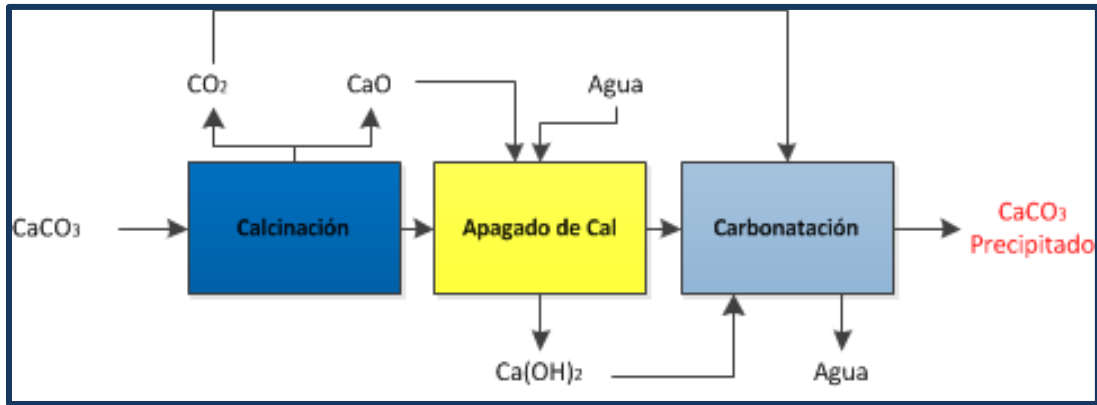


Ilustración 6: Descripción del proceso de obtención de Carbonato Cálcico Precipitado.

- **Calcinación:**

Se calcina la piedra caliza en hornos a una temperatura superior a los 900°C, obteniéndose como productos de la reacción Óxido de Calcio o Cal Viva (CaO) y CO₂.

- **Apagado de Cal:**

La Cal Viva (CaO) obtenida es transformada en Cal Apagada mediante su hidratación con H₂O, para formar Hidróxido de Calcio (Ca (OH)₂).

- **Carbonatación:**

El Hidróxido de Calcio (Ca (OH)₂) resultante es sometido a un proceso de carbonatación con CO₂; el CO₂ que se usa en este proceso es que se obtuvo como producto en la reacción de calcinación del Carbonato Cálcico como resultado de esta última reacción química se produce Carbonato Cálcico en forma de precipitado y agua.

En cualquiera de los dos procesos para la obtención de Carbonato Cálcico es necesaria la explotación de un yacimiento mineral; estas explotaciones traen consigo contaminación atmosférica y acústica así como una evidente alteración de los ecosistemas ya que se está modificando el entorno natural y el paisaje.

La recuperación de estas áreas una vez que ha culminado la fase de explotación abarca múltiples fases que van desde la reconstrucción del relieve que se ha visto afectado por las perforaciones, voladuras y extracción de material, la recuperación de los suelos para facilitar el desarrollo de organismos vivos en él y finalmente la integración paisajista desde un enfoque estético y funcional con el entorno natural que rodea a la cantera (Jatib et al., 2014)

3.6. Análisis sobre la valorización de Concha de Mejillón

Iribarren et al., 2010 (Iribarren et al., 2010) realiza un Análisis de Ciclo de Vida sobre la valorización de la concha de mejillón como Carbonato Cálcico y lo compara frente a su disposición en vertedero; resulta importante mencionar que el presente estudio tiene como límite geográfico a Galicia por lo que los datos aportados resultan muy representativos.

Tanto para la valorización como para la gestión del residuo en vertedero se evalúan todos los impactos relacionados desde el origen que dio lugar al mismo, tomando como base de cálculo 100 toneladas de residuo de concha de mejillón.

El proceso de transformación de la concha de mejillón en Carbonato Cálcico que se tomó como referencia para realizar este Análisis de Ciclo de Vida fue el descrito en el apartado 1.1.01 del presente documento.

En la tabla 2 se muestra el análisis de inventario para la obtención del Carbonato Cálcico a partir de cocha de mejillón realizado por Iribarren et al.

Tabla 2. Análisis de Inventario para la obtención de Carbonato Cálcico (Iribarren et al., 2010)

ENTRADAS				SALIDAS			
De la Tecnofera				A la Tecnofera			
MATERIALES				PRODUCTOS			
1	Materias Primas			1	Productos despachados de CaCO ₃ **	65	ton
	• Concha de mejillón+restos*	100	T	TRATAMIENTO DE AGUA			
	• Serrín	5	T	1	Lodos	2,5	T
2	Productos químicos y otros materiales			2	Cenizas	2	T
	• Coagulante	55	L	Al Medio Ambiente			
	• DAF Floculante	6	kg	EMISIONES AL OCÉANO			
	• Floculante	7,5	L	1	Carbono Orgánico Disuelto	8,8	kg O ²
	• Propano	2,1	T	2	Demanda química de oxígeno (DBO ₅)	0,2	kg O ³
	• Antiincrustante	0,7	L	3	Sólidos Suspendedos	1,6	kg
	• Biocida	0,7	L	4	Nitrógeno Orgánico	0,5	kg
	• Diesel	57	L	5	Nitrógeno Amoniacal	0,1	kg
	• Bolsas Grandes de Propileno	17	u	6	Grasas	0,6	kg

3	Agua			7	Fosfatos	0,1	kg
	• Agua fresca	60	m ³	8	Nitratos	0,3	kg
	• Agua de enfriamiento	35	m ³	<u>EMISIONES A LA ATMÓSFERA</u>			
<u>ENERGÍA</u>				1	Agua	35	ton
1	Energía Eléctrica	1,6x10 ⁴	kWh	2	Aire	1,4x10 ⁵	m ³
<u>TRANSPORTE</u>				3	NH ₃	0,2	kg
1	Materias Primas	216,3	km	4	Partículas	0,6	kg
2	Productos	299,7	km	5	SO ₂	3	kg
				6	NO _x	32,3	kgNO ₂
				7	CO ₂	6x10 ³	m ³
				8	O ₂	3,6x10 ⁴	m ³
				9	CO ₂	22	kg

* 56 toneladas de concha + 44 toneladas de restos.

** Distribuido como: 3 toneladas de CaCO₃ de tamaño medio, 10 toneladas de CaCO₃ fino, 24 toneladas de CaCO₃ micronizado (menor 1micra), 28 toneladas de CaCO₃ + serrín.

Para la realización del análisis computacional del inventario usaron el software SimaPro7, las bases de datos de Ecoinvent y en casos puntuales otras como la base de datos ETH ESU.

Para la clasificación y categorización de impactos usaron las directrices fijadas por las ISO 14040: 2006; ISO 14044: 2006 y en el caso de análisis de ACV retrospectivos se usó el método CML 2001

Las categorías de impacto evaluadas fueron las siguientes:

- Potencial de acidificación (AP)
- Potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP)
- Potencial de agotamiento abiótico (ADP)
- Potencial de calentamiento global (GWP)
- Potencial de eutrofización (EP)
- Potencial de formación de oxidante fotoquímico (POFP)
- Potencial de ecotoxicidad acuática (FETP)
- Potencial de ecotoxicidad acuática marina (METP)
- Potencial de ecotoxicidad terrestre (TETP)
- Potencial de toxicidad humana (HTP).

En el trabajo se evaluaron las dos opciones (valorización y disposición en vertedero) bajo los siguientes escenarios:

1. La producción de 65 toneladas de Carbonato Cálcico a partir de las 100 toneladas de conchas de mejillón y la producción de 317 GJ de energía como se define en la base de datos de Ecoinvent para el mix energético Español.
2. El manejo de 100 toneladas de concha de mejillón en vertedero, la producción convencional de 65 toneladas de Carbonato Cálcico como se define en la base de datos de Ecoinvent y la producción de 317 GJ de energía de acuerdo al mix energético Español.

Los resultados obtenidos del Análisis de Ciclo de Vida se detallan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados del Análisis de Ciclo de Vida Comparativo.

Impactos	Expresión	Escenario 1	Escenario 2
ADP	kg Sbeq	$4,70 \times 10^2$	$3,68 \times 10^2$
GWP	kg CO ₂ eq	$7,75 \times 10^4$	$4,96 \times 10^4$
ODP	kg CFC-11eq	$4,77 \times 10^{-3}$	$8,67 \times 10^{-3}$
HTP	kg 1,4-DB eq	$1,22 \times 10^4$	$1,06 \times 10^4$
FETP	kg 1,4-DB eq	$4,91 \times 10^3$	$3,29 \times 10^3$
METP	kg 1,4-DB eq	$1,24 \times 10^7$	$8,88 \times 10^6$
TETP	kg 1,4-DB eq	$3,08 \times 10^2$	$1,06 \times 10^2$
POFP	kg C ₂ H ₄ eq	22,24	17,49
AP	kg SO ₂ eq	$5,97 \times 10^2$	$4,58 \times 10^2$
EP	kg PO ₄ ³⁻ eq	$1,07 \times 10^2$	26,81

Una vez realizado el Análisis de Ciclo de Vida se determinó que la valorización de la concha de mejillón presenta impactos ambientales más desfavorables que la opción de disposición final en vertedero; además, como el análisis realizado fue desde el origen de la actividad generadora del residuo, se encontró que la gestión de subproductos de mejillón contribuye a los impactos ambientales potenciales en menor medida que el cultivo de mejillón, la purificación y la transformación de conservas.

La opción de disponer los residuos de concha de mejillón en un vertedero únicamente presenta datos desfavorables en lo que respecta al potencial de agotamiento de la capa de ozono; sin embargo, los impactos ambientales referentes al uso del suelo y el impacto social que traen consigo los vertederos no lo convierten en una opción atractiva y además

al no obtener un producto que pueda ser usado como materia prima secundaria, no aporta al cumplimiento de los objetivos planteados dentro de la economía circular.

Iribarren et al. (Iribarren et al., 2010) , destaca que de acuerdo con la caracterización ambiental realizada a la valorización de la concha de mejillón para producir Carbonato Cálcico , se recomienda actuar en el proceso de calcinación (minimización del consumo de propano, evaluación de alternativas al propano, optimización del tratamiento de gases) así como en la gestión de residuos (valorización de lodos y uso de las cenizas generadas en el proceso), junto con acciones adicionales relacionadas con el transporte y el uso de electricidad.

Freitas de Alvarenga et al., 2012 (Freitas de Alvarenga, 2012), realiza un estudio comparativo similar pero enfocado a la valorización de concha de ostras como Carbonato Cálcico frente a su disposición en vertedero. El análisis de ciclo de vida está enfocado geográficamente en Brasil, toma como unidad funcional 1kg de ostras y utiliza como background la base de datos de Ecoinvent y para evaluar los impactos de usó el Eco-indicador 99 H / A.

En la valorización solo se consideraron como entradas la energía y el consumo de agua y se dejaron fuera de los límites del sistema las emisiones al agua, suelo, aire debido a que no contaban con información al respecto; tampoco se consideraron los impactos asociados al cultivo marino o la infraestructura donde se realizaban los procesos generadores del residuo.

Como resultado Freitas de Alvarenga et al.,obtiene que la valorización tiene menores impactos ambientales que la disposición en vertedero pero que estos impactos dependen principalmente de la distancia entre la fuente generadora del residuo y la planta de valorización, la cual no puede ser superior a 323km, caso contrario los beneficios ambientales disminuyen. Además destacan al igual que Iribarren et al. que otro beneficio de la valorización de la concha como Carbonato Cálcico es la no ocupación de suelo dentro del vertedero.

Una de las deficiencias del estudio es que los datos para el análisis de la producción de Carbonato Cálcico a partir de las conchas se obtuvieron mediante investigación en laboratorio porque lo que no se puede asegurar que sean totalmente extrapolables a una instalación industrial.

3.7. Estado del arte para el uso de conchas en desulfuración

En la actualidad el uso de conchas como materia prima secundaria para la obtención de Carbonato Cálcico es un tema de investigación a nivel mundial; de la información bibliográfica buscada se destaca que la mayoría de investigaciones efectuadas al respecto han sido realizadas en países como Corea (Jung, 2003) (Jung et al.,2000) (Kim et al., 2012) (Hung et al., 2012).

En estas investigaciones se han realizado análisis de las propiedades físicas del Carbonato Cálcico obtenido del mejillón, así también de las condiciones de operación y variables del proceso que ofrecieron los mejores resultados.

Hung, 2003 (Hung, 2003), realiza un estudio donde evalúa precisamente la capacidad de la concha de mejillón para remover SO_2 y NO_x , y a su vez determina mediante un espectómetro de masas la composición elemental de estas.

Tabla 4. Análisis de la composición de la concha de mejillón mediante un espectómetro de masas (% en peso).

COMPONENTES DE LA CONCHA DE MEJILLÓN														
Ca	Mg	Na	K	Mn	Al	Zn	Si	Cu	Pb	Cr	Ni	Cd	Fe	As
21,060	55.3	142.7	1.175	1.163	0.0497	0.01739	0.008	0.1852	0.423	1.363	0.734	0.076	6.82	0.071

Algunos investigadores indican que la variabilidad en el contenido en álcalis (Na y K) en los diferentes tipos de conchas puede afectar significativamente a la cinética de desulfuración ya que los álcalis podrían catalizar la reacción (Murakami et al., 2006). En el caso de captura de SO_2 el óptimo parece hallarse en un 2% en peso de álcalis (Han et al. 2005).

Hung, 2003 (Hung, 2003) en su investigación realiza pruebas experimentales usando Carbonato Cálcico obtenido de concha de mejillón para evaluar la eficiencia de la reacción de hidratación / calcinación en un reactor de lecho fijo, a una temperatura de 150°C y un contenido de agua del 10%. El gas simulado para realizar esta experimentación contenía 1800 ppm de SO_2 , 250 ppm de NO y O_2 (6%).

Se trabajó a su vez con dos tamaños de partícula malla 40/60 y malla 100/115, siendo esta última la de menor tamaño.

Con la información obtenida dentro de la investigación el autor concluye que el contenido de Óxido de Calcio (CaO) Tabla 6, el volumen y distribución del tamaño de los poros, el área y la superficie específica tienen una fuerte influencia en la reactividad del sorbente frente a la eliminación de SO₂ y NO_x según se detalla a continuación:

- La velocidad de reacción y por ende el proceso de eliminación de SO₂ se ven favorecidos cuando el mejillón ha sido sometido a un proceso de calcinación / hidratación ya que este mejora la distribución del tamaño de poros y la superficie específica BET.
- El tamaño de partícula del sorbente es inversamente proporcional a su superficie específica; es decir que cuanto mayor es el tamaño de partícula menor es su superficie específica lo que produce que el área de contacto íntimo entre el gas ácido y el sorbente disminuya, afectando a la eficiencia en la remoción del gas; por ejemplo:
 - La tasa de eliminación de SO₂ del mejillón de tamaño malla 40/60 fue de 0.63mmol/g y el de malla 100/115 0.72mmol/g.

Kim et al. (Kim et al., 2012) realiza una investigación para evaluar la eficiencia en la remoción de SO₂ que tienen algunos sorbentes como la Caliza, Almeja, Mejillón, Conchas varias y Ostras; para este caso se realizaron experimentaciones en un reactor de lecho fijo, con un contenido de agua del 12.5%, concentración de SO₂ de 1800ppm, temperatura de reacción de 150°C y flujo de gas de 3 L/min.

Los resultados obtenidos concuerdan con los de (Hung, 2003) en lo que se refiere a que luego del proceso de calcinación / hidratación se consigue un incremento de la superficie específica, la distribución del tamaño de poro y diámetro de las conchas (incluida la de mejillón).

Este trabajo también menciona que una correcta hidratación del sorbente contribuye con el aumento de la superficie específica y establece que la hidratación óptima se lleva a cabo en condiciones isotérmicas a 90°C; este dato también coincide con los resultados obtenidos por (Hung, 2003).

Además de la información expuesta en los apartados anteriores; se aporta datos respecto a la concentración de SO₂ a la salida del reactor donde se indica que esta decreció

notablemente durante los 20 primeros minutos de la reacción y luego empezó a incrementar.

Dentro de las conclusiones más relevantes se destacan las siguientes:

- Producto del incremento de superficie específica y tamaño de poro del sorbente la eficiencia en la remoción de SO₂ se ve favorecida.
- De los sorbentes estudiados se encontró que la eficiencia en la remoción de SO₂ obtenida con la concha de mejillón fue la más baja comparada con los demás Tabla 5.

Tabla 5. Eficiencia en la remoción de SO₂ de los sorbentes analizados.

Tipo de sorbente	Eficiencia en la remoción de SO ₂ mmole/g
Caliza	0.5415
Almeja	0.600
Mejillón	0.391
Conchas varias	0.751
Ostras	0.697

Tabla 6. Composición química de las conchas marinas y de calizas (referencia) (% en peso) [Han et al. 2005, Jung et al. 2000, Murakami et al. 2000, Mohamed et al. 2012, Mohamad et al. 2016, Barros et al. 2009, Li et al. 2009, Hamester et al. 2012, Kwon et al. 2004, Jung et al. 2005].

Test sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	CaO	MgO	Loss
Oyster	0.40	0.22	0.04	-	-	-	-	53.81	0.70	44.87
	0.023*	0.036*	0.034*	-	0.012*	0.594*	-	37.4*	0.269*	Others: Sr, Mn, Zn
Hard-shelled mussel	0.20	0.13	0.03	-	-	-	-	53.70	0.33	45.61
	0.78	0.12	0.09	-	-	0.24	-	50.45	0.18	47.32
	0.9	0.4	0.7	0.7	0.5	-	-	95.7	0.6	-
	<0.10	<0.10	<0.10	-	<0.10	<0.10 (NaCl)	<0.10 (NaCl)	>95	<0.50 (MgCO ₃)	<1.5 (org matter)

Cockle shell	0.078	-	-	-	-	-	-	98.99	0.51	-
(CO₂ excluded)	0.13	0.10	0.04	0.12	0.03	1.22	-	97.57	0.32	Others (0.28)
Scallop shell	0.00	0.16	0.04	0.40	0.04	0.49	0.083	54.53	0.27	44.04
	0.00	0.16	0.04	-	-	0.49	-	54.53	0.27	44.04
	0.038	0.097	0.052	0.530	125**	3520**	706 **	53.07	0.26	45.44
Trumpet shell	0.00	0.12	0.04	0.07	0.06	0.69	0.118	53.86	0.00	44.86
Ark shell	0.00	0.15	0.06	0.16	0.06	0.84	0.018	54.08	0.02	44.54
Clam shell	0.66	0.14	0.09	0.21	0.09	0.88	0.158	53.34	0.06	43.99
	0.66	0.40	0.04	-	-	-	-	53.84	0.20	45.12
Limestone	2.96	0.33	0.37	0.03	0.16	0.10	0	53.37	0.43	42.11
	3.16	0.11	0.24	-	-	0.003	0	52.92	0.21	38.54
	1.73	0.072	0.15	-	-	0.008	0	51.37	0.30	42.38

* Expresado como % peso catión.

** Expresado en ppm

Fuente: Informe Proyecto NETuWAS (CTM2016-78089-R)

Kim et al. (Kim et al, 2010) realiza un análisis respecto a la remoción de H₂S a la salida de un gasificador de ciclo combinado; sin embargo el estudio es incompleto ya que por un lado carece de una descripción apropiada de las condiciones de operación y por otro no realiza una comparación exhaustiva de las diferentes conchas (sólo de las ostras). No obstante, el estudio aporta una aproximación de qué se puede esperar al usar ostras y otras conchas marinas en la desulfuración del gas de gasificación.

En este estudio se evidencia nuevamente como en los estudios precedentes que el incremento de la superficie específica ocurre después de la calcinación. Como se puede observar en la Tabla 7, la superficie específica de la concha de mejillón no es la más alta si la comparamos con otro tipo de conchas y destaca notablemente la de las ostras.

En varias investigaciones se establece que la superficie específica tiene efecto directo en la eficiencia de remoción de SO₂, esta afirmación se evidencia claramente en el caso de las ostras ya que al poseer una mayor superficie específica son las que mejores valores de remoción presentan.

En este estudio se comprueba lo dicho por Jung, 2003 (Jung, 2003) respecto a que el tamaño de partícula tiene una notable influencia en la capacidad de desulfuración, y establece que el rango óptimo estaría entre 0.171 – 0.335 mm.

Adicional a ello se determinó que la concha de mejillón necesita una energía de activación alta en el proceso de desulfuración si se lo compara con las ostras o almejas.

Tabla 7. Comparativa entre diferentes sorbentes.

Sorbentes	Superficie específica de CaCO₃ (m²/g)	Superficie específica de CaO (m²/g)	Energía de Activación KJ/mole
Caliza	0.236	1.154	201.72 +/- 5.17
Ostras	2.447	2.121	176.10 +/- 8.90
Almejas	2.157	0.765	19.37 +/- 2.05
Almeja de Cuello Corto	2.002	0.537	166.51 +/- 0.24
Mejillón	1.690	0.733	206.79 +/- 4.11

Respecto a la temperatura de calcinación y desulfuración óptimas, varias investigaciones concuerdan en que estas estarían entre 800°C -900°C (Kim et al., 2012) (Murakami et al., 2006) (Jung et al., 2012) (Kim, 2004).

Se encontró otro estudio respecto al uso de conchas y concretamente la de mejillón verde (Ca 26% en peso) en procesos de desulfuración; en este caso Mahidin et al. (Mahidin et al., 2016) evaluó su aplicación como desulfurante en bio-briquetas conformadas por la mezcla de carbón de bajo rango y cáscara de almendra de palma y adicionando semillas de jatropha (como aglutinante) en una relación del 10% en peso.

Para conformar estas biobriquetas aplicaron una presión de 6 ton/cm² durante 300 segundos. La temperatura de desulfuración se evaluó en el rango entre 300 y 500°C, con un caudal de aire fijo de 1.2L/min y un tiempo de reacción de 720 segundos.

En este estudio se pretendió evaluar el proceso de calcinación de las conchas a baja temperatura, fundamentándose en algunos estudios previos donde se difiere en que la temperatura de calcinación óptima se encuentra entre los 800°C - 900°C (como se estable

en otras investigaciones citadas anteriormente) y evalúan este proceso en un rango de temperatura entre 250°C – 450°C; es más, el propósito de Mahidin et al. (Mahidin et al., 2016) es mejorar esta calcinación a baja temperatura valiéndose en la reducción del tamaño de partícula de todos los materiales involucrados ($d_p \leq 0.25$ mm) y consecuentemente aumentar el área de superficie específica.

Como resultados de esta experiencia se obtiene lo siguiente:

- La concentración más alta de SO₂ obtenida luego del proceso de combustión sin desulfurador fue de 42 ppm a una temperatura de 500°C, mientras que cuando se añadió el desulfurador la concentración más alta llegó a 14ppm a 300°C y una relación Ca/S de 1:1, y la más baja fue de 0.8 ppm a 500 ° C y una relación Ca / S de 2: 1.

Se evidencia que la eficiencia en la remoción de SO₂ aumenta a medida que aumenta la temperatura y la relación Ca/S.

Consecuentemente se puede concluir que la aplicación de las conchas sin calcinación en los procesos de desulfuración puede tener resultados positivos si esta forma parte del combustible ya que se aprovecha la temperatura de combustión para su calcinación.

3.8. Marco Normativo

3.8.1. Gestión de Residuos

La ley 22/2011 sobre *Gestión de Residuos y Suelos Contaminados*, define a un residuo como *“cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar”*.

La ley en referencia a su vez clasifica estos residuos según su procedencia o naturaleza en diferentes tipos: Residuos domésticos, Residuos comerciales, Residuos industriales, Residuo peligroso, Aceites usados y Biorresiduos.

La gestión de residuos es un proceso complejo que abarca distintos procedimientos, desde la recolección y transporte hasta el tratamiento (para valorización o disposición final) de los mismos.

Esta ley estatal a su vez insta a las administraciones a implementar dentro de sus políticas sobre gestión de residuos una jerarquía que se describe según el siguiente gráfico en función de su prioridad:

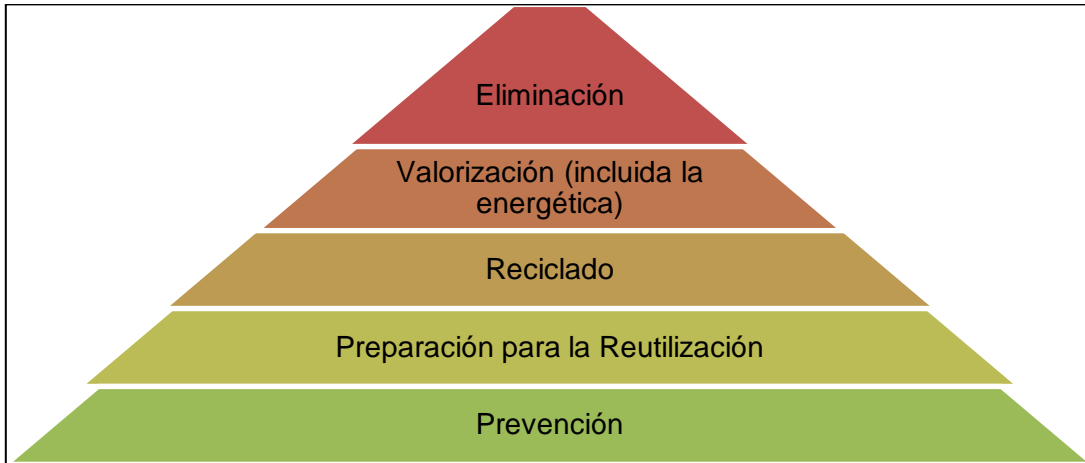


Ilustración 7: Descripción del proceso de obtención de Carbonato Cálcico Precipitado.

Con la aplicación de estas estrategias se pretende disminuir al máximo la cantidad de residuos que deben ser tratados y gestionados de manera adecuada y que finalmente si ninguna opción dentro de la jerarquización es posible terminarán en vertederos controlados.

3.8.2. Economía Circular en la gestión de residuos

Con la finalidad de transformar esta cultura lineal de producir, usar y tirar, la Comisión Europea ha aprobado un paquete sobre Economía Circular cuyo objetivo se enfoca en la reincorporación al proceso productivo una y otra vez los materiales que contienen los residuos para la producción de nuevos productos o materias primas y con ello reducir los depósitos en vertederos.

Este Plan de Acción (MITECO, 2017) se presentó en el año 2015 y consta con un total de 54 medidas sobre las que es necesario actuar en los próximos 5 años para poder ir transformando el sistema actual hacia una economía sostenible, hipocarbónica, eficiente en el uso de los recursos y competitiva.

Estas medidas afectan:

- ✓ A las diferentes etapas del ciclo de vida de los productos (diseño y producción, consumo, gestión de residuos y aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos mediante su reintroducción en la economía).
- ✓ A cinco áreas que la Comisión considera prioritarias (los plásticos, el desperdicio alimentario, las materias primas críticas, la construcción y la demolición y la biomasa y productos con base biológica).

Así mismo, el plan incluye también un apartado horizontal relativo a la innovación para financiar proyectos en el marco del programa de investigación de la UE Horizonte 2020; y por último pero no por ello menos importante, este plan establece propuestas legislativas clave sobre fertilizantes y reutilización del agua.

El plan de acción abarca medidas que involucran a todo el ámbito de la Unión Europea, desde los Estados miembros, pasando por las regiones y ciudades, hasta llegar a las empresas y los ciudadanos que deben adoptar el compromiso para la adopción de las mismas.

El implementar un modelo de Economía Circular dentro de la Unión Europea generará un impulso importante para la consecución de los acuerdos y compromisos internacionales suscritos; dentro de los más importantes se encuentran la Agenda de Desarrollo Sostenible para 2030 de las Naciones Unidas y la Alianza del G-7 sobre la eficiencia de los recursos. Este plan de acción contribuirá a la consecución de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) antes de 2030, en particular los objetivos Nro. 12 “Producción y consumo responsable” y Nro. 13 “Acción por el Planeta” (European Commission, 2015).



Ilustración 8: Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030.

3.8.3. El mejillón como residuo.

Actualmente dentro de la Unión Europea se encuentra vigente el Reglamento (CE) 1069/2009 aplicable a los subproductos animales y productos derivados no destinados al consumo humano (SANDACH), así como el Reglamento (UE) 142/2011 donde se establecen las disposiciones de aplicación del primero.

El Estado Español como norma nacional de aplicación de la normativa comunitaria aprobó el Real Decreto 894/2013, de 15 de noviembre, por el que se modifica el Real Decreto 1528/2012, de 8 de noviembre, por el que se establecen las normas aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano.

En un principio se podría considerar que las valvas de los mejillones podrían encontrarse dentro de la categoría de subproductos derivados no aptos para el consumo humano; sin embargo en la normativa de aplicación de los reglamentos antes referidos claramente se expresa que esta normativa **no se aplica** a:

- Los subproductos procedentes del suministro directo por parte de los cazadores de pequeñas cantidades de caza silvestre o de carne de caza silvestre al consumidor final o a establecimientos locales de venta al por menor que suministran directamente al consumidor final.
- ***Las conchas de moluscos despojadas del tejido blando y la carne.***

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Los residuos de cocina, excepto si:<ul style="list-style-type: none">○ proceden del transporte internacional○ si destino va a ser para la alimentación animal○ si van a ser procesados o transformados en biogás o compostaje. |
| <ul style="list-style-type: none">• Los alimentos crudos para animales de compañía originarios de comercios de venta al por menor en los que el despiece y el almacenamiento se realicen con el único fin de abastecer directamente in situ al consumidor. |

Por lo tanto las valvas o conchas de mejillón no están sujetos una normativa que restrinja su uso de forma libre; es más, según establece el Real Decreto 22/2011 las valvas de moluscos se clasificarían como “Biorresiduo: residuo biodegradable de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, **residuos comparables procedentes de plantas de procesamiento de alimentos**”; al estar inmerso dentro de este marco legal se justifica aún más el impulso a la hora de buscar alternativas para su valorización ya que esta actividad es uno de los objetivos a los que se pretende llegar antes de la eliminación en vertedero.

Al encontrar un uso eficiente de los residuos generados por el sector acuícola se contribuiría a cumplir no solo con los objetivos Nro. 12 y 13 de la Agenda 2030 de la ONU; sino que además se aportaría al cumplimiento del objetivo Nro. 14 que hace énfasis en que se debe “Conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible”.

4. CASO DE ESTUDIO Y BASES DE DISEÑO

El presente estudio parte del interés del proyecto Netuwas en encontrar materiales de bajo valor y/o que representan un problema económico/ambiental (residuos), para ser usados en procesos de desulfuración.

La localización geográfica del área de estudio se encuentra en Galicia, esto debido a la mayor parte de la producción acuícola del mercado español está concentrada en las rías esta comunidad autónoma (98%) y siendo el Mejillón (*Mytilus galloprovincialis*) la especie que representa las $\frac{3}{4}$ de esta producción (EUFOMA, 2018).

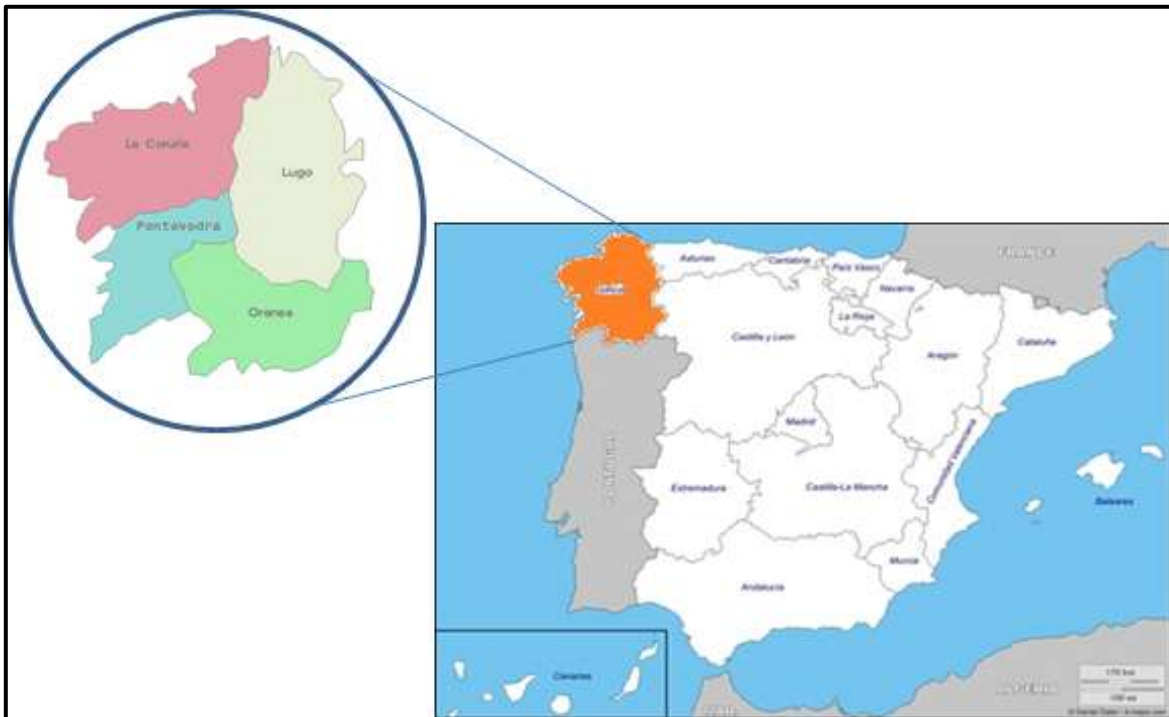


Ilustración 9: Ubicación Geográfica del Área de Estudio.

La producción gallega de mejillón representa por si sola el 43% del nivel total de la Unión Europea y el 11% en el mundo (Iribarren et al., 2010).

Resulta importante remarcar que Galicia no se ha centrado únicamente en la producción de mejillón sino también en otras actividades relacionadas con el mercado, principalmente en la implementación de centros de despacho, plantas para la cocción y fábricas de conserva, que brindan un valor agregado al mismo según se detalla a continuación:

- Centros de despacho: estos centros están destinados para el acondicionamiento del mejillón fresco previo a su venta; en estos lugares se realiza la recepción del mejillón y se procede a lavarlo, purificarlo (almacenados en agua limpia por 42h para que puedan filtrar y autodepurarse), clasificarlo de acuerdo a los criterios del mercado para finalmente empaquetarlos y etiquetarlos.
- Plantas de cocción: en estas plantas se realiza la cocción del mejillón previo a su venta directa o como materia prima para otras industrias alimentarias. El proceso consiste básicamente en la recepción del mejillón, su pre – acondicionamiento para que pueda entrar al proceso de cocción, eliminación de las conchas y finalmente el acondicionamiento del producto final según los requerimientos del cliente, como puede ser la congelación para aquellos que están destinados al mercado de los congelados.
- Plantas de enlatado: este sector corresponde a la industria conservera donde se generan productos enlatados en un medio líquido a través de cuatro etapas:
 - Operaciones iniciales: recepción y acondicionamiento de la materia prima (mejillones), su medio líquido de cobertura y los envases.
 - Procesamiento de la materia prima: cocción, eliminación y posterior clasificación de la concha.
 - Operaciones finales: envasado, adición del líquido de cobertura, sellado, esterilizado de los recipientes a través de un tratamiento térmico y almacenamiento (Bello et al., 2012).

Como se puede observar el campo de acción de la Acuicultura es amplio, tanto así que de acuerdo al reporte del Instituto Gallego de Estadísticas el sector correspondiente a “pesca y acuicultura” hasta febrero del año 2019 se encuentran afiliados a la Seguridad Social 18.442 trabajadores de una población económicamente activa de alrededor de 1.237.000 (Instituto Galego de Estadística, 2019), lo que representa que un 1,5% de la población se encuentra laborando en ese sector.

Según los datos reportados por la Consejería del Mar de la Xunta de Galicia, durante el año 2018 la producción de bivaldos fue de 281,293 toneladas de las cuales 278,693 correspondieron exclusivamente a mejillón, lo que representa el 99% de la producción total (Consellería do Mar, 2019)

Respecto al precio en primera venta del mejillón existen valores que difieren significativamente; por ejemplo la Unión Europea establece que este estaría en una media de 0,78 euros/kg (APROMAR, 2018) mientras que la Xunta de Galicia ha fijado este valor en aproximadamente en 0.46 euros/kg. Considerando el precio fijado a nivel local se estima que el valor obtenido por las ventas de mejillón durante el año 2017 fue de aproximadamente 128.5 M.€, lo que representa un 0.2% del Producto Interno Bruto (Datosmacro, 2019) .

La producción de mejillón a su vez se distribuye a dos destinos, el consumo fresco (62%) y para el procesamiento industrial (38%).

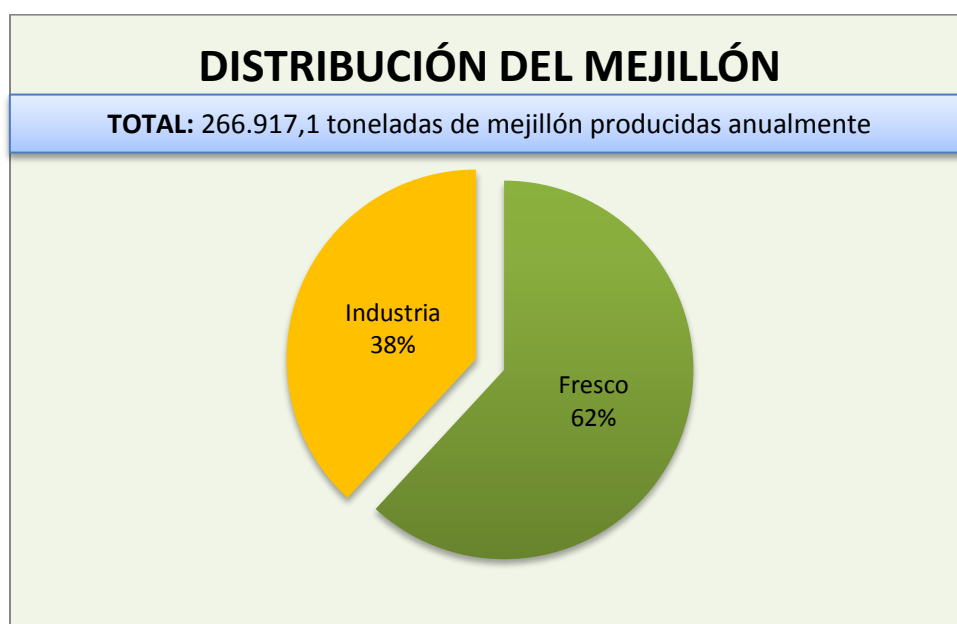


Ilustración 10 : Ubicación Geográfica del Área de Estudio.

De la base de datos del Servicio de Información Empresarial ARDAN (ARDAN, 2019) se extrajo el número de empresas conserveras que se encuentran emplazadas en la Comunidad Autónoma de Galicia según el registro de esta entidad; además, se complementó la búsqueda de información con el registro de Google Maps usando la palabra clave “Conservas Galicia”, pudiendo así determinar la localización de las empresas reportadas por ARDAN y además obtener información de otras empresas que no se encontraban en dicho registro. Como resultado de esta búsqueda se contabilizaron un total de 69 empresas las cuales se encuentran distribuidas conforme la figura Nro.12.

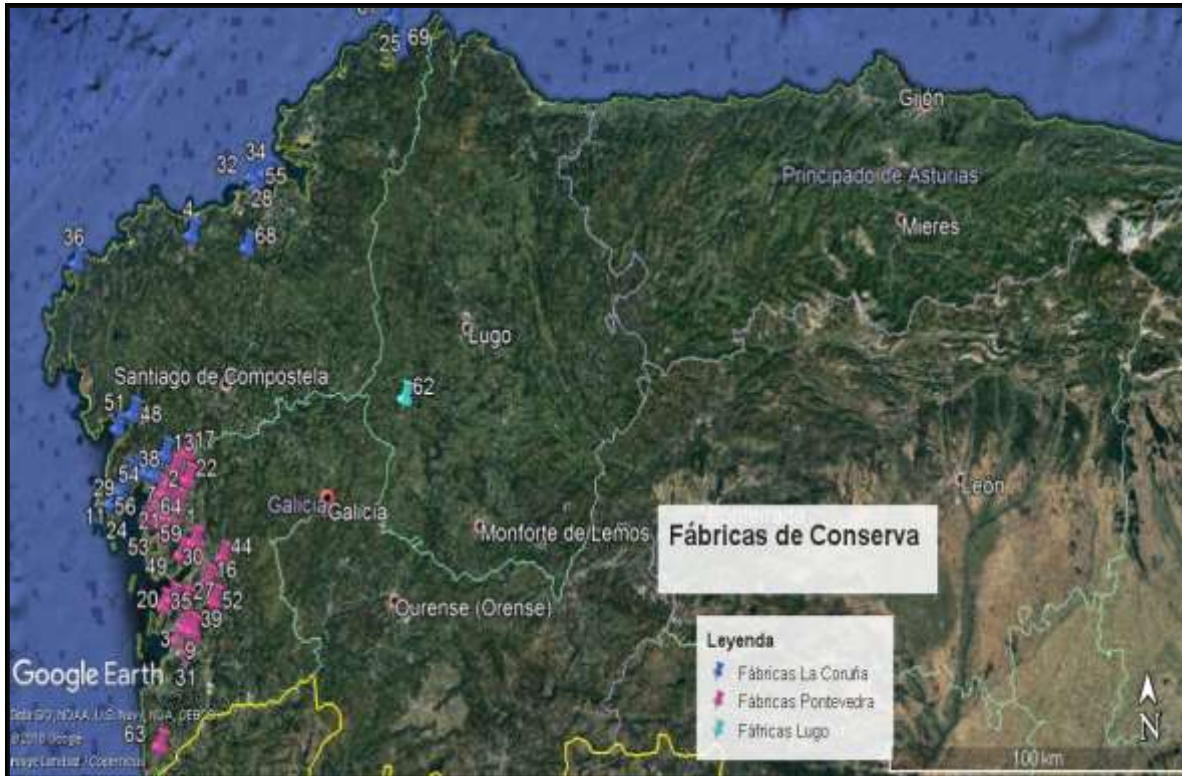


Ilustración 11: Ubicación Geográfica del Área de Estudio.

Con la información obtenida se realizó un análisis de la distribución por provincia de este tipo de industrias, obteniéndose los siguientes resultados:

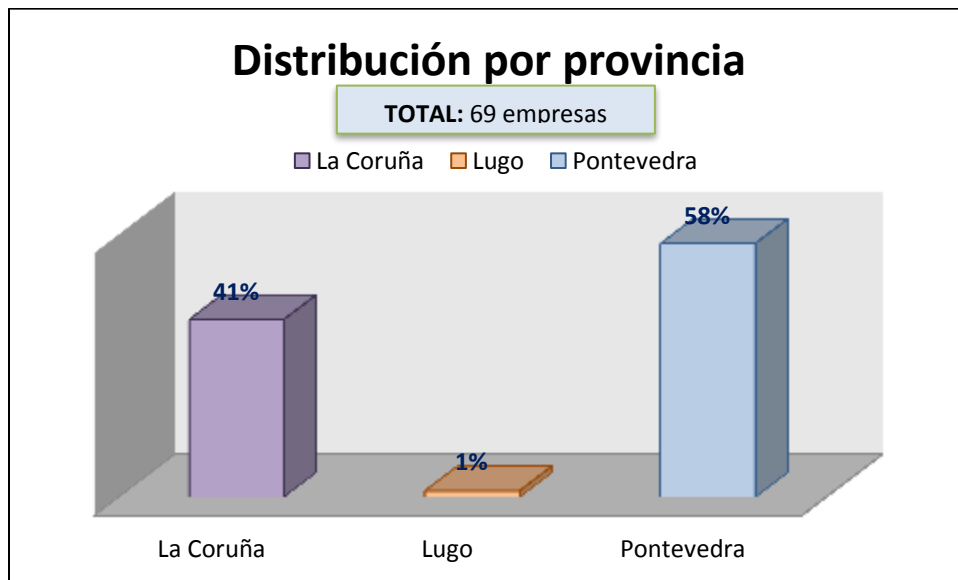


Ilustración 12: Distribución de Industrias por provincia.

Como se puede observar en los gráficos, la mayor parte de la industria conservera de Galicia se encuentra concentrada entre las provincias de La Coruña y Pontevedra, siendo estas las que tienen litoral disponible para el desarrollo de la actividad acuícola.

Se estima que del porcentaje de mejillón destinado a la industria aproximadamente el 97% va a la conservera y el 3% restante a la de los congelados (CIEF, 2004).

4.1. Gestión de los residuos de la industria conservera en Galicia

Basándonos en el porcentaje de mejillón destinado a la industria conservera y considerando que las valvas aportan aproximadamente el 33% de su peso (Paz et al., 2012) , podemos estimar que la producción anual de residuos (valvas) generados por esta industria estaría en 88.082,6 toneladas.

Conociendo el sistema de acondicionamiento in situ del residuo que realizan las fábricas para su posterior traslado hacia los centros de gestión, resulta importante conocer cuáles son los gestores que brindan estos servicios en la Comunidad Autónoma de Galicia y con ello estimar la trayectoria que se debe seguir desde el/los puntos de generación del hasta el lugar de tratamiento o disposición final.

Para obtener esta información se consultó la página web de la Consejería de Medio Ambiente, Territorio y Vivienda de la Xunta de Galicia, de donde se extrajo que los centros autorizados para la valorización, reciclaje y disposición final de Residuos Sólidos Urbanos son los siguientes:

Tabla 8: Centros de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos en la Comunidad Autónoma de Galicia.

Nro .	Entidad Gestora	Modelo de Gestión	Ubicación de la Planta de Tratamiento	Ayuntamientos Adheridos 2012	Población incorporada segundo censo 2012
1	Sociedad Gallega de Medio Ambiente (SOGAMA)	Recogida diferenciada de la fracción Resto y de los envases. Recogida selectiva de papel y vidrio. No separación de la fracción orgánica.	Cerceda (La Coruña)	297	2.298.017
				94,30%	82,60%

2	Ayuntamiento de A Coruña y Consorcio de las Mariñas	Recogida diferenciada de la fracción inorgánica (incluye los envases) y la fracción orgánica. Recogida selectiva de papel y vidrio.	Nostíán (La Coruña)	9	396.668
				2,90%	14,30%
3	Mancomunidad de Ayuntamientos de la Sierra del Barbanza	Recogida diferenciada de la fracción inorgánica (incluye los envases) y la fracción orgánica. Recogida selectiva de papel y vidrio.	Lousame (La Coruña)	9	86.813
				2,90%	3,10%

Con la información obtenida se realizó la estimación de la distancia que existe entre las fábricas o industrias generadoras del residuo de interés (concha de mejillón) y los centros de gestión; para ello se georeferenciaron estos últimos y se midieron las distancias con la herramienta que para tal efecto posee Google Earth, por lo que la longitud de las mismas se indica como aproximada.

Tabla 9. Distancia entre las industrias y los centros de gestión.

Ubicación del Gestor	Nro. de industrias cercanas	Distancia por ruta (aprox) km	Total de empresas
CERCEDA	5	83,4	8
	1	3,03	
	2	58	
NOSTIAN	3	5,3	4
	1	4,17	
LOUSAME	13	54,9	57
	43	163	
	1	191	

Para poder visualizar lo antes expuesto se presenta una fotografía donde se muestran las rutas trazadas desde las fábricas conserveras hasta los centros de gestión.

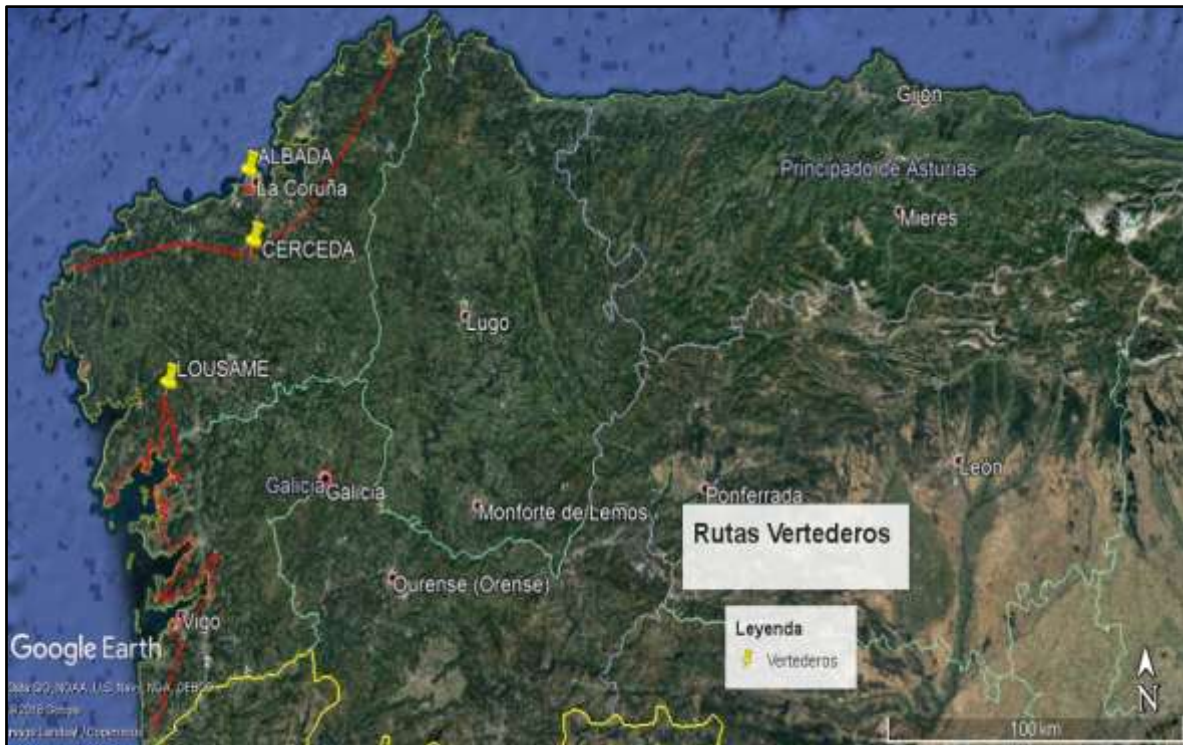


Ilustración 13: Distribución de Industrias por provincia.

Observando el gráfico resulta llamativo que siendo Pontevedra la provincia con mayor número de empresas productoras de conservas no cuente con un centro de gestión cercano; es más, revisando el portal web de la Sociedad Gallega de Medio Ambiente se encontró un mapa de cobertura de su sistema de gestión donde se puede ver que en esta provincia existen estaciones de transferencia pertenecientes a su sistema; con esta referencia, las distancias que deben seguirse desde las estaciones de transferencia hasta el centro de gestión ubicado en Cerceda son mucho mayores que las estimadas para Lousame, que sería el más cercano a Pontevedra.

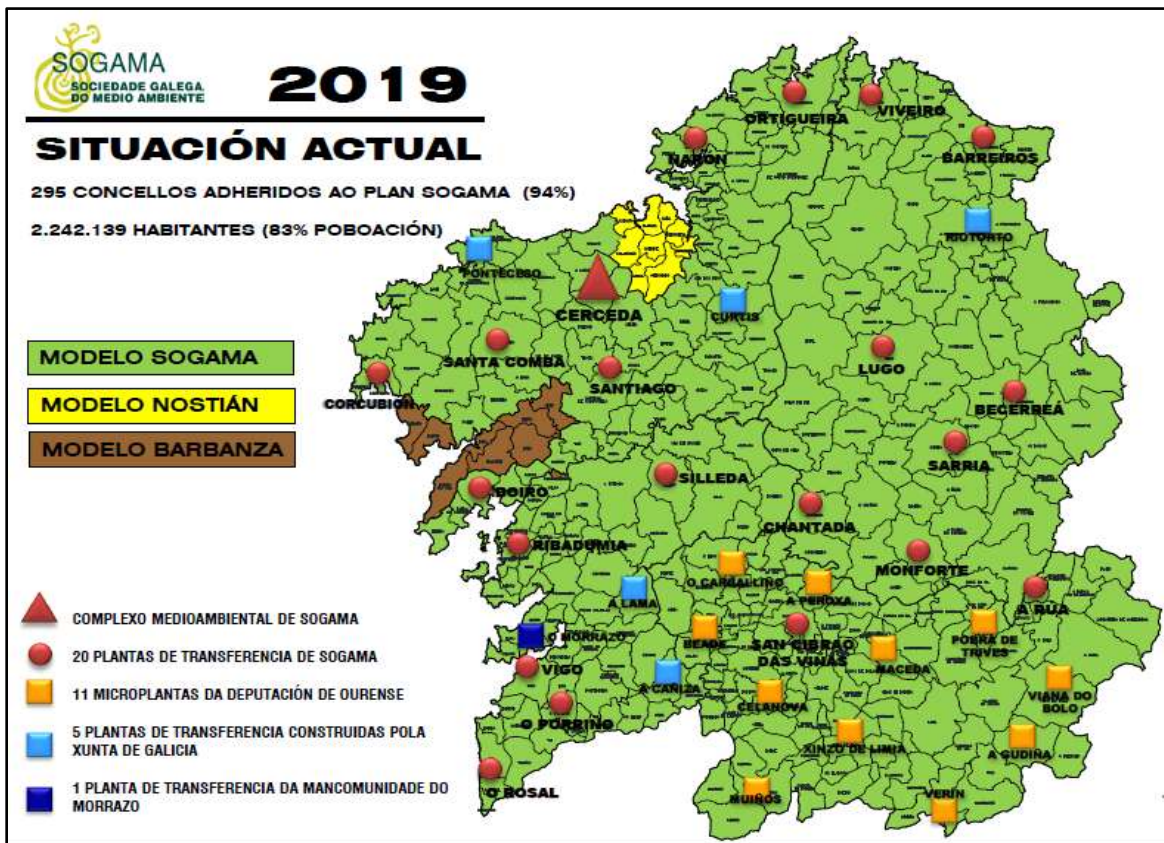


Ilustración 14: Distribución de Industrias por provincia (SOGAMA, 2019).

4.2. Potencialidades para la valorización de la Concha de Mejillón

Con los datos obtenidos respecto a la cantidad de mejillón que va a la industria conservera y el la cantidad anual de residuos (valvas) generados, se evidencia que representa una fracción considerable para ser tratada dentro de los centros de gestión y cuya valorización sería un impulso importante para dar cumplimiento a los Objetivos de Desarrollo Sostenible y el Plan de Acción de Economía Circular.

En el apartado 4.4, se describe como se produce la generación de la concha de mejillón en la industria conservera y en el 4.5 se detalla el proceso de transformación de las conchas en Carbonato Cálcico; en estas dos actividades existen acciones comunes que pudiesen integrarse con la finalidad de minimizar el consumo de recursos. Figura 15

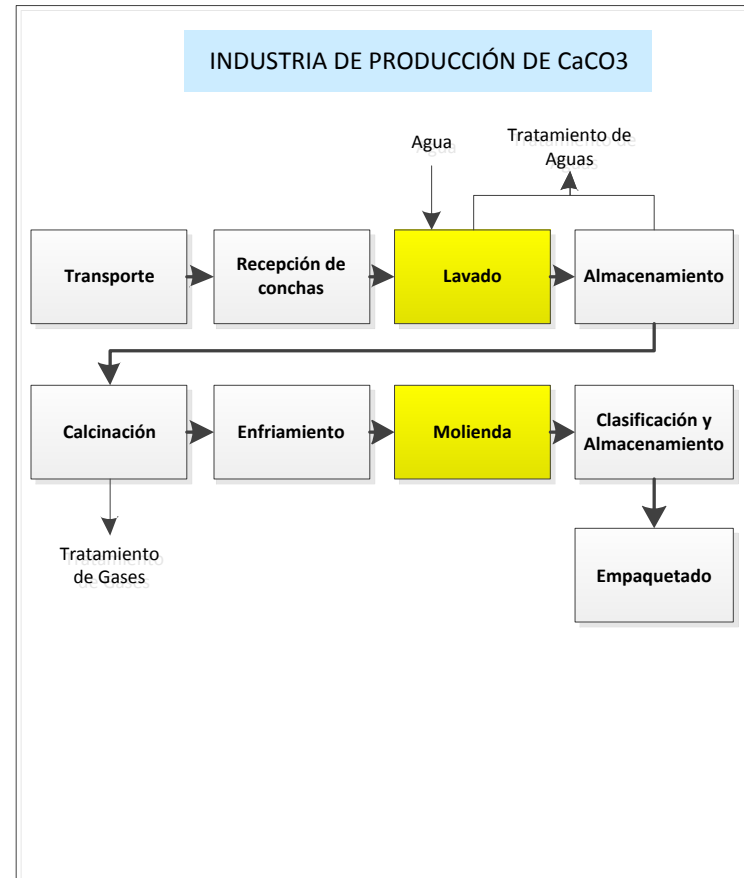
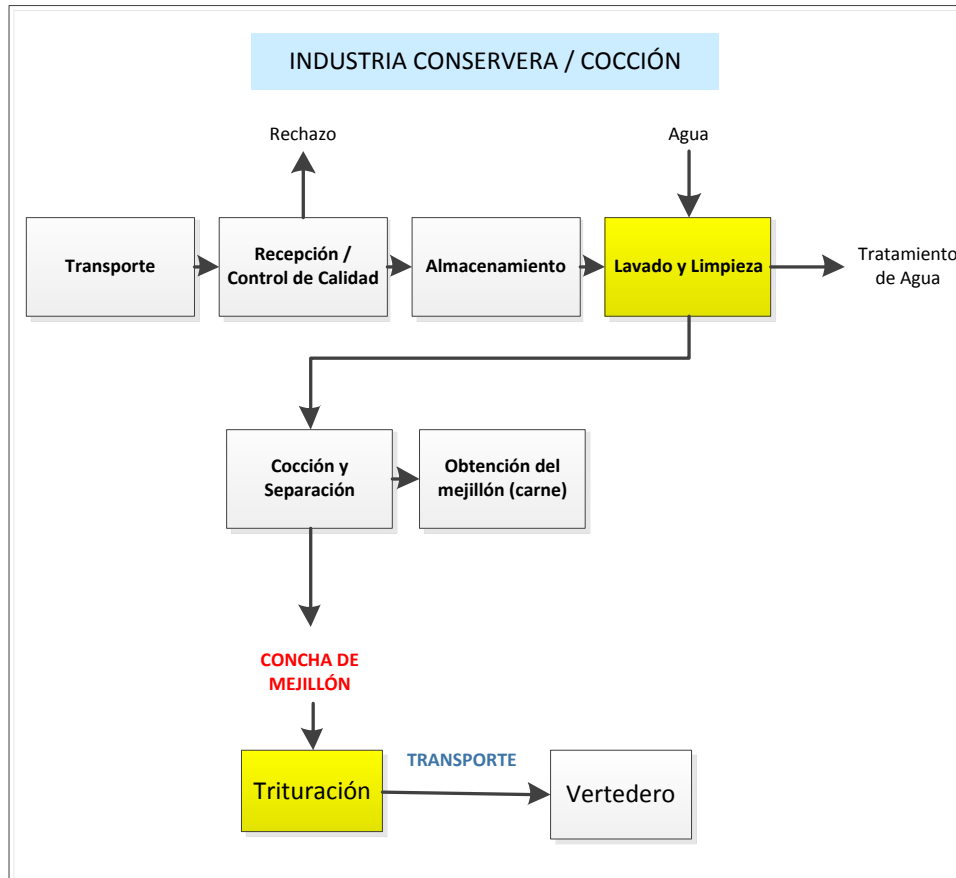


Ilustración 15: Procesos comunes en la industria conservera y la de producción de CaCO₃.

4.2.1. Obtención del residuo desde los centros de procesamiento

El residuo de concha de mejillón considerado en este estudio corresponde al que genera y gestiona la industria conservera de la Comunidad Autónoma de Galicia según el proceso descrito en la sección 4.4; considerándose este como un estándar ya que tiene un fundamento lógico para su aplicación.

4.2.2. Valorización del residuo de concha de mejillón proveniente de la industria conservera

El residuo que se obtiene de las conserveras viene lavado ya que este proceso se lleva a cabo previo a la cocción del mejillón, sin embargo es necesario enfatizar o recomendar que por lo menos el último ciclo de lavado se lo realice con agua dulce, ya que si se utiliza agua salina, la sal impregnada en las conchas puede causar problemas de corrosión en la planta de transformación en Carbonato Cálcico, además de reducción de la pureza del producto final (Miguéns, 2016).

Una ventaja de realizar el lavado en la planta de producción de conservas es que la generación de aguas residuales en la planta de valorización se verá disminuida, y por lo tanto la infraestructura necesaria y los costos operacionales serán menores. En las empresas conserveras no afectaría de manera significativa esta actividad ya que trabajan con volúmenes importantes de agua residual resultante de su proceso.

Una vez obtenido el residuo se realiza el proceso de trituración como se había explicado ya en apartados anteriores.

Al considerar los procesos comunes detallados en la Figura 15, se podría eliminar etapas en la valorización del residuo por lo que el proceso se simplificaría según lo detallado en la Figura 16.

Se debe destacar que el proceso de molienda se simplificaría parcialmente ya que a pesar de contar con un proceso de molienda previo, es necesario realizar otro luego de la calcinación con la finalidad de otorgar la granulometría adecuada al producto final para proceder a su clasificación, almacenamiento y distribución; sin embargo en la molienda final el tamaño de partícula con el que se trabaja es menor por lo que el tiempo empleado para conseguir el tamaño deseado será menor.

INDUSTRIA DE PRODUCCIÓN DE CaCO_3

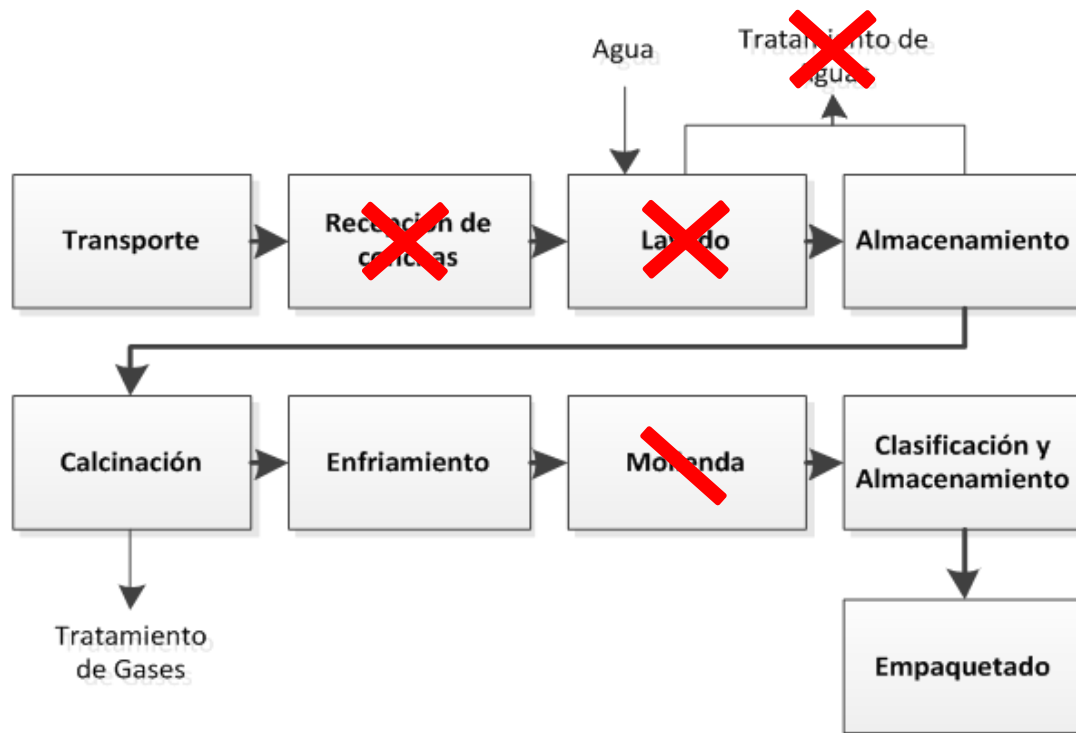


Ilustración 16: Proceso de valorización simplificado.

El transporte es un proceso que no se puede omitir, y resulta conveniente considerar la distancia existente entre la planta de valorización y la industria generadora del residuo, ya que tanto Iribarren et al. (Iribarren et al., 2010) como Freitas de Alvarenga et al. (Freitas de Alvarenga et al., 2012) coinciden que uno de los puntos focales para que los procesos de valorización sean rentables es considerar estas distancias. La distancia máxima aceptable para que estos procesos tengan beneficios ambientales según Freitas de Alvarenga et al. es de 323km e Iribarren et al. en su Análisis de Ciclo de Vida estima una distancia de 216.3 km, por lo que en el presente trabajo este factor se tomará en cuenta con la finalidad de escoger el o los lugares idóneos para el emplazamiento de la planta de valorización.

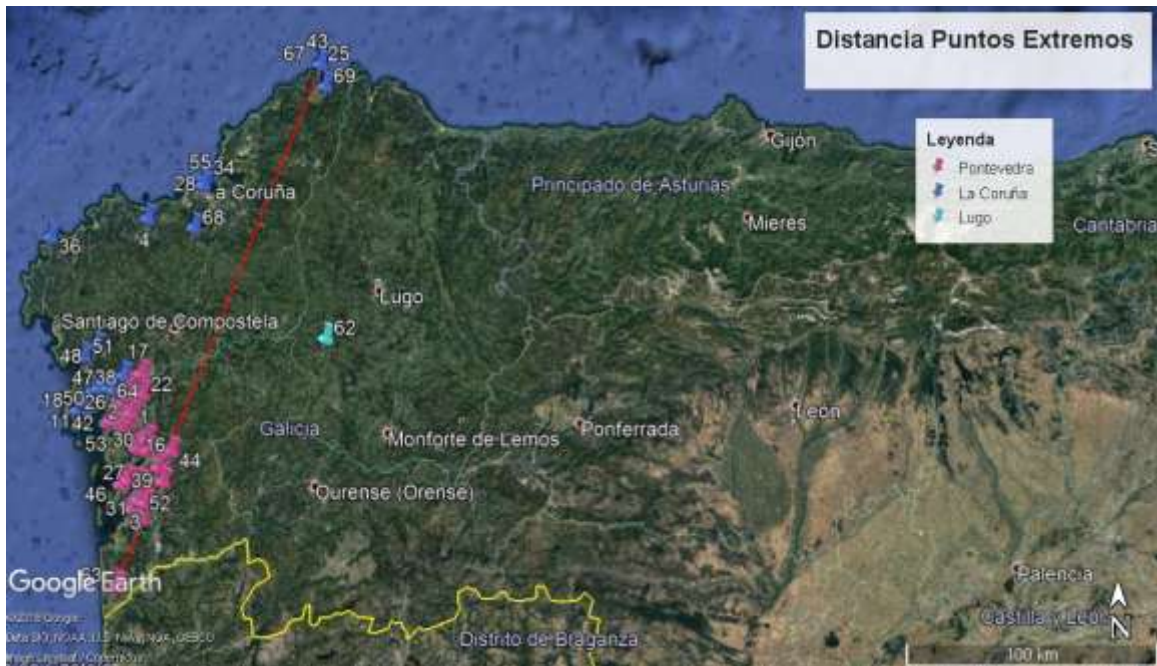


Ilustración 17: Distancia entre puntos extremos de generación de residuo.

A través de Google Earth se calculó la distancia que existe entre las dos industrias conserveras que se encuentran en puntos geográficamente opuestos dentro de la Comunidad Autónoma de Galicia, donde en línea recta se determinó que existen aproximadamente 221.61 km, por lo que ubicando la planta en algún punto a lo largo de esa trayectoria no se sobrepasaría el valor límite considerado.

Tomando en cuenta que el mayor número de empresas se encuentra en la provincia de Pontevedra, este lugar podría ser el idóneo para la implantación de la planta de valorización, su ubicación sería conveniente en un lugar cercano a la Ría de Arosa, que es el lugar intermedio de la costa Gallega. (Figura 18)

Por el condicionante antes expuesto, no resultaría viable desde el punto de vista medio ambiental implementar una planta de valorización de este residuo en la provincia de Sevilla ya que esta se encuentra a 941 km de la Ría de Arosa. (Figura 19)



Ilustración 18: Zona de implantación de la planta de valorización (Mapas España, 2019).



Ilustración 19: Distancia desde Sevilla hasta la Ria de Aurosa.

El transporte trae consigo el consumo de combustible con la consecuente emisión de gases de combustión, por lo que a mayor distancia recorrida y número de viajes realizados, mayor serán las emisiones que se generen.



Ilustración 20: Diagrama del proceso de Transporte.

Las empresas encargadas de realizar la valorización del residuo deberían definir rutas estratégicas para poder recolectar la mayor cantidad de residuos de distintas empresas en un solo viaje.

El almacenamiento temporal de las conchas trituradas, genera un problema importante asociado a la generación de olores, lo cual crea un conflicto ambiental y social importante (Faro de Vigo, 2010) (La voz de Galicia, 2000) (La voz de Galicia, 2019) (Indutec Ingenieros, 2015).

Existen estudios en fase de investigación encaminados a minimizar los olores generados por este residuo (Murphy et al., 2018), para este fin emplean enzimas que degradan las proteínas; sin embargo hasta la fecha no se ha encontrado procesos donde se evidencia la aplicación industrial de estas.

La solución viable en la actualidad sería minimizar el periodo de almacenamiento para evitar que el material inicie su proceso de descomposición en las tolvas o implementar un sistema de tratamiento de olores, que pudiese ser a través del uso filtros de carbón activo o biofiltros (Plastoquímica, 2013) (BAT, 2017).

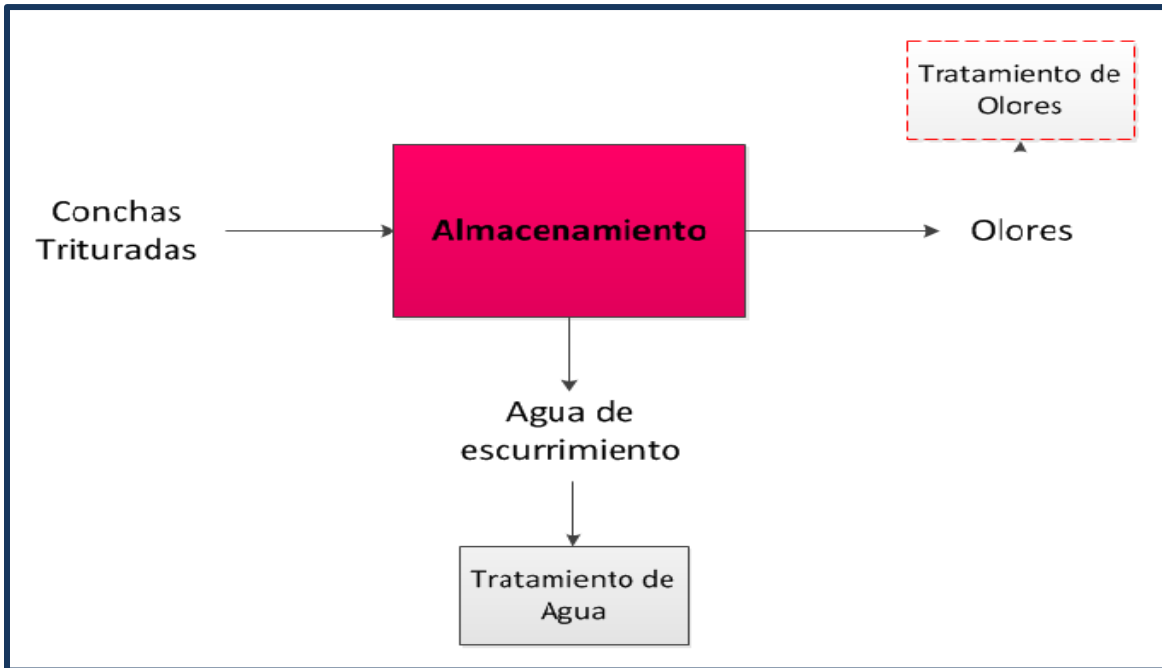


Ilustración 21: Diagrama del proceso de Almacenamiento.

La energía necesaria para realizar el proceso de calcinación (sección 4.5) proviene del uso de combustibles fósiles como fuel oil o propano, y tal como lo menciona Iribarren et al., (Iribarren et al.,2010) el elevado consumo de este último dentro del proceso de valorización es uno de los puntos focales a tomar en cuenta para buscar alternativas tendientes a la reducción de su consumo.

Para poder minimizar el consumo de combustible pudiese resultar interesante realizar estudios que permitan encontrar el mecanismo adecuado para el aprovechamiento de los gases de combustión con fines energéticos.

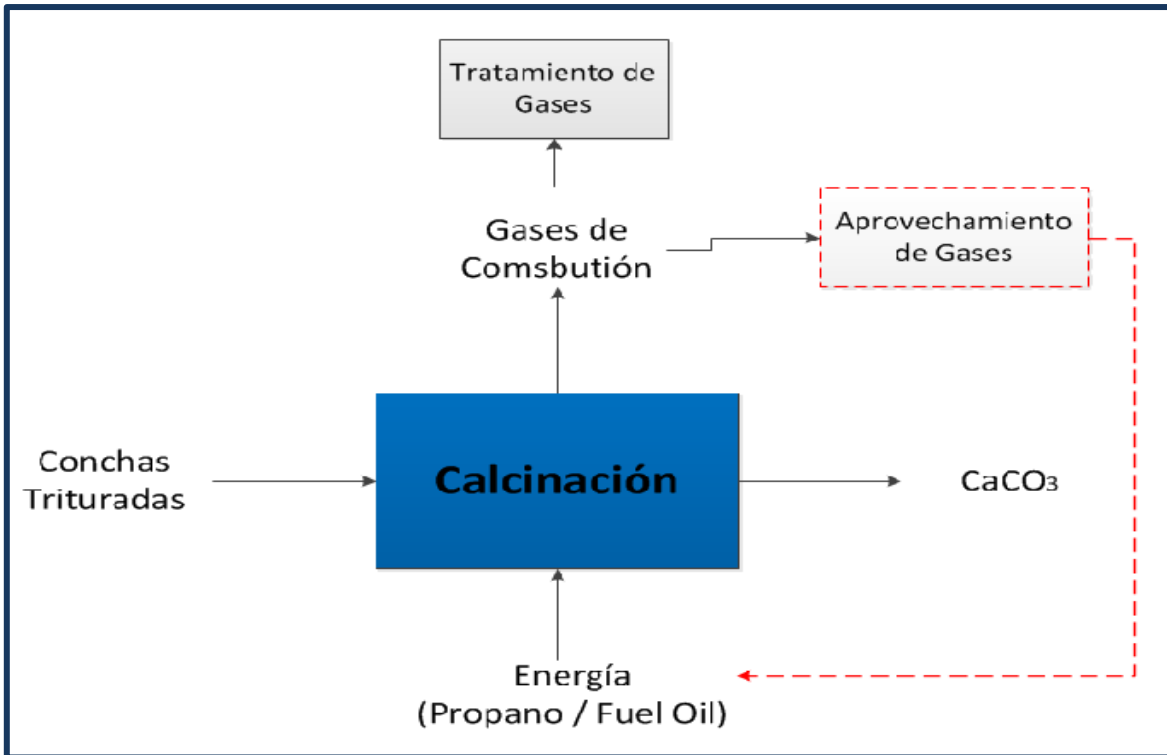


Ilustración 22: Diagrama del proceso de Calcinación.

Para el proceso de molienda se sugiere la implementación de un sistema de control de partículas, debido a que estas son generadas durante la molienda y en los estudios revisados no se describe como se realizará este control.

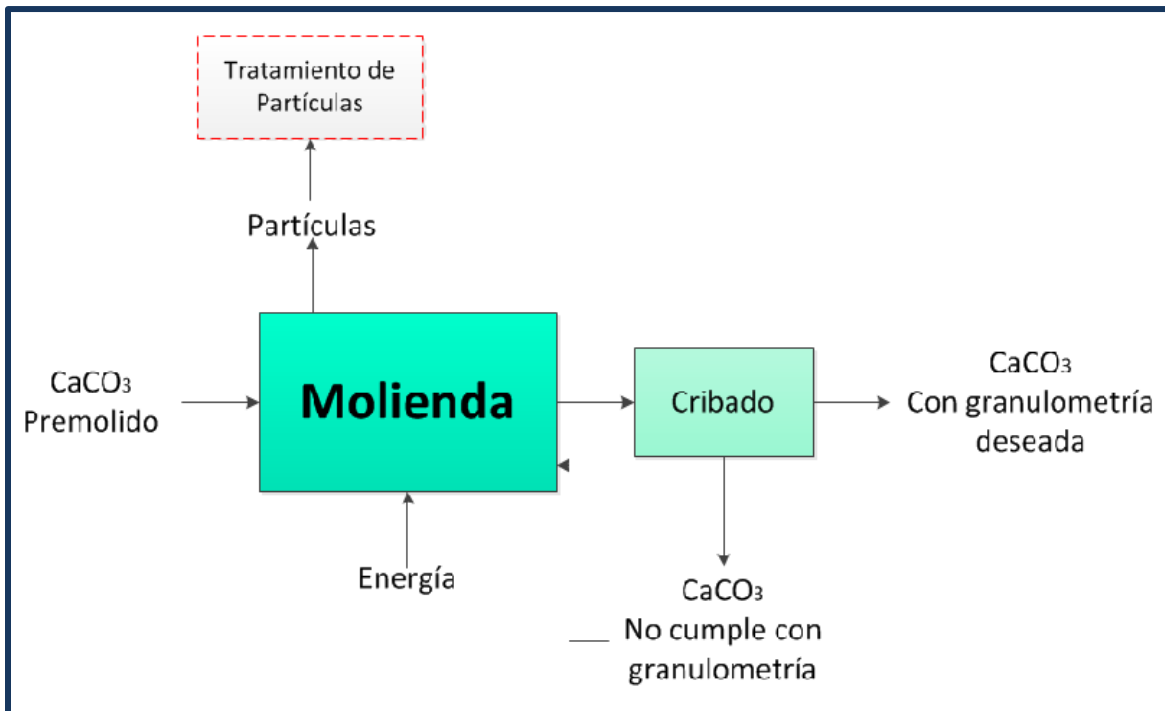


Ilustración 23: Diagrama del proceso de Almacenamiento.

Las etapas finales de clasificación, empaquetado y almacenamiento no se plantean opciones de cambio ya que no se realizan acciones diferentes a las realizadas en el proceso convencional de explotación de minas de piedra caliza para la obtención de Carbonato Cálcico.

Con la simplificación de procesos se podría asumir que las cargas ambientales asociadas a la valorización del residuo como Carbonato Cálcico podrían disminuirse; aunque como ya se determina el estudio realizado por Iribarren et al., los mayores impactos ambientales están asociados al cultivo e industria de procesamiento de mejillón antes que a la valorización del residuo (Iribarren et al., 2010).

4.2.3. Aplicabilidad del Carbonato Cálcico proveniente del residuo de concha de mejillón para la desulfuración en centrales térmicas de combustión

Con la finalidad de seleccionar el sistema adecuado donde el Carbonato Cálcico obtenido del proceso de valorización tenga una importancia relevante para la desulfuración de gases de combustión, se revisó el documento BREF del año 2013 donde se establecen

las Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión. En este documento se hace especial énfasis en la Desulfuración Húmeda con caliza, indicando que es una de las técnicas más utilizadas en los sistemas de desulfuración de gases de combustión.

Inicialmente se utilizaba Cal como reactivo para este tipo de desulfuración debido a su reactividad con el SO₂; sin embargo en la actualidad se ha visto sustituida por la caliza mostrando notables beneficios sobretodo eliminando el riesgo de calcinación que presentaba la cal cuya reparación representa costos energéticos y económicos representativos. En función del rendimiento no existen notables diferencias significativas entre uno u otro reactivo (BREF, 2013).

Una vez seleccionado el tipo de tecnología mediante la cual se llevaría a cabo la desulfuración con el Carbonato Cálcico obtenido, se debe evaluar la cantidad de producto y residuo necesaria para satisfacer la demanda de una planta en concreto.

Para ello se tomó como referencia el trabajo realizado por Rueda, 2018 (Rueda,2018) donde diseña una columna de absorción para la desulfuración de gases de combustión y establece la cantidad de Carbonato Cálcico necesario para tratar un caudal de gases de 2.000.000 Nm³/h con una concentración de SO₂ de entrada de 2.000 mg/Nm³ para conseguir que salga con una concentración de 200mg/Nm³.

La relación molar Ca/S suele situarse entre 1,02 – 1,1 , en el diseño efectuado por Rueda, 2018 se trabajó con una relación molar de 1,05 dando como resultado que se necesitaban 5.907,3 kg/h de CaCO₃.

La caliza que se utilizaba en el proceso evaluado contenía un 95% en peso de CaCO₃, por lo que se procedió a calcular la cantidad de caliza a usar en este proceso con la finalidad de poder comparar con la requerida de concha de mejillón, según la siguiente ecuación:

$$5.907,3 \frac{kg \text{ CaCO}_3}{h} \times \frac{100 \text{ kg Caliza}}{95 \text{ kg CaCO}_3} = 6.218,24 \frac{kg \text{ de Caliza}}{h}$$

(Ec. 1)

Considerando que la concentración de Carbonato Cálcico presente en la concha de mejillón se estima en un 90% con un grado de pureza del 94%, obtenemos que la cantidad de mejillón necesaria es la siguiente:

$$\frac{100 \text{ kg Mejillón}}{90 \text{ kg CaCO}_3} \times \frac{5.907,3 \text{ kg CaCO}_3}{h} = 6.563,7 \frac{\text{kg Mejillón}}{h}$$

(Ec. 2)

El requerimiento de concha de mejillón necesario para satisfacer las necesidades anuales de Carbonato Cálcico en una central de combustión como la descrita en el trabajo de Rueda F. se calcula a continuación:

$$6.563,7 \frac{\text{kg Mejillón}}{h} \times \frac{24h}{\text{dia}} \times \frac{365 \text{ dias}}{\text{año}} = 57.498.012 \frac{\text{kg}}{\text{año}} = 57.498 \frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

(Ec. 3)

La cantidad estimada de producción anual del residuo de concha de mejillón generado en Galicia se calculó en la sección 5.1, y su resultado fue de 88.082,6 ton, por lo que en términos de abastecimiento para las centrales de combustión utilizadas para esta estimación, podría suplir la demanda de 1,5 plantas considerando que su abastecimiento fuese del 100% de Carbonato Cálcico proveniente de la valorización de la concha de mejillón.

Adicional a ello se debe considerar que la producción de este bivalvo no es constante durante todo el año ya que su producción se concentra en los meses de julio y diciembre (Miguéns, 2016).

Por lo expuesto, considerando la gran demanda de este producto, resulta complejo pensar en que solamente una planta de producción de conservas de mejillón pudiese adaptar una línea de valorización del residuo con la finalidad de introducir este producto en el mercado, ya que no lograría satisfacer la demanda.

Analizando otros escenarios y considerando que la investigación actualmente está orientándose al desarrollo de nuevos procesos que permitan la obtención de energía minimizando el impacto de los combustibles fósiles o usando fuentes energéticas alternativas como los residuos sólidos, se podría evaluar el uso de Carbonato Cálcico

derivado de la concha de mejillón como adsorbente en los procesos de desulfuración en la gasificación de biomasa.

El uso de biomasa representa una de las alternativas más relevantes a la hora de implementar la economía circular en la gestión de residuos ya que a la vez que se obtiene energía de los mismos, las emisiones de gases nocivos se ven reducidas debido a que la esta presenta bajas concentraciones de azufre, nitrógeno y cenizas (Heraz, 2012), y por ende el contenido de contaminantes derivados de los mismo en las emisiones de los gases a la salida del proceso serán menores.

Considerando la disminución de los gases a tratar se puede predecir que en la desulfuración de estos gases la cantidad de Carbonato Cálcico es inferior y por ende existiese mayor oportunidad de satisfacer la demanda de esta materia prima en el proceso de la gasificación.

Resultaría interesante que existiese el compromiso por parte de todo el sector involucrado para implementar una planta común de valorización donde iría todo el residuo de concha de mejillón (previamente lavado y triturado en las propias plantas) con la finalidad de trabajar de manera mancomunada.

Los cambios que deberían implementar las plantas que aún no cuentan con la etapa de trituración de concha de mejillón en sus instalaciones, consistiría en añadir esta línea de trabajo, misma que no representa un reto tecnológico como tal ya que es compatible con la actividad industrial que realizan.

4.2.4. Factores a tomar en consideración para la implementación de la planta de valorización.

Con la conclusión a la que se llegó en el apartado anterior y al haber escogido ya en la sección 5.2.2 la zona geográfica idónea en términos ambientales para su localización, tomando como condicionante la distancia desde los sitios de generación hasta la planta de valorización; ahora resulta necesario evaluar que otros factores se deben tomar en cuenta a la hora de implementar la infraestructura.

Para poder determinar de manera correcta el lugar adecuado para la implementación, sería necesario realizar una evaluación ambiental que permita considerar todas las interacciones ambientales y sociales que un proyecto como este tendría.

Dentro de las principales actividades susceptibles de generar impacto ambiental tendríamos:

- El impacto social que puede generar el proyecto sería un condicionante clave a la hora de elegir el lugar indicado, sobretodo porque el hecho de que es una actividad poco aceptada por los antecedentes negativos sobre este tipo de instalaciones, como fue el caso de la empresa Calizamar, ubicada en Barbanza, provincia de La Coruña, que tuvo varias denuncias por la falta de control en los olores generados en la planta y al final terminó con el cierre de la misma (El corredor Gallego, 2009).
- En la fase de construcción se deberían evaluar todas las actividades inherentes a la implementación de una infraestructura nueva, aunque los impactos serían en ciertos casos temporales mientras dure esta fase.
- Donde se debe prestar especial atención es en la fase de operación del proyecto donde se deben evaluar de manera especial los siguientes factores:
 - **Emisiones a la atmósfera** provenientes de los procesos de calcinación/incineración y molienda, así como los olores generados
 - **Vertidos de agua** procedentes de:
 - Limpieza de equipos
 - Aguas sanitarias
 - Aguas pluviales
 - Purgas de calderas y sistemas de refrigeración

*No se considera el agua de lavado de la concha debido a que esta ya vendría lavada previamente de las plantas de cocción y producción de conservas de mejillón

- **Ruido** generado por el funcionamiento de los equipos mecánicos tales como los transportadores, el horno rotatorio y bombas centrífugas.
- **Residuos**, sobretodo de material de empaquetamiento.

Miguéns, J, (2016) realiza un estudio técnico económico para la implementación de una planta de valorización de concha de mejillón en La Coruña, con una capacidad de producción estimada en 20t/h; en este caso la planta tendría un costo de 3.089.723,36 €. Es importante mencionar que este presupuesto incluye también la línea de lavado de la concha; sin embargo en el proceso planteado durante este proyecto sugiere que el lavado

se haga de manera adecuada en las propias plantas de producción de conservas, ya que cuentan con unidades industriales destinadas para tal efecto en su proceso, por lo que los costos de inversión se verían reducidos.

4.2.5. Retos y Oportunidades para la valorización de concha de mejillón y su uso en la desulfuración.

La propuesta planteada en el presente trabajo tiene como punto focal el adaptar un modelo de economía circular a la industria conservera, con la finalidad de minimizar la cantidad de residuos que van a vertedero y permitir su uso en otras actividades industriales que tienen demanda de los productos valorizables de los mismos; además presenta un componente adicional, que es precisamente reducir la explotación de canteras de caliza para la obtención del Carbonato Cálcico que es la materia prima requerida en los procesos de desulfuración.

La Unión Europea ha instado a los estados miembros a implementar modelos de economía circular dentro de su territorio con miras al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible, y es ahí donde el estado Español en su Plan de Acción de economía circular descrito en la sección 4.9.2, establece las directrices a considerar para la implementación del mismo dentro del territorio nacional.

La ley estatal de residuos 22/2011, así como la ley autonómica Galega 10/2008 en su marco normativo de aplicación establecen la valorización de los residuos como uno de los pilares fundamentales para la gestión adecuada de los mismos, con la finalidad de evitar que estos lleguen a vertederos, considerando esta como la última opción en la jerarquía de residuos.

Considerando el marco normativo que se debe cumplir y analizando la situación de Galicia entorno a la gestión del residuo de concha de mejillón, siendo la comunidad autónoma que más acuicultura desarrolla y donde se encuentra posicionada gran parte de la industria conservera, un proyecto como el propuesto en el presente trabajo no cuenta con impedimento administrativo para su desarrollo ya que como se explicó en la sección 4.9.3 este residuo no es considerado dentro de los “subproductos animales y productos derivados no destinados al consumo humano”, por lo que no aplica un modelo de gestión especial.

Dentro de la ley 21/2013 se establece que las “*Instalaciones de eliminación o valorización de residuos no incluidas en el anexo I que no se desarrollen en el interior de una nave en polígono industrial, o con cualquier capacidad si la actividad se realiza en el exterior o fuera de zonas industriales*”, para obtener su autorización ambiental deben someterse a un proceso de *Evaluación de Impacto Ambiental Simplificada*, en este caso en concreto este sería el mecanismo a seguir para su regulación para su posterior puesta en marcha.

Un factor clave para diseñar un proyecto como el propuesto es el establecer contacto con cada una de las empresas generadoras del residuo para obtener información concreta del volumen de generación y establecer las rutas de recogida con la finalidad de optimizar el sistema de transporte y disminuir las cargas ambientales asociadas al mismo.

Tomando en consideración que las empresas generadoras deben pagar una tasa por la gestión de sus residuos, este aporte económico así como el obtenido de la venta del producto final contribuirían como ingresos a la hora de realizar un análisis de factibilidad financiera de este proyecto; esto para el caso de que se plantease como un proyecto autónomo. En el caso de que se tomase la decisión de forma mancomunada por parte de las empresas generadoras del residuo de implementar una planta común, el pago por la gestión debería analizarse en relación al aporte de cada una de ellas al proyecto ya que consistiría en un proyecto propio.

El mercado objetivo para la venta de Carbonato Cálcico es el sector de la industria que genere emisiones de SO₂ que deban ser controladas, como puede ser el caso de las grandes instalaciones de combustión o plantas de gasificación de biomasa

Como se explicó en la sección 4.8, se ha probado que este tipo de materia prima de origen secundario presenta características adecuadas para su uso en sistemas de desulfuración. Uno de los principales marcos regulatorios en el ámbito medio ambiental que deberían implementarse, es incitar a las empresas a la incorporación de este tipo de productos en los sistemas de desulfuración ya que con ello se podría garantizar un mercado estable. Cabe recalcar que dado el volumen producido versus la demanda existente, no se llegaría a suplir todas las necesidades del mercado si nos enfocásemos únicamente en instalaciones de combustión, pero existiría la posibilidad de que se pudiese suplir la demanda en las plantas de gasificación de biomasa; sea cual fuese el caso se contribuiría de manera significativa a disminuir los impactos ambientales

asociados tanto a la gestión de residuos como a la explotación de canteras que fueron descritos en las secciones 4.6 y 4.7.

Para evaluar la Sostenibilidad de esta propuesta o proyecto se deben tomar en cuenta los tres factores fundamentales: Ambiental, Económico y Social.

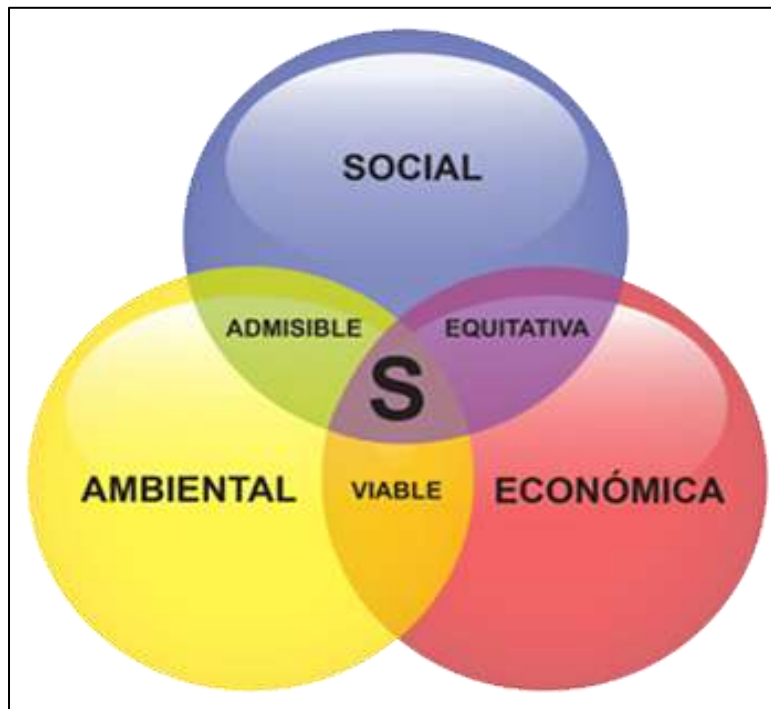


Ilustración 24: Factores de Sostenibilidad.

En cuanto al apartado ambiental se habló ya en la introducción de la presente sección y se indicó cuáles son los beneficios ambientales que se podrían derivar del proyecto; respecto al factor Social sería relevante establecer un sistema de información y consulta popular para dar a conocer el proyecto, las medidas correctoras que se implementarán con la finalidad de minimizar el impacto ambiental asociado al mismo, las fuentes de empleo que se generarían y finalmente determinar su grado de aceptación.

En el ámbito económico no se puede determinar los beneficios que este proyecto representaría ya que para ello se debería realizar un análisis de mercado que ofrezca estos resultados.

5. CONCLUSIONES

Del estudio de caso efectuado se pudo determinar que el mercado actual de la acuicultura del mejillón en Galicia genera anualmente grandes cantidades de residuos de concha de mejillón que deben ser gestionados de forma adecuada para minimizar el impacto ambiental que pudiesen generar. Esta gestión debe ir de la mano con el cumplimiento de la normativa Europea, Estatal y Autonómica donde se hace énfasis en la valorización de residuos, acción fundamental dentro de los procesos de economía circular.

La valorización del residuo en forma de Carbonato Cálcico representa una alternativa viable en función del grado de rendimiento experimental que presenta esta materia prima secundaria en los procesos de desulfuración. La demanda existente de este recurso es amplia por lo que no se puede decir que con la valorización del mismo se puede proveer a todo el mercado; sin embargo si lo enfocásemos únicamente para su uso en los procesos de gasificación de biomasa la realidad pudiese ser otra.

Los impactos ambientales asociados a la valorización de la concha de mejillón deben ser evaluados de manera adecuada con la finalidad de establecer acciones correctoras que garanticen el desarrollo normal de la actividad, considerando dentro de esta evaluación como factor clave la distancia que existe entre la planta de obtención del Carbonato Cálcico y los sitios de generación del residuo.

6. REFERENCIAS

Acevedo H, Guerra R (2005). Factibilidad técnica y económica de la explotación de un yacimiento de Caliza en la Región. Universidad de Chile.

ADAS UK Ltd. (2006). Review of the application of shellfish by-products to land, (August).

APROMAR. Asociación Empresarial de Acuicultura de España (2018). La Acuicultura en España.

ARDAN (2019). <http://www.ardan.es/ardan/index.php>.

Barros MC, Bello PM, Bao M, Torrado JJ (2009). From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate. *Journal of Clean Production*, 17(3):400-407.

BAT (2017). Food, Drink and Milk Industries.

Berrú M, Castro G, Díaz M, Moran J (2014). Diseño de planta para la producción de carbonato de calcio a partir de la concha de abanico de la ciudad de Sechura. Universidad de Piura.

BREF (2013). MTD Grandes Instalaciones de Combustión.

CIEF, Centro de Investigación Económica y Financiera, ©Fundación Caixa Galicia, 2004.

Consellería do Mar (2019). <https://www.xunta.gal/mar>.

Datos Macro (2019). <https://datosmacro.expansion.com/ccaa/galicia>.

Durán C, Viamonte A, Bernat Y, Diez-Antoñanzas L, Jiménez C, Anadón A. (2007). Mejillón cebra en aguas de la cuenca del Ebro.

El corredor Gallego (2009). El cierre de Calizamar puso en jaque al sector mejillonero de Barbanza. <https://www.elcorreogallego.es/comarcas/ecg/el-cierre-de-calizamar-puso-en-jaque-al-sector-mejillonero-de-barbanza/idEdicion-2009-12-05/idNoticia-494044/>

EUFOMA (2018). El Mercado Pesquero de la Unión Europea, 2018.

European Commission (2015). Comunicación de la Comisión al Parlamento europeo, al Consejo, al Comité económico y social europeo y al Comité de las regiones - Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular. Diario Oficial de las Comunidades Europeas.

FAO (2016). Biología básica de los bivalvos: taxonomía, anatomía y ciclo vital. <http://www.fao.org/3/y5720s/y5720s06.htm>.

FAO (2018). El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2018. Cumplir los objetivos de desarrollo sostenible. Roma. Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

Faro de Vigo (2010). Garavilla afronta el sellado del vertedero de concha de mejillón de Cova da Loba. <https://www.farodevigo.es/portada-arousa/2010/01/21/garavilla-afronta-sellado-vertedero-concha-mejillon-cova-da-loba/404628.html>.

Fernández A, Giráldez J (2013). Acuicultura y Globalización: El Caso de la Industria del Mejillón.

Figueras A, Cáceras J (2003). Cultivo del mejillón en Galicia (pp. 19–43).

Freitas de Alvarenga R, Menezes B, Helpa C, Soares R (2012). The recycling of oyster shells: An environmental analysis using Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management*, 106, 102–109.

Gao P, Liao Z, Wang X-x, Bao L-f, Fan M-h, Li X-m, et al. (2015) Correction: Layer-by-Layer Proteomic Analysis of *Mytilus galloprovincialis* Shell. *PLoS ONE* 10(9): e0137487.

Hamster MRR, Balzer PS, Becker D (2012). Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. *Mater Res*, 15(2):204-208.

Han K, Lu C, Cheng S, Zhao G, Wang Y, Zhao J (2005). Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics. *Fuel*, 84(14-15):1933-1939.

Heraz A, (2012). Diseño de la columna de absorción y sus auxiliares en una planta de desulfuración de gases de combustión. Universidad Iberoamericana.

Hernández-Jatib N, Ulloa-Carcasés M, Almaguer-Carmenate Y, Rosario Y (2014). Evaluación ambiental asociada a la explotación del yacimiento de materiales de construcción la Inagua, Guantánamo, Cuba. <http://www.scielo.org.co/pdf/luaz/n38/n38a09.pdf>.

IGME. Instituto Geológico y Minero de España (2016). Carbonato Cálcico. http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/2005_06/CARBONATOCALCICO06.pdf.

Indutec Ingenieros (2015). JPROYECTO “MEXICAL: Sistema integral avanzado de valorización de subproductos derivados de concha de mejillón para la obtención de productos de alto valor añadido. <http://www.indutecingenieros.com/index.php/en/servicios/proyectos-i-d-i/mexical>.

Instituto Galego de Estadística, (2019). <https://www.ige.eu/estatico/estat.jsp?ruta=html/gl/OperacionsConxunturais/EPA.html#activos>.

Iribarren D, Moreira MT, Feijoo G (2010). Implementing by-product management into the life cycle assessment of the mussel sector. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1219–1230.

Iribarren D, Moreira MT, Feijoo G (2010). Life Cycle Assessment of fresh and canned mussel processing and consumption in Galicia (NW Spain). *Resources, Conservation and Recycling*, 55(2), 106–117.

Iribarren, D (2010). Life Cycle Assessment of Mussel and Turbot Aquaculture. Universidad de Santiago de Compostela.

Jung J (2003). A Study on Sorbent Application of Hard-Shelled Mussel Waste Shell on the Medium / Small Scale Waste Incinerator and Flue Gas Desulfurization Process. *Korean Journal of Environmental Health Sciences*, 29(1), 1–9.

Jung J, Lee J, Lee G, Yoo K, Sho B (2012). Reuse of Waste Shells as a SO₂/NO_x Removal Sorbent. *Material Recycling - Trends and Perspectives*.

Jung J-, Lee Y-, Yoo K-, Lee H-, Oh K-, Shon B (2005). Reactivity of bio-sorbent prepared by waste shells of shellfish in acid gas cleaning reaction. Korean Journal of Chemistry Engineering, 22(4):566-568.

Jung J; Shon B, Yoo K, Joong Oh K (2000). Physicochemical Characteristics of Waste Sea Shells for Acid Gas Cleaning Absorbent. Korean Journal of Chemical Engineering, 17(5), 585–592.

Kim Y (2003). A Study on Sorbent Application of Hard-Shelled Mussel Waste Shell on the Medium / Small Scale Waste Incinerator and Flue Gas Desulfurization Process. Korean Journal of Environmental Health Sciences, 29(1), 1–9.

Kim YS, Hong SC (2010). The Utilization of Waste Seashell for High Temperature Desulfurization. Korean Journal of Environmental Health Sciences, 36(2):136-40.

Kwon H-, Lee C-, Jun B-, Yun J-, Weon S-, Koopman B (2004). Recycling waste oyster shells for eutrophication control. Resources conservation & recycling, 41(1):75-82.

La voz de Galicia (2000). Estudian crear vertederos submarinos para las conchas de mejillón desechadas. https://www.lavozdegalicia.es/noticia/agro/2000/10/29/estudian-crear-vertederos-submarinos-conchas-mejillon-desechadas/0003_263533.htm.

La voz de Galicia (2019). Del mejillón, como del cerdo, hasta los andares. <https://www.lavozdegalicia.es/noticia/maritima/2019/03/29/mejillon-cerdo-andares/00031553886518162418425.htm>.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Publicado en BOE núm. 181 de 29 de Julio de 2011.

Li Y, Zhao C, Chen H, Duan L, Chen X (2009). CO₂ capture behavior of shell during calcination /carbonation cycles. Chemistry Engineering Technology, 32(8):1176-1182.

Mapas España

(2019).https://www.google.com/search?q=pontevedra+mapa&rlz=1C1T5NP_enEC485EC485&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj0_enbtajiAhUKRBoKHVBxC7MQ_AUIDygC&biw=1517&bih=694#imgsrc=c2vPpFMMNT7b_M:

Mejillón de Galicia (2019). Biología del Mejillón. https://www.mexillondegalicia.org/?page_id=18.

Miguéns J (2016). Mejillon desing and installation of a treatment plant mussel shell. Universidad de Cantabria.

MAPA. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2018). Informe del consumo de alimentación en España, 2017.

MAPA. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Secretaría General de Pesca Marítima. (2001). Libro blanco de la Acuicultura en España.

MITECO (2017). Economía Circular en la Comisión Europea. Plan de Acción. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/comision-europea/>.

Mohamad SFS, Mohamad S, Jemaat Z (2016). Study of calcinations condition on decomposition of calcium carbonate in waste cockle shell to calcium oxide using thermal gravimetric analysis. *ARPN Journal of Engineering & Applied Science*, 11(16):9917-9921.

Mohamed M, Yousuf S, Maitra S (2012). Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. *Journal of Engineering Science and Technology*,7(1):1-10.

Murakami T, Saito K, Naruse I (2006). Effect of Alkali Metal Compounds on Limestone Calcination in Desulfurization Process: Molecular Dynamics Simulations. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 680(8), 676–680.

Murphy J, Hawboldt K, Kerton F (2018). Enzymatic processing of mussel shells to produce biorenewable calcium carbonate in seawater. *Green Chemistry*, 1(12), 2669 – 2922.

Paz-Ferreiro J, Baez-Bernal D, Castro Insua J, Garcia Pomar M (2012). Effects of mussel shell addition on the chemical and biological properties of a Cambisol. *Chemosphere*, 86(11), 1117–1121.

Plastoquímica (2013). CARBÓN ACTIVO: sistemas de adsorción de COV's y malos olores. <https://www.plastoquimica.com/productos/ficha/carbon-activo-sistemas-de-adsorcion-de-cov-s-y-malos-olores/2>.

Real Decreto 894/2013, de 15 de noviembre, por el que se modifica el Real Decreto 1528/2012, de 8 de noviembre, por el que se establecen las normas aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano. Publicado en BOE núm. 281 de 23 de Noviembre de 2013.

Reglamento (CE) nº 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 1774/2002 (Reglamento sobre subproductos animales). Publicado en DOUEL núm. 300 de 14 de Noviembre de 2009.

Rice, M (2001). Environmental Impacts of Shellfish Aquaculture: Filter Feeding to Control Eutrophication. *Marine Aquaculture and the Marine Environment: A Meeting for the Stakeholders in the Northeast.*, (January 2001), 77–86.

Rueda F, (2018). Diseño de la columna de absorción y sus auxiliares en una planta de desulfuración de gases de combustión. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.

SOGAMA (2019). <http://www.sogama.gal/gl/info/xestion-de-residuos-urbanos>.

Soler (2014). De "La Gastronomía de José Soler". http://www.gastrosoler.com/pagina_nueva_181.htm.

Xunta de Galicia (2008). Autorización Ambiental Integrada a Conservas Isabel de Galicia, S.L. para a fábrica de conservas de peixe e produtos derivados no concello Do Grove (Pontevedra). Galicia.