

Codigestión anaeróbica de las aguas residuales rojas e
implementación de una membrana contactor en la digestión
anaeróbica de gallinaza de jaula como alternativas de mitigación
del amoníaco

Angi Karina Archila Menco

Trabajo de Investigación presentado como requisito para optar el título de
Magister en Ingeniería Química

Directores:

Liliana del Pilar Castro Molano

Ingeniera Química, Ph.D.

Humberto Escalante Hernandez

Ingeniero Químico, Ph.D.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

DEDICATORIA

A Dios por permitirme llegar tan lejos

A mis padres Fernando Archila y Danis Menco; por ser mi apoyo, guía y

fortaleza

A mis hermanas Sirly, Mayra y Gisella; por aconsejarme

A mis amigos del laboratorio y de maestría, que me permitieron compartir

buenas experiencias en este largo camino

AGRADECIMIENTOS

A los doctores Humberto Escalante y Liliana Castro por permitirme ser parte del grupo de investigación.

A Gunther Bochmann y Wolfgang Gabauer por apoyarme durante la pasantía que realicé en el instituto de biotecnología ambiental IFA tulln-Austria

A los profesores y compañeros de la Escuela de Ingeniería Química por compartirme sus conocimientos permitiendo fortalecer mi formación académica

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Capítulo I: Evaluación del potencial de inhibición de amoníaco en consorcios anaerobios	29
1.1 Fundamentos Teóricos.....	30
1.1.1 <i>Mecanismo de inhibición del amoníaco</i>	30
1.2 <i>Metodología</i>	35
1.2.1 <i>Etapa 1. Caracterización Fisicoquímica de los inóculos</i>	35
1.2.2 <i>Etapa 2. Análisis microbiológico del inóculo</i>	36
1.2.3 <i>Etapa 3. Determinación del CI50 en la inhibición por amoníaco</i>	37
1.3 Resultados.....	39
1.3.1 <i>Etapa 1. Caracterización Fisicoquímica de los inóculos</i>	39
1.3.2 <i>Etapa 2. Análisis microbiológico del inóculo</i>	40
1.3.3 <i>Etapa 3. Prueba del coeficiente de inhibición</i>	43

1.4 Conclusiones.....	45
2. Capítulo II: Codigestión anaeróbica de aguas residuales rojas con estiércol bovino y aguas de lavado de vísceras blancas.....	47
2.1 Fundamentos Teóricos.....	48
2.1.1 <i>Planta Ecológica Río Frío</i>	48
2.1.2 <i>Bioquímica de la Digestión Anaeróbica</i>	52
2.1.3 <i>Parámetros y variables del proceso de DA</i>	55
2.1.4 <i>Codigestión anaeróbica</i>	58
2.1.5 <i>Residuos Atractivos para la codigestión anaeróbica</i>	59
2.2 Metodología.....	59
2.2.1 <i>Sustrato: Aguas Rojas Residuales</i>	59
2.2.2 <i>Recolección y caracterización de los co-sustratos</i>	61
2.2.3 <i>Codigestión anaeróbica de ARR con EBF y ALVB</i>	61
2.2.4 <i>Determinación de los efectos sinérgicos de la CODA desde el PBM</i>	63
2.2.5 <i>Sinergia a partir de los parámetros cinéticos</i>	64
2.2.6 <i>Validación de las condiciones más favorables</i>	65
2.3 Resultados.....	65
2.3.1 <i>Potencial de Biometanización de las ARR</i>	65

2.3.2 Caracterización de los co-sustratos.....	70
2.3.3 Sinergia desde el punto de vista del PBM en la codigestión anaeróbica de ARR con EBF y ALVB.....	71
2.3.4 Sinergia desde el punto de vista de los parámetros cinéticos en la codigestión anaeróbica de ARR con EBF y ALVB.....	74
2.3.5 Validación de las condiciones más favorables.....	77
2.4 Conclusiones.....	78
3. Capítulo III: Membrana de fibra hueca en la digestión anaeróbica de Gallinaza.....	80
3.1 Fundamentos Teóricos.....	81
3.1.1 Gallinaza de Jaula.....	81
3.1.2 Extracción de amonio con membranas de fibra hueca en la monodigestión de Gallinaza.....	83
3.2 Metodología.....	84
3.2.1 Recolección del Sustrato.....	84
3.2.2 Caracterización Bioquímica del sustrato (PBM).....	85
3.2.3 Puesta en marcha de los digestores CSTR en continuo.....	85

3.2.4 Extracción de amoniaco mediante la instalación de una membrana de fibra hueca.....	86
3.3Resultados.....	89
3.3.1 Potencial de biometanización del sustrato.....	89
3.3.2 Extracción de amonio mediante la membrana de fibra hueca en continuo....	90
3.4Conclusiones.....	92
4. Conclusiones Generales.....	93
Referencias.....	95

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Consumo per cápita anual.....	14
Figura 2. Dinámica de la DQO en la actividad hidrolítica específica del LEB.....	41
Figura 3. Curva de metano acumulativa del ensayo de la AHE para el LEB.....	42
Figura 4. Curva de producción de metano acumulada de los ensayos de la AME.....	43
Figura 5. Determinación de AME para cada una de las concentraciones evaluadas.....	44
Figura 6. Prueba de inhibición de N-NH ₃ en el inóculo de LEB.....	44
Figura 7. Proceso de beneficio animal aplicado por la PERF.....	49
Figura 8. Bioquímica de la digestión anaeróbica.....	53
Figura 9. Potencial de Biometanización de las ARR (RIS 1- RIS 2) y control (Celulosa).....	66
Figura. 10 Cinética de consumo de ácidos grasos volátiles.....	68

Figura 11. Variación de N-NH_3 en la DA de ARR (RIS 1-RIS 2).....	69
Figura 12. Co-digestión de ARR con EBF a diferentes fracciones de ARR.....	73
Figura 13. Co-digestión de ARR con ALVB a diferentes fracciones de ARR.....	76
Figura 14. Variación de N-NH_3 en la DA de ARR (RIS 2) y en la Codigestión de ARR con ALVB a diferentes fracciones de ARR.....	77
Figura 15. Representación esquemática de la remoción de NH_3 por MC.....	84
Figura 16. Especificaciones del plato perforado, tapa y cuerpo de la membrana.....	87
Figura 17. Dinámica de producción de metano a partir de la gallinaza de jaula.....	90
Figura 18. Concentración de NH_4 en la solución de extracción H_2SO_4 contenido del digestor.....	91

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Caracterización Físicoquímica de las ARR de la PERF y GJ.....	18
Tabla 2. Determinación de actividades microbiológicas.....	36
Tabla 3. Resumen de variables.....	38
Tabla 4. Caracterización físicoquímica del LEB.....	40
Tabla 5. Consumos y costos de PERF.....	50
Tabla 6. Significado del valor $\emptyset$	64
Tabla 7. Caracterización físicoquímica de los co-sustratos.....	71
Tabla 8. Potencial de Biometanización de las monodigestiones de ARR, EBF y ALVB.....	72
Tabla 9. Valores de $\emptyset$ para la codigestion anaeróbica de ARR y EBF.....	73
Tabla 10. Resultados de la regresión y análisis cinético para el modelo modificado de Gompertz.....	75
Tabla 11. Sinergia desde el punto de vista cinético	76
Tabla 12. Dimensiones del plato perforado.....	87

RESUMEN

TITULO: Codigestión anaeróbica de las aguas residuales rojas e implementación de una membrana contactor en la digestión anaeróbica de gallinaza de jaula como alternativas de mitigación del amoníaco

AUTOR: Angi Karina Archila Menco

PALABRAS CLAVES: Codigestión anaerobia, gallinaza de jaula, aguas residuales rojas, membrana de fibra de hueca

Descripción:

En este trabajo de investigación se evaluó dos alternativas para mitigar el amoníaco en la digestión anaeróbica de dos residuos industriales con alto contenido de proteínas. La investigación se realizó en dos etapas: La primera evaluó la codigestión anaeróbica de las aguas residuales rojas que permitió determinar la capacidad del lodo estiércol bovino para resistir amoníaco libre durante el proceso de digestión anaeróbica, en donde mediante ensayos de toxicidad anaerobia se obtuvo que el coeficiente de inhibición (CI_{50}) es $18,53 \text{ mg NH}_3\text{-N L}^{-1}$, e identificar la sinergia del proceso de co-digestión anaeróbica desde el punto de vista del PBM y de los parámetros cinéticos en operación discontinua, con el fin de garantizar una disminución en la inhibición presentada en las aguas residuales rojas, donde se encontró que la mezcla de ARR: ALVB (0,7:0,3) presenta el mayor efecto sinérgico frente a las demás mezclas evaluadas. Finalmente, en la segunda etapa se implementa una membrana de fibra hueca en el proceso de digestión anaeróbica de gallinaza de jaula que permite remover $0,50 \text{ g/l}$ de amoníaco en 7 horas de funcionamiento directamente en los digestores.

*Trabajo de investigación

** Facultad de Ing. Físicoquímica. Escuela de Ing. Química. Director Liliana Castro Molano. Director Humberto Escalante Hernández.

ABSTRACT

TITULO: Anaerobic codigestion of red wastewater and implementation of a hollow fiber membrane in the anaerobic digestion of chicken manure as mitigation alternatives for ammonia

AUTOR: Angi Karina Archila Menco

KEY WORDS: Anaerobic digestion, chicken manure, red wastewater, contactor membrane

Description:

In this research work, two alternatives to mitigate ammonia in the anaerobic digestion of two industrial wastes with high protein content were evaluated. The research was carried out in two stages: The first one evaluated the anaerobic codigestion of the red wastewater that allowed to determine the capacity of the bovine manure sludge to resist free ammonia during the anaerobic digestion process, where through anaerobic toxicity tests it was obtained that the inhibition coefficient (IC50) is 18,53 mg NH₃-N L⁻¹, and identify the synergy of the anaerobic co-digestion process from the point of view of the PBM and the kinetic parameters in discontinuous operation, in order to guarantee a decrease in the inhibition presented in the red wastewater, where it was found that the ARR: ALVB mixture (0,7: 0,3) presents the greatest synergistic effect compared to the other evaluated mixtures. Finally, in the second stage, a hollow fiber membrane is implemented in the chicken manure anaerobic digestion process that allows the removal of 0,50 g/l of ammonia in 7 hours of operation directly in the digesters.

*Trabajo de investigación

** Facultad de Ing. Físicoquímica. Escuela de Ing. Química. Director Liliana Castro Molano. Director Humberto Escalante Hernandez.

Introducción

La diversidad garantiza la resiliencia; los residuos de una especie son el alimento de otra; la materia circula constantemente por la trama de la vida; y la vida no conquistó el planeta combatiendo, sino tejiendo redes.

El incremento de la población mundial en los últimos años; ha generado una mayor demanda de carne. En 2019, la carne de origen avícola representó cerca del 33% de la producción mundial de carne con un valor de 130,5 millones de toneladas equivalente de peso de canal (t epc) ubicándola en el primer lugar, seguido de la carne de cerdo con 110,5 millones t epc y la producción bovina en el tercer lugar con 72,2 millones t epc (Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura, 2019).

En Colombia, durante los últimos años el mayor consumo de carne lo lideran las de origen avícola y bovina (ver figura 1). La producción de carne de pollo con 1,69 millones de toneladas y la de carne de res con 770 mil t epc y un número estimado de cabezas de ganado de 3,41 millones (DANE, 2019), ubican al país en el duodécimo puesto como productor cárnico en el mundo y en el cuarto en Latinoamérica (FEDEGAN, 2013).

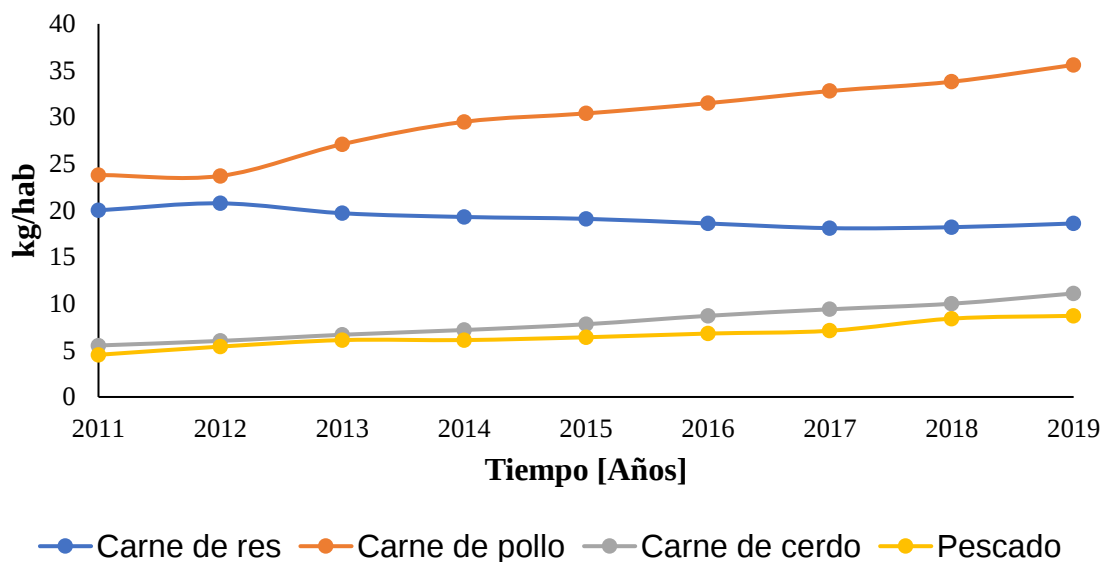
Santander con 57,06 mil t epc y un total de 259 mil cabezas de ganado sacrificado en el año (DANE, 2019), sitúa al departamento entre los cinco con mayor

beneficio del país. Por su parte, la industria avícola de Santander lidera con el 25% de la producción nacional de huevo y carne de pollo (FENAVI, 2019).

Como consecuencia, estos sectores han incrementado el volumen de los residuos orgánicos, particularmente en aguas residuales rojas (ARR) y gallinaza de jaula (GJ) por su alta velocidad de generación.

Figura 1.

Consumo per cápita anual



Nota: FEDEGAN. (2013). Oficina de Planeación de la Federación de Ganaderos.

En: <http://www.contextoganadero.com/internacional/colombia-es-el-duodecimo-mayor-productor-de-carne-vacuna-en-el-mundo>

Las aguas residuales generadas en las plantas de beneficio bovino contienen elevadas concentraciones de materia orgánica: DQO entre 3500 y 12000 mg/l; DBO₅ entre 1200 y 7000 mg/l; pH entre 6-8; alcalinidad total 240 mgCaCO₃/l; ácidos total 34 mg CaCO₃/l; Sólidos sedimentables entre 38-40; nitrógeno amoniacal 8,8 mg/l y oxígeno disuelto 3,1 (Chaux et al., 2009 & Fúquene et al, 2014 & Bustillo - Lecompte et al., 2017). La gallinaza de jaula contiene un alto contenido de humedad y altos niveles de nitrógeno principalmente en forma de proteínas (70%) y ácido úrico (30%) que se volatiliza rápidamente creando fuertes olores (Abouelenien, et al., 2009). Por tanto, dado el potencial contaminante de estos residuos, tanto por la contaminación orgánica como por la carga microbiana (Cuetos et al., 2008), se requieren de tecnologías que permitan su adecuada disposición final.

En este sentido, una alternativa atractiva para el tratamiento de las aguas residuales rojas y la gallinaza de jaula es la digestión anaeróbica (DA), dado que no solo permite su gestión, sino también su valorización energética mediante la obtención de biogás.

Particularmente, la planta ecológica Río Frío S.A.S (PERF) localizada en el área metropolitana de Bucaramanga (latitud norte: 7°3'14.82" y latitud oeste: 73°7'55.282"), tiene una capacidad de sacrificio de 63 cabezas/hora, dando lugar a la generación de efluentes compuestos de la siguiente manera: 14.62% aguas de lavado de corrales (AC), 13.84 % aguas residuales rojas (ARR), 40% aguas

estomacales (AE) y 31.54% aguas de lavado de vísceras blancas (ALVB). En Austria existe alrededor de 13.842 gallinas ponedoras (2019), en el cual para este estudio la gallinaza de jaula se obtuvo de una granja de gallinas ponedoras cerca de Tulln (Austria).

Con respecto a las aguas residuales de plantas de sacrificio animal, la literatura reporta: Wang en el 2018, reportó la DA como una alternativa efectiva para el tratamiento de residuos de matadero en estados unidos mediante la determinación del potencial de producción de biometano entre los que se encontraba desechos de pollos, cerdo y bovino (Wang, et al., 2018). Entre las investigaciones acerca del tratamiento de aguas residuales de las plantas de beneficio animal mediante DA, se reportan altos potenciales de biometanización entre $0,22 - 0,44 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$ con RIS de 2; 38°C e inóculo proveniente de un digestor que gestiona una mezcla de residuos domésticos (Jensen, et al., 2014) y Kouakou et al., 2020 presentaron un 50% de remoción DQO y estabilidad en proceso de monodigestion de aguas residuales del principal matadero en Yamoussoukro en un reactor batch sin adición de inóculo (Kouakou Eric Adou, et al., 2020). Por consiguiente, es viable la gestión de estos residuos mediante digestión anaeróbica.

Por su parte, la gallinaza de jaula es rica en materia orgánica biodegradable (Abouelenien et al., 2009, Bayrakdar et al., 2017a). La literatura reporta

rendimientos de DA en continuo entre 0,13 y 0,35 m³ CH₄/ kg SV (Sierra et al., 2013), Callaghan por su parte alcanzó producciones de biogás en el rango entre 0,30-0,55 m³ CH₄/ kg SV (Callaghan et al., 2002).

Sin embargo, debido al contenido de sangre presente en las ARR y los altos niveles de nitrógeno en la GJ, se genera durante la DA amoníaco (NH₃). Lo anterior, conlleva a operaciones inestables y sensibles a inhibición.

3.2 Problemas de Inhibición en la Digestión anaeróbica

Los principales problemas de inhibición en el proceso de DA son debido a la acumulación de ciertos compuestos, destacándose el nitrógeno amoniacal y los AGV's. Estos compuestos pueden estar presentes en el sustrato o formarse durante el proceso de digestión. El nitrógeno amoniacal se genera durante la degradación de los compuestos de nitrógeno.

Los AGV's son compuestos intermedios de la DA. Su acumulación es indicio de problemas en el proceso generados por variaciones en la temperatura o por el suministro de una carga orgánica inapropiada. Cuando se presenta una acumulación notoria de AGV's, hay afección directa en los microorganismos encargados de la metanogénesis, ocasionando un decaimiento en su actividad produciendo un descenso en la producción de metano y una falta en la disminución de la carga orgánica del sistema (Escalante et al., 2018).

Por lo anterior, en la digestión anaeróbica se pueden presentar efectos negativos o positivos debido a la afinidad en términos bioquímicos entre el sustrato y el inóculo. Por tanto, es de gran importancia realizar la caracterización fisicoquímica con el fin de identificar las características complementarias y posibles inhibiciones que se pueden presentar durante el proceso.

La tabla 1 contiene la caracterización fisicoquímica de ARR y GJ, en la cual se especifican las oportunidades y los retos que contienen estos residuos para ser tratados por sistemas anaerobios. Las aguas residuales rojas (ARR) y gallinaza de jaula (GJ) por su carga orgánica se constituye como sustratos apropiados para ser gestionados y valorizados mediante procesos de biodegradación anaerobia. Según los valores reportados, las concentraciones de SV ($7,14 \pm 2,88$ y $345 \pm 0,5$) y DQO ($5,31 \pm 2,27$ y $475,75 \pm 32,4$) representan altos potenciales de biometanización.

Tabla 1.

Caracterización Fisicoquímica de las ARR de la PERF y GJ de Austria

	Parámetro	Unidades	ARR	GJ
Oportunidades	ST	g/L	$7,78 \pm 3,04$	$461,93 \pm 0,5$
	SV	g/L	$7,14 \pm 2,88$	$345 \pm 0,5$
	DQO	g/L	$5,31 \pm 2,27$	$475,75 \pm 32,4$
	pH	-	$6,72 \pm 0,08$	$8,2 \pm 0,03$

Limitaciones	Lípidos	g/L	1,79 ± 0,72	14,8
	Proteínas	g/L	4,95 ±2,00	53,2
	Amonio	g/L	0,064±1,41	1,89±0,45
	C/N	-	9,9	10,6

El pH es un indicador para garantizar el crecimiento de las poblaciones microbianas. Por lo tanto, tener un valor de pH en un intervalo de 6,5 a 8,5 se considera una prioridad para obtener una eficiente digestión metanogénica (Mara & Horan, 2003).

La concentración de lípidos es atractiva para la producción de biogás debido a la alta cantidad de átomos de C y H en sus moléculas, lo que implica un potencial teórico de metanización elevado en comparación con proteínas o carbohidratos. En este contexto, estos residuos ricos en lípidos pueden considerarse como una fuente potencial de energía (Kim et al., 2004 & Alves et al., 2009).

Sin embargo, las ARR y GJ presentan limitación en los procesos anaerobios debido a su contenido de proteínas. La inhibición por amoníaco se puede presentar en las distintas fases de la DA. El NH_3 se difunde a través de la membrana celular, donde es ionizado hasta NH_4^+ como parte del ciclo de generación de ATP en microorganismos estrictamente anaerobios. A diferencia del amoníaco, el NH_4^+ no puede difundirse fácilmente a través de las membranas lipídicas. Las

concentraciones de NH_4^+ intracelular y extracelular dependen de la concentración de NH_3 y el pH local. Por lo tanto, las células cuyo pH intracelular es más bajo que el pH extracelular, tienen una concentración de NH_4^+ intracelular mayor que el medio. Este desequilibrio de pH inactiva la acción de las enzimas citosólicas que son las encargadas de transformar los azúcares a piruvato, el cual es un sustrato clave para la producción de ATP, convirtiendo al NH_4^+ acumulado dentro de las células en una sustancia tóxica (Niu, 2014b). El alto contenido de amoníaco se reporta regularmente como la principal causa de falla del digestor debido a su inhibición directa de la actividad microbiana (Hejnfelt y Angelidaki, 2009, Chen et al., 2008, Sung y Liu, 2003). Es decir, a la disminución en las tasas de producción de metano y el aumento en los productos de digestión intermedia como las concentraciones de ácidos grasos volátiles (AGV). La toxicidad se manifiesta por un cese total de la actividad metanogénica (Calli et al., 2005, Sung y Liu, 2003). Los límites de toxicidad del amoníaco libre descritos en la literatura difieren significativamente, con concentraciones que oscilan entre 50 y 1500 mg de $\text{NH}_3\text{-N}$ / L (Angelidaki & Ahring, 1994; Gallert & Winter, 1997; Hansen et al., 1998; Kayhanian, 1999; Bujoczek et al., 2000; Siles et al. 2010; Yenigün & Demirel, 2013). Además; Yenigün y Demirel, (2013) sostienen que un rango de tolerancia para un inóculo no adaptado está entre 1700-1800 mg/l.

Moukazis et al. En su estudio se centró en la evaluación de cuatro subproductos animales como sustratos potenciales para la digestión anaeróbica con

alta biodegradabilidad entre los que se encuentra el bovino y donde observaron fenómenos de inhibición debido a los incrementos de las concentraciones de amoníaco en la etapa metanogénica y se le atribuyó a una relación C/N inapropiada (Moukazis, et al., 2018).

La baja relación C/N (9,9 y 10,6) presente en las ARR y GJ, es otra limitación del proceso, dado a que los valores bajos indican que hay un exceso de nitrógeno que conduce a concentraciones más altas de amoníaco y un aumento de pH, que son tóxicos para las arqueas metanogénicas. La literatura recomienda valores óptimos de relación C/N 25 a 30 (Li et al., 2013 & Yangin-Gomec & Ozturk, 2013). Los sustratos con una relación C/N óptima proporcionan nutrientes suficientes para que los microorganismos maximicen la producción de biogás. La relación C/N mayor que el valor óptimo, indica un consumo rápido de N por metanógenos; lo que conduce a menores rendimientos de metano (Verma et al., 2002 & Song et al., 2015 & Nurul et al., 2018).

Alternativas de mitigación del amoníaco en la digestión anaeróbica

Para superar el problema de inhibición de amoníaco libre (NH_3), procesos fisicoquímicos como la remoción de amoníaco (Zhang y Jahng et al., 2010 & Serna-Maza et al., 2017), intercambio iónico (Wirthensohn et al., 2009), adsorción de zeolita (Fotidis et al., 2014a) y precipitación de estruvita (Uludag-Demirer et al., 2005) se han propuesto en la literatura. Sin embargo, estos procesos no son

aplicables en digestores anaeróbicos continuos para la eliminación de amoníaco de forma simultánea. Otros métodos tales como adaptación de microorganismos (Calli et al., 2005b), procesos de contactores de membrana (Lauterböck et al., 2012); co-digestion con un residuo orgánico con un bajo contenido de nitrógeno (Li et al., 2013) y dilución (Kayhanian, 1999) con agua son los métodos más aplicados en DA.

La solución más fácil para minimizar la inhibición de amoníaco es diluir con una cantidad considerable de agua (Bujoczek et al., 2000; Nie et al., 2015). Sin embargo, al usar grandes cantidades de agua de dilución, aumenta el consumo de agua, se generan grandes volúmenes de desechos secundarios, se requiere un alto volumen de digestor o se genera una pequeña cantidad de biogás por volumen de digestor (Nie et al., 2015; Sun et al., 2016). Por consiguiente, la co-digestión anaeróbica y los procesos con contactores de membrana son las alternativas más promisorias para la mitigación de amoníaco en la digestión anaerobia.

Codigestión anaeróbica

Dadas las altas cantidades de materia orgánica y proteína en los desechos de los mataderos, la digestión anaeróbica de estos residuos por sí sola resulta en la acumulación de ácidos grasos y amoníaco, inhibiendo el proceso de producción de biogás. Tales efectos adversos sobre la digestión anaeróbica pueden reducirse en gran medida utilizando soluciones de co-digestión y el establecimiento de un equilibrio entre el tamaño de las poblaciones microbianas y el sustrato (Poorial Latifi, et al., 2019). Angelidaki y Hejnfelt, evaluaron la digestión anaeróbica de

subproductos de matadero de cerdo para la producción de biogás, a 37°C y como fuente de inóculo se usó lodo de la planta de biogás Snertinge; en donde se planteó que la co-digestión disminuye los problemas de amoníaco al alcanzar el rendimiento más alto (0,62 m³ /kg SV) en comparación con las monodigestiones (Angelidaki & Hejnfelt, 2009).

La CODA consiste en la mezcla de dos o más sustratos con características complementarias que favorece la producción de biogás debido al tratamiento conjunto de los sustratos (Wang, et al., 2012). Esta opción permite a) mejorar el balance de nutrientes, humedad y dilución de compuestos tóxicos o inhibitorios (Astals et al., 2014), b) favorecer una interacción sinérgica entre los microorganismos y b) optimiza la producción de metano (Mata-Alvarez, et al., 2011).

Este proceso puede incrementar la producción de biogás dependiendo de las condiciones de operación del proceso y características del co-sustrato (Elbeshbishy et al., 2012). La mejor proporción de mezcla favorece las interacciones positivas entre los nutrientes (Astals et al., 2014). Bajo estas circunstancias $1+1>2$, lo cual indica que codigestar dos o más residuos es producir más metano que el obtenido al ponderar el metano de las digestiones de los residuos por separado (Mata-Álvarez et al., 2014). Lo anterior se conoce como sinergismo, la sinergia describe el resultado del trabajo colectivo de varios actores, creando así un efecto más grande que el esperado por la suma de los efectos de cada uno al operar independientemente (Lu, et al., 2013), y se ha relacionado con el alivio en la

inhibición del proceso que a su vez se manifiesta en mejoras de la cinética de biodegradación (Astals et al., 2014). La mitigación de la inhibición facilita el correcto desarrollo de los consorcios microbianos, lo cual conduce a digestiones estables que garantizan la correcta medición del potencial de biometanización (Sharma et al., 2013). No obstante, tanto el potencial de biometanización como la inhibición y la sinergia, están directamente vinculadas con la composición nutricional del sustrato (Astals et al., 2014).

H. Bouallagui, con la adición de co-sustratos como: aguas residuales de matadero y residuos de lodo activado; logró una mejora del rendimiento de producción de biogás de 51,5% y 43,8%, respectivamente y la estabilidad de la digestión anaeróbica de residuos de fruta y vegetales (RFV). Esto dio como resultado un sistema altamente amortiguado ya que el alto contenido de nitrógeno del sustrato contribuyó a una gran cantidad de amoníaco. Sin embargo, el residuo de pescado (RP) no fue tan exitoso como un co-sustrato para la digestión de RFV. Como consecuencia de la adición de RP, la reducción de sólidos volátiles se deterioró y el rendimiento de metano aumentó ligeramente. Esto parecía deberse a la concentración de amoníaco. Los resultados indican que la relación C / N es un parámetro determinante que influyó en la producción de metano y la biodegradación de la materia orgánica (H. Bouallagui, et al., 2009). Por tanto, la co-digestión (Co-DA) de aguas residuales ricas en nitrógeno con biomasa rica en carbono podría

estabilizar la relación C / N y mejorar la tasa de crecimiento de los microorganismos (Nugraha y Matin, 2017).

Estudios relacionados con la CODA han utilizado como cosustratos: estiércol bovino fresco (EBF), el glicerol (GL), aceite residual (AR), aceite de oliva (AO), melaza de caña (MC) (Lambis et al., 2013 & Ebrat et al., 2014 & Hassan, 2016). De los anteriores cosustratos, resalta el estiércol bovino debido a que se reconoce como un excelente cosustrato de alta humedad (más del 87%), que se ha utilizado en diferentes procesos de codigestión anaeróbica como sustrato base (Andriamanohiarisoamanana et al., 2016; Atandi y Rahman, 2012; Angelidaki y Ellegaard, 2003), ya que contiene la población de biomasa para producir metano y está ampliamente disponible (Yabe, 2013). Sin embargo, para que la codigestión con estiércol bovino sea una opción aplicable (Abouelenien et al., 2014; Li et al., 2014), es necesario proporcionar desechos locales para que la digestión sea factible y sostenible (Bayrakdar et al., 2017). En este sentido, en el caso particular de la Planta Ecológica Río Frío, además de generar las aguas residuales rojas produce 8 Tn/día de estiércol bovino, el cual podría ser un cosustrato atractivo para codigestar las aguas residuales rojas. Sin embargo, la codigestión de sustratos con una relación C / N baja (EBF y ARR) puede verse desafiada por la superación del crecimiento del microorganismo formador de nitrógeno y, probablemente, conduce a la acumulación de nitrógeno amoniacal libre (Andriamanohiarisoamanana, et al., 2017).

La literatura recomienda valores óptimos de relación C/N 25 a 30 (Li et al., 2013 & Yangin-Gomec & Ozturk, 2013). Debido a que las aguas residuales rojas tienen una relación C/N baja (9,9); la co-digestión anaeróbica con aguas de lavado de vísceras blancas (ALVB), con una relación de C/N alta (25,9) es por tanto, una alternativa para ajustar la relación C/N a un valor óptimo para aumentar la producción de metano a partir de ARR y también para administrar adecuadamente los 1,84 m³/tepc correspondiente al 31,54% de ALVB generadas en la PERF.

Remoción de amonio mediante la instalación de una membrana contactor (MC)

Diversos estudios de DA de subproductos generados en el beneficio animal como Ortner, donde realizó un estudio para implementar un sistema de gestión de residuos y autoabastecimiento de energía de grandes mataderos de cerdos basado en la mono-digestión anaeróbica, en donde se presentaron problemas para mantener el proceso estable principalmente por las altas concentraciones de amoníaco por lo cual, consideraron dos alternativas, la extracción de amoníaco mediante la membrana contactor al lograrse resultados prometedores a escala laboratorio y el fortalecimiento de la comunidad microbiana mediante la adición de micronutrientes esenciales (Ortner, et al., 2015).

El contactor de membrana proporciona un dispositivo flexible modular eficiente con alta selectividad y fuerza motriz para el transporte (Klassen et al., 2008). Además, la extracción por membrana evita la inhibición del oxígeno del

crecimiento anaeróbico de especies microbianas en contraste con la extracción de aire (Daeretani et al., 2017). Y es prospectivo para la recuperación de amoníaco y permitir la producción de un producto fertilizante vendible como el sulfato de amonio.

Por lo anterior, esta investigación evaluó la codigestión como una alternativa para reducir la inhibición por amoníaco en la digestión anaeróbica (DA) de las aguas residuales rojas del proceso de beneficio bovino usando como co-sustrato: Estiércol bovino y aguas de lavado de vísceras blancas. Para el caso de la gallinaza de jaula debido a que tiene un mayor contenido de amoníaco que las aguas residuales rojas se implementó como alternativa la remoción de amoníaco mediante una membrana contactor en la monodigestión con el fin de mitigar la inhibición.

Por tanto, el primer capítulo se centra en determinar el potencial de inhibición de los inóculos Lodo estiércol bovino (LEB); a partir de la reducción de la AME a medida que aumenta la concentración de inhibidor con el fin de encontrar la concentración de amoníaco libre que resiste durante el proceso de digestión anaerobia.

En el segundo capítulo se describe la evaluación de los efectos sinérgicos y antagónicos de las ARR con residuos ricos en carbohidratos (Estiércol bovino) y lípidos (Aguas de Lavado de Vísceras Blancas), de fácil disposición en la PERF

mediante ensayos de biometanización en operación discontinua. Los ensayos permitieron identificar la mezcla sinérgica para garantizar la mejora de la DA.

En el tercer capítulo, se presenta la evaluación de la remoción de amonio a partir de la instalación de una membrana contactor en la digestión anaeróbica de gallinaza de jaula.

1. Capítulo I: Evaluación del potencial de inhibición de amoníaco en consorcios anaerobios

El sistema agroalimentario industrial consume grandes cantidades de tierra, agua y energía; es corresponsable de la pérdida de fertilidad del suelo y de la contaminación difusa del agua; ha contribuido a la destrucción sistemática de los estilos de vida rurales; y es uno de los principales contribuyentes al cambio climático.

Resumen

Dado el contenido de sangre presente en las ARR y altos niveles de nitrógeno en la GJ, se produce amoníaco (NH_3) durante la DA. Lo anterior, conlleva a operaciones de DA inestables en los digestores a escala real (Wang, et al., 2016). Por tanto, este capítulo se centró en el estudio de la calidad de los inóculos mediante la comparación con parámetros fisicoquímicos de referencia, actividades microbianas con diferentes sustratos estándar y en determinar el potencial de inhibición de los inóculos a partir de ensayos de toxicidad anaerobia, tomando como variable de respuesta la reducción de la AME a medida que aumenta la concentración de inhibidor (Astals, et al., 2015) con el fin de determinar los umbrales de inhibición y el impacto de la concentración del inhibidor. El potencial de inhibición se describe típicamente mediante un coeficiente de inhibición (CI_{50}).

La caracterización fisicoquímica permitió demostrar que los inóculos Lodo estiércol bovino (LEB) y Lodo Grossfurtner(LG) presentan condiciones adecuadas para su uso como inóculo dado que se encuentra dentro de los rangos de referencia según sus parámetros fisicoquímicas (AGV, pH, N-NH₃) (Holliger, et al., 2016).

En el análisis microbiológico del LEB se determinó la AHE con un valor de 0,023 g DQO g⁻¹ SV día⁻¹ y la AME de 0,035 g DQO g⁻¹ SV_{inóculo} día⁻¹ permitiendo conocer la hidrólisis como etapa limitante para este tipo de inóculo. En literatura se reporta que el lodo Grossfurtner (LG) posee una resistencia al NH₃ de 830 mg N L⁻¹ (Ortner et al., 2014). Por su parte, en la prueba del coeficiente de inhibición para el lodo estiércol bovino, el CI₅₀ encontrado fue de 18,53 N-NH₃ mg N L⁻¹.

1.1 Fundamentos Teóricos

1.1.1 Mecanismo de inhibición del amoníaco

Solo una fracción proporcional del nitrógeno orgánico se degrada biológicamente a amoníaco inorgánico (NH₄⁺- N/NH₃-N). Gallert & Winter (1997) informaron que solo alrededor de 1/3 y 1/2 del nitrógeno total de Kjeldahl se convirtió en amoníaco durante la degradación mesofílica y termofílica. Bujoczek y col. (2000) se refiere a una tasa de conversión de nitrógeno orgánico que oscila entre el 62,6% y el 80,3%. Yabu y col. (2011) informó que solo el 34-38% del nitrógeno total de los residuos se convirtió en amoníaco.

El nitrógeno amoniacal (NAT) se produce durante la DA debido a la reducción del N orgánico presente en el sustrato en forma de proteínas, aminoácidos, urea o ácidos nucleicos (Rajagopal et al., 2013; Yenigün et al., 2013). Incluye los iones amonio, NH_4^+ , y el amoníaco libre (FAN), NH_3 .

Por otro lado, NAT es un macronutriente clave y, por lo tanto, se requiere una cierta concentración para un crecimiento microbiano adecuado. NAT también contribuye a aumentar la capacidad de amortiguación del medio y mantener estable el pH (Mao et al., 2015; Batstone et al., 2002; Banks et al., 2011).

En general, se han postulado al menos dos posibles mecanismos de toxicidad del amoníaco: (i) el amoníaco no ionizado o amoniaco libre (NH_3) podría inhibir directamente la actividad de las enzimas citosólicas, o (ii) el NH_4^+ acumulado dentro de las células podría ser tóxico por su efecto sobre el pH intracelular. Por tanto, los altos niveles tanto de (FAN, NH_3) como de NH_4^+ pueden inhibir las comunidades metanogénicas (Astals et al., 2018; Kayhanian, 1999; Sung et al., 2003). Sin embargo, generalmente se reconoce que la molécula de amoníaco libre (FAN, NH_3) es el componente principal que causa la inhibición del amoníaco durante los procesos de DA (Angelidaki & Ahring, 1994; Kayhanian, 1999; Salminen & Rintala, 2002; Siles et al. 2010).

Actualmente, se reconoce ampliamente a las arqueas metanogénicas como las más vulnerables por la inhibición de NAT/FAN en la DA que la mayoría de las bacterias (Wang et al, 2015; De Vrieze et al., 2012). Esta actividad metanogénica

reducida normalmente da como resultado la acumulación de compuestos intermedios, como los ácidos grasos volátiles (AGV), ya que la disminución de la actividad de las bacterias fermentativas no se produce en la misma medida.

Los límites de toxicidad del amoníaco libre descritos en la literatura diferían significativamente, con concentraciones que oscilaban entre 50 y 1500 mg de $\text{NH}_3\text{-N} / \text{L}$ (Braun et al., 1981; Koster & Lettinga, 1984; Angelidaki & Ahring, 1993, 1994; Gallert & Winter, 1997; Hansen et al., 1998; Kayhanian, 1999; Bujoczek et al., 2000; Siles et al. 2010). Sin embargo, los umbrales de amonio superiores a 12 g / L también se informaron como concentraciones tolerables para los microorganismos detectados en estiércol de pollo fermentado termofílico (Anjum & Krakat, 2016). Por otro lado, las concentraciones de NAT por encima de 1000-1500 mg de $\text{NAT-N}\cdot\text{L}^{-1}$ se han informado a menudo como la causa principal de fracaso de la DA debido a la inhibición de FAN (Rajagopal et al., 2013; Chen et al., 2008). Los resultados variables sobre la sensibilidad a los metanógenos y los límites de toxicidad del amoníaco pueden atribuirse a (1) diferencias en los tipos de sustratos utilizados, (2) fuentes de inóculo variadas, (3) condiciones ambientales como pH, temperatura y (4) condiciones operativas tales como la velocidad de carga del sustrato, el tiempo de retención y los períodos de aclimatación de los microorganismos (De Baere et al. 1984; Angelidaki & Ahring 1994; Liu & Sung 2002).

Por lo anterior, no existen concentraciones umbral de inhibición universalmente aplicables para la inhibición de FAN (ni para ningún compuesto

inhibidor), ya que la resistencia a la inhibición de una comunidad microbiana está influenciada por varios factores.

Por tanto, los protocolos de inhibición discontinua son muy útiles para determinar los umbrales de inhibición específicos para las comunidades microbianas en estudio y el impacto de la concentración de inhibidor sobre la actividad. Por lo cual, las pruebas de inhibición pueden contribuir en gran medida a la comprensión del proceso, la evaluación del riesgo y la toma de decisiones (Astals, et al., 2015).

Dado el contenido de sangre presente en las aguas residuales rojas (ARR) y altos niveles de nitrógeno en la gallinaza de jaula (GJ), hacen que sean ricas en proteínas, las cuales se degradan durante la DA a amoníaco libre (NH_3). El NH_3 se difunde libremente en el sustrato del biodigestor y modifica el pH intracelular de los microorganismos anaeróbicos causando desequilibrio de protones, inhibición de las reacciones enzimáticas y aumento en el requerimiento de energía de mantenimiento. El anterior efecto inhibitorio conlleva a operaciones de DA inestables en los digestores a escala real (Wang, et al., 2016).

Estudios realizados en DA de aguas residuales de beneficio bovino han utilizado como inóculo lodos de depuración de aguas residuales municipales, los cuales muestran un coeficiente de inhibición del 50% (CI_{50}) el cual representa la concentración a la que la actividad metanogénica específica (AME) es la mitad de máximo para concentraciones de NH_3 de 86 mg N L^{-1} (Astals, et al., 2015). Para el

caso de lodos granulares, su CI_{50} se encuentra entre 50 y 17.000 mg N L⁻¹ (Chen, et al., 2008). Sin embargo, a la fecha no se cuenta con datos de la tolerancia del lodo de estiércol bovino (LEB) al NH₃ durante el proceso de DA.

Por su parte, el lodo de la planta de biogás de Grossfurtner (LG) localizada en Austria, fue también la fuente de inóculo en el estudio de la monodigestión de residuos de matadero ricos en Nitrogeno a 37°C, donde se encontró que el límite del inóculo fue de 830 mg N L⁻¹ NH₃ (Ortner et al., 2014).

Por consiguiente, en este capítulo se realizó controles de calidad al LEB y LG mediante una comparación con los valores indicativos de los parámetros del digester que probablemente proporcionan los inóculos de buena calidad. Otro indicador de buena calidad del inóculo son sus actividades con diferentes sustratos estándares como glucosa, propionato, butirato, acetato y H₂ / CO₂. Sin embargo, estos parámetros pueden analizarse con menos regularidad si la fuente de inóculo es siempre la misma (Holliger, et al., 2016).

Por lo anterior, el objetivo de este capítulo fue determinar el potencial de inhibición del lodo estiércol bovino mediante el coeficiente (CI_{50}), debido a que el límite de resistencia del Lodo Grossfurtner ya fue reportado en otro estudio (Ortner et al., 2014).

1.2 Metodología

1.2.1 Etapa 1. Caracterización Fisicoquímica de los inóculos.

Lodo estiércol bovino (LEB). El LEB que se utilizó como inóculo para las aguas residuales rojas es proveniente de un biodigestor activo, a una (altitud de 959 m.s.n.m, Lat N 7°01'0.07' Long. W 73°08'13.3''), en Santander, Colombia.

Lodo Grossfurtner (LG). La planta de biogás Grossfurtner fue la fuente del inóculo para la digestión anaeróbica de la gallinaza. Esta planta de biogás localizada en el pueblo de San Martín (Austria) está directamente integrada en el matadero más grande de Austria. La compañía Großfurtner sacrifica 550,000 cerdos y 50,000 bovinos por año.

Los controles de calidad que se realizaron a cada lodo son análisis de pH, ácidos grasos volátiles (AGV), amoníaco (N-NH_3). Los AGV fueron cuantificados por titulación de acuerdo con el protocolo propuesto por Purser y col (Jobling , et al., 2014). El pH se determinó mediante el método potenciométrico SM 4500B (APHA, 2005) y el contenido de NH_4^+ se determinó mediante colorimetría utilizando los protocolos 4500-NH₃ (APHA, 2005).

1.2.2 Etapa 2. Análisis microbiológico del inóculo

El análisis consistió en analizar la capacidad para hidrolizar y producir metano de cada sustrato modelo. Los ensayos se realizaron por triplicado en digestores Batch de 100 ml con 60 ml de volumen de trabajo e incubadas a condiciones mesofílicas ($37 \pm 2^\circ\text{C}$), RIS 5 (Angelidaki et al., 2009). Tres digestores contenían una cantidad designada de inóculo y su respectivo sustrato, dependiendo de la actividad a determinar, ver tabla 2. Adicionalmente, se prepararon blancos (solo inóculo) para restar la producción endógena del inóculo. Para asegurar anaerobiosis, los digestores se gasearon N_2/CO_2 (80/20% v / v) durante 1 minuto y se sellaron con tapones de butilo y agrafe de aluminio.

Tabla 2.

Determinación de actividades microbiológicas

ACTIVIDAD	SUSTRATO	VARIABLE DE RESPUESTA	Frecuencia de medición
Hidrolítica	Celulosa microcristalina (CAS 9004-34-6)	DQO Soluble	24 h
Metanogénica	Acetato de sodio (2 g Ac L ⁻¹)	Volumen de metano	12 h

1.2.3 Etapa 3. Determinación del CI_{50} en la inhibición por amoníaco.

Para determinar la tolerancia del LEB al NH_3 , se evaluó su AME sometiéndolo a diferentes concentraciones, según la metodología de Astals *et al.* (2015). Por lo cual, se realizó una prueba de resistencia a diferentes concentraciones de amoníaco con el fin de determinar el potencial de inhibición del lodo estiércol bovino a partir de la reducción de la AME a medida que aumenta la concentración de inhibidor (Astals, et al., 2015). Los ensayos de inhibición se realizaron en digestores de 100 ml (volumen de trabajo 60 ml) a condiciones mesofílicas. Cada digestor se llenó con una cantidad designada de inóculo, sustrato (acetato de sodio) a RIS 5 e inhibidor fue amoníaco debido a la limitación del ARR, añadido como cloruro de amonio (NH_4Cl) en concentraciones de: 0 (control), 0,2 ; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 3; 5 y 7 g L^{-1} . Una vez agregado el NH_4Cl se determinó el pH y la concentración de NH_4^+ en la solución (Inóculo+ sustrato+ NH_4Cl), estas mediciones se realizaron al inicio y final de la prueba.

La relación entre N- NH_3 (nitrógeno como amoníaco) y N- NH_4^+ (nitrógeno como amonio) se determinó de acuerdo con el protocolo de Astals, *et al.*, (2018) a partir de la ecuación 1.

$$N-NH_3 = \frac{K_a \cdot TAN \cdot Y_1}{K_a \cdot Y_1 + 10^{-pH}} \quad (1)$$

Donde:

TAN: nitrógeno amoniacal total $[N-NH_3 + N-NH_4^+]$ $[mg\ L^{-1}]$

γ_1 : coeficiente de actividad

K_a : constante de equilibrio ácido-base para el nitrógeno amoniacal a 37°C
 $[1.27 \cdot 10^{-9}]$.

pH: promedio entre el inicial y el final.

Así, el coeficiente de inhibición CI_{50} se determinó como la concentración de $N-NH_3$ a la cual el AME medida se reduce a un 50% con respecto al control.

En la tabla 3 se presenta el resumen de las variables utilizadas en la metodología indicando las unidades y el método empleado.

Tabla 3.

Resumen de variables

Variable	Sigla	Unidades	Método
Sólidos volátiles y totales	SV	$kg\ m^{-3}$	(APHA, 2005)
	ST		
Demanda química de oxígeno	DQO	$kg\ m^{-3}$	(APHA, 2005)
Ácidos grasos volátiles	AGV	$kg\ CH_3COOH\ m^{-3}$	(Jobling , et al., 2014)

Alcalinidad total	AT	kg $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$	(Jobling , et al., 2014)
pH	pH	-	(APHA, 2005)
Actividad metanogénica específica	AME	gDQO $\text{g}^{-1}\text{SV}_{\text{inóculo}}$ día ⁻¹	(Astals, et al., 2015)
Actividad hidrolítica específica	AHE	gDQO $\text{g}^{-1}\text{SV}_{\text{inóculo}}$ día ⁻¹	(Yap, et al., 2018)
Coeficiente de inhibición	Cl ₅₀	NH ₃ mg N L ⁻¹	(Astals, et al., 2018)
Potencial de biometanización	PBM	m ³ CH ₄ kg ⁻¹ SV	(Holliger, et al., 2016)
Amonio	NH ₄ ⁺	kg m ⁻³	(APHA, 2005)
Fosfato	PO ₄ ³⁻	kg m ⁻³	(APHA, 2005)

1.3 RESULTADOS

1.3.1 Etapa 1. Caracterización Fisicoquímica de los inóculos.

Los parámetros fisicoquímicos presentados en la tabla 4, evidencian que poseen un pH mayor a 7 y menor a 8,5; AGV menores a 1 kgCH₃COOH m⁻³ y una concentración de amoníaco inferior a 0.015 kg N m⁻³, por lo tanto, el LEB y LG posee

las condiciones adecuadas para su uso como inóculo dado que se encuentra en los rangos de referencia (Holliger, et al., 2016).

Tabla 4.

Caracterización fisicoquímica del LEB

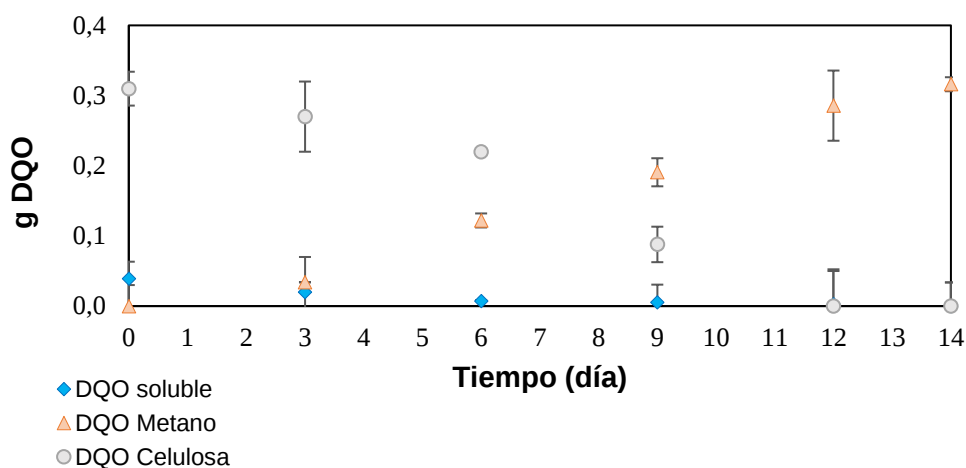
Parámetro	Unidad	LEB	LG
AGV	kg CH ₃ COOH m ⁻³	0,36 ± 0,00	0,6 ± 0,05
pH	-	7,2 ± 0,02	8,4 ± 0,00
N-NH ₃	kg m ⁻³	0,0013	0,0084 ± 0,00

1.3.2 Etapa 2. Análisis microbiológico del inóculo

Determinación de la actividad hidrolítica específica (AHE). La figura 2 presenta la degradación de la DQO de la celulosa durante la prueba de AHE del LEB. En 15 días de prueba la DQO de la celulosa pasó de 0,3099 g a 0,0328 g, demostrando que el LEB tuvo la capacidad de degradar el 89,4% de este sustrato. El 100% de la DQO de la celulosa (0,31 g) se transformó completamente a CH₄, se evidencia al obtener un valor aproximado de cero en DQO soluble.

Figura 2.

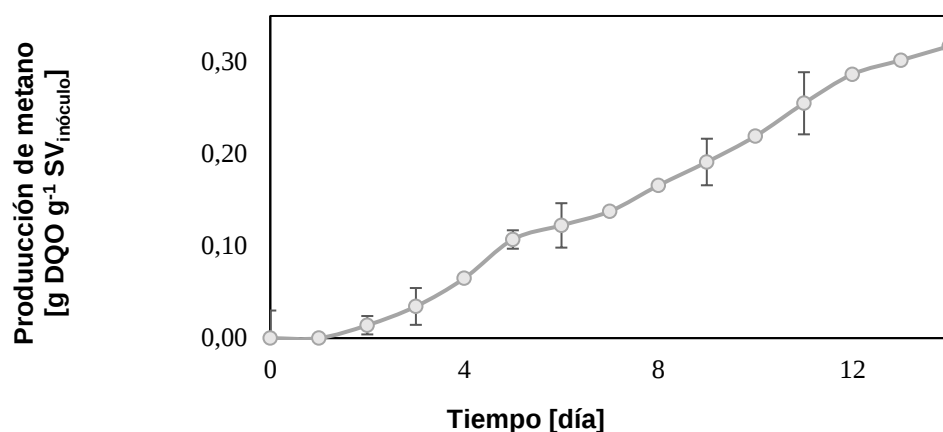
Dinámica de la DQO en la actividad hidrolítica específica del LEB



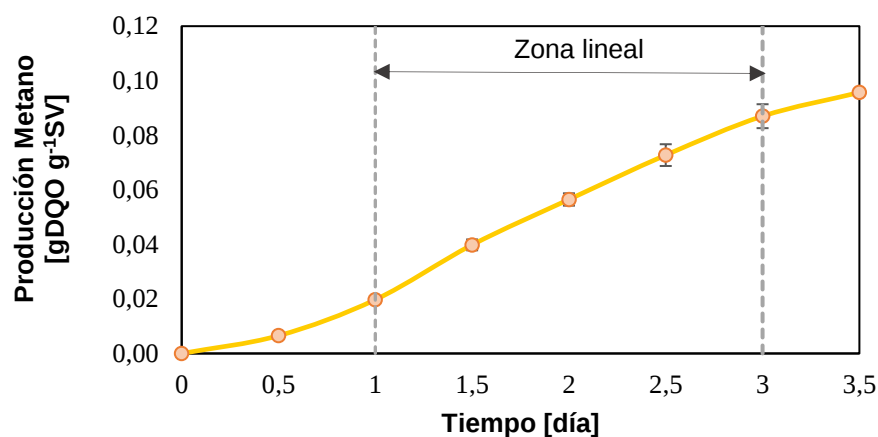
En la figura 3 se aprecia la producción acumulada de CH_4 en la prueba de la AHE. A partir de la pendiente de la gráfica se estimó la AHE en $0,023 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Así, la AHE corresponde al 66% del valor del AME, indicando que la hidrólisis es la etapa limitante para este tipo de inóculo. El valor de AHE para el LEB es inferior al encontrado por Quintero et al. (2012) ($0,039 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$) dado que, en ese estudio, se utilizaron aditivos como cisteína, NaHCO_3 y Na_2S , los cuales no fueron considerados para el presente trabajo.

Figura 3.

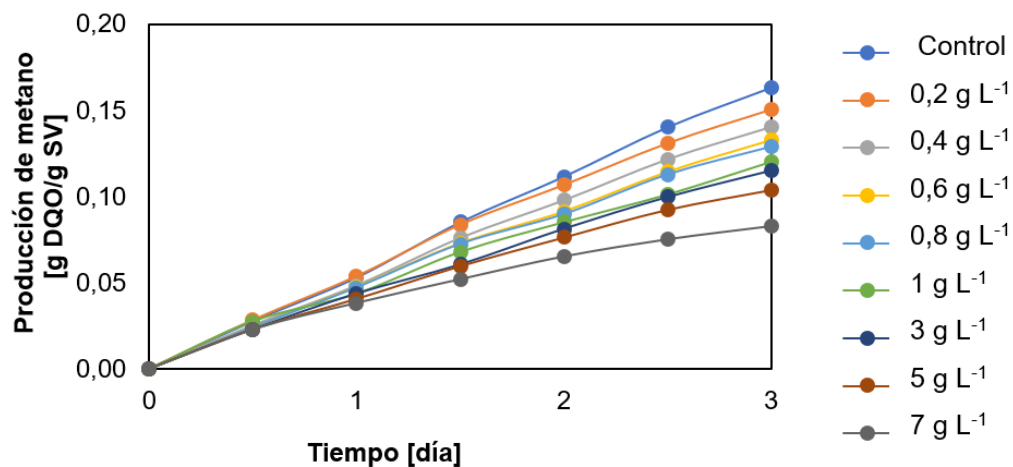
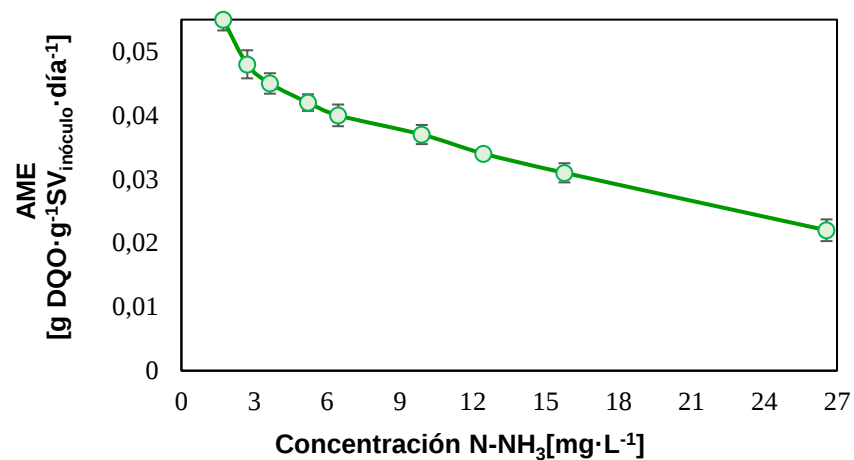
Curva de metano acumulativa del ensayo de la AHE para el LEB



Determinación de la actividad metanogénica específica (AME). Los resultados del AME se presentan en la figura 4. Se puede apreciar que el comportamiento de la producción de CH₄ se acercó a la linealidad, demostrando una actividad constante de los microorganismos. A partir de la zona lineal mostrada el valor del AME para LEB fue 0,035 g DQO g⁻¹ SV_{inóculo} día⁻¹. El valor de AME se encuentra dentro del rango reportado para este tipo de inóculo (0,02 y 0,04 g DQO g⁻¹ SV_{inóculo} día⁻¹) (Castro et al., 2017).

Figura 4.*Curva de producción de metano acumulada de los ensayos de la AME*

1.3.3 Etapa 3. Prueba del coeficiente de inhibición. La figura 5 presenta la producción de metano de las ocho concentraciones evaluados con el objetivo de encontrar la actividad metanogénica específica para cada una. Los resultados de las pruebas de AME con cloruro de amonio como inhibidor se muestran en la figura 6. El LEB se inhibió al aumentar la concentración de nitrógeno amoniacal; dado que la curva tiene una forma cóncava. Los valores del AME variaron de 0,022 a 0,055 g DQO g⁻¹ SV día⁻¹. El valor de CI_{50} fue de 18,53 mg N-NH₃ L⁻¹ calculado por regresión lineal con un coeficiente de determinación de $R^2 > 0,96$. Por lo anterior, se puede concluir que el LEB es resistente a la concentración de amoniaco libre máxima 22,49 mg NH₃ L⁻¹ durante el proceso de la DA.

Figura 5.*Determinación de AME para cada una de las concentraciones evaluadas***Figura 6.***Prueba de inhibición de $N-NH_3$ en el inóculo de LEB*

1.4 Conclusiones

La caracterización fisicoquímica de los inóculos (LEB y LG) evidencia que poseen el pH mayor a 7 y menor a 8,5; AGV menores a $1 \text{ kgCH}_3\text{COOH m}^{-3}$ y una concentración de amonio inferior a $0,015 \text{ kg N m}^{-3}$, por lo tanto, se encuentran en las condiciones adecuadas para su uso como inóculo dado que se encuentra dentro de los rangos de referencia.

En el análisis microbiológico del inóculo (LEB) se determinó la AHE con un valor de $0,023 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$. Por su parte, el valor del AME fue $0,035 \text{ g DQO g}^{-1} \text{ SV}_{\text{inóculo}} \text{ día}^{-1}$. Así, la AHE corresponde al 66% del valor del AME, indicando que la hidrólisis es la etapa limitante para este tipo de inóculo

El lodo estiércol bovino (LEB) es resistente a la concentración de amoníaco libre máxima de $22,49 \text{ mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$ durante el proceso de la DA.

Socialización de Resultados



PRESENTATION CERTIFICATE

This is to certify that
ANGI KARINA ARCHILA MENDO, LILIANA DEL PILAR CASTRO-MOLANO AND HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ
 have presented the work entitled
DIGESTIÓN ANAERÓBICA DE AGUAS RESIDUALES ROJAS DEL PROCESO DE BENEFICIO BOVINO

as **ORAL PRESENTATION**

during the Congress **ANQUE – ICCE - CIBIQ**

held in Santander (Spain) from 19th to 21st June, 2019.


 Ángel Irabien
 Chair of ANQUE-ICCE 3


 Carlos Negro
 Chair of CIBIQ

2. Capítulo II: Codigestión anaeróbica de aguas residuales rojas con estiércol bovino y aguas de lavado de vísceras blancas

“Si supiéramos lo que estamos haciendo no se llamaría investigación, ¿no le parece?”

Albert Einstein

Resumen

De acuerdo con la dinámica operacional de la PERF, se evidencia la necesidad de buscar alternativas para la gestión y valorización de las aguas residuales que mejoren la productividad y competitividad de la empresa. Una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales es la DA. Sin embargo, existen problemas de inhibición en el proceso de DA debido a la acumulación de ciertos compuestos. Por lo tanto, de acuerdo con la evolución de la etapa acidogénica, y el efecto de la concentración de amoníaco, se pudo evidenciar que la inhibición era por amoníaco y que el tratamiento de las ARR mediante digestión anaeróbica con una RIS 2 permite una mayor remoción de materia orgánica. Sin embargo, alcanza el CI_{50} , concentración que logra disminuir la mitad de la actividad metanogénica. Por consiguiente, una alternativa que permite mejorar la estabilidad y el rendimiento del proceso de DA es la adición de dos o más sustratos a la mezcla; dicho proceso se conoce como Codigestión Anaeróbica CODA.

En CODA, los efectos sinérgicos son descritos como una interacción positiva entre sustratos que hace superior la producción de metano de la mezcla. Por tanto,

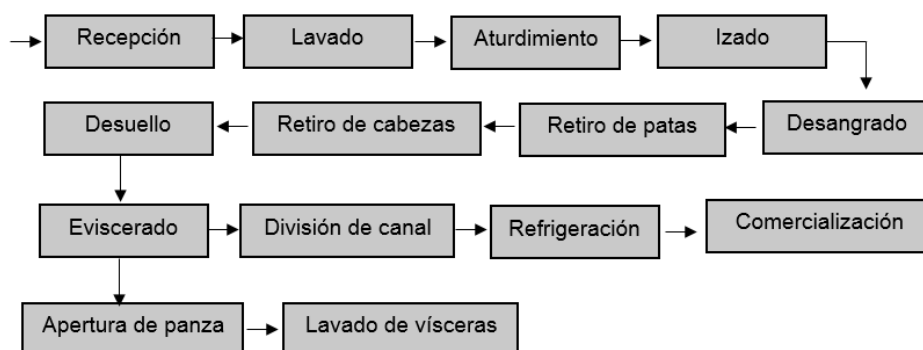
en este capítulo, se evaluaron los efectos sinérgicos en la codigestión anaeróbica de las aguas rojas residuales con EBF y ALVB desde el punto de vista de PBM y de los parámetros cinéticos, con el fin de identificar el co-sustrato que presente sinergia y permita disminuir la inhibición por amoníaco. Como resultado, se concluyó que la sinergia en la codigestión anaeróbica es un parámetro que además de incrementar la producción de metano, logra disminuir la inhibición en el proceso.

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Planta Ecológica Río Frío

La Planta Ecológica Río Frío S.A.S (PERF) está localizada en el área metropolitana de Bucaramanga (latitud norte: 7°3'14.82" y latitud oeste: 73°7'55.282"), se dedica al beneficio, conservación, industrialización y comercialización de ganado bovino y bufalino. La PERF tiene una capacidad de sacrificio de 63 cabezas/hora, por lo cual el decreto ambiental nacional la denomina planta de beneficio animal tipo I (Decreto 1036,1991).

En la figura 7 se presenta el proceso de beneficio bovino de la PERF. El cual comienza con la recepción de los animales (en un tiempo no mayor a 24 horas previas al sacrificio). Luego son llevados al corral donde son hidratados y luego duchados, posteriormente son conducidos a la zona de beneficio donde se le aplica el respectivo procedimiento para finalmente ser comercializada la carne.

Figura 7.*Proceso de beneficio animal aplicado por la PERF*

El proceso de beneficio requiere en promedio 4.352.217,736 kWh/año para el funcionamiento de caldera, bomba, molino, prensa compactadora de residuos, elevadores para izar el bovino a la línea de sacrificio, coagulador de sangre, cizalla para patas y cuernos, entre otros. Por cada bovino sacrificado se requiere 1,7 m³ de agua potable que genera en promedio 1,2 m³ de agua residual. Estas aguas se clasifican de acuerdo con su fuente de generación en 13,84% aguas rojas, 14,62% aguas de corral, 40% aguas de lavado estomacal y 31,54% aguas verdes. Actualmente, la PERF cuenta únicamente con un tratamiento fisicoquímico para el tratamiento de este efluente. En la tabla 5. se presenta un histórico del proceso en función de los gastos y costos: hídricos y energéticos de la PERF.

Tabla 5.*Consumos y costos de PERF*

Mes	N. Bovinos sacrificados	Consumo recurso energético kWh	Costo recurso energético (\$)	Consumo recurso hídrico (m³)	Costo tratamiento recurso hídrico (\$)	Cumplimiento de resolución 0631 de 2015	
						Si	No
Enero	8092					NR	NR
		433.612,94	2.819.645,25	11.275	37.203.107,76		
Febrero	7351					NR	NR
		312.440,33	2.031.698,81	10.944	32.424.688,56		
Marzo	7428					NR	NR
		391.841,26	2.548.017,47	12.927	35.061.088,96		
Abril	7075					NR	NR
		348.654,30	2.267.186,63	11.995	35.174.970,51		
Mayo	8071					NR	NR
		400.601,89	2.604.985,04	12.095	43.235.937,01		
Junio	9297					NR	NR
		387.668,70	2.520.884,71	13.392	39.214.703,74		
Julio	9022					NR	NR
		409.947,62	2.665.757,35	12.502	43.612.129,40		
Agosto	8658						X
		348.295,18	2.264.851,39	11.633	48.110.121,09		
Septiembre	8678					NR	NR
		337.968,22	2.197.698,45	12.441	45.710.947,46		
Octubre	8121					NR	NR
		315.452,86	2.051.288,31	11.923	40.237.943,83		

Noviembre	8746					NR	NR
		324.304,59	2.108.848,30	12.254	43.389.149,33		
Diciembre	9889					NR	NR
		341.429,85	2.220.208,32	12.585	45.364.917,69		
NR: No reportado							

Fuente: Planta Ecológica Rio Frio

De acuerdo con la dinámica operacional de la PERF se concluye que el consumo energético y la gestión del recurso hídrico representan altos costos, sin generar un valor agregado significativo. Así mismo, se evidencia la falta del cumplimiento del decreto ambiental y la necesidad de buscar alternativas para la gestión y valorización de estas aguas que mejoren la productividad y competitividad de la empresa.

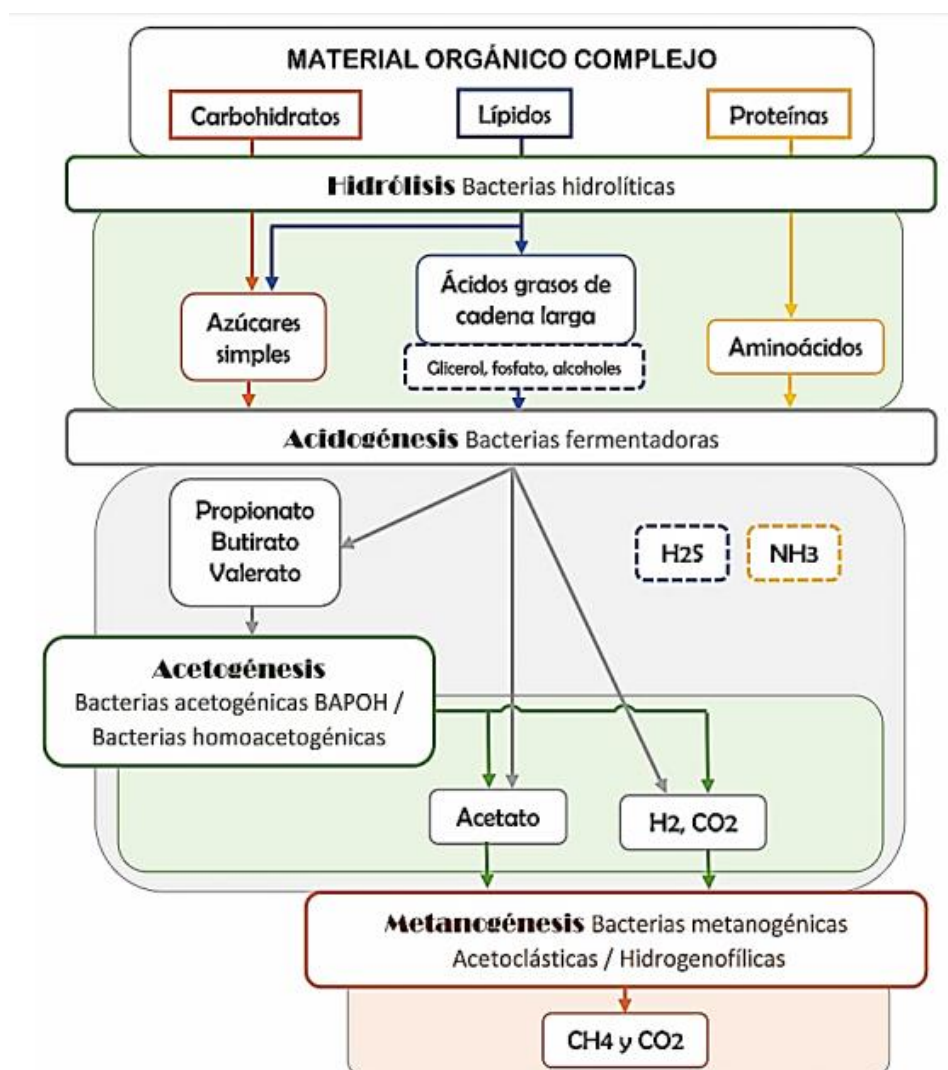
En términos generales, las aguas residuales generadas en las plantas de beneficio contienen elevadas concentraciones de DQO entre 3500 y 12000 mg/l; DBO5 entre 1200 y 7000 mg/l; pH entre 6-8; alcalinidad total 240 mgCaCO₃/l; ácidos total 34 mg CaCO₃/l; Sólidos sedimentables entre 38-40; nitrógeno amoniacal 8,8 mg/l y oxígeno disuelto 3,1 (Chaux et al., 2009 & Fúquene et al, 2014 & Bustillo - Lecompte et al., 2017).

Una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales es la digestión anaeróbica (DA).

2.1.2 Bioquímica de la Digestión Anaeróbica.

La descomposición anaeróbica es un proceso biológico en ausencia de oxígeno, desarrollado por un consorcio microbiano (inóculo), que por medio de una ruta metabólica realizan un proceso de descomposición de la materia orgánica presente en el sustrato produciendo biogás (Angelidaki et al., 2011). Además, genera una corriente acuosa que sale del biodigestor (digerido) está formada por materia orgánica no degradada, biomasa microbiana y nutrientes como fósforo y nitrógeno, los cuales son recuperados en forma de estruvita (Lin, et al., 2017).

La digestión anaeróbica implica varias reacciones biológicas que requieren comunidades microbianas sintróficas complejas. Por tanto, en este proceso microbiológico, pueden distinguirse cuatro etapas o fases diferenciadas: Hidrolisis, Acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, como se observa en la figura 8.

Figura 8.*Bioquímica de la digestión anaeróbica*

Nota: Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D. J., Plugge, C. M., & Stams, A. J. M. (2011). Chapter sixteen – Biomethanation and Its Potential. In *Methods in Enzymology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0>

La hidrólisis implica la transformación de materiales orgánicos insolubles en el sustrato en sus derivados solubles. Las enzimas extracelulares de los microorganismos permiten la biodegradación de macromoléculas durante esta etapa, así la celulosa, hemicelulosa, polisacáridos, proteínas y grasas se convierten en aminoácidos, azúcares y ácidos grasos. (Khan, et al., 2018).

La acidogénesis es la etapa donde los compuestos solubles relativamente pequeños se difunden dentro de las células bacterianas a través de la membrana celular y posteriormente se fermentan anaeróbicamente. En esta fase se producen ácidos grasos volátiles (AGV), alcoholes, ácido láctico, CO_2 , H_2 , NH_3 y H_2S , así como material celular nuevo (Amy, et al., 2008).

En la acetogénesis, los ácidos y alcoholes orgánicos superiores producidos por acidogénesis se digieren adicionalmente por acetógenos para producir principalmente ácido acético, CO_2 y H_2 . Esta conversión está condicionada en gran medida por la presión parcial de H_2 en la mezcla (Appels, et al., 2008).

La etapa final, la metanogénesis se produce metano por dos grupos de arqueas metanogénicas. El primer grupo divide el acetato en metano y dióxido de

carbono y el segundo grupo utiliza hidrogeno como donador de electrones y dióxido de carbono como aceptor para producir metano (Appels, et al., 2008).

2.1.3 Parámetros y variables del proceso de DA.

El rendimiento y la estabilidad de los procesos de DA son sensibles a múltiples factores ambientales como el pH, la temperatura, AGV, la presencia de macro y micronutrientes e inhibidores (Lu, et al., 2018).

Sólidos Volátiles (SV). Los sólidos volátiles representan el peso perdido por ignición de la muestra calcinada a 550°C. Son los sólidos que se volatilizan durante la calcinación (APHA, 2005).

Temperatura. La temperatura tiene un efecto importante en las propiedades fisicoquímicas de los componentes que se encuentran en el sustrato de digestión. La temperatura influye en la tasa de crecimiento y el metabolismo de los microorganismos y por ende en la dinámica de la población en el reactor anaeróbico (Appels, et al., 2008).

Potencial de hidrógeno (pH). El pH es un factor fundamental que afecta la eficiencia de la producción de metano. El pH del sistema depende de la velocidad a la que se forman los intermedios durante la fermentación. Un pH fuera del rango 6.0 – 8.5 presenta un efecto tóxico para la población de metanógenos. La caída de pH

por debajo de 6.6 afecta adversamente las actividades de los metanógenos mientras que un pH de 6.2 se vuelve tóxico (Zhai, et al., 2015).

Ácidos grasos volátiles (AGV). Los ácidos grasos volátiles (AGV), que incluyen principalmente el ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico, son los principales productos intermedios durante la DA de los desechos orgánicos. En general, los AGV producidos en el proceso anaeróbico podrían transformarse finalmente en CH_4 y CO_2 mediante acetógenos sintróficos y bacterias metanogénicas (Cunsheng , et al., 2014). Sin embargo, el control de AGV es necesario debido a que una acumulación de estos puede causar inhibición en el proceso de DA (Buyukkamaci & Filibeli, 2003).

Alcalinidad total (AT). La alcalinidad es una medida de la capacidad de un sustrato para neutralizar ácidos. Los carbonatos y bicarbonatos son los compuestos que más contribuyen a la alcalinidad total y se forman por reacción del dióxido de carbono con la materia orgánica, además puede ayudar a mantener un pH neutro y en consecuencia evitar la inhibición de los AGV que puede ocurrir durante la DA (Dennehy, et al., 2016).

Relación AGV/AT o Capacidad de Buffer (CB): Representa la capacidad que posee el sistema para soportar la producción de ácidos sin alcanzar su acidificación. Un sistema puede soportar mayor producción de AGV siempre y cuando su Alcalinidad Total (AT) sea superior. El control de la CB se hace necesario

debido a que un desequilibrio en la producción/consumo de AGV, generaría una acumulación de ácidos hasta alcanzar niveles inhibitorios (Marchaim & Krause, 1993).

Demanda química de oxígeno (DQO). La DQO es la masa de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica e inorgánica (metales, sulfatos o nitratos) presente en una muestra. Debido a la rapidez y facilidad de su análisis es un parámetro muy utilizado como indicador de la remoción orgánica y del desempeño del proceso (Amy, et al., 2008).

Actividad hidrolítica específica (AHE). La AHE es una medida de la capacidad del microbiota presente en el inóculo, para hidrolizar un polímero en condiciones óptimas de laboratorio. La AHE es medida a partir de una concentración determinada de un sustrato específico y en función de la máxima velocidad de consumo del sustrato o de la generación de productos (Mshandete, et al., 2005). La AHE se determina en función de la máxima velocidad de generación de producción de metano, expresada como gramos DQO por unidad de biomasa como sólidos volátiles (SV) por unidad de tiempo ($\text{g DQO CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SV día}^{-1}$).

Actividad metanogénica específica (AME). La AME determina la capacidad que tienen las arqueas metanógenicas presentes en el inóculo, de

transformar en metano un sustrato específico (acetato), medida en la zona de máxima actividad. La AME se expresa como la masa de sustrato en términos de demanda química de oxígeno que es convertida en metano, por unidad de biomasa y por unidad de tiempo (Hussain & Shashi, 2017).

Potencial de biometanización (PBM). El PBM es la cantidad de metano ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$) producido a partir de un peso dado de un determinado sustrato en condiciones anaeróbicas (Angelidaki, et al., 2009). El PBM permite evaluar la viabilidad del proceso anaerobio y proyectar su diseño en función de los parámetros operacionales: producción de metano y fracción de materia degradable (Jensen, et al., 2011).

2.1.4 Codigestión anaeróbica

La codigestión anaeróbica es uno de los procesos biológicos con mayor potencial para la valorización y tratamiento de residuos (Hagos et al., 2017 & Alatríste et al., 2006). Se considera una alternativa de manejo de residuos y un proceso de recuperación eficiente, mediante el cual se logra la dilución de compuestos potencialmente tóxicos, se mejora el balance de nutrientes y se obtienen efectos sinérgicos de microorganismos (Gomez et al., 2006). Los efectos sinérgicos son descritos como una interacción positiva entre sustratos que hacen superior a la producción de metano de la mezcla en comparación con la producción ponderada de las monodigestiones. Además, este proceso permite la valorización

de diferentes tipos de residuos orgánicos que generalmente se eligen por su naturaleza, disponibilidad, relación carbono / nitrógeno, potencial de generación y su impacto ambiental.

2.1.5 Residuos Atractivos para la codigestión anaeróbica

Uno de los mecanismos más eficaz para superar la inhibición del amoníaco es eliminar o reducir los precursores de la formación de amoníaco en el digestor (Karthikeyan y Visvanathan, 2012). Esto se puede lograr ajustando el C / N de la materia prima utilizando sustratos ricos en carbono (Karthikeyan y Visvanathan, 2012; Wang et al., 2012). Además, para la selección de cosustratos se ve influida por accesibilidad y disponibilidad, así como el transporte de los desechos (Zahan et al., 2016). En este sentido, en el caso particular de la Planta Ecológica Río Frío, además de generar las aguas residuales rojas produce 8 Tn/día de estiércol bovino y 1,84 m³/tepc correspondiente al 31,54% de ALVB, el cual podrían ser dos cosustratos atractivos para codigestar las aguas residuales rojas.

2.2 Metodología

3.3 2.2.1 Sustrato: Aguas Rojas Residuales

Las aguas residuales rojas provenientes de la Planta ecológica Río Frío (PERF), donde se realizó el muestreo el día de mayor sacrificio (sábado) durante un proceso de beneficio completo con el fin de obtener muestras compuestas y representativas para posteriormente realizar la caracterización bioquímica del sustrato.

Caracterización Bioquímica del sustrato

Los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica de las ARR permiten conocer el potencial del sustrato y evaluar el efecto de la concentración de amoníaco en el proceso de DA. Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con el protocolo descrito por Holliger *et al.*, (2016), se realizaron por triplicado en digestores de 100 ml (volumen de trabajo de 60 ml), con base al máximo valor recomendado para el PBM por Angelidaki *et al.*, (2009).

Un valor óptimo de RIS en el proceso de DA debe asegurar la presencia de los grupos tróficos de bacterias necesarios para la biodegradación de la materia orgánica, al tiempo que asegura que el sistema no se inhiba por exceso de sustrato (Eskicioglu y Ghorbani, 2011), en estudios acerca de RIS conforme la relación se aproxima a valores inferiores a 1 se observa una disminución progresiva en los rendimientos de producción y por ende cercanía a la inhibición (Angelidaki 2009).

Por tanto, la RIS puede limitar o potenciar según el caso, la cinética de degradación de la materia orgánica y en última medida la generación de metano. Por lo anterior, los niveles para la RIS fueron establecidos entre 1 y 2 ($\text{g SV}_{\text{inóculo}} / \text{g SV}_{\text{sustrato}}$), con el fin de estudiar el efecto de altos y bajos contenidos de inóculo.

Potencial de Biometanización (PBM) de las ARR

Tres digestores contenían (LEB + ARR) y tres denominados blancos donde las ARR fueron reemplazadas por agua destilada (LEB + agua destilada). Los

digestores gasearon con nitrógeno durante un minuto para garantizar las condiciones de anaerobiosis, se sellaron con un tapón de butilo y agrafes de aluminio y se almacenaron en incubadoras a temperatura controlada ($37 \pm 1^\circ\text{C}$). Para verificar que el montaje de la prueba fue correcto, se realizaron controles positivos para evaluar la respuesta del LEB frente a un sustrato conocido. El sustrato utilizado fue celulosa microcristalina (CAS 9004-34-6) estándar. La producción de CH_4 se midió diariamente hasta que el rendimiento de metano acumulado durante tres días consecutivos fuera menor al 1% (Holliger, et al., 2016). Los volúmenes se reportaron acumulados como $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{SV}$ de sustrato agregado al digestor. Para analizar la evolución de la etapa acidogénica y el efecto de la concentración de amoníaco, se prepararon muestras destructivas a las cuales se les midió AGV y N-NH_3 (Castro, et al., 2016).

2.2.2 Recolección y caracterización de los co-sustratos

La selección de un co-sustrato está ligada a criterios tales como la complementariedad de sus características fisicoquímicas, por tanto, se le realizó la respectiva caracterización al estiércol bovino y a las aguas de lavado de vísceras blancas, ambas recolectadas de la planta ecológica río frío.

2.2.3 Codigestión anaeróbica de ARR con EBF y ALVB

Con el fin de determinar la relación de mezcla que obtenga la mejor productividad de metano, se realizó un ensayo de botellas de vidrio de 100 ml con

volumen de operación de 60 ml. Las muestras fueron gaseadas con N₂ /CO₂ (80/20% v/v), selladas con un tapón de butilo y agraphes de aluminio, a las cuales se les realizaron estudios de biodegradabilidad, por triplicado a una temperatura de 37±2°C con las diferentes fracciones de ARR (0,5; 0,7; 0,9) y una relación inóculo/sustrato (RIS) de dos.

Con el objetivo de evaluar la producción de metano por actividad endógena del inóculo, se realizó un experimento llamado blanco (Solo inóculo). La cantidad de metano producido diariamente se determinaron utilizando el método de desplazamiento alcalino (Díaz-Báez *et al* 2002) y los resultados fueron analizados a partir del protocolo para medición de PBM (Angelidaki *et al.*, 2009), el volumen se normalizó a partir de la ecuación (2).

$$V_{NTP} = V * \frac{(P_0 - P) * T_0}{P_{atm} * T} \quad (2)$$

Donde, V_{NTP} es el volumen de gas a condiciones normales (ml), V es el volumen de gas generado durante el ensayo de biometanización, P_0 es la Presión de metano en condiciones normales (1013.25 mbar), T es la temperatura de ambiente a la cual se realizará la medición, P es la Presión de vapor (mbar) a temperatura T y P_{atm} es la presión atmosférica del lugar en el cual se llevará a cabo el ensayo.

2.2.4 Determinación de los efectos sinérgicos de la CODA desde el PBM.

Se comparó la producción específica de metano de cada codigestión ($PBM_{Codigestión}$) con el PBM ponderado ($PBM_{Ponderado}$) de acuerdo con Labatut et al., 2011; con el fin de determinar la sinergia.

$$\emptyset = \frac{PBM_{codigestión}}{PBM_{ponderado}} \quad (3)$$

$$PBM_{ponderado} = PBM_{ARR} * fARR + PBM_{EB} * fEB \quad (3)$$

Donde PBM_{ARR} y PBM_{EB} representan la producción de metano de las monodigestiones del ARR y EB, respectivamente. Por su parte, $fARR$ y fEB son la fracción de SV adicionados.

En la Tabla 6 se presenta el significado del valor de $\emptyset$.

Tabla 6.*Significado del valor ϕ*

Resultado	Descripción
$\phi > 1$	Existe efecto sinérgico
$\phi < 1$	Existe efecto antagónico
$\phi = 1$	El resultado no es claro

2.2.5 Sinergia a partir de los parámetros cinéticos

La cinética de producción específica de metano fue descrita mediante el modelo de Gompertz modificado en la ecuación (4). Para posteriormente, determinar efecto sinérgico mediante la ecuación (5).

$$G(t) = G_0 * \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{\max} * e}{G_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4)$$

Donde:

$G(t)$ es el rendimiento de metano acumulado en el tiempo de digestión

(m³ metano/ Kg SV adicionado);

G_0 es el potencial de biometanización del sustrato (m³ metano/ Kg SV adicionado),

$R_{\max}$ es la velocidad máxima de producción de metano (ml / g SV.d),

λ = fase de latencia (días); t =tiempo (días) y e corresponde al número de euler equivalente a 2.718 (B. Deepanraj et al., 2015).

$$\phi = \frac{PBM_{experimental}}{PBM_{estimado}} \quad (5)$$

En la Tabla 6 se presenta el significado del valor de ϕ .

2.2.6 Validación de las condiciones más favorables

Con el objetivo de validar las condiciones de operación más favorables, se desarrolló un ensayo de PBM, considerando los resultados obtenidos en las secciones anteriores. La producción de CH_4 acumulada de la mezcla ARR/ALVB fue determinada por el método de desplazamiento alcalino hasta encontrar la estabilidad.

Adicionalmente, este ensayo fue sometido a un seguimiento en términos de NH_4^+ para observar el comportamiento a través del tiempo y determinar si disminuye el riesgo de inhibición en comparación a la mono digestión.

2.3 Resultados

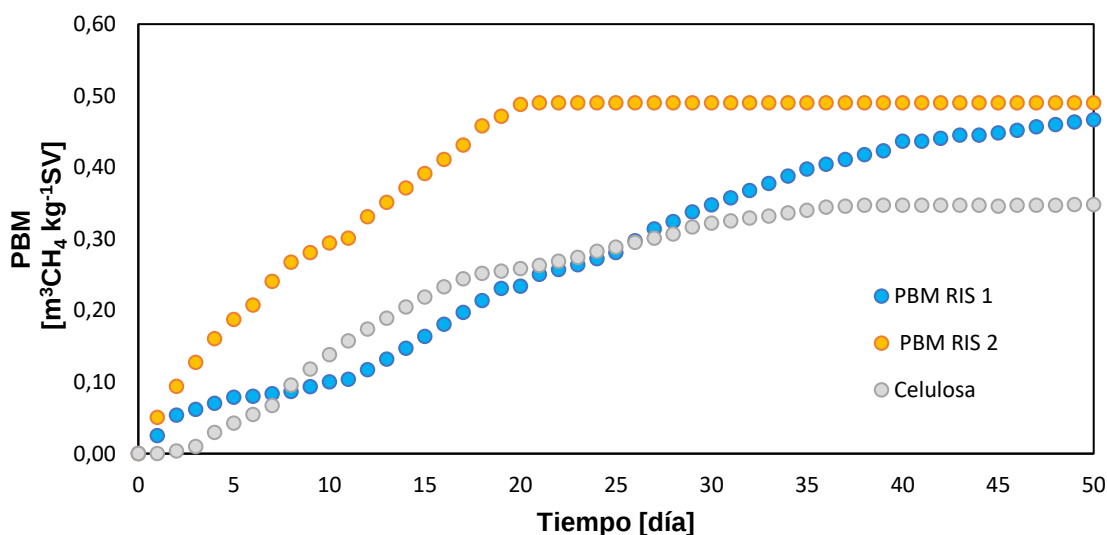
2.3.1 Potencial de Biometanización de las ARR

En la figura 9 se observa la curva resultante del PBM para las ARR (RIS 1- RIS 2) y el control (Celulosa), ambos ajustados a condiciones estándar. En total la prueba duró 50 días.

La concentración de materia orgánica fácilmente biodegradable presente en las ARR permitió que la producción de CH_4 iniciara a partir del día 1. De esta manera, se logró una producción acumulada de $0,47 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$ y $0,49 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$ para RIS 1 y 2, respectivamente. Este valor fue cercano al reportado por Jensen et al., (2014) para el mismo tipo de aguas. La veracidad de la prueba se comprobó con el PBM de la celulosa (control) cuyo valor fue el 94% de su valor teórico ($0,31 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$) (Jensen, et al., 2014).

Figura 9.

Potencial de Biometanización de las ARR (RIS 1- RIS 2) y control (Celulosa).

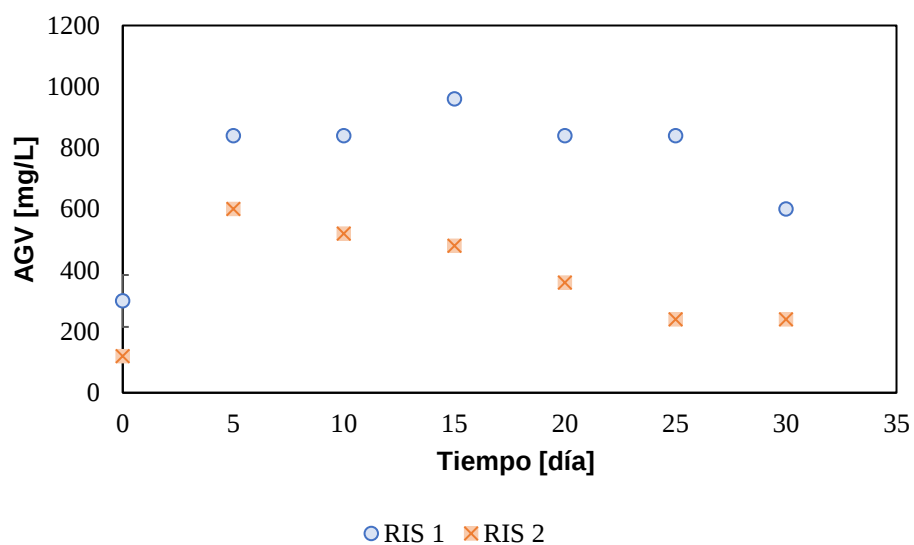


Por su parte, como resultado del proceso de degradación de la DA de las ARR se alcanzaron remociones para la RIS 1 y 2 de 44,43% y 84,19% de SV,

respectivamente; presentando la RIS 2, el valor de remoción mayor al reportado por Castro, *et al.*, (2016) (45% SV) para aguas residuales combinadas y velocidad de degradación más rápida que la RIS 1.

Evolución de la etapa acidogénica de la digestion anaeróbica de aguas residuales rojas

La figura 10 presenta la cinetica de consumo de AGV durante los 30 días de biodegradación de ARR para la RIS 1 y 2 ($\text{g SV}_{\text{inóculo}} / \text{g SV}_{\text{sustrato}}$). Se observa que para las diferentes relaciones inóculo-sustrato el inicio del proceso presenta la misma tendencia exponencial lo que se traduce a una buena afinidad del inóculo hacia el sustrato (Quintero, *et al.*, 2012). La máxima concentración de AGV alcanzada fue de 960 mg/l (RIS 1), lo que indica que no existe inhibición por acidificación al encontrarse por debajo del límite 8000 mg/L (Castillo, *et al.*, 2007). A partir del día cinco (RIS 2), la concentración de AGV disminuyó hasta valores cercanos a 240 mg/l, lo que demuestra un alto grado de reducción de materia organica y una mejor actividad metabolica de los microorganismos acetógenicos, capaces de reducir los AGV hasta acetato (Wang, *et al.*, 1999), en comparación con la RIS (1) al alcanzar valores de AGV de 600 mg/L.

Figura. 10*Cinética de consumo de ácidos grasos volátiles*

Efecto de la concentración de amoníaco sobre la digestion anaeróbica de aguas residuales rojas

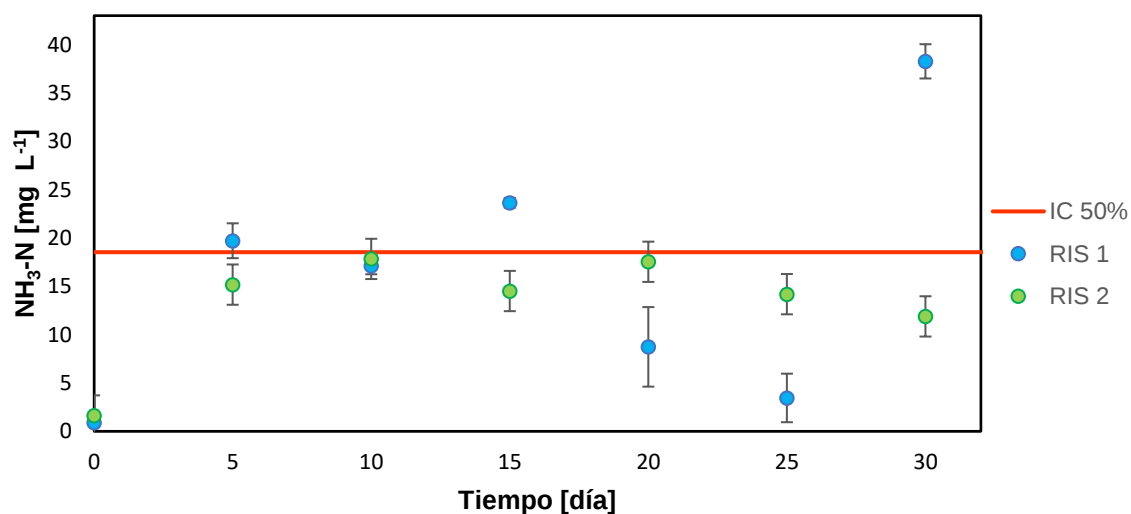
En la figura 11, se presenta las concentraciones de $N-NH_3$ durante los 30 días de degradación, donde se puede ver que para la RIS 1, la concentración de NH_3-N alcanzó un valor de $38,27 \text{ mg } N-NH_3 \text{ L}^{-1}$, que supera la concentración en el cual, la

inhibición es completa. Para la RIS 2 la concentración incrementó a su máximo 17,83 mg N-NH₃ L⁻¹, alcanza el valor del CI₅₀.

Por tanto, con respecto a la inhibición por amoníaco en ambos casos (RIS 1 y RIS 2) se presenta, pero se evidencia que la RIS es un parámetro ayuda a diluir los compuestos tóxicos.

Figura 11.

Variación de N-NH₃ en la DA de ARR (RIS 1-RIS 2)



Por lo tanto, se puede concluir que el tratamiento de las ARR mediante digestión anaeróbica con una RIS 2 permite una mayor remoción de materia orgánica y un

mayor potencial de biometanización, además de mostrar un porcentaje de inhibición menor con respecto a la RIS 1. Sin embargo, alcanza el CI_{50} , concentración que logra disminuir la mitad de la actividad metanogénica. Por lo tanto, con el fin de darle una mejor gestión y valorización a las ARR, se busca disminuir el porcentaje de inhibición por amoníaco.

Una alternativa que permite mejorar la estabilidad y el rendimiento del proceso de digestión anaeróbica es la adición de dos o más sustratos a la mezcla; dicho proceso se conoce como Codigestión Anaeróbica CoDA (Cuetos *et al*, 2010).

2.3.2 Caracterización de los co-sustratos

Las principales características de los cosustratos (EBF y ALVB) se resumen en la tabla 7. Las concentraciones de ST y SV del EBF (168,80 g/l – 137,45 g/l), son mucho mayores a las que presenta las ALVB (6,20 g/L – 5,64 g/L) y de las ARR (7,78 g/L - 7,14 g/L), lo que indica que las ARR se favorece al diluirse con EBF, aumentando su humedad y permitiendo que los microorganismos puedan acceder a dicho sustrato con mayor facilidad. Sin embargo, la codigestión de sustratos con una relación C / N baja (EBF y ARR) puede verse desafiada (Andriamanohiarisoamanana, *et al.*, 2017). La literatura recomienda valores óptimos de relación C/N 25 a 30 (Li *et al.*, 2013 & Yangin-Gomec & Ozturk, 2013). Debido a que las aguas residuales rojas tienen una relación C/N baja (9,9); la co-digestión anaeróbica con aguas de lavado de vísceras blancas (ALVB), con una relación de

C/N alta (25,9) es, por tanto, una alternativa para ajustar la relación C/N a un valor óptimo para aumentar la producción de metano a partir de ARR.

Tabla 7.

Caracterización fisicoquímica de los co-sustratos

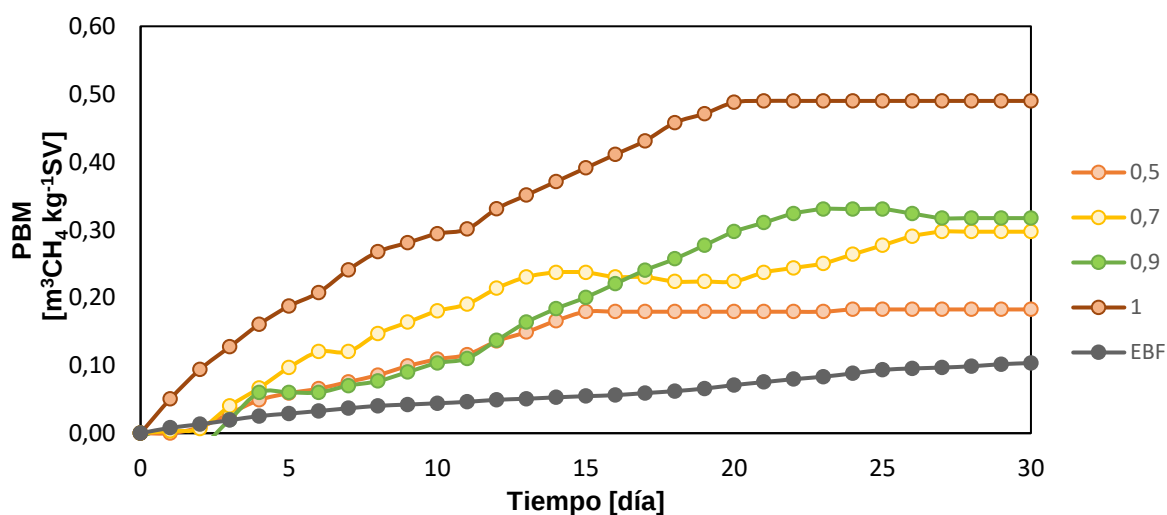
Parámetro	Unidades	EBF	ALVB
ST	g/L	168,80± 3,85	6,20±0,2
SV	g/L	137,45± 4,07	5,64 ±0,24
pH	-	7,46± 0,01	7,30 ±0,03
C/N	-	7,72	25,9

2.3.3 Sinergia desde el punto de vista del PBM en la codigestión anaeróbica de ARR con EBF y ALVB

En la tabla 8, se presenta los PBM obtenidos para cada una de las monodigestiones de ARR, EBF y ALVB, con el fin de evaluar la sinergia en las codigestiones anaeróbicas.

Tabla 8.*Potencial de Biometanización de las monodigestiones de ARR, EBF y ALVB*

Mono digestión	PBM [$\text{m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$]
Aguas Rojas Residuales (ARR)	0,36
Estiércol Bovino Fresco (EBF)	0,21
Aguas de lavado de vísceras blancas (ALVB)	0,54

Figura 12.*Co-digestión de ARR con EBF a diferentes fracciones de ARR*

En la figura 12, se presenta la codigestión con EBF a diferentes fracciones de ARR, donde se puede evidenciar que todas las codigestiones con estiércol bovino y las diferentes fracciones de ARR evaluadas, presentaron menor PBM a la

monodigestión de ARR, presentando efectos antagónicos con valores de ϕ menores a 1 (Ver tabla 9).

Figura 13.

Co-digestión de ARR con ALVB a diferentes fracciones de ARR

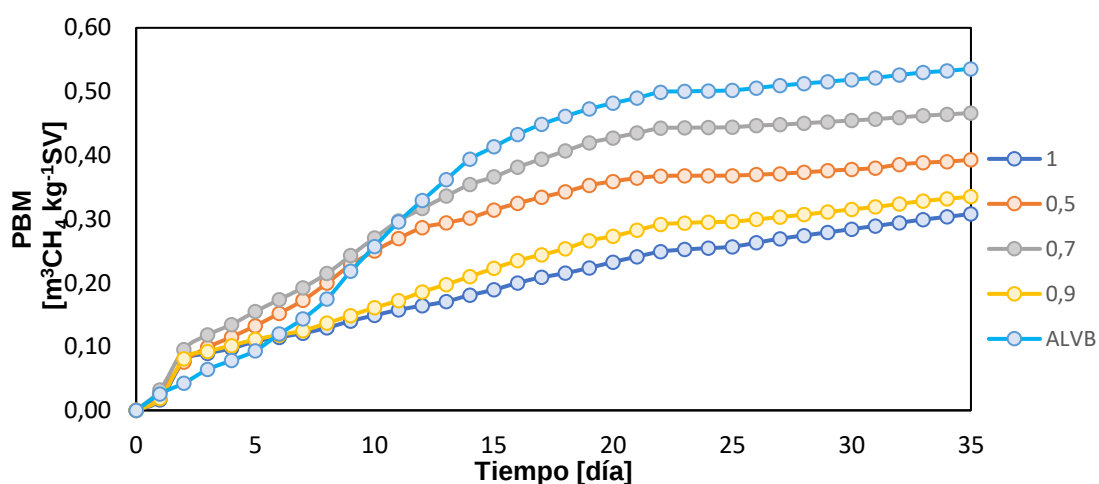


Tabla 9.

Valores de ϕ para la codigestion anaeróbica de ARR y EBF

ARR: EBF: ALVB	PBM experimental $\text{m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$	PBM Ponderado $\text{m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$	ϕ
0,5: 0,5: 0	0,18	0,35	0,51
0,7: 0,3: 0	0,30	0,40	0,75
0,9: 0,1: 0	0,32	0,46	0,69
0,5: 0: 0,5	0,39	0,45	0,87

0,7: 0: 0,3	0,48	0,41	1,17
0,9: 0; 0,1	0,37	0,38	0,97

En la figura 13, se presenta la codigestión con ALVB a diferentes fracciones de ARR, donde se puede observar que la codigestión anaeróbica ARR: ALVB (0,7:0,3), fue la mezcla con mayor PBM ($0,48 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$), por lo que permitió obtener un efecto sinérgico (Ver tabla 9)

2.3.4 Sinergia desde el punto de vista de los parámetros cinéticos en la codigestión anaeróbica de ARR con EBF y ALVB

La tabla 10 resume los parámetros cinéticos estimados por el modelo modificado de Gompertz que permitió deducir con gran aproximación a partir de los datos experimentales de los potenciales de biometanización de las codigestiones, el comportamiento de los microorganismos incluyendo de letargo λ , con el cual se estudia el tiempo de adaptabilidad y desarrollo de los microorganismos.

Tabla 10.

Resultados de la regresión y análisis cinético para el modelo modificado de Gompertz.

ARR: EBF: ALVB	Fase de latencia (λ)	Velocidad máxima de producción de metano ($R_{m\acute{a}x}$)	Potencial de biomentanización (G_0)	Factor de Correlación (R^2)
0,5: 0,5: 0	2,323	0,016	0,185	0,985
0,7: 0,3: 0	1,404	0,022	0,268	0,960
0,9: 0,1: 0	4,544	0,020	0,360	0,980
0,5: 0: 0,5	0	0,025	0,384	0,995
0,7: 0: 0,3	0	0,028	0,471	0,995
0,9: 0: 0,1	0	0,015	0,369	0,985

De acuerdo con los resultados obtenidos, las codigestiones con estiércol bovino fresco con valores de λ de (2,323; 1,404; 4,544) días, presentan tiempos de adaptación largos en comparación con la codigestión con ALVB cuyo λ de (0) días, confirmando las ventajas de la codigestión con aguas de lavado de vísceras blancas.

Tabla 11.*Sinergia desde el punto de vista cinético*

ARR: EBF: ALVB	Fase de latencia (λ)	PBM experimental $\text{m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$	Potencial de biomentanización (G_o)	ϕ
0,5: 0,5: 0	2,323	0,18	0,185	0,97
0,7: 0,3: 0	1,404	0,30	0,268	1,11
0,9: 0,1: 0	4,544	0,32	0,360	0,8
0,5: 0: 0,5	0	0,39	0,384	1,0
0,7: 0: 0,3	0	0,48	0,43	1,12
0,9: 0: 0,1	0	0,37	0,369	1,0

En la tabla 11. Se presenta los efectos sinérgicos de las codigestiones evaluados desde el punto de vista cinético. Los resultados muestran que se presentan dos codigestiones con efectos sinérgicos de las cuales contienen una fracción de 0,7 de ARR. Sin embargo, la codigestión con ALVB a una proporción de 0,7:0:0,3 presenta el mayor efecto sinérgico (1,12) y logra mejor cinética al lograr el valor de λ menor al obtenido por la codigestión con EBF.

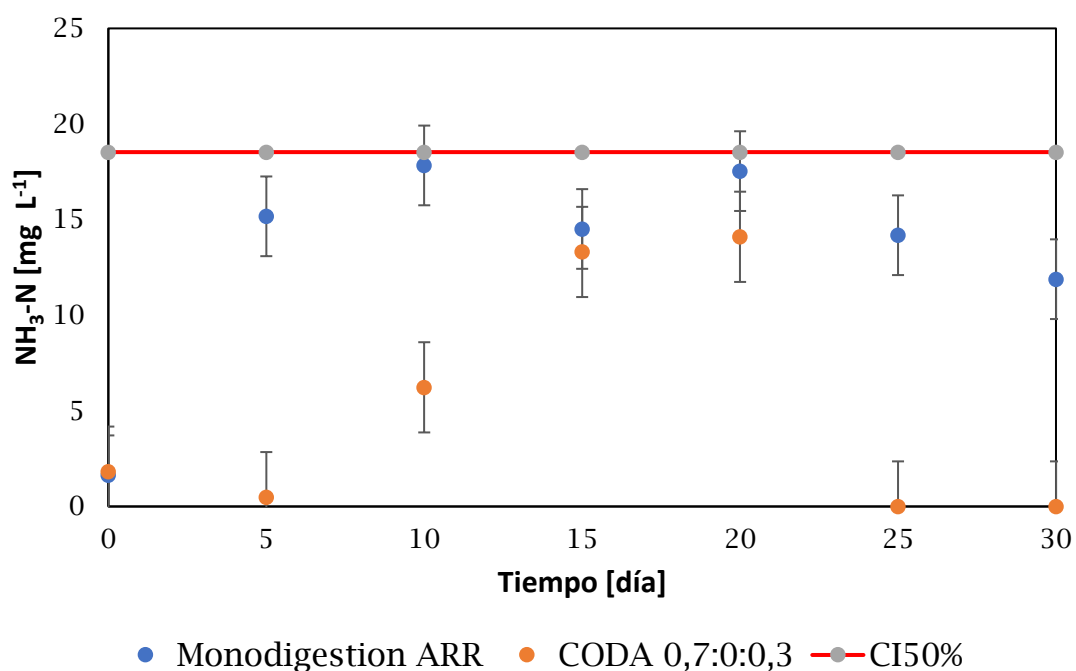
De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que la constante cinética (λ) tiende a disminuir a medida que

$\emptyset$ aumenta, demostrando que al garantizar un efecto sinérgico este favorece la cinética del proceso en la mayoría de los casos

2.3.5 Validación de las condiciones más favorables

Figura 14.

Variación de $N-NH_3$ en la DA de ARR (RIS 2) y en la Co-digestión de ARR con ALVB a diferentes fracciones de ARR



En la figura 14, se presenta las concentraciones de $N-NH_3$ durante los 30 días de degradación, donde se puede ver que en la monodigestión la concentración de

NH₃-N alcanzó el valor del CI₅₀ con un valor de 17,83 mg N-NH₃ L⁻¹, sin embargo para la codigestión anaeróbica de aguas residuales rojas con aguas de lavado de vísceras blancas se logró disminuir la concentración de NH₃-N al presentar un valor de 14,10 mg N-NH₃ L⁻¹, sin superar el CI50%.

Por tanto, con respecto a la inhibición por amoníaco se evidencia que la codigestión de ARR y ALVB ayuda a disminuir los compuestos tóxicos al obtener un porcentaje de inhibición menor con respecto a la monodigestión. Además de obtener un mayor potencial de biometanización (0,48 m³CH₄ kg⁻¹SV).

2.4 Conclusiones

La caracterización físicoquímica de los cosustratos (EBF y ALVB) evidencia que las concentraciones de ST y SV del EBF (168,80 g/l – 137,45 g/l), son mucho mayores a las que presenta las ALVB (6,20 g/L – 5,64 g/L), lo que indica que las ARR favorecerá la dilución con EBF, aumentando su humedad y permitiendo que los microorganismos puedan acceder a dicho sustrato con mayor facilidad. Sin embargo, debido a que las aguas residuales rojas tienen una relación C/N baja (9,9); la co-digestión anaeróbica con aguas de lavado de vísceras blancas (ALVB), con

una relación de C/N alta (25,9) es, por tanto, una alternativa para ajustar la relación C/N a un valor óptimo para aumentar la producción de metano a partir de ARR

La evaluación de la sinergia desde el punto de vista del PBM, permitió observar que la codigestión con EBF a las diferentes fracciones de ARR evaluadas, presentaron menor PBM a la monodigestión de ARR, presentando efectos antagónicos con valores de ϕ menores a 1. Por su parte, en la codigestión con ALVB, se obtuvo que la mezcla de ARR: ALVB (0,7:0,3), presentó el mayor PBM ($0,48 \text{ m}^3\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1}\text{SV}$), en consecuencia un efecto sinérgico.

Los efectos sinérgicos y antagónicos correlacionados con los parámetros cinéticos en las codigestiones planteadas determinaron que dos mezclas presentan efectos sinérgicos de las cuales contienen una fracción de 0,7 de ARR. Sin embargo, la codigestión con ALVB a una proporción de 0,7:0,3 presenta el mayor efecto sinérgico (1,12) y logra mejor cinética al lograr el valor de λ menor al obtenido por la codigestión con EBF.

3. Capítulo III: Membrana de fibra hueca en la digestión anaeróbica de gallinaza

“No hay secretos para el éxito, este se alcanza preparándose, trabajando arduamente y aprendiendo del fracaso”

Collin Power

(General retirado de los Estados Unidos)

RESUMEN:

En este capítulo se investigó la digestión anaeróbica de gallinaza combinada con la remoción de amoníaco mediante un contactor de membrana con fibras huecas de polipropileno hidrofóbico. Se realizaron experimentos continuos a largo plazo con una membrana de amoniaco aumentando la tasa de carga orgánica (OLR). Se observó una eficiencia de remoción de amoníaco de 90,82% a través del contactor de membrana para el digestato de gallinaza, disminuyendo la concentración total de amoníaco hasta el 0,5 g/l en 7 horas de funcionamiento de la membrana de fibra hueca. Este estudio revela que el amoníaco se puede eliminar con éxito a través de membrana contactor y que el proceso es implementable en procesos de digestión anaeróbica para recuperar el amoníaco y prevenir la inhibición del amoníaco.

3.1 Fundamentos Teóricos

3.1.1 Gallinaza de Jaula

El aumento del número de granjas avícolas en todo el mundo ha generado una gran producción de gallinaza. El estiércol de pollo se utiliza generalmente como fertilizante en la industria agrícola ya que contiene una gran cantidad de nitrógeno y fósforo. El manejo efectivo del estiércol es importante porque la aplicación excesiva e inapropiada puede causar algunos problemas ambientales, por ejemplo, emisiones de gases de efecto invernadero, contaminación del aire, eutrofización y contaminación por patógenos (Bayrakdar et al., 2017a).

La gallinaza es rica en materia orgánica biodegradable (Abouelenien et al., 2009; Bayrakdar et al., 2017a). Una alternativa de estabilización de la materia orgánica de estos residuos es la tecnología de digestión anaerobia (DA). Esta tecnología valoriza energéticamente los residuos mediante la producción de biogás y un residuo sólido que se aplica como nutriente de suelos (Kavacik et al., 2010). La literatura reporta rendimientos de DA de la gallinaza de jaula (GJ) entre 0,13 y 0,35 m³ CH₄/ kg SV a 39°C y RIS 1,5 (Sierra et al., 2013). Sin embargo, durante el proceso de digestión anaeróbica de desechos ricos en proteínas como la gallinaza; Las proteínas, los aminoácidos y el ácido úrico se convierten en amoníaco. (Kelleher et al., 2002; Krakat et al., 2017; Salminen and Rintala, 2002; Singh et al., 2010). Se sabe que las fracciones libres de amoníaco son responsables de la inhibición en los

reactores anaeróbicos y, por lo tanto, la inhibición del amoníaco es generalmente la mayor preocupación durante la digestión anaeróbica de gallinaza (Kelleher et al., 2002; Liu et al., 2012; Nie et al., 2015).

Para prevenir la inhibición del amoníaco, los métodos más comunes que se aplican son; Control de pH y temperatura operativa (Yenigün y Demirel, 2013), Kayhanian, 1999), enriquecimiento de biomasa tolerante al amoníaco (Fotidis et al., 2017), intercambio iónico (Almutairi y Weatherley, 2015) y extracción de amoniaco (Yao et al., 2017), procesos fisicoquímicos como la remoción de amoniaco (Zhang y Jahng et al., 2010 & Serna-Maza et al., 2017), adsorción de zeolita (Fotidis et al., 2014a) y precipitación de estruvita (Uludag-Demirer et al., 2005) se han propuesto en la literatura. Sin embargo, estos procesos no son aplicables en digestores anaeróbicos continuos para la eliminación de amoniaco de forma simultánea. Otros métodos tales como adaptación de microorganismos (Calli et al., 2005b), procesos de contactores de membrana (Lauterböck et al., 2012); ajuste de la relación C / N de la materia prima mediante la codigestión con otro desecho (Bayrakdar et al., 2017a; Hassan et al., 2016; Li et al., 2013) y dilución (Kayhanian, 1999 & Kelleher et al., 2002) con agua son los métodos más aplicados en DA.

Estudios previos han reportado el desempeño de la remoción de amoníaco de aguas residuales (Liu y Wang, 2016), estiércol (García-González y Vanotti, 2015) y efluentes de digestor anaeróbico (Wäeager-Baumann y Fuchs, 2012) utilizando

membranas permeables a los gases. Sin embargo, no existen estudios de implementación de membrana de fibra hueca en la digestión anaerobia de Gallinaza de jaula.

Por tanto, este capítulo investiga una opción para reducir la inhibición y mejorar el rendimiento general del proceso mediante la eliminación continua de NH_3 con un contactor de membrana. Esta tecnología permite una transferencia gaseosa entre dos fases líquidas. Para lograr esta transferencia de masa, una membrana hidrófoba microporosa separa una alimentación rica en NH_3 y una solución de absorción ácida. Los poros llenos de gas de la membrana son el área de transferencia real. La diferencia en la presión parcial de NH_3 entre las dos fases líquidas es la fuerza impulsora para la transferencia de masa.

3.1.2 Extracción de amonio con membranas de fibra hueca en la monodigestión de Gallinaza.

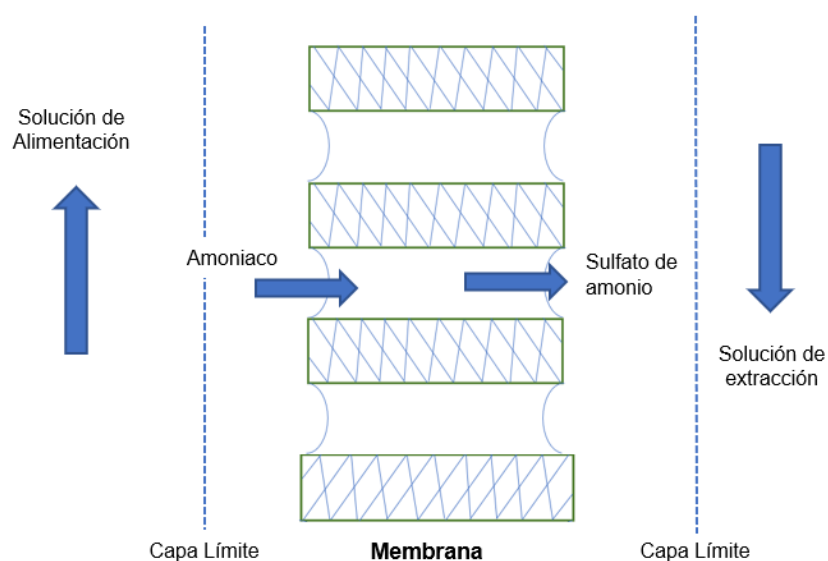
Mecanismo de extracción de la membrana de fibra hueca

El contactor emplea membranas de fibra hueca hidrófobas de polipropileno que se sumergen directamente en el biodigestor. La membrana actúa como una barrera que evita el contacto directo y la mezcla del contenido del reactor y el lado del permeado. Los poros llenos de gas son el área real de transferencia. El ácido sulfúrico diluido que adsorbe inmediatamente el amoníaco circula a través de la

luz de las fibras. La fuerza impulsora para la transferencia de amoníaco es la diferencia en presión parcial entre el contenido del reactor (digestato) y el adsorbente (ver figura 15).

Figura 15.

Representación esquemática de la remoción de NH_3 por MC



3.2 Metodología

3.2.1 Recolección del Sustrato

La gallinaza se obtuvo de una granja de gallinas ponedoras cerca de Tulln (Austria), se almacenó a 4 °C para su posterior caracterización. El inóculo se

recolectó de la planta de biogás Grossfurther localizada en el pueblo de San Martín (Austria).

3.2.2 Caracterización Bioquímica del sustrato (PBM)

Los ensayos de biodegradabilidad anaeróbica de las GJ se llevaron a cabo de acuerdo con el protocolo descrito por Holliger *et al.*, (2016). Los experimentos se realizaron por triplicado en digestores de 1000 ml (volumen de trabajo de 700 ml).

Tres digestores contenían (LG + GJ) y tres denominados blancos donde las GJ fueron reemplazadas por agua destilada (LG + agua destilada). Los digestores gasearon con nitrógeno durante un minuto para garantizar las condiciones de anaerobiosis, se sellaron con un tapón de butilo y agrafes de aluminio y se almacenaron en incubadoras a temperatura controlada ($37 \pm 1^\circ\text{C}$).

La producción de CH_4 se midió diariamente hasta que el rendimiento de metano acumulado durante tres días consecutivos fuera menor al 1% (Holliger, *et al.*, 2016). Los volúmenes se reportaron acumulados como $\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{SV}$ de sustrato agregado al digestor.

3.2.3 Puesta en marcha de los digestores CSTR en continuo

Se construyó un biodigestor con agitador de cuchilla central, una camisa térmica para control automático de temperatura y capacidad de 7 L en su tanque. Se trabajó

con un volumen de operación de 4 L. El biodigestor cuenta con dos válvulas (carga y descarga).

En el arranque, el biodigestor fue operado discontinuamente durante, tiempo en el cual se alcanzó la estabilización del sistema (relación AGV/AT entre 0.2 - 0.4 $\text{mgL}^{-1}/\text{mg}^*\text{L}^{-1}$). Posteriormente, el reactor operó con velocidades de carga orgánica (OLR) de 1 y 2 g SV/L*día. Las variables de respuesta para este ensayo fueron los AGV, AT, pH, volumen de biogás y nitrógeno amoniacal total. Durante el experimento fueron adicionados oligoelementos. La alimentación fue diaria y la toma de muestras cada 3 días. La producción de biogás se determinó con un dispositivo de medición conectado a una computadora a través de un controlador programable. Se aplicó agitación continua (300 rpm).

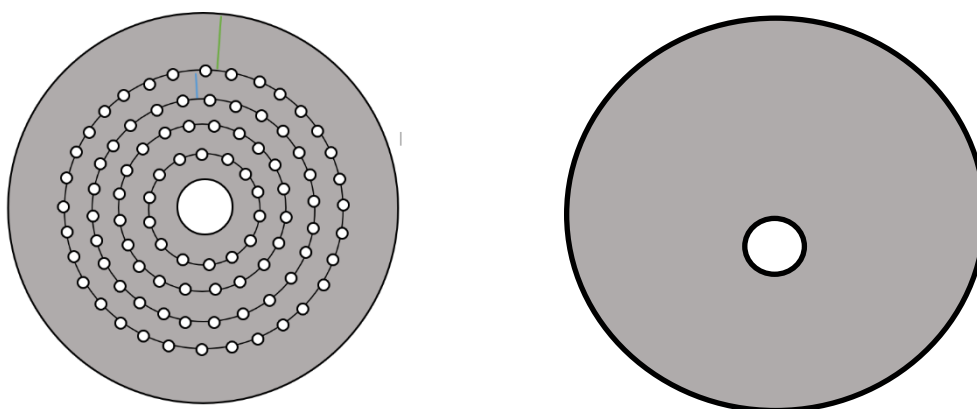
3.2.4 Extracción de amoníaco mediante la instalación de una membrana de fibra hueca

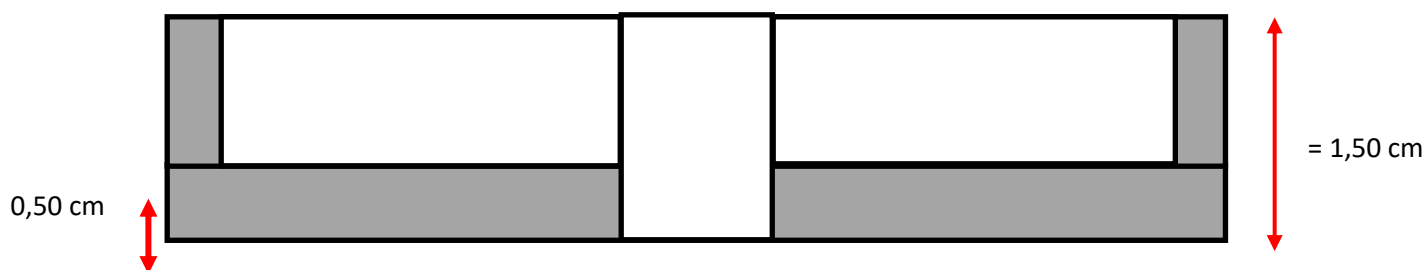
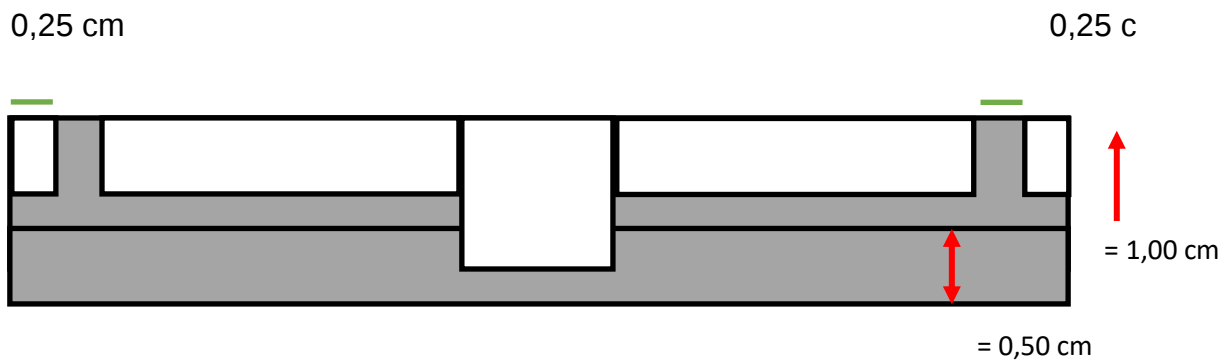
Diseño y construcción de la membrana de fibra hueca

El módulo constaba de 91 fibras huecas de polipropileno hidrófobo con un largo de 9,5 cm, una superficie total de 439 cm^2 , dos platos perforados con dimensiones presentadas en la tabla 12 con su respectivas tapas y cuerpo según las especificaciones mostradas en la figura 16.

Tabla 12.*Dimensiones del plato perforado*

	RADIO	Número
	[cm]	de
		agujeros
Exterior	3,50	
1	2,50	32
2	2,00	26
3	1,50	20
4	1,00	13
Tubo	0,50	

Figura 16.*Especificaciones del plato perforado, tapa y cuerpo de la membrana*



Eficiencia de la extracción de amoníaco del módulo y determinación del coeficiente de transferencia de la membrana

Antes de la instalación de la membrana de fibra hueca de polipropileno en el digestor la eficiencia del módulo fue evaluada en una solución de bicarbonato de amonio libre de partículas. Posteriormente, el módulo contactor de membrana de fibra hueca se sumergió directamente al reactor. Una bomba peristáltica hizo circular ácido sulfúrico a través del lumen de los tubos de fibra.

Por su parte, el coeficiente de transferencia fue determinado a un pH de 7,8 a una temperatura de 37°C. Por cada prueba 6 litros de ácido sulfúrico (0,05 mol /l) fueron recirculados atreves de la membrana por 4 horas. Muestras de ácido sulfúrico fueron tomadas cada media hora para medir la concentración de amonio y poder determinar la eficiencia del módulo.

3.3 Resultados

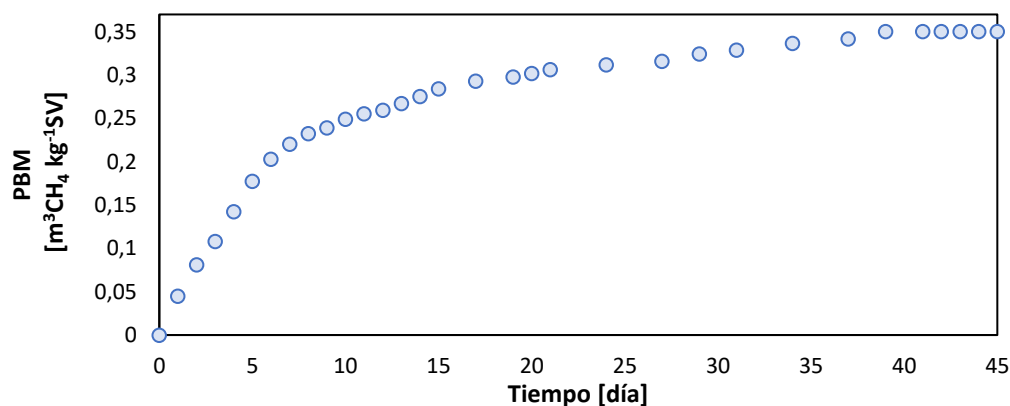
3.3.1 Potencial de biometanización del sustrato

En la Figura 17 se presenta el perfil de biodegradabilidad anaerobia de la gallinaza de jaula, ajustada a condiciones estándar y corregidos con la producción endogena del inóculo.

Se evidencia que la concentración de materia organica soluble y fácilmente biodegradable presente en el sustrato, permitió la producción de metano desde el primer día de operación. El ensayo de biodegradabilidad tuvo una duración de 46 días, permitiendo evidenciar las pendientes de velocidad de producción de metano.

Figura 17.

Dinámica de producción de metano a partir de la gallinaza de jaula



Estudios sobre DA a condiciones mesofílicas, han reportado rendimientos en la producción de metano entre 0,29 y 0,50 m³ CH₄/kg SV, utilizando GJ como sustrato y lodo anaerobio de plantas de tratamiento de aguas residuales como inóculo (Li et al., 2013; Nui et al., 2013). En este estudio se alcanzó un PBM de 0,35 m³ CH₄/kg SV, dentro del rango reportado en literatura.

3.3.2 Extracción de amonio mediante la membrana de fibra hueca en continuo

Eficiencia y coeficiente de transferencia de la membrana de fibra hueca

La figura 18 representa la concentración de amoníaco removida del digestor y de la solución de NH₄HCO₃ presente en el H₂SO₄ con pH de 7,8, donde se puede observar que la concentración de amonio tiene la misma dinámica en ambos casos,

es decir; la concentración de amoníaco va creciendo a través del tiempo, lo que corresponde a una eficiencia del 90,82% aproximadamente.

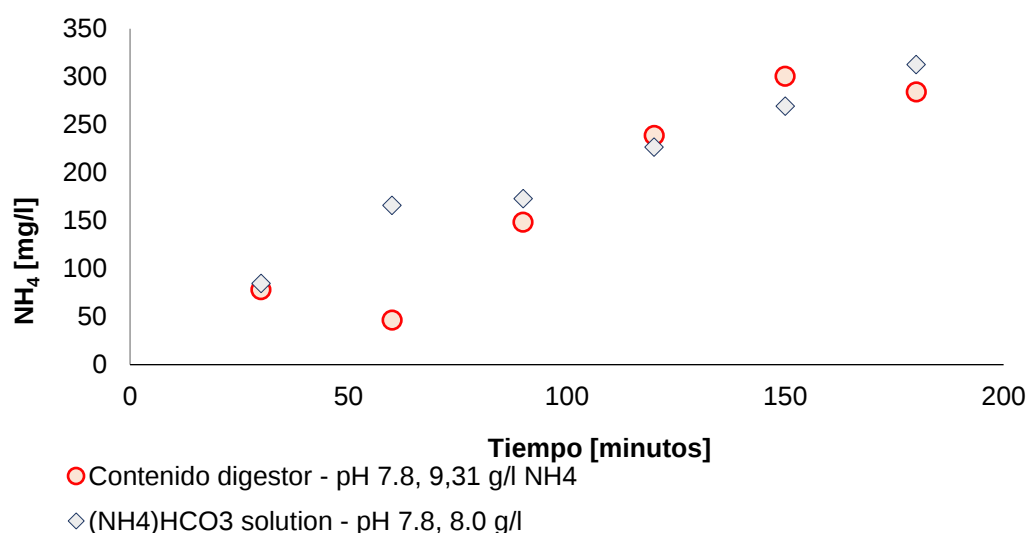
Por su parte el coeficiente máximo de transferencia de $9,42 \times 10^{-7}$ m/s fue medido a un pH 7,8 de la solución de bicarbonato de amonio libre de partículas y $8,825 \times 10^{-7}$ m/s correspondiente a la solución del digestor.

La disminución de la concentración de amoníaco en un digestor de 7 litros fue de aproximadamente 0,50 g / l en 7,0 horas de funcionamiento del módulo de extracción.

Por tanto, este ensayo permitió evidenciar que el módulo de fibra hueca es un método eficiente para la extracción de amoníaco directamente de los digestores

Figura 18.

Concentración de NH_4 en la solución de extracción H_2SO_4 contenido del digestor



3.4 Conclusiones

El potencial de biometanización para la gallinaza de jaula alcanzado fue de $0,35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$.

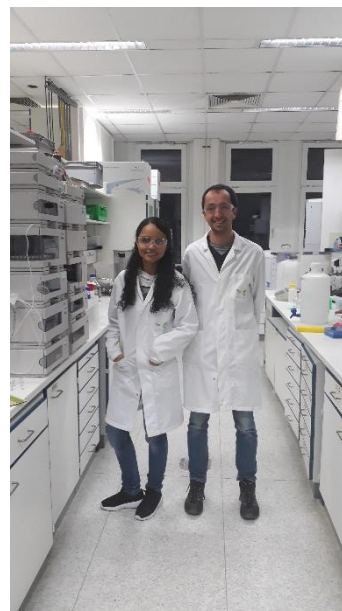
La membrana de fibra hueca es una tecnología que permite remover el amoníaco directamente de los digestores, debido a que logró remover $0,50 \text{ g/l}$ en 7 horas de funcionamiento de la membrana de fibra hueca

Conclusiones Generales

La codigestión anaeróbica de la mezcla sinérgica (0,7:0,3) de aguas residuales rojas con aguas de lavado de vísceras blancas permitió disminuir el porcentaje de inhibición de amoníaco en comparación con la monodigestión de aguas residuales rojas

La membrana de fibra hueca es una tecnología que permite remover el amoníaco directamente de los digestores, debido a que logró remover 0,50 g/l en 7 horas de funcionamiento de la membrana de fibra hueca

Socialización de resultados



University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna
Department for Agrobiotechnology, IFA-Tulln
Konrad-Lorenz-Str. 20 – A-3430 Tulln – Austria
Institute for Environmental Biotechnology
Tel. +43 1 47654 97401 – Fax +43 1 47654 97409 – mail: officeu@boku.ac.at
Head: Univ.-Prof. Dr. Georg M. GUEBITZ



Dr. Dr. Günther Bochner

e-mail: guenther.bochner@boku.ac.at

Tulln, 27.11.2019

Certificate Angi Karina Archila Menco

To whom it may concern,

Ms. Angi Karina Archila Menco did an internship in my working group anaerobic digestion at the Institute of Environmental Biotechnology, Department IFA Tulln, the University of Natural Resources and Life Sciences Vienna. This internship took 4 months from August until November. During this time she worked in the lab, learned all required analysis (VFA, TKN, NH₄, VS, TS, COD etc.) and analytical devices HPLC and GC. In the field of anaerobic digestion she worked with BMP and continuous systems combined with membranes to recover nitrogen.

During her time here we get to know her as a person with fast comprehension in all relevant topics and hard working. I wish her all the best for her future.

Sincerely



Referencias

Abouelenien, F., Kitamura, Y., Nishio, N., Nakashimada, Y., (2009). Dry anaerobic ammonia methane production from chicken manure. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82,757–764.

Alves, M. M., Pereira, M. A., Sousa, D. Z., Cavaleiro, A. J., Picavet, M., Smidt, H., & Stams, A. J. M. (2009). Waste lipids to energy: How to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA). *Microbial Biotechnology*.

Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D. J., Plugge, C. M., & Stams, A. J. M. (2011). Chapter sixteen – Biomethanation and Its Potential. In *Methods in Enzymology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0>

Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90153-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90153-8)

Angelidaki, I., & A. B. (1994). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and biotechnology*, 560-564.

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J., Guwy, A., & Van Lier, J. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*.

Astals, S., Ariso, M., Galí, A., & Mata-Alvarez, J. (2011). Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1091–1096. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.014>

Astals, A., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arávalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J., & Mata-Alvarez, J. (2013). Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study. *water research*, 47, 6033 - 6043.

Astals, S., Batstone, D., Mata-Alvarez, J., & Jensen, P. (2014). Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. *Bioresource Technology*, 169, 421–427.

Astals, S., Batstone, D. J., Tait, S., & Jensen, P. D. (2015). Development and validation of a rapid test for anaerobic inhibition and toxicity. *Water Research*, 81, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.063>

Bayrakdar, A., Molaey, R., Sürmeli, R.Ö., Sahinkaya, E., Çalli, B., 2017a. Biogas production from chicken manure: co-digestion with spent poppy straw. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119, 205–210.

Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R. & Cenkowski, S. (2000). High solid anaerobic digestion of chicken manure. *Journal of Agricultural Engineering Research* 76 (1), 51–60.

Bustillo-Lecompte, C. F., & Mehrvar, M. (2017). Treatment of actual slaughterhouse wastewater by combined anaerobic–aerobic processes for biogas generation and removal of organics and nutrients: An optimization study towards a cleaner production in the meat processing industry. *Journal of Cleaner Production*, 141, 278–289.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.060>

Buyukkamaci, N. & Filibeli, A. (2003). Volatile fatty acid formation in ana anaerobic hybrid reactor. *Process Biochemistry*, Volumen 39, p 1491 – 1494.

Callaghan F., Wase D., Thayanithy K., Forster C. (2002). Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*, 27, 71-77.

Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., & Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.05.008>

Castro-Molano, Liliana del Pilar., D. P., Escalante-Hernández, H., Julián Gómez-Serrato, O., & Paola Jiménez-Piñeros, D. (2016). Analysis of methanogenic and energetic potential from slaughterhouse wastewater using anaerobic digestion. *Dyna*, 83(December), 41–49. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n199.56796>

Chaux, G., Rojas, G. L., & Bolaños, L. (2009). Producción mas limpia y viabilidad de tratamiento biológico para efluentes de mataderos en pequeñas localidades. *Ebsco*, 7(1692–3561), 12.

Chen, Y., Cheng, J. & Creamer, K., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, Volumen 99, pp. 4044-4064.

Comino, E., Riggio, V., & Rosso, M. (2012). Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology*, 114, 46-53.

Cuetos., Maria Jose; Gómez, Xiomar; Otero, Marta; Morán, Antonio (2008). Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). (2008). Biochemical Engineering Journal. Volume 40, Issue 1, Pages 99-106.

DANE. (2019). Departamento Administrativo Nacional de Estadística. Encuesta de Sacrificio de Ganado - ESAG. En: <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/agropecuaria/>.

De la Fuente, C., Albuquerque, J. A., Clemente, R., & Bernal, M. P. (2013). Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biology and Fertility of Soils*. <https://doi.org/10.1007/s00374-012-0719-9>

Escalante, H; Castro, L; Amaya, M; Jaimes Jaimes-Estévez, J. (2018). Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. Waste Management. Volume 71, January 2018, Pages 711-718.

FAO. (2019). Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura. Departamento de agricultura y protección del consumidor. En: Informe de Perspectivas Alimentarias (*Food Outlook*). <http://www.fao.org/giews/reports/food-outlook/es/>

FEDEGAN. (2013). Oficina de Planeación de la Federación de Ganaderos. En:

<http://www.contextoganadero.com/internacional/colombia-es-el-duodecimo-mayor-productor-de-carne-vacuna-en-el-mundo>

Federación Nacional de Avicultores de Colombia. (2019). En: <https://www.vanguardia.com/economia/local/santander-tiene-el-25-de-la-produccion-avicola-cg778105>.

FÚQUENE, H. E. B., & HERNÁNDEZ, E. Y. R. (2014). Propuesta para el diseño de un Biodigestor para el aprovechamiento de la materia orgánica generada en los frigoríficos de Bogotá. *Igarss 2014*, (1), 1–5.

Gallert, C. & Winter, J.(1997). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of anaerobic digested wastewater by natural zeolite. *Journal of Environmental Sciences* 25 (5), 954–961.

Hansen, K. H., Angelidaki, I. & Ahring, B. K. (1998). Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research* 32 (1), 5–12.

Hansen, K. H., Ahring, B. K., & Raskin, L. (1999). Quantification of syntrophic fatty acid- β -oxidizing bacteria in a mesophilic biogas reactor by oligonucleotide probe hybridization. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(11), 4767–4774.

Hejnfelt, A., & Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 1046-1054.

Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., ... Wierinck, I. (2016). Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, 74(11), 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>

Hu, C., Yan, B., Wang, K. J., & Xiao, X. M. (2018). Modeling the performance of anaerobic digestion reactor by the anaerobic digestion system model (ADSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2095–2104. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.018>

Huang, H., Liu, J., Wang, S., Jiang, Y., Xiao, D., Ding, L., & Gao, F. (2016). Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of $Mg_3(PO_4)_2$ as active component. *Ecological Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.023>

Jensen, P. D., Sullivan, T., Carney, C., & Batstone, D. J. (2014). Analysis of the potential to recover energy and nutrient resources from cattle slaughterhouses in Australia by employing anaerobic digestion. *Applied Energy*.

Kayhanian, M. (1999). Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environmental Technology* 20 (4), 355–365.

Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O'Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J., 2002. Advances in poultry litter disposal technology - a review. *Bioresour. Technol.*

83, 27–36. Krakat, N., Demirel, B., Anjum, R., Dietz, D., 2017. Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: a review. *Water Sci. Technol.* 76, 1925–1938.

Kilpimaa, S., Runtti, H., Kangas, T., Lassi, U., & Kuokkanen, T. (2015). Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1354–1364.

Kim, H. W., Han, S. K., & Shin, H. S. (2004). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste using temperature-phased anaerobic digestion process. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 50(9), 107–114.

Kouakou Eric Adoua; Okon Albert Allea; Adjoumani Rodrigue Kouakoub; Kopoin Adoubya; Patrick Droguic; Rajeshwar Dayal Tyagi. (2020). Anaerobic mono-digestion of wastewater from the main slaughterhouse in Yamoussoukro (Côte d'Ivoire): Evaluation of biogas potential and removal of organic pollution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 103770.

Kumar, S. (2008). *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production. Principles and Applications*. Estados Unidos: Editorial Blackwell Publishing.

Li Y., Zhang R., Chen C., Liu G., He Y., Liu X. (2013). Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions. *Bioresource Technology*, 149, 406-412.

Liu, Z.G., Zhou, X.F., Zhang, Y.L., Zhu, H.G., 2012. Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: the effect of ammonia inhibition. *Waste Manage.* 32, 137–143.

Marti, J. (2012). Design methodology for low cost tubular digesters. *Bioresource Technology. Volume 108*, 21-27.

Mara, D., & Horan, N. (2003). *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*.

Maya-Altamira, L., Baun, A., Angelidaki, I., & Schmidt, J. E. (2008). Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.033>

M. Ortner, D. Wöss, A. Schumergruber, T. Pröll, W. Fuchs. 2015. Energy self-supply of large abattoir by sustainable waste utilization based on anaerobic mono-digestion

Moukazis, Ioannis; Frantseska-Maria Pelleri, Evangelos Gidararakos. (2018). Slaughterhouse by-products treatment using anaerobic digestion. *Waste Management* 71 (2018) 652–662.

Nie, H., Jacobi, H.F., Strach, K., Xu, C.M., Zhou, H.J., Liebetrau, J., 2015. Monofermentation of chicken manure: ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresour. Technol.* 178, 238–246.

Niu, Q., Hojo, T., Qiao, W., Qiang, H., & Li, Y. Y. (2014). Characterization of methanogenesis, acidogenesis and hydrolysis in thermophilic methane fermentation of chicken manure. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.074>

Nur, T., Loganathan, P., Ahmed, M. B., Johir, M., Kandasamy, J., & Vigneswaran, S. (2018). Struvite production using membrane-bioreactor wastewater effluent and seawater. *Desalination*, 444, 1–5.

Qiu, G., & Ting, Y. P. (2014). Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment. *Bioresour. Technology*, 170, 221–229.

Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M., & Ra, C. S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization - A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(1), 139–155.

Riseberg, K. (2015) Quality and Function of Anaerobic Digestion Residues.

Doctoral Thesis

Salminen, E., Rintala, J., 2002. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste - a review. *Bioresour. Technol.* 83, 13–26.

SIERRA A. (2013). Obtención de biogás a partir de gallinaza producida en la granja Bellavista-Horizontes al servicio de incubadora Santander S.A. Trabajo de grado para optar el título en Magíster en Química Ambiental. Escuela de Química. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga.

Siles, J., Brekelmans, J., Martin, M., Chica, A. & Martin, A. (2010). Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 101 (23), 9040–9048.

Singh, K., Lee, K., Worley, J., Risse, L.M., Das, K.C., 2010. Anaerobic digestion of poultry litter: a review. *Appl. Eng. Agric.* 26, 677–688.

Sung Shihwu, Liu Tao. (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* 53, 43–52.

Tao, W., Fattah, K., & Huchzermeier, M. (2016). Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management* 169, 46-57.

Uysal, A., Yilmazel, Y. D., & Demirer, G. N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.004>

Wang, S., Jena, U., & Das, K. C. (2018). Biomethane production potential of slaughterhouse waste in the United States. *Energy Conversion and Management*. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.059>

Wang, X., Lu, X., Li, F., & Yang, G. (2014). Effects of Temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) Ratio on the Performance of Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure, Chicken Manure and Rice Straw: Focusing on Ammonia Inhibition. *PLoS ONE*, 9(5), 97258-97265.

Wang, X., Yang, G., Li, F., Feng, Y., & Ren, G. (2013b). Response surface optimization of methane potentials in anaerobic co-digestion of multiple substrates: dairy, chicken manure and wheat straw. *Waste Management & Research*, 31(1), 60 – 66.

Wang, X., Yang, G., Li, F., Feng, Y., Ren, G., & Han, X. (2013). Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design. *Bioresource Technology*, 131, 172–178.

Yangin-Gomec C., Ozturk I. (2013). Effect of maize silage addition on biomethane recovery from mesophilic co-digestion of chicken and cattle manure to suppress ammonia inhibition. *Energy Conversion and Management*, 71, 92-100.

Yenigün, O. & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochemistry* 48 (5), 901–911.

Zahan, Z., Othman, M.Z., Rajendram, W., 2016. Anaerobic codigestion of municipal wastewater treatment plant sludge with food waste: A case study. *BioMed Research International*, 2016.