

Del Digerido de un Biodigestor Rural a la Estruvita

Luisa Jasbleidy Diaz Moyano

Kenia Paola Vecino Gutierrez

Trabajo de Grado Para Optar el Título de Ingeniero Químico

Directores

Humberto Escalante Hernández

Ingeniero Químico, PhD

Liliana Del Pilar Castro Molano

Ingeniera Química, PhD

Jaime Jaimes Estévez

Ingeniero Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2017

A Dios por su infinito amor y por acompañarme en cada momento de mi vida, siendo mi guía y mano amiga ante cada situación de dificultad.

A mis padres, Magaly Moyano Holguín y Juan de Jesús Rojas Caviedes por su paciencia, perseverancia, por su entera confianza y sus palabras de ánimo para continuar ante cada adversidad. A ellos les debo lo que soy.

A mis hermanos, Marcela, Ximena, Karen y Juan Esteban por confiar plenamente en que alcanzaría este gran logro y por sus palabras de aliento en los momentos adecuados.

A Juan Sebastián Pinto por su apoyo incondicional, su confianza y por cada palabra de aliento ante situaciones difíciles.

A Lizeth González y Kenia Vecino por su apoyo, su amistad y por cada momento vivido en donde recordábamos que al final las recompensa siempre llega.

A todo aquel que se cruzó en mi camino y de cierto modo aportó un granito de arena en la construcción de este sueño.

Luisa Jasbleidy Diaz Moyano

A Dios por permitirme llegar hasta estas instancias, por bendecirme desde el primer día de mi vida y por ser mi guía en cada momento.

A mi madre Rosa Yomar Gutierrez Padilla, por ser esa persona que me dio la vida y a la que más amo, es mi motor y la luz en mi camino, es lo máspreciado, ese ser que me da fortaleza para seguir adelante y luchar por mis metas. Mis triunfos siempre serán los tuyos.

A mi padre Ignacio Vecino Lozada, por su apoyo, amor incondicional y porque es un ejemplo a seguir.

A Jainer, Pedro, Lizeth y Jasbleidy por estar siempre apoyándome y acompañándome durante esta etapa de mi vida.

A familiares y demás personas que han estado a mi lado de alguna u otra manera.

Kenia Vecino Gutierrez

Agradecimientos

A Dios, por su infinito amor, su misericordia y por darnos fortaleza ante las adversidades.

A la familia Digestión Anaeróbica, por ser parte de este camino.

A la profesora Liliana del Pilar Castro Molano, por su apoyo incondicional, su paciencia y por enriquecernos con su sabiduría. Se convirtió en nuestra segunda mamá.

Al profesor Humberto Escalante por ser nuestra guía, por cada enseñanza y por cada palabra de ánimo que nos regaló.

A Jaime Jaimes Estévez, por su paciencia, su apoyo incondicional, sus enseñanzas y su buena actitud.

A la finca Marcella por su colaboración para el desarrollo de esta investigación.

Al grupo de investigación en tecnologías de valorización de residuos y fuentes agrícolas e industriales para la sustentabilidad energética INTERFASE y al Laboratorio de Microscopia del Parque Tecnológico Guatiguará, por su colaboración.

A todos los profesores, técnicos de apoyo, especialmente al Ing. Guillermo Acero, Wilson y Eduardo y al personal administrativo de la escuela de Ingeniería Química, y a los compañeros y amigos que hicieron parte de este proceso de formación.

Tabla de Contenido

Introducción	16
2 Metodología	21
2.1 Descripción del sitio y características del digestor	22
2.2 Etapa 1: Monitoreo del digestor tubular	23
2.3 Etapa 2: Determinación de la calidad y propiedades del digerido	24
2.4 Etapa 3: Recuperación de PO_4^{3-} y NH_4^+ en forma de estruvita	24
2.4.1 Estudio del efecto del tiempo de reacción, velocidad de agitación y relación molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ en la precipitación de estruvita.	25
2.4.2 Descripción del proceso para la precipitación de estruvita.	25
2.4.3 Análisis cualitativo y cuantitativo de los cristales de estruvita.	27
3 Resultados	28
3.1 Monitoreo del digestor tubular	28
3.1.1 Actividad metanogénica específica (AME).	28
3.1.2 Parámetros de control en el digestor tubular.	29
3.1.3 Potencial de biometanización (PBM) y Potencial de metano residual.	32
3.2 Calidad y propiedades del digerido	34
3.2.1 Comportamiento del fosfato y amonio.	35
3.2.2 Análisis microbiológico del digerido.	37

DEL DIGERIDO DE UN BIODIGESTOR RURAL A LA ESTRUVITA	9
3.3 Recuperación de PO_4^{3-} y NH_4^+ en forma de estruvita	38
3.3.1 Precipitación espontánea de estruvita.	38
3.3.2 Correlación de las variables implicadas en el proceso de precipitación de estruvita.	38
3.3.3 Validación del diseño.	39
3.3.4 Análisis de los cristales precipitados.	40
4 Conclusiones	43
5 Proyección	44
Referencias Bibliográficas	45
Apéndices	55

Lista de Figuras

Figura 1. Digestor de bajo costo (Garfí, Martí-Herrero, Garwood, & Ferrer, 2016; Kinyua, Ergas, & Rowse, 2016)	17
Figura 2. Configuración del digestor tubular ubicado en la finca Marcella	22
Figura 3. Comportamiento de la AME	28
Figura 4. Promedio de los SV en el influente y efluente	29
Figura 5. Promedio en los AGV en influente y efluente.....	30
Figura 6. Promedio de la relación AGV/AT	31
Figura 7. Promedio del pH durante el monitoreo	32
Figura 8. Promedio de PBMinfluente y PBMefluente.....	33
Figura 9. Recuperación de PO_4^{3-} en el experimento preliminar	38
Figura 10. Superficie de respuesta del diseño experimental para la recuperación PO_4^{3-}	39
Figura 11. Micrografías tomadas en la escuela de Ingeniería Química con el microscopio LEICA DM750	40
Figura 12. Radiación infrarroja de la ES tomada en la escuela de ingeniería química por el equipo infrarrojo FTIR-8400S	41
Figura 13. Micrografías de SEM y SEM-EDS tomadas con un microscopio QUANTA FED 650 en el laboratorio de microscopía del parque Tecnológico Guatiguará	42

Lista de Tablas

Tabla 1. Tecnologías utilizadas para la precipitación de ES	20
Tabla 2. Parámetros de diseño del digestor en estudio	23
Tabla 3. Condiciones de operación de digestores tubulares implementados en diferentes países	32

Lista de Apéndices

Apéndice A. Caracterización completa del digerido	55
Apéndice B. Protocolo para la precipitación de ES	56
Apéndice C. Diseño experimental generado por Statgraphic	59
Apéndice D. Equipos utilizados para el análisis de los cristales de ES	61
Apéndice E. Cristales de ES	63

Lista de Abreviaturas

AGV: Ácidos grasos volátiles

AT: Alcalinidad total

AME: Actividad metanogénica específica

DA: Digestión anaeróbica

DQO: Demanda química de oxígeno

EB: Estiércol bovino

EP: Estiércol porcino

ES: Estruvita

PBM: Potencial de biometanización

SV: Sólidos volátiles

TRH: tiempo de retención hidráulica

RESUMEN

TÍTULO: DEL DIGERIDO DE UN BIODIGESTOR RURAL A LA ESTRUVITA*.

AUTORES: LUISA JASBLEIDY DIAZ MOYANO**; KENIA PAOLA VECINO GUTIERREZ**

PALABRAS CLAVE: DIGESTIÓN ANAEROBIA, DIGESTOR DE BAJO COSTO, DIGERIDO, ESTIÉRCOL BOVINO, ESTRUVITA, FOSFATO, PATÓGENOS.

DESCRIPCIÓN:

El propósito de esta investigación fue obtener estruvita a partir del digerido proveniente de la digestión anaeróbica del estiércol bovino. Durante el monitoreo del digestor, se determinó el contenido y consumo de materia orgánica en términos de sólidos volátiles (SV) y ácidos grasos volátiles (AGV). La estabilidad del proceso fue estudiada con la relación de AGV/AT y pH. Los datos obtenidos indican que la operación del digestor fue estable y sin riesgo de inhibición. Por otro parte, el digerido presentó altos contenidos de nutrientes que son importantes para su uso como fertilizante. Sin embargo, la aplicación requiere un post-tratamiento debido a la presencia de agentes patógenos (Coliformes fecales, huevos de Helminto y *Salmonella* spp.). Con el fin de determinar las condiciones más favorables para recuperar los iones PO_4^{3-} presentes en el digerido en forma de ES, se planteó un diseño estadístico de experimentos para evaluar el efecto combinado de la relación molar de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ (1,5:1, 2,5:1 y 3,5:1), tiempo de reacción (10, 50 y 90 min) y velocidad de agitación (100, 450 y 800 rpm). Las condiciones determinadas como favorables fueron relación molar 1,5, tiempo de reacción 50 min y una velocidad de agitación de 450 rpm. Con estas condiciones se recuperó el $55 \pm 4,94$ % y el $58 \pm 7,72$ % NH_4^+ y PO_4^{3-} respectivamente. La formación y composición de cristales de ES se confirmó mediante microscopía petrográfica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y radiación infrarroja. El rendimiento de estruvita obteniendo fue 295,75 mg ES/l de digerido utilizado. La DA es una tecnología de fácil implementación y bajo costo que permite estabilizar y valorizar residuos produciendo biogás y digerido. El digerido tiene los nutrientes esenciales para dar lugar a la formación de cristales de ES.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Liliana del Pilar Castro Molano, Ingeniera Química PhD, Humberto Escalante Hernández, Ingeniero Químico PhD, Jaime Jaimes Estévez, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: FROM THE DIGESTATE OF A RURAL BIODIGESTER TO STRUVITE*.

AUTHORS: LUISA JASBLEIDY DIAZ MOYANO**; KENIA PAOLA VECINO GUTIERREZ**

KEYWORDS: Anaerobic digestion, cow manure, digestate, low cost digester, pathogens, phosphate, struvite.

DESCRIPTION:

The aim of this work was to obtain struvite from the digestate obtained during cow manure anaerobic digestion in a low cost tubular reactor. During digester monitoring, content and consumption of organic matter was calculate in terms of volatile solids (VS) and volatile fatty acids (VFA). Process stability was studied according to the VFA/TA ratio and pH. Data obtained indicate that digester operation was stable and without inhibition risks. On the other hand, digestate presented high nutrients content, that suggests the potential digestate use as fertilizer. However, digestate application requires a post-treatment due to pathogens presence (coliforms, Helminth egg and *Salmonella* spp). With the final purpose of determine most favorable conditions to recover PO_4^{3-} ions from digestate as struvite, an experimental design was carried out. This design evaluated the effect of $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ molar ratio (1,5:1, 2,5:1 and 3,5:1), reaction time (10, 50 and 90 min) and stirring (100, 450 and 800 rpm). In that sense, the most favorable conditions for struvite precipitation were 1.5 molar ratio, 50 min time reaction and 450 rpm. With those conditions $55 \pm 4,94$ % NH_4^+ and $58 \pm 7,72$ % PO_4^{3-} gas recovered. Struvite formation and its crystal composition was confirmed by microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and infrared. Struvite yield was 295,75 mg Struvite/l. AD process is a technology of easy implementation and low cost that allows to stabilize and valorize wastes by producing biogas and digestate. Digestate has essential nutrients that make it enable for struvite precipitation.

* Bachelor Thesis.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directors: Liliana del Pilar Castro Molano, Chemical Engineer PhD, Humberto Escalante Hernández, Chemical Engineer PhD, Jaime Jaimes Estévez, Chemical Engineer.

Introducción

Los servicios de energía moderna son cruciales para el bienestar humano y el desarrollo económico de un país. En la actualidad 1,2 billones de personas no tiene acceso a electricidad y más de 2,7 billones de personas dependen del uso tradicional de la biomasa para cocinar (International Energy Agency [IEA], 2016). En los países en desarrollo, existe una relación entre la energía, la pobreza y el medio ambiente. El índice de pobreza de una comunidad puede determinarse por el tipo de combustible usado para cocinar. En Colombia el 52 % de su área es rural y sus vías son de difícil acceso por la presencia de vías terciarias, por lo cual estas zonas son llamadas “no interconectadas” (Escalante, Castro, Gauthier-Maradei, & De La Vega, 2016). En estas zonas, las personas usan gas propano como combustible alternativo para cocinar. Sin embargo, el acceso al gas propano representa impactos de tipo económico (altos costos del tanque de propano, costos de transporte entre las áreas urbana y rural) y de seguridad (manipulación de los tanques de propano). En este sentido, el proceso de digestión anaeróbica (DA) se presenta como una alternativa tecnológica para mejorar la calidad de vida en los países en desarrollo como Colombia.

La DA es un proceso de bioconversión de un sustrato (considerado la fuente de nutrientes del proceso) por la acción de un inóculo conformado por diferentes poblaciones de microorganismos. Este proceso generalmente se lleva a cabo a condiciones mesofílicas, con una relación C/N entre 20 y 35, tiempo de retención hidráulica (TRH) en el rango de 15-30 y pH de 6,5 a 8,2 (Mao, Feng, Wang, & Ren, 2015).

A partir del proceso de la DA se produce biogás con potencial energético (PCI: 22400 KJ/m³) (Biogas Renewable Energy, 2016) y un lodo efluente denominado digerido, compuesto

por agua (93 %) y materia seca (7 %). El biogás (~70 % CH₄ y 30 % CO₂ (Insam, Gomez-Brandón, & Ascher, 2015)) corresponde solo al 30 % del producto de la digestión, por lo cual, el digerido contiene la mayoría de los nutrientes del sustrato original (Rivera, Plata, Guzman, Castro, & Escalante, 2012). De acuerdo con los productos obtenidos durante el proceso anaeróbico, es posible reducir el consumo de combustibles tradicionales y fertilizantes químicos.

Como alternativa para la implementación de un proceso de DA a escala rural, se presenta el uso de digestores tubulares. La configuración de estos digestores, consiste en una bolsa cilíndrica de polietileno o geomembrana, donde se lleva a cabo el proceso de digestión mientras el sustrato fluye en dirección axial (Figura 1) (Mantilla & Rojas, 2016).



Figura 1. Digestor de bajo costo (Garfí, Martí-Herrero, Garwood, & Ferrer, 2016; Kinyua, Ergas, & Rowse, 2016)

Estos digestores se alimentan principalmente con estiércol bovino (EB) con una velocidad de carga orgánica entre 0,3 - 2 kg SV/m³_{digestor}*d (Garfí, Martí-Herrero, Garwood, & Ferrer, 2016). El ganado bovino genera diariamente alrededor de 8 kg_{estiércol}/100 kg por cabeza de ganado, siendo el mayor residuo renovable producido en los agroecosistemas (Martí Herrero, Biodigestores familiares: Guía de diseño y manual de instalación, 2008) . En Colombia se producen más 99 Mt/año de EB. Este sustrato se caracteriza por tener humedades entre 71,09

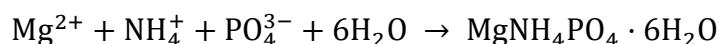
y 88,96 % p/p, materia volátil entre 36,82 y 72,41 % p/p, materia orgánica entre 60,81 y 76,75 % y relación C/N entre 13,69 y 32,44 % (Escalante, Orduz, Zapata, Cardona, & Duarte, 2010).

Las investigaciones en digestores tubulares de bajo costo han sido enfocadas en el diseño, construcción, optimización en climas fríos, control de olores y la disminución de patógenos (Garfí *et al.*, 2016). Estudios anteriores incluyen digestores tubulares empacados y adición de invernaderos como adaptaciones a climas fríos (Perrigault, Weatherford, Martí-Herrero, & Poggio, 2012). Kinyua *et al.* (2009) realizaron una revisión sobre digestores tubulares anaeróbicos a escala real que tratan diferentes tipos de estiércol (ganado, cerdo, oveja, cabra, llama, búfalo, conejillo de india) en países en desarrollo, que resume: i) características del sustrato como nitrógeno total amoniacal (NTA) y pH, los cuales varían de 0,086 a 1,4 g NH_4^+ -N/l y 6,5-8,8 respectivamente; ii) parámetros de operación (velocidad de carga orgánica -VCO- de 0,33 a 8,00 kg SV/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ y temperatura de 17 a 31 °C) y iii) rendimiento de los digestores tubulares en términos de biogás (0,013 a 0,56 biogás/kg SV_{añadidos}) y contenido de CH_4 (de 21 a 76 %). Subsecuentemente, Kinyua, Zhang, Camacho-Céspedes, Tejada-Martínez, & Ergas (2016) investigaron el desempeño de un digestor tubular tratando residuos de ganado a través de estudios experimentales y modelos de bioprocesos. Se encontró que las eficiencias de eliminación de sólidos volátiles (SV) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) fueron superiores al 75%. Con respecto al contenido de patógenos, Kinyua, Trimmer, Izurieta, Cunningham, & Ergas (2016), durante el proceso de digestión de estiércol porcino, alcanzaron una remoción del 60 y 90 % en el contenido de *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* respectivamente.

Con respecto al digerido, su gestión agronómica se ve limitada debido a los riesgos de contaminación, problemas de almacenamiento y dificultad para su transporte (Warnars & Oppenoorth, 2014). Los problemas de contaminación pueden ser microbiológicos, fisicoquímicos y agronómicos. Dentro de estos inconvenientes se acentúan las emisiones de

metano, lixiviación de nutrientes, pérdida de plántulas jóvenes, problemas de fitotoxicidad, riesgos de salinización, volatilización del nitrógeno en forma de amoníaco, competencia por los nutrientes, presencia de agentes patógenos, entre otros (Red Española de Compostaje, 2014). Ante estas dificultades, se han establecido diferentes alternativas para recuperar los minerales del digerido y disminuir su impacto ambiental. Dentro de estas alternativas se encuentra la precipitación de fosfato de magnesio de amonio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), más conocido como Estruvita (ES) (Red Española de Compostaje, 2014).

La ES es una sustancia cristalina considerada como un recurso renovable y es utilizada como un fertilizante de liberación lenta gracias a su baja solubilidad en agua. La ES se forma a partir de una concentración equimolar de NH_4^+ , Mg^{2+} y PO_4^{3-} de acuerdo a la siguiente reacción:



La precipitación de ES es controlada por el pH, grado de sobresaturación, temperatura, presencia de otros iones (Ca, Fe), velocidad de agitación, relación $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ y tiempo de reacción (Doyle & Parsons, 2002; Ariyanto, Sen, & Ang, 2014).

La técnica de precipitación de ES se ha aplicado a diversas aguas residuales tales como orina humana (Etter, Tilley, Khadka, & Udert, 2011; Barbosa, Peixoto, Meulman, Alves, & Pereira, 2016) digerido de estiércol porcino (Taddeo, Kolppo, & Lepistö, 2016 ; Huang, et al., 2016) digerido de estiércol bovino (Zhao, et al., 2010) y aguas residuales (industriales, municipales) (Ariyanto *et al.*, 2014) (Stolzenburg, Capdevielle, Teychené, & Biscans, 2015; Doyle & Parsons, 2002; Zhang, Hu, Spanjers, & Lier, 2016; Quintana, et al., 2008). Independientemente de los sustratos utilizados, todos los estudios revisados hasta la fecha excepto Battistoni *et al.*, (Battistoni, Fava, Pavan, Musacco, & Cecchi, 1997; Battistoni, Pavan, Prisciandaro, & Cecchi, 2000; Battistoni, Angelis, Pavan, Prisciandaro, & Cecchi, 2001; Battistoni, Angelis, Prisciandaro, Boccadoro, & Bolzonella, 2002) han utilizado la adición del Mg^{2+} como medio

para alterar el equilibrio del producto de solubilidad e iniciar la precipitación. Entre los precursores de Mg^{2+} más utilizados se encuentran $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$ y MgO en diferentes grados de pureza (Romero-Güiza, Astals, Mata-Alvarez, & Chimenos, 2015). En la tabla 1 se resumen diferentes tecnologías utilizadas para la precipitación de ES para distintos sustratos.

Tabla 1.

Tecnologías utilizadas para la precipitación de ES

Sustrato	Fuentes de Mg^{2+}	Relación molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$	Tipo de reactor y condiciones del proceso	% recuperación de PO_4^{3-}
Aguas residuales	MgO	1,60	Reactor CSTR con agitación magnética a 120 rpm durante 1h y un sistema de aireación para aumentar pH.	90
Orina humana	MgO	1,10	Reactor de polipropileno cilíndrico con fondo cónico y sistema de filtración externo. Agitación manual (60 rpm) durante 10 min.	90
Digerido de EP	Ánodo de Mg	*	Reactor CSTR con un sistema de medición de pH y un par de electrodos, agitación magnética a 150 rpm durante 70 min y un voltímetro.	93
Digerido de EB	*	1,02	Reactor batch con agitación magnética, adición de EDTA y ajuste de pH	62
Digerido de EP	$MgCl_2$	1	Reactor con fondo cónico, agitación magnética a 750 rpm, durante 30 min.	>90

* No reportados, Estiércol porcino (EP). Adaptado de: (Quintana *et al.*, 2008; Etter *et al.*, 2011; Huang, *et al.*, 2016; Zhao, *et al.*, 2010; Taddeo *et al.*, 2016)

De manera general estos estudios se centran en metodologías que resultan ser costosas para su implementación en zonas no interconectadas. Dentro de las desventajas se encuentran: el difícil acceso a reactivos, gastos energéticos y configuración del reactor. Sin embargo, estas tecnologías permiten valorizar los residuos provenientes de la DA. En este sentido, se busca adecuar una tecnología, con el fin de reducir costos y mejorar la calidad de vida de las personas.

De acuerdo al panorama descrito anteriormente, los estudios de la DA en biodigestores tubulares a escala real se han enfocado a evaluar la eficiencia de los digestores y los rendimientos de la producción de biogás y sus usos como combustible. Sin embargo, el digerido producido de estos biodigestores requiere ser gestionado y valorizado.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue obtener estruvita a partir del digerido proveniente de la digestión anaeróbica del estiércol bovino.

2 Metodología

El diseño metodológico se orientó a la evaluación de la DA del EB, las propiedades del digerido y la recuperación de nutrientes en forma de ES. Esta investigación se desarrolló en tres etapas: En la primera etapa se monitoreó el comportamiento fisicoquímico y bioquímico de la DA del EB en un digestor rural bajo condiciones reales. En la siguiente etapa se estimó la calidad y las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas del digerido. Finalmente, con el digerido estudiado en la etapa anterior, se determinaron las condiciones favorables para la recuperación de PO_4^{3-} y NH_4^+ en forma de ES, mediante un diseño de experimentos.

La experimentación de este trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de biotecnología, de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, Colombia.

2.1 Descripción del sitio y características del digestor

Este estudio fue llevado a cabo en la finca Marcella (9Ha), ubicada en Girón Santander a 9 km de la zona urbana, a una altitud de 959 m.s.n.m. (Lat. N 7°01 '0,07' Long. 'W 73°08' 13,3") con una precipitación promedio de 692 mm/m² y una temperatura ambiente de 23±5 °C. La finca cuenta con tres cabezas de ganado (raza Normando), con peso promedio de 210 kg. Las vacas se mantienen en corrales el 67 % del tiempo. La región tiene “vías terciarias” que limitan la provisión de energía (Mantilla & Rojas, 2016).

La finca Marcella cuenta con un digestor tubular de bajo costo que fue diseñado, construido e instalado el 3 de octubre del 2015 por el grupo de digestión anaeróbica de la escuela de ingeniería química UIS. El reactor en estudio, utiliza EB como sustrato y alcanza en promedio una producción de biogás de 0,85 m³/d con una calidad de 65,6% de CH₄ (Mantilla & Rojas, 2016). La figura 2 muestra una serie de imágenes que ilustran la configuración del digestor.



Figura 2. Configuración del digestor tubular ubicado en la finca Marcella

La Tabla 2 resume los parámetros de diseño del digestor instalado en la finca Marcella (Mantilla & Rojas, 2016).

Tabla 2.

Parámetros de diseño del digestor en estudio

Parámetros		Unidad	Valor
Dimensiones de la zanja	Ancho superior	m	1
	Ancho inferior	m	0,8
	Longitud	m	7,5
	Profundidad	m	1
Diámetro		m	1,3
Longitud		m	7,5
Volumen del digestor		m ³	9,5
Reservorio		m ³	5,1

Actualmente el digestor es operado con una velocidad de carga orgánica de 0,7 kg SV/m³_{digestor}·d, una relación de estiércol bovino:agua lluvia (1:3) y un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 35 d. El volumen de operación es de 7,1 m³, que corresponden a una producción promedio de estiércol bovino de 51 kg/d (Mantilla & Rojas, 2016).

2.2 Etapa 1: Monitoreo del digestor tubular

El desempeño de la DA en el digestor tubular se monitoreó durante cuatro meses, midiendo el potencial de biometanización (PBM_{influyente}), potencial de metano residual (PBM_{efluente}), actividad metanogénica específica (AME_{influyente}), actividad metanogénica residual (AME_{efluente}), contenido y consumo de materia orgánica (en términos de sólidos volátiles (SV)) y ácidos grasos volátiles (AGV). La estabilidad del proceso se evaluó con la relación de AGV/AT y pH.

El PBM y el potencial de metano residual fueron medidos a 37±2 °C de acuerdo al protocolo descrito por Angelidaki *et al.* (2009). La AME_{influyente} y AME_{efluente} se determinaron acorde a Astals, Baststone, Taid & Jensen (2015). Los análisis de sólidos volátiles (SV) se midieron con base a los métodos estándar para la examinación de aguas residuales (American Public Health Association [APHA], 2005). La alcalinidad total (AT) y los AGV se cuantificaron por

titulación (Jobling, et al., 2014). Los valores de pH se determinaron con un medidor de pH (691, Metrohm).

2.3 Etapa 2: Determinación de la calidad y propiedades del digerido

Para evaluar la calidad del digerido, dos aspectos fueron considerados: i) caracterización fisicoquímica: carbohidratos, lípidos, proteínas, K, Mg, Ca, Cl, Na, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ y metales pesados y ii) análisis microbiológico: coliformes fecales, huevos de helminto y *salmonella* spp.

Las proteínas y lípidos se midieron de acuerdo a los métodos estándar para la examinación de aguas residuales (APHA, 2005). Los carbohidratos se calcularon restando la cantidad de proteínas y lípidos de los sólidos volátiles (Galí, Benabdallah, Astals, & Mata-Alvarez, 2009). La absorción atómica, volumetría, colorimetría y fotometría fueron los métodos utilizados para determinar las propiedades fisicoquímicas del digerido (K, Mg, Ca, Cl, Na, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ y metales pesados) (Kinyua *et al.* 2016). Los indicadores microbiológicos se cuantificaron de acuerdo a Rivera *et al.* (2012).

2.4 Etapa 3: Recuperación de PO_4^{3-} y NH_4^+ en forma de estruvita

Para evaluar el potencial de precipitación de ES, se recolectaron muestras de digerido semanalmente (durante un mes) y se refrigeraron a 4 °C. Inicialmente, se cuantificó el contenido de NH_4^+ y PO_4^{3-} en el influente y efluente utilizando el método colorimétrico descrito por APHA (2005).

2.4.1 Estudio del efecto del tiempo de reacción, velocidad de agitación y relación molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ en la precipitación de estruvita. Con el propósito de evaluar el efecto de las variables que influyen en la precipitación ES, se utilizó la metodología de superficie de respuesta con un diseño factorial 2^3 con punto central. Se correlacionaron tres variables a niveles altos (+1) y bajos (-1): tiempo de reacción (10; 90 min), velocidad de agitación (100; 800 rpm) y relación molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ (1,5; 3,5). Como fuente de Mg^{2+} se usó $MgCl_2$. Los datos de relación molar, agitación y tiempo de reacción utilizados en el diseño de experimentos, fueron seleccionados acorde a lo reportado en la literatura (Ariyanto et al., 2014; Etter et al., 2011; Barbosa, Peixoto, Meulman, Alves, & Pereira (2016); Doyle & Parsons, 2002; Taddeo et al., 2016; Huang et al., 2016; Zhang, Hu, Spanjers, & Lier (2016); Stolzenburg, Capdevielle, Teychené, & Biscans (2015)).

La superficie de respuesta y los análisis estadísticos se realizaron utilizando el software *Statgraphics* en versión de prueba para Windows 7. El desempeño del modelo sugerido se evaluó con base al % recuperación de PO_4^{3-} .

2.4.2 Descripción del proceso para la precipitación de estruvita. Inicialmente se estimó la precipitación espontánea de ES y luego se evaluó el efecto de las variables definidas en la sección 2.4.1. Para llevar a cabo los experimentos, se utilizaron vasos de precipitado de 500 ml (volumen de trabajo de 200 ml).

En la precipitación espontánea de ES, se realizó un ensayo (blanco) el cual no se agitó ni agregó Mg^{2+} . La muestra de digerido utilizada para el blanco, se almacenó a temperatura ambiente. Para el análisis de recuperación de PO_4^{3-} se tomaron muestras en diferentes tiempos (0,5, 1 y 24 h).

Por otra parte, para determinar el efecto de las variables, las muestras de digerido se filtraron (tamiz de 1mm diámetro) y almacenaron. Como pre-tratamiento se siguió la metodología

propuesta por Zhao *et al.* (2010). En este caso, se realizó un tratamiento de pH con el fin de protonar los iones fosfato presentes en la muestra. Posteriormente, se añadió MgCl_2 a las diferentes relaciones molares $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ y se subió el pH a 9. La dosis de Mg^{2+} se calculó sobre la base de la concentración inicial de PO_4^{3-} . A continuación, la solución se agitó durante el tiempo de reacción definido en el diseño y se dejó sedimentar durante 30 min (Barbosa *et al.*, (2016)).

Una vez terminado el tiempo de sedimentación, los cristales son separados del líquido (digerido residual). El líquido es vertido a otro recipiente y los cristales precipitados quedan en el recipiente inicialmente utilizado. Los cristales fueron lavados con agua destilada, posteriormente recolectados en cajas Petri y finalmente secados a $36,8 \pm 1^\circ\text{C}$ en una incubadora, hasta su posterior análisis (ver anexo A, E).

El fosfato tiene una concentración menor con respecto a los iones de Mg^{2+} y NH_4^+ presentes en el digerido, por lo tanto, este nutriente actúa como reactivo limitante e indica la cantidad máxima de ES que se puede formar (Amaya & Jaimes, 2017). Por esta razón, el porcentaje de recuperación de fosfato se tomó como variable de respuesta en el diseño de experimentos y el ensayo blanco.

El porcentaje de recuperación de nutrientes (PO_4^{3-} y NH_4^+) se calculó después de la determinación de la concentración de PO_4^{3-} y NH_4^+ inicial y final en el proceso de precipitación de ES. Para esto, se propuso la ecuación 1.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{[\text{inicial}] - [\text{final}]}{[\text{inicial}]} \quad (1)$$

Cabe resaltar que solo al experimento con las condiciones favorables se le determinó el contenido de NH_4^+ , debido a que es uno de los nutrientes principales en la precipitación de ES. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica.

2.4.3 Análisis cualitativo y cuantitativo de los cristales de estruvita. Los cristales obtenidos son una medida del potencial nutricional que presenta el digerido para la precipitación de ES, éstos se determinaron mediante análisis cualitativo. El análisis petrográfico consistió en la descripción de las muestras colectadas a través de un microscopio petrográfico de luz polarizada marca LEICA DM750, a 4, 10 y 50x de ampliación, con una cámara LEICA de 1200x180 pix. También se caracterizaron con radiación infrarroja utilizando un infrarrojo FTIR-8400S mediante transformada de Fourier, las muestras se mezclaron con bromuro de potasio. Esta mezcla se trituro en un mortero y se preno hasta formar una pastilla por la que puede pasar el haz de luz. Por último, se usó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y SEM-EDS con un microscopio QUANTA FED 650, en donde la muestra se colocó sobre una placa de carbono para su posterior análisis. Los equipos utilizados se muestran en el anexo D.

El análisis cuantitativo corresponde a la determinación del potencial de ES (P_{ES}). Este cálculo se hizo con base a la ecuación propuesta a continuación.

$$P_{ES} = \frac{Masa_{ES}}{Volumen_{digerido}} \quad (2)$$

Donde $Masa_{ES}$ es la masa de la estruvita y $Volumen_{digerido}$ corresponde al volumen del digerido.

3 Resultados

3.1 Monitoreo del digestor tubular

3.1.1 Actividad metanogénica específica (AME). El digestor tubular de la finca no fue agitado ni calentado, y fue operado a temperatura ambiente (23 ± 5 °C). Bajo estas condiciones la AME_{influyente} (EB) y AME_{efluente} (digerido) fueron 0,019 y 0,035 g DQO/g SV*d, respectivamente (Figura 3). La actividad metanogénica es mayor en el efluente que en el influente lo que representa, que las arqueas contenidas en el EB se adaptaron satisfactoriamente al proceso anaeróbico. Si la actividad microbiana es comparada con la actividad catalítica en un proceso químico, estos resultados pueden considerarse exitosos.

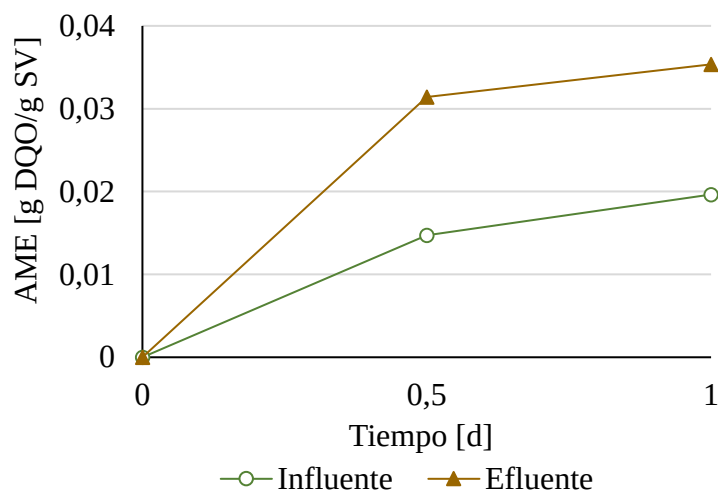


Figura 3. Comportamiento de la AME

Comúnmente, la AME de estiércol bovino es baja en comparación con otros tipos de estiércol. Quintero *et al.* (2012) y Alzate & Quintero (2016), utilizaron EB pre-incubado a 37°C en digestores CSTR, alcanzando valores de AME entre 0,03 y 0,15 g DQO/ g SV*d respectivamente. En la presente investigación, se demostró que el EB es un inoculo ideal

debido a su capacidad de promover biogás en digestores tubulares, bajo condiciones mesófilas (Regueiro, et al., 2012).

3.1.2 Parámetros de control en el digester tubular. En cuanto a la materia orgánica, el promedio de los SV en el influente disminuyó de 33 ± 2 a $8 \pm 0,4$ g SV/kg (Figura 4), lo que representa una remoción del 76 %. La reducción de los SV implica una adecuada transformación del EB asegurando la anaerobiosis dentro del digester tubular. Las investigaciones sobre los digestores tubulares mostraron remociones hasta del 82 %, las cuales dependen del tiempo de TRH y la temperatura utilizando como materia prima EB (Tabla 3). Estos resultados coinciden con los obtenidos en esta investigación. Es notable que la reducción de SV reportada sea alta, incluso cuando los digestores operan a bajas temperaturas mesófilas.

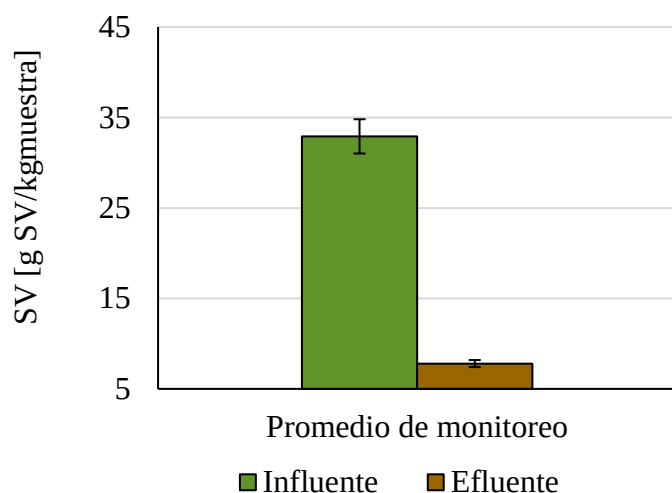


Figura 4. Promedio de los SV en el influente y efluente

La figura 5 muestra el comportamiento del contenido de materia orgánica de fácil biodegradación representada en los AGV. En este caso, es posible evidenciar que la concentración de AGV estuvo entre 1088 ± 379 - 488 ± 103 mg de ácido acético/l para el influente y efluente respectivamente. Las concentraciones de AGV a lo largo del monitoreo representan la disponibilidad de materia orgánica soluble fácilmente biodegradable, además, la

disminución en el contenido de AGV en el digerido (efluente) es un indicador de la estabilidad del proceso de digestión en el reactor rural. En esta investigación la concentración de AGV en el efluente está por debajo del límite de inhibición para reactores continuos (1500 mg/l; (Søndergaard, Fotidis, Kovalovszki, & Angelidaki, 2015)). Estos resultados son comparables con los de Xavier, Moset, Wahid, & Møller (2015) quienes reportaron una concentración de 3510 ± 380 - 210 ± 50 mg de ácido acético/l para el influente y efluente respectivamente, en un reactor CSTR con agitación y un TRH de 25 d. Sawatdeenarunat, Sung, & Khanal (2017), reportaron que el EB digerido anaeróbicamente es un inoculo ideal para lograr un equilibrio en la producción de AGV.

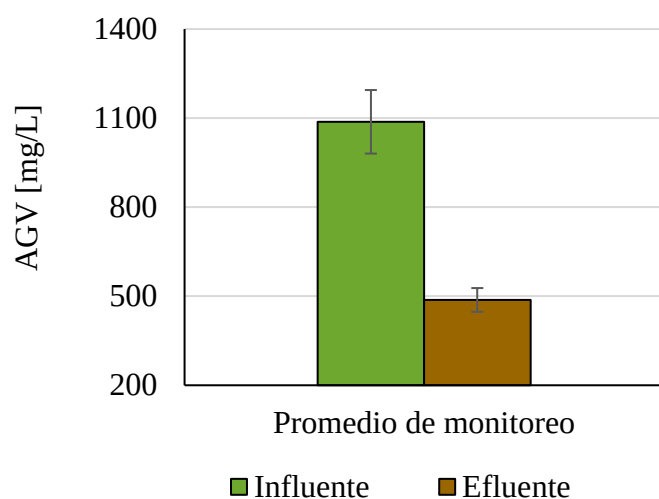


Figura 5. Promedio en los AGV en influente y efluente

En la Figura 6 se aprecia la relación AGV/AT, los datos obtenidos estuvieron en $0,74 \pm 0,11$ mg de ácido acético/mg de CaCO_3 en el influente, mientras que los valores de efluente permanecieron en $0,35 \pm 0,08$ mg de ácido acético/mg de CaCO_3 . Esto corrobora que durante la DA del EB en un reactor tubular se reducen los problemas de inhibición del proceso debido a la acumulación de AGV gracias a la alta capacidad buffer del EB (Rongping, Shulin, & Li, 2010).

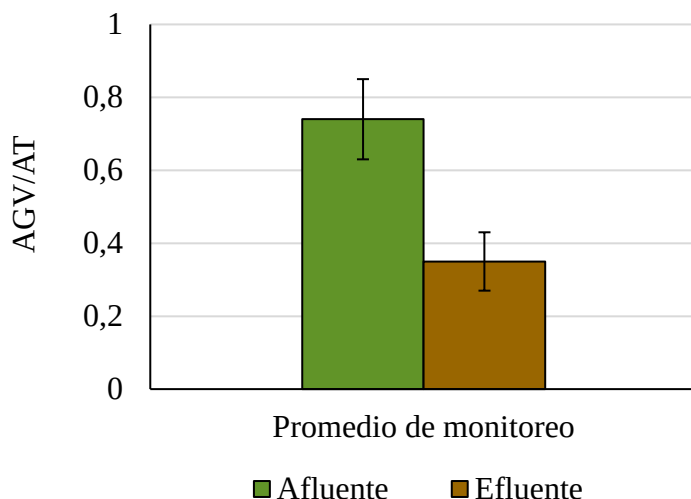


Figura 6. Promedio de la relación AGV/AT

En la figura 7 se presenta el comportamiento del pH. Los microorganismos anaeróbicos son sensibles a pequeños cambios de temperatura (1 a 3 °C). Una variación en la temperatura afecta la estabilidad de las bacterias fermentadoras. Este cambio en la estabilidad podría causar cambios en el pH y decrecimiento en los rendimientos de metano (Gerard, 2003). Para un proceso sano de DA en digestores continuos, el pH debe estar entre 6,8 - 8,2 (Fotidis, Laranjeiro, & Angelidaki, 2016). En el presente estudio, los valores de pH fueron $7,47 \pm 0,2$ aun cuando se operó cerca al límite inferior de la mesofilia. Por lo tanto, el digestor de bajo costo funcionaba correctamente sin riesgo de inhibición. Estudios similares reportan rangos de pH alrededor de 6,24 - 7,63 y 6,58 - 7,61 para el influente y efluente respectivamente, para digestores que son operados a temperaturas entre 16 – 27 °C (Tabla 3).

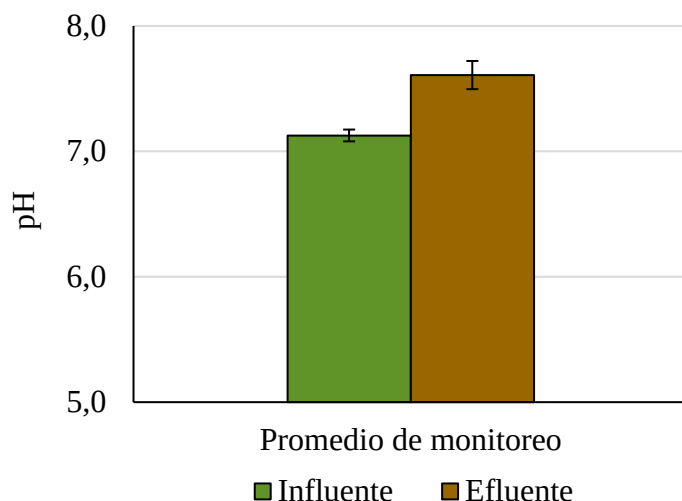


Figura 7. Promedio del pH durante el monitoreo

Tabla 3.

Condiciones de operación de digestores tubulares implementados en diferentes países

Localización y altitud (m.s.n.m)	Temperatura (°C)	TRH (d)	% remoción SV	pH	
				Influyente	Efluente
Colombia 959	23-26	35	76	7,13±0,05	7,61±0,11
Perú 2800	16-20	90	82	7,63±0,46	7,15±0,21
Costa Rica 50	25-27	39	80	6,24±0,20	6,58±0,04

Nota: * Volumen de biogás expresado a 25 °C y 1atm. Adaptado de: Garfí *et al.* (2016); Lansing, Víquez, Martínez, Botero, & Martine (2008)

3.1.3 Potencial de biometanización (PBM) y Potencial de metano residual. El

PBM_{influyente} y el potencial de metano residual del digerido fueron 0,16 y 0,04 m³ CH₄/kg SV respectivamente (Figura 8). La fuerza motriz del metano residual (0,12 m³ CH₄/kg SV) representa una transformación favorable del EB en biogás en el digestor tubular a condiciones climáticas reales. El EB presenta bajos rendimientos de PBM con respecto a otros tipos de estiércol. Esta tendencia puede ser acreditada a que el EB presenta bajos contenidos de lípidos (2,44 %). Valores de PBM_{efluente} han sido reportados desde 0,19 - 0,32 m³ CH₄/kg SV. (Fotidis *et al.*, 2016; (Møller, Moseta, Braskb, Weisbjerg, & Lund (2014); Kafle & Chen (2016)). Los valores reportados son más altos a los encontrados en este trabajo, esto se debe al

tipo de reactor y las condiciones de operación (temperatura y agitación) lo que implica mayores gastos energéticos.

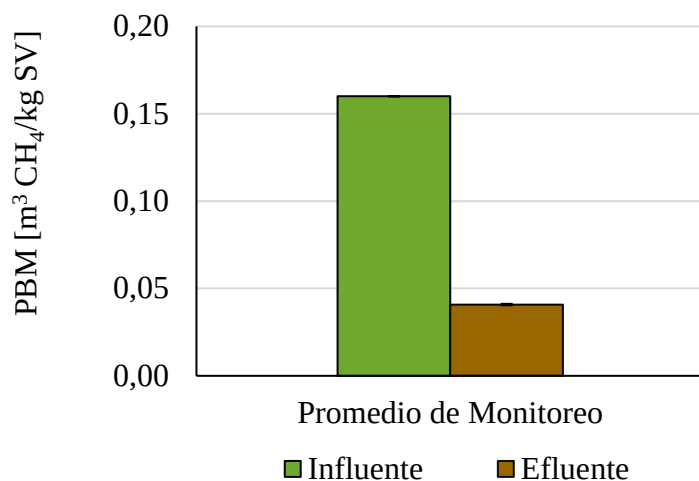


Figura 8. Promedio de $PBM_{\text{influyente}}$ y PBM_{efluente}

El metano residual recuperado en el digerido representa el 6 % del rendimiento de metano obtenido en el digester tubular. Estos resultados coinciden con previas investigaciones en donde las pérdidas en una planta de biogás son entre 5 - 25 % dependiendo del TRH (Angelidaki, Boe, & Ellegaard, 2005). En el caso del digerido de EB, Rico, Rico, Tejero, Muñoz, & Gómez, (2011), reportan 4,2 % de metano residual en el digerido con un TRH de 20 d y una carga orgánica de 2 kg SV/m³·d. Otros autores concluyen que el contenido del biogás en el digerido es inversamente proporcional al TRH (Martí Herrero, 2011). En el digester evaluado en este trabajo se producen 0,14 m³/d de digerido con un TRH (35 d) y una carga orgánica (0,7 kg SV/m³·d). Por lo tanto, basado en los resultados de metano residual y el caudal de digerido producido, se sugiere implementar un proceso de desgasificación para recuperar el biogás retenido y evitar las emisiones de olores desagradables y la producción de gases de efecto invernadero.

El PBM es un parámetro clave para el diseño, la economía y la gestión en las implementaciones a gran escala de DA. Se han publicado muchas investigaciones científicas

con las pruebas de PBM de una variedad de sustratos (Wang, et al., 2015). Sin embargo, en algunos estudios, la comparación entre el rendimiento de metano en el laboratorio y a escala real es limitada. En este estudio el $PBM_{\text{influyente}}$ (en condiciones óptimas para la DA) fue $0,16 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$ y el rendimiento específico de metano fue de $0,10 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$. El rendimiento real de metano representa el 63 % del test de PBM. Estos resultados indican que la implementación de DA de EB a gran escala en un digestor tubular de bajo costo fue exitosa.

La remoción de sólidos y el PBM son 76 y 75 % respectivamente. Esta similitud cuantitativa de variables indica que el PBM podría ser utilizado como un parámetro de control para diagnosticar el rendimiento del digestor.

3.2 Calidad y propiedades del digerido

La caracterización fisicoquímica del digerido corresponde a nutrientes (Na: $0,38 \text{ g/kg}$, Mg: $0,15 \text{ g/kg}$, Ca: $0,88 \text{ g/kg}$, K: $1,58 \text{ g/kg}$), macromoléculas (Lípidos: $1,97 \text{ g/kg}$, carbohidratos: $8,51 \text{ g/Kg}$, proteínas: $3,46 \text{ g/kg}$) y metales pesados (Al: $0,02 \text{ g/kg}$). En el anexo A, se presenta la caracterización fisicoquímica completa del digerido.

La concentración de sodio es un factor importante para la idoneidad del riego de efluentes. Grandes concentraciones pueden inhibir la conductividad hidráulica del suelo, reducir la aireación y provocar el endurecimiento del suelo. Para evaluar la idoneidad de un efluente tratado para uso agrícola, las concentraciones de Na, Mg y Ca en el digerido permiten determinar la relación de adsorción de sodio (RAS). El efluente del digestor evaluado presentó una concentración de 3,14, esto implica bajos riesgos en su aplicación por el contenido de Na (Clark & Mason, 2006; Turner, Hattey, Warren, & Penn, 2010).

Las macromoléculas en efluentes indican la transformación de materia orgánica. La consecuencia más inmediata de una baja estabilidad del digerido, se debe a la presencia de altos contenidos de materia orgánica, la cual se degrada rápidamente tras su aplicación agrícola. Su adición al suelo provoca un aumento de la actividad microbiana. Este aumento puede causar la degradación de la materia orgánica nativa además de la añadida y puede establecerse una competencia con las plantas por los nutrientes (Red Española de Compostaje, 2014). La transformación de materia orgánica del EB en estudio se llevó a cabo con éxito en el digestor, incluso cuando la temperatura ambiental fue de $23\pm 5^{\circ}\text{C}$. Estos resultados demuestran que las características del digerido previenen un fenómeno negativo “*priming effect*” sobre la mineralización de la materia orgánica (Fontaine, Mariotti, & Abbadie, 2003).

3.2.1 Comportamiento del fosfato y amonio. El fósforo (P) es un importante macronutriente vegetal. Los procesos de degradación durante la DA mejoran la disponibilidad del P en las plantas, donde las concentraciones precisas de $\text{PO}_4\text{-P}$ pueden ser absorbidas fácilmente por las plantas y favorecer su crecimiento (Nkoa, 2014). Así mismo, el P es esencial para el crecimiento de los microorganismos. Las formas habituales de P en efluentes de digestores anaeróbicos son inorgánicas (como polifosfatos) y fosfatos orgánicos (Gerritse & Vriesema, 1984). Durante el metabolismo anaeróbico, los polifosfatos pasan por la hidrólisis, se convierten y solubilizan en su forma iónica, permitiendo la liberación de $\text{PO}_4\text{-P}$ (Seviour, Mino, & Onuki, 2003; Martí, Bouzas, Seco, & Ferrer, 2008; Sathasivan, 2008). Sin embargo, las investigaciones relacionadas con la incidencia de la DA en el comportamiento de la concentración de $\text{PO}_4\text{-P}$ son limitadas. En el digestor en estudio, las concentraciones de fosfato en el influente y en el efluente fueron 76 ± 13 y 128 ± 14 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ respectivamente, representando un aumento en la concentración de $\text{PO}_4\text{-P}$ de 68 % (con un consumo de materia orgánica de 76 % SV, una VCO de $0.7 \text{ kg SV/m}^3_{\text{digestor}}\cdot\text{d}$ y un TRH de 35 d). Huchzermeier &

Tao (2012), reportaron concentraciones de fosfato en el efluente de $68,15 \pm 27$ mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ para EB. Güngör & Karthikeyan (2008), presentaron rangos entre 28 y 58 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$. Sin embargo, existen estudios con resultados contradictorios. Este es el caso de Lansing *et al.* (2008) quienes, para un digester familiar, presentan una disminución en el contenido de $\text{PO}_4\text{-P}$ de 36.2 % (consumo de SV de 68 %, una VCO de $1.01 \text{ kg SV/m}^3_{\text{digester}} \cdot \text{d}$ y un TRH de 39 d) en la DA del EB. Lo anterior podría indicar que el comportamiento del fosfato durante el proceso de bioconversión puede ser afectado por la eficiencia y las condiciones de operación en los digestores tubulares.

Respecto al amonio, su presencia se atribuye a la mineralización de materia orgánica y es un indicador de estabilidad de la DA. En ese caso, concentraciones inferiores a 200 $\text{NH}_4\text{-N}$ mg/l son beneficiosas para microorganismos anaeróbicos, aumentando el pH y mejorando el porcentaje de metano (CH_4). No obstante, por encima de 1500 mg de $\text{NH}_4\text{-N/l}$, se puede inhibir la actividad de los microorganismos metanogénicas (Gerard, 2003; Lansing, Botero, & Martin, 2008). A lo largo de este estudio, el contenido de amonio permaneció bajo niveles inhibitorios: la concentración en el influente y efluente fueron 32 ± 5 y 96 ± 6 $\text{NH}_4\text{-N}$ mg/l respectivamente. En tales condiciones, el pH se mantuvo estable ($7,47 \pm 0,2$) y el biogás en 65,6 % de CH_4 . Lansing *et al.* (2008), reportaron valores similares para influentes y efluentes de EB (20,5 - 18,5 $\text{NH}_4\text{-N}$ mg/l) y estiércol porcino (37 a 149 $\text{NH}_4\text{-N}$ mg/l). El porcentaje de metano alcanzado en esos casos fue de 61,7 % (pH 6,7) por EB y 63,9 % (pH 7,1) por estiércol porcino. En consecuencia, el comportamiento de amonio en este estudio, ratifica el funcionamiento adecuado del digester tubular, lo que permite valores de pH estables y un contenido adecuado de metano.

Como factor adicional, el fosfato y el contenido de amonio en el digerido, son indicadores de su uso como fertilizante. La aplicación de digerido en la tierra puede mejorar calidad del suelo y está representado por el aumento de la biomasa y el contenido de N-P. Algunos estudios

informan que el rendimiento de los cultivos aumenta entre 15 y 28 % con la aplicación de digerido (Möller & Müller., 2012). Por lo tanto, es posible mencionar que los niveles alcanzados en este estudio, pueden beneficiar el rendimiento de las plantas. Los nutrientes y los metales pesados en digerido significan propiedades importantes para los sistemas agrícolas y representan ahorros en el uso de fertilizantes químicos.

3.2.2 Análisis microbiológico del digerido. La caracterización microbiológica del digerido indica $1,06 \times 10^6$ UFC/gST de coliformes fecales, 24 HH/4gST de huevos de Helminto y ausencia de salmonella spp. Estos resultados son comparables con Goberna *et al.* (2011), que informaron la ausencia de cultivo de salmonella spp. después de DA del EB en una planta de biogás (alimentación de 5 m³/d, TRH de 60 d). Sin embargo, bajo estas condiciones operativas, existe el riesgo de propagación de microbios potencialmente patógenos en campos agrícolas usando EB digerido anaeróbicamente como fertilizante. La presencia de coliformes fecales y huevos de Helminto demuestra que el efluente no puede aplicarse directamente a cultivos designados para el consumo humano. Según United States Environmental Protection Agency [US EPA] (2016), el digerido se clasifica como Clase B debido a que tiene un contenido de patógenos que supone un peligro para la salud pública. Por lo tanto, se requiere incluir post-tratamientos para la disposición final del digerido tal como la precipitación de estruvita. Este post-tratamiento se considera una tecnología de bajo costo. La precipitación de ES permite reducir los costos de transporte, almacenamiento y propagación de patógenos (Huchzermeier & Tao, Overcoming Challenges to Struvite Recovery from Anaerobically Digested Dairy Manure, 2012).

3.3 Recuperación de PO_4^{3-} y NH_4^+ en forma de estruvita

3.3.1 Precipitación espontánea de estruvita. El digerido de EB contiene nutrientes que son importantes para la producción de fertilizantes. En esta etapa, se realizó un experimento preliminar (blanco) a las siguientes condiciones; relación molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$: 1,5, velocidad de agitación: 0 rpm y tiempo de reacción que vario de 0,5, 1 y 24 h. Debido a las concentraciones de iones disueltos de Mg^{2+} (0,006 mol/l), PO_4^{3-} (0,004 mol/l) y NH_4^+ (0,007 mol/l), se alcanzó la precipitación espontánea de ES. Cabe resaltar que el digerido en estudio tiene una relación molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5.

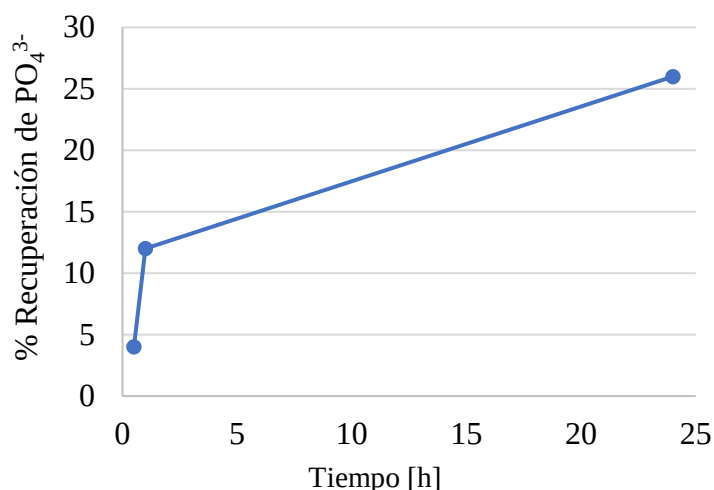


Figura 9. Recuperación de PO_4^{3-} en el experimento preliminar

En este ensayo a un tiempo de 24 h se obtuvo una recuperación de PO_4^{3-} del 26 %. Estos resultados no son satisfactorios. Esto confirman la necesidad de encontrar las condiciones favorables para aumentar la eficiencia de recuperación de fosfato en forma de ES.

3.3.2 Correlación de las variables implicadas en el proceso de precipitación de estruvita. Los efectos de las variables operacionales se observan en la Figura 10. Estos resultados muestran las condiciones favorables del proceso (relación molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ de 1,5

velocidad de agitación:450 rpm y tiempo de reacción:50 min). En el anexo C se aprecian los experimentos realizados y la regresión cuadrática generada por *Statgraphics*.

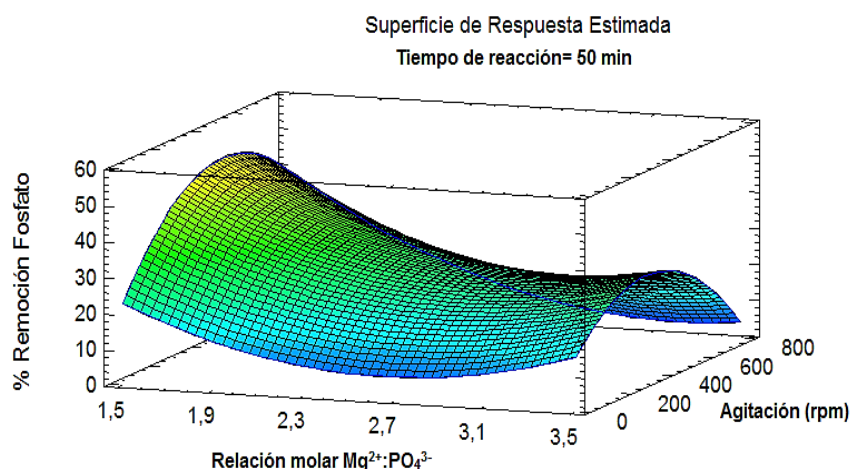


Figura 10. Superficie de respuesta del diseño experimental para la recuperación PO_4^{3-}

La variable más influyente en la recuperación PO_4^{3-} fue la relación de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ (1,5), generando una confiabilidad del 95 %, posteriormente intervienen la agitación (450 rpm) y el tiempo de reacción (50 min), alcanzando una recuperación de $55 \pm 4,94$ y $58 \pm 7,72$ % de PO_4^{3-} y NH_4^+ respectivamente. Por lo anterior, el efecto de la relación de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ en el digerido permitió la sobresaturación del medio por el contenido de magnesio y fue favorable para dar lugar a la primera semilla de cristal (nucleación primaria) (Mehta & Batstone, 2013). Tao, Fattah, & Huchzermeier (2016) sugieren que una relación molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ de 1,5 en el digerido de EB podría eliminar la necesidad de suplementar Mg^{2+} para la recuperación de PO_4^{3-} .

3.3.3 Validación del diseño. Con las condiciones favorables obtenidas en la sección 3.3.2 se validó el proceso de obtención de ES utilizando un volumen cinco veces mayor y se alcanzó una recuperación de los iones fosfato y amonio del 53 y 58 % respectivamente. Estos resultados indican que se puede alcanzar una recuperación similar de PO_4^{3-} y NH_4^+ con un volumen mayor al utilizado en el diseño de experimentos. En este sentido, estas condiciones operacionales se podrían emplear en un proceso a escala real, como tecnología de bajo costo

en zonas no interconectadas. Jin, Hu, & Wen (2009), reportan remociones de 60 % para fosfato, utilizando un pretratamiento termoquímico con microondas y adicionando una fuente de Mg^{2+} . Así mismo Zeng & Li (2006), presentan recuperación de 83 % y 56 % para PO_4^{3-} y NH_4^+ respectivamente, adicionando Mg^{2+} y PO_4^{3-} . Estas investigaciones utilizaron EB como sustrato.

3.3.4 Análisis de los cristales precipitados. La formación de los cristales de ES obtenidos en las condiciones favorables (relación molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}:1,5$, velocidad de agitación: 450 rpm y tiempo de reacción: 50 min) se analizaron de forma cualitativa y cuantitativa.

En el análisis por microscopía con petrografía se evidenció la presencia de los cristales (Figura 11). La presencia de cristales en la primera imagen es atribuida al paso de luz polarizada sobre la muestra y las siguientes imágenes corresponden al paso de luz no polarizada. Debido a la baja disponibilidad de investigaciones sobre el análisis de cristales de ES por microscopía con petrografía, los resultados no pueden ser comparados.

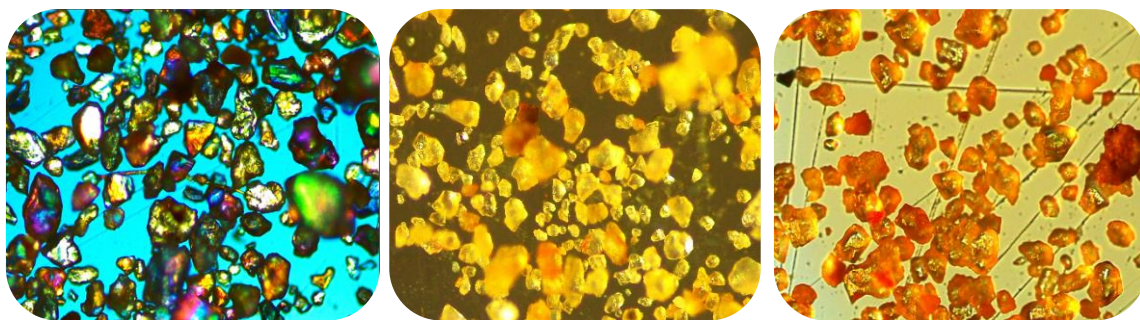


Figura 11. Micrografías tomadas en la escuela de Ingeniería Química con el microscopio LEICA DM750

La figura 12 muestra el espectro infrarrojo de los cristales de ES obtenidos en los diferentes experimentos. El espectro muestra las bandas de absorción que corresponden a los diferentes elementos o compuestos presentes en el cristal. Las absorciones que ocurren en el rango (3240 a 3529 cm^{-1}) se deben a vibraciones de estiramiento O-H y N-H. Esto también sugiere la

presencia de agua de hidratación. La absorción que se produce en 2854 ± 1 y 2925 ± 1 cm^{-1} se debe al ion NH_4^+ . Las absorciones que tienen lugar en 511 ± 2 , 1010 ± 1 y 1083 ± 2 cm^{-1} corresponden a los iones PO_4^{3-} y las que se producen en 461 ± 1 y 691 ± 1 cm^{-1} se deben al enlace metal-oxigeno (Mg-oxigeno).

Estudios anteriores de ES a partir de orina humana, presentaron absorciones que ocurren en ($2920,9$, 2970 y $2889,26$ cm^{-1}), (500 , 1006 y $1064,5$ cm^{-1}), ($683,97$ y $509,4$ cm^{-1}) y ($3276,9$ a $3520,6$) correspondientes al NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} y H_2O respectivamente (Chauhan, Joseph, Parekh, & Joshi, 2008; Kurtulus & Tas, 2011; Muryanto, Sutanti, & Kasmiyatun, 2016). Los valores obtenidos en este estudio se relacionan con los mencionados anteriormente, comprobando la presencia de estos iones en forma de estruvita.

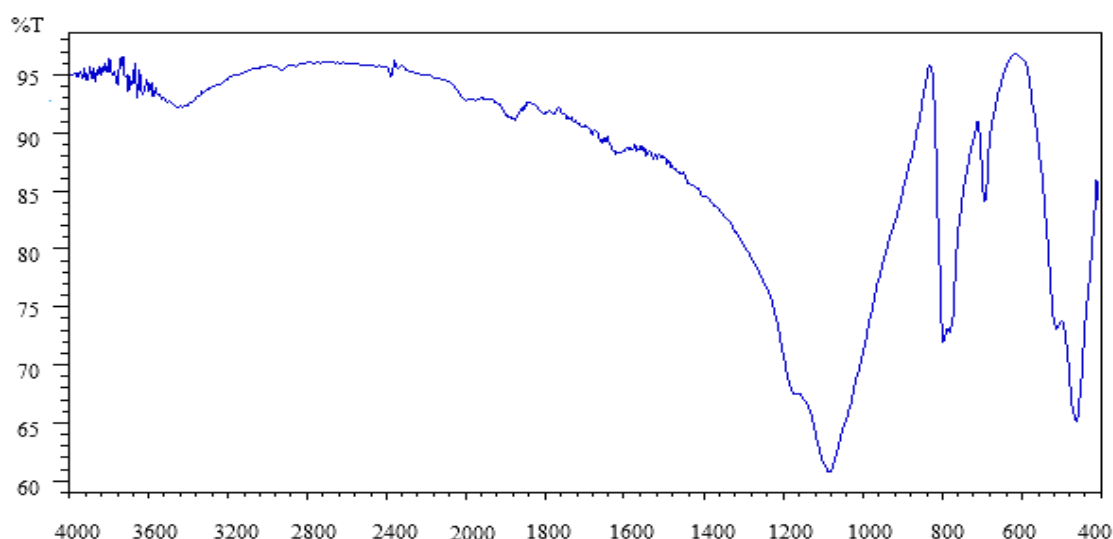


Figura 12. Radiación infrarroja de la ES tomada en la escuela de ingeniería química por el equipo infrarrojo FTIR-8400S

La figura 13 muestra la imagen SEM y SEM-EDS de los cristales de ES. Las imágenes microscópicas mostraron que la forma de los cristales no era uniforme. Chauhan & Joshi (2013), realizaron un estudio del crecimiento de ES, los autores afirman que la estruvita podría presentarse en diferentes morfologías (tipo cajón, tipo piramidal, tipo prismático, tipo aguja, forma de pluma, etc.) que dependen fuertemente de los parámetros de crecimiento. Estas imágenes SEM coinciden con investigaciones sobre la cristalización de ES (Barbosa *et al.*,

2016; Heraldry, Rahmawati, Heriyanto, & Putra (2017). Además, la composición de los cristales se confirmó mediante SEM-EDS. La composición de elementos químicos mostró la presencia de Mg, P, N y O, lo que indica que se obtuvo estruvita en esta investigación, sin embargo, el Si y C también se encuentran presentes, esto se debe a la presencia de impurezas (arena) en el digerido y al recubrimiento que se hace en la preparación de las muestras respectivamente. Las impurezas se pueden atribuir al tipo de sustrato utilizado y a la recolección de las muestras. Barbosa *et al.* (2016) obtuvieron ES a partir de orina humana fresca sin diluir, almacenada en contenedores plásticos. Por otra parte, Herarlly *et al.* (2017) sintetizaron ES adicionando H_3PO_4 y NH_4OH a residuos de desalinización (como fuente de Mg^{2+}). Estos autores no reportan impurezas.

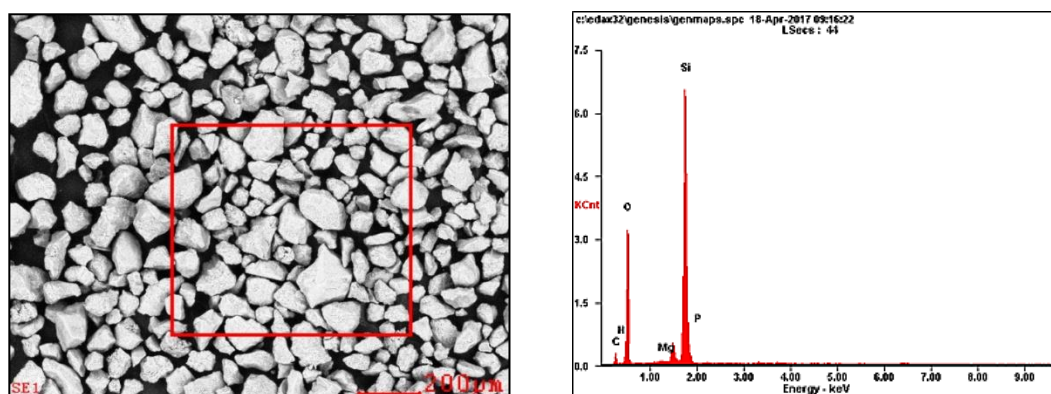


Figura 13. Micrografías de SEM y SEM-EDS tomadas con un microscopio QUANTA FED 650 en el laboratorio de microscopía del parque Tecnológico Guatiguará

Por otra parte, se analizaron de forma cuantitativa los cristales de ES. El potencial de ES en esta investigación fue 297,75 mg ES/l de digerido utilizado. Los resultados confirman que el digerido de EB posee un alto potencial nutricional para la precipitación de ES, esto gracias a su alto contenido de nutrientes (PO_4^{3-} y NH_4^+). Jaffer, Clark, Pearce, & Parsons (2002), reportaron un potencial de ES de 198 mg/l y 140 mg/l para lodo digerido y licor centrifugado de aguas residuales respectivamente, a un pH de 9.

4 Conclusiones

Un digestor tubular rural de bajo costo fue monitoreado durante cuatro meses, bajo condiciones reales. En esta investigación, se obtuvieron tres conclusiones principales:

- i) El digestor tubular alcanzó una conversión de materia orgánica del 76 % en términos de SV. A su vez, el potencial de metano residual fue $0,04 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$. Estos resultados representan una transformación adecuada del EB durante la digestión. Por otra parte, los datos obtenidos de AGV, AGV/AT y pH en el efluente fueron, $488 \pm 103 \text{ mg}$ de ácido acético/l, $0,35 \pm 0,8 \text{ mg}$ de ácido acético/mg CaCO_3 y $7,47 \pm 0,2$ respectivamente, indicando que la operación del digestor es estable sin riesgo de inhibición.
- ii) El digerido contiene nutrientes como Mg^{2+} ($0,006 \text{ mol/l}$), PO_4^{3-} ($0,004 \text{ mol/l}$) y NH_4^+ ($0,007 \text{ mol/l}$) que son importantes para su uso como fertilizante, generando beneficios agronómicos. Sin embargo, el efluente requiere post-tratamiento debido a la presencia de patógenos. Por esta razón, se planteó la precipitación de ES.
- iii) El diseño central compuesto permitió optimizar la precipitación de ES a partir del digerido de EB. El análisis estadístico reveló que la máxima recuperación de fosfato se consiguió a una relación molar de 1,5, velocidad de agitación de 450 rpm y tiempo de reacción de 50 min. Bajo estas condiciones se obtuvo una recuperación de $55 \pm 4,94$ y $58 \pm 7,72 \%$ de PO_4^{3-} y NH_4^+ respectivamente. Los análisis de espectro infrarrojo, microscopía con petrografía y SEM confirmaron que el precipitado formado era estruvita con productos amorfos.

5 Proyección

Como complemento a este trabajo se recomienda realizar la experimentación correspondiente al lodo residual que se obtiene después del proceso de precipitación y evaluar el comportamiento de la ES como fertilizante.

Referencias Bibliográficas

- Alzate, M. s., & Quintero, M. (2016). Characterization of trophic groups throughout an anaerobic digestion process with cattle manure slurry using a low-cost method. *Revista Ion*, 29, 117-123.
- Amaya, M. P., & Jaimes, L. V. (2017). *Potencial anaeróbico del lactosuero: Biogás y recuperación de nutrientes (N y P)*. Bucaramanga.
- American Public Health Association [APHA]. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: APHA.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J., Guwy, A., . . . Lier, J. V. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Tecnology*, 59, 927-934.
- Angelidaki, I., Boe, K., & Ellegaard, L. (2005). Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants. *Water science and technology*, 52(1-2), 189-194.
- Ariyanto, E., Sen, T. K., & Ang, H. M. (2014). The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology*, 25, 682-694.
- Astals, S., Baststone, D., Taid, S., & Jensen, P. (2015). Development and validation of a rapid test for anaerobic inhibition and toxicity. *Water Research*, 81, 208-215.
- Barbosa, S. G., Peixoto, L., Meulman, B., Alves, M. M., & Pereira, M. A. (2016). A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite

- precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal* , 298 , 146-153.
- Battistoni, P., Angelis, A. D., Pavan, P., Prisciandaro, M., & Cecchi, F. (2001). Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Res*, 35, 2167-2178.
- Battistoni, P., Angelis, A. D., Prisciandaro, M., Boccadoro, R., & Bolzonella, D. (2002). Removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. *Water Res*, 36, 1927-1938.
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., & Cecchi, F. (1997). Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Res*, 31, 2925-2929.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., & Cecchi, F. (2000). Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Res*, 34, 3033-3041.
- Biogas Renewable Energy. (2016, mayo 20). <http://www.biogas-renewable-energy.info/>. Retrieved from http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html
- Chauhan, C. K., & Joshi, M. J. (2013). In vitro crystallization, characterization and growth-inhibition study of urinary type struvite crystals. *Journal of Crystal Growth*, 362 2013, 330-337.
- Chauhan, C., Joseph, K., Parekh, B., & Joshi, M. (2008). Growth and characterization of struvite crystals. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 46 , 507-512.

- Clark, M. L., & Mason, J. P. (2006). *Water-quality characteristics, including sodium-adsorption ratios, for four sites in the Powder River drainage basin, Wyoming and Montana. water years 2001-2004.*
- Doyle, J. D., & Parsons, S. A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36, 3925-3940.
- Escalante, H., Castro, L., Gauthier-Maradei, P., & De La Vega, R. (2016). Spatial decision support system to evaluate crop residue energy potential by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 80-90.
- Escalante, H., Orduz, J., Zapata, H., Cardona, M., & Duarte, M. (2010). *Atlas De Potencial Energético De La Biomasa Residual En Colombia*. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander.
- Etter, B., Tilley, E., Khadka, R., & Udert, K. (2011). Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *water re search*, 45, 852-862.
- Fontaine, S., Mariotti, A., & Abbadie, L. (2003). The priming effect of organic matter: a question of microbial competition? *Soil Biology and Biochemistry* , 35(6), 837-843.
- Fotidis, I. A., Laranjeiro, T. F., & Angelidaki, I. (2016). Alternative co-digestion scenarios for efficient fixed-dome reactor biomethanation processes. *Journal of Cleaner Production*, 127, 610-617.
- Galí, A., Benabdallah, T., Astals, S., & Mata-Alvarez, J. (2009). Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology*, 100, 2783–2790.
- Garfí, M., Martí-Herrero, J., Garwood, A., & Ferrer, I. (2016). Household anaerobic digesters for biogas production in Latin America: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 599-614.

- Gerard, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons.
- Gerritse, R. G., & Vriesema, R. (1984). Phosphate distribution in animal waste slurries. *The Journal of Agricultural Science*, 102(01), 159-161.
- Goberna, M., Podmirseg, S., Waldhuber, S., Knapp, B., García, C., & Insam, H. (2011). Pathogenic bacteria and mineral N in soils following the land spreading of biogas digestates and fresh manure. *Applied Soil Ecology*, 49, 18–25.
- Güngör, K., & Karthikeyan, K. (2008). Phosphorus forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters. *Bioresource Technology*, 99, 425-436.
- Herald, E., Rahmawati, F., Heriyanto, & Putra, D. P. (2017). Preparation of struvite from desalination waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1666-1675.
- Huang, H., Zhang, P., Zhang, Z., Liu, J., Xiao, J., & Gao, F. (2016). Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. *Journal of Cleaner Production*, 127, 302-310.
- Huchzermeier, M. P., & Tao, W. (2012). Overcoming Challenges to Struvite Recovery from Anaerobically Digested Dairy Manure. *Water Environment Research*, 84(1), 34-41.
- Huchzermeier, M. P., & Tao, W. (2012). Overcoming Challenges to Struvite Recovery from Anaerobically Digested Dairy Manure. *Water Environment Research*, 84(1), 34-41.
- Insam, H., Gomez-Brandón, M., & Ascher, J. (2015). Manure-based biogas fermentation residues e Friend or foe of soil fertility? *Soil Biology & Biochemistry*, 84, 1-14.
- International Energy Agency [IEA]. (2016). *International Energy Agency*. Recuperado el 2017, de <http://www.worldenergyoutlook.org/resources/energydevelopment/>

- Jaffer, Y., Clark, T., Pearce, P., & Parsons, S. (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36, 1834–1842.
- Jin, Y., Hu, Z., & Wen, Z. (2009). Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research*, 43(14), 3493–3502.
- Jobling, B., Thai, S., Fritz, T., Esteves, S., Dinsdale, R., & Guwy, A. (2014). An improved titration model reducing over estimation of total volatile fatty acids in anaerobic digestion of energy crop, animal slurry and food waste. *Water Environment Research*, 64, 162-170.
- Kafle, G. K., & Chen, L. (2016). Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Management*, 48, 492-502.
- Kinyua, M. N., Ergas, S. J., & Rowse, L. (2016). Review of small-scale tubular anaerobic digester treating livestock waste in the developing world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 896-910.
- Kinyua, M. N., Trimmer, J., Izurieta, R., Cunningham, J., & Ergas, S. J. (2016). Viability and fate of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia* in tubular anaerobic digesters. *Science of the Total Environment*, 554, 167-177.
- Kinyua, M., Zhang, J., Camacho-Céspedes, F., Tejada-Martinez, A., & Ergas, S. (2016). Use of physical and biological process models to understand the performance of tubular anaerobic digesters. *Biochemical Engineering Journal*, 107, 35-44.
- Kurtulus, G., & Tas, A. (2011). Transformations of neat and heated struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). *Materials Letters*, 65, 2883-2886.

- Lansing, S., Botero, R. B., & Martin, J. F. (2008). Waste treatment and biogas quality in small-scale agricultural digesters. *Bioresource Technology*, 99(13), 5881-5890.
- Lansing, S., Viquez, J., Martínez, H., Botero, R., & Martine, J. (2008). Quantifying electricity generation and waste transformations in a low-cost, plug-flow anaerobic digestion system. *Ecological Engineering*, 34, 332-348.
- Mantilla, L., & Rojas, G. (2016). *Implementación de un reactor rural para la digestión anaerobia de estiércol bovino en la finca Marcella*. Bucaramanga, Colombia.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and sustainable energy reviews*, 45, 540-555.
- Martí Herrero, J. (2008). Biodigestores familiares: Guía de diseño y manual de instalación. Bolivia.
- Martí Herrero, J. (2011). Reduced hydraulic retention times in low cost tubular digesters: Two issues. *Biomass and Bioenergy*, 35, 4481-4484.
- Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., & Ferrer, J. (2008). Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, 141(1), 67-74.
- Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2013). Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *water research*, 47, 2890-2900.
- Møller, H. B., Moseta, V., Braskb, M., Weisbjerg, M. R., & Lund, P. (2014). [31]. Feces composition and manure derived methane yield from dairy cows: influence of diet with focus on fat supplement and roughage type. *Atmospheric Environment*, 94, 36-43.
- Möller, K., & Müller., T. (2012). Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review . *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 242-257.

- Muryanto, S., Sutanti, S., & Kasmiyatun, M. (2016). Inhibition of struvite crystal growth in the presence of herbal extract *orthosiphon aristatus* BL.MIQ. *MATEC Web of Conferences*, 18, 1-5.
- Nkoa, R. (2014). Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34(2), 473-492.
- Perrigault, T., Weatherford, V., Martí-Herrero, J., & Poggio, D. (2012). Towards thermal design optimization of tubular digesters in cold climates: A heat transfer model. *Bioresource technology*, 124, 259-268.
- Quintana, M., Colmenarejo, M., Sánchez, J. B., García, G., Travieso, L., & Borja, R. (2008). Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation. *Chemical Engineering Journal*, 136, 204-209.
- Quintero, M., Castro, L., Ortiz, C., Guzman, C., & Escalante, H. (2012). Enhancement of starting up anaerobic digestion of lignocellulosic substrate: fique's bagasse as an example. *Bioresource Technology*, 168, 8-13.
- Red Española de Compostaje. (2014). De residuo a recurso: el camino hacia la sostenibilidad. En M. B. Albuquerque, & M. Bustamante, *Uso agrícola de materiales digeridos: situación actual y perspectivas de futuro* (pág. 55). España: Mundiprensa.
- Regueiro, L., Veiga, P., Figueroa, M., Alonso-Gutierrez, J., Stams, A., Lema, J., & Carballa, M. (2012). Relationship between microbial activity and microbial community structure in six full-scale anaerobic digesters. *Microbiological research*, 167(10), 581-589.

- Rico, C., Rico, J. L., Tejero, I., Muñoz, N., & Gómez, B. (2011). Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Management*, 31, 2167–2173.
- Rivera, D., Plata, L., Guzman, C., Castro, L., & Escalante, H. (2012). Application of solid by-product generated in fique's bagasse (*furcraea macrophylla*) anaerobic digestion for soil improvement. *ION*, 25(1), 25-34.
- Romero-Güiza, M. S., Astals, S., Mata-Alvarez, J., & Chimenos, J. m. (2015). Feasibility of coupling anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor: Evaluation of different magnesium sources. *Chemical Engineering Journal*, 270, 542-548.
- Rongping, L., Shulin, C., & Li, X. (2010). Biogas Production from Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Dairy Manure in a Two-Phase Digestion System. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 643-654.
- Sathasivan. (2008). Biological phosphorus removal process for wastewater treatment. *Water and Wastewater Treatment Technologies*, 7.
- Sawatdeenarunat, C., Sung, S., & Khanal, S. K. (2017). Enhanced volatile fatty acids production during anaerobic digestion of lignocellulosic biomass via micro-oxygenation. *Bioresource Technology*.
- Seviour, R. J., Mino, T., & Onuki, M. (2003). The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *EMS Microbiology Reviews*, 27(1), 99-127.
- Søndergaard, M. M., Fotidis, I. A., Kovalovszki, A., & Angelidaki, I. (2015). Anaerobic co-digestion of agricultural byproducts with manure for enhanced biogas production. *Energy & Fuels*, 29(12), 8088-8094.

- Stolzenburg, P., Capdevielle, A., Teychené, S., & Biscans, B. (2015). Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to waste water treatment. *Chemical Engineering Science*, 133, 9-15.
- Taddeo, R., Kolppo, K., & Lepistö, R. (2016). Sustainable nutrients recovery and recycling by optimizing the chemical addition sequence for struvite precipitation from raw swine slurries. *Journal of Environmental Management*, 180, 52-58.
- Tao, W., Fattah, K. P., & Huchzermeier, M. P. (2016). Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management*, 169, 46-57.
- Turner, J. C., Hattey, J. A., Warren, J. G., & Penn, C. J. (2010). Electrical conductivity and sodium adsorption ratio changes following annual applications of animal manure amendments. *Communications in soil science and plant analysis*, 1043-1060.
- United States Environmental Protection Agency [US EPA]. (2016). *EPA*. Retrieved december 16, 2016, from <https://www.epa.gov/biosolids>
- Wang, B., Strömberg, S., Li, C., Nges, I. A., Nistor, M., Deng, L., & Liua, J. (2015). Effects of substrate concentration on methane potential and degradation kinetics in batch anaerobic digestion. *Bioresource technology*, 194, 240-246.
- Warnars, L., & Oppenoorth, H. (2014). *El biol: el fertilizante supremo*. Quantas.
- Xavier, C. A., Moset, V., Wahid, R., & Møller, H. B. (2015). The efficiency of shredded and briquetted wheat straw in anaerobic co-digestion with dairy cattle manure. *Biosystems Engineering*, 139, 16-24.
- Ye, X., Ye, Z.-L., Lou, Y., Pan, S., XiaojunWang, Wang, M. K., & Chen, S. (2016). A comprehensive understanding of saturation index and upflow velocity in a pilot-scale

fluidized bed reactor for struvite recovery from swine wastewater. *Powder Technology*, 295, 16-26.

Zeng, L., & Li, X. (2006). Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5(4), 285-294.

Zhang, X., Hu, J., Spanjers, H., & Lier, J. B. (2016). Struvite crystallization under a marine/brackish aquaculture condition. *Bioresource Technology*, 218, 1151-1156.

Zhao, Q., Zhang, T., Frear, C., Bowers, K., Harrison, J., & Chen, S. (2010). Phosphorous Recovery Technology in Conjunction with Dairy Anaerobic Digestion. *Climate Friendly Farming*, 1, 1-34.

Apéndices

Apéndice A. Caracterización completa del digerido

Tabla A1 Caracterización fisicoquímica del digerido

Parámetro	Valor (g/Kg muestra)	Técnicas Utilizadas
Potasio Total	1,58	NTC 202 Emisión
Magnesio Total	0,31	NTC 1369 Absorción Atómica
Fósforo Total	0,29	NTC 234 Colorimetría
Nitrógeno Total	0,55	SUMA DE NITROGENOS
Calcio Total	0,88	NTC 1369 Absorción Atómica
S-SO ₄	0,36	NTC 1154 Turbidimetría
N-NH ₄	96	NTC 211 Destilación
N-NO ₃	<0,01	NTC 209 Devarda
Mg ²⁺	0,15	NTC 1369 Absorción Atómica
P-PO ₄	128	NTC 234 Colorimetría
Sodio	0,38	NTC 1146 Emisión
Cloruros	0,28	LBC 42 Volumetría
Carbonatos (CO ₃)	< 9,8x10 ⁻⁵	LBC 51 Volumetría
Bicarbonatos(HCO ₃)	1,83	LBC 51 Volumetría
Aluminio	0,02	LBC 79 Colorimetría
P-H ₂ PO ₄	0,25	LBC 234 Colorimetría
Lípidos (Grasas)	1,97	LBC 50 Gravimetría
Proteínas	3,46	LBC 150 Kjeldahl
Carbohidratos	8,51	Cálculo
K ₂ O Total	1,90	NTC 202 Emisión
CaO Total	1,24	NTC 1369 Absorción Atómica
P ₂ O ₅ Total	0,67	NTC 234 Colorimetría

Fuente: Laboratorio de Biotecnología

Apéndice B. Protocolo para la precipitación de ES

LABORATORIO DE BIOTECNOLOGÍA

PROTOCOLO DE PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA (ES)

Definición:

Es una sustancia cristalina considerada como un recurso renovable y es utilizada como un fertilizante valioso (poco soluble en agua) de liberación lenta, se forma a partir de una concentración equimolar de NH_4^+ , Mg^{2+} y PO_4^{3-} de acuerdo a la siguiente reacción:

**Fundamento:**

La estruvita se encuentra presente en las tuberías de aguas residuales en forma cristalina. Además, este fertilizante conserva los nutrientes esenciales para el crecimiento y reproducción de las plantas.

La ES se obtuvo a partir de un diseño de experimentos, del cual se tomaron las condiciones favorables de operación, relación $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ (1,5), Agitación (450 rpm) y tiempo de reacción (50 min).

Para lograr la precipitación de ES se necesita una cantidad determinada de digerido proveniente de digestión anaeróbica de estiércol bovino. Este digerido es llevado al laboratorio y almacenado a 4°C hasta su posterior uso.

La ES precipitada es de color grisáceo. Los cristales se recogen en cajas Petri y se almacenan en la incubadora ($36,8 \pm 1^\circ\text{C}$) durante 24h. Pasado este tiempo, se analizan los cristales obtenidos mediante microscopia con petrografía, radiación infrarroja, SEM y SEM-EDS. Cabe

resaltar que el digerido que queda después de la precipitación hay que disminuirle el pH a 7 para su posterior eliminación.

Materiales y Equipos:

- Digerido
- Vaso de precipitado (1l)
- Filtro (1mm diámetro)
- Agitador magnético
- Equipo de medición de pH
- Plancha de agitación
- Agua destilada
- Cajas Petri
- Incubadora
- Nevera
- Espectrofotómetro visible con rango espectral de 400-900 nm

Reactivos:

- NaOH (0,5 N)
- HCL (1 N)

Procedimiento:

1. Tomar un volumen determinado de digerido (200ml)
2. Pasar la muestra de digerido por un tamiz (1mm de diámetro) con el fin de retirar el material fibroso y algunas impurezas presentes
3. Verter el digerido filtrado en un vaso de precipitado de 500ml
4. Bajar el pH con HCL (1N) hasta 3 y agitar (600 rpm) durante una hora
5. Subir el pH a 9 con NaOH (0,5)

6. Agitar el digerido a 450 rpm durante 50 min (condiciones favorables para la precipitación de ES).
7. Dejar sedimentar los cristales de ES durante 30 min
8. Separar los cristales obtenidos del líquido (digerido residual), pasando el líquido a otro recipiente
9. Lavar los cristales con agua destilada y almacenarlos en cajas Petri
10. Dejar secar los cristales a $36,8 \pm 1$ °C en la incubadora, hasta su posterior análisis

Para determinar la recuperación de PO_4^{3-} y NH_4^+ se toma una pequeña muestra de digerido antes y después del proceso de precipitación de DA. Estos nutrientes se cuantifican utilizando el método colorimétrico descrito por APHA 4500 (American Public Health Association [APHA], 2005).

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\square_{\text{inicial}} - \square_{\text{final}}}{\square_{\text{inicial}}}$$

* Lavar con HCL (no con detergente) el material de vidrio a utilizar incluyendo los tubos para la medición de amonio y fosfato. Luego enjuagar con bastante agua destilada. Esto con el propósito de retirar el fosforo que se encuentra presente en los detergentes.

Campo de aplicación

- Digeridos provenientes de la digestión anaeróbica.

Referencia

Q. Zhao, T. Zhang, C. Frear, K. Bowers, J. Harrison y S. Chen, «Phosphorous Recovery Technology in Conjunction with Dairy Anaerobic Digestion» Climate Friendly Farming, vol. 1, pp. 1-34, 2010.

Apéndice C. Diseño experimental generado por Statgraphic

Tabla C1 Experimentos realizados

Corrida	Condiciones de operación molMg ²⁺ /molPO ₄ ³⁻ : rpm: min	% recuperación PO ₄ ³⁻
1	1,5-800-10	44
2	1,5-100-90	51
3	1,5-450-50	55
4	1,5-800-90	36
5	1,5-100-10	28
6	2,5-800-50	7
7	2,5-450-90	27
8	2,5-450-10	45
9	2,5-100-50	26
10	2,5-450-50	15
11	3,5-100-90	28
12	3,5-100-10	23
13	3,5-800-10	17
14	3,5-450-50	28
15	3,5-800-90	14

El análisis de regresión mostrado en la ecuación 2, indicó que el modelo cuadrático era el más apropiado. Los ajustes del modelo fueron determinados y evaluados por el análisis de varianza (ANOVA).

$$Y_{RF} = 102,833 - 67,8386R + 0,116634A - 0,186051T + 12,569R^2 - \\ 0,0075RA - 0,040625RT - 0,000101478A^2 - 0,000348214AT + \\ 0,0044181T^2$$

Y_{RF} = % Remoción de fosfato

R = Relación Mg²⁺: PO₄³⁻

A = Agitación

T = Tiempo de reacción

Otro parámetro estadístico obtenido a partir de ANOVA fue el $R^2 = 77 \%$. Este indica que el modelo ajustado explica el 77 % de la variabilidad en el % de remoción de fosfato con relación a las variables predictoras (relación $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$, agitación y tiempo de reacción). Barbosa *et al* (Barbosa, Peixoto, Meulman, Alves, & Pereira, 2016), evaluaron el efecto de la relación molar y velocidad de agitación para la precipitación de ES utilizando como sustrato orina humana, obteniendo un R^2 de 65 %, así mismo Ye *et al* (Ye, y otros, 2016), determinaron el efecto del pH, concentración de Mg^{2+} , velocidad de flujo ascendente, entre otros, empleando aguas residuales y obteniendo un R^2 mayor a 70 %.

Apéndice D. Equipos utilizados para el análisis de los cristales de ES

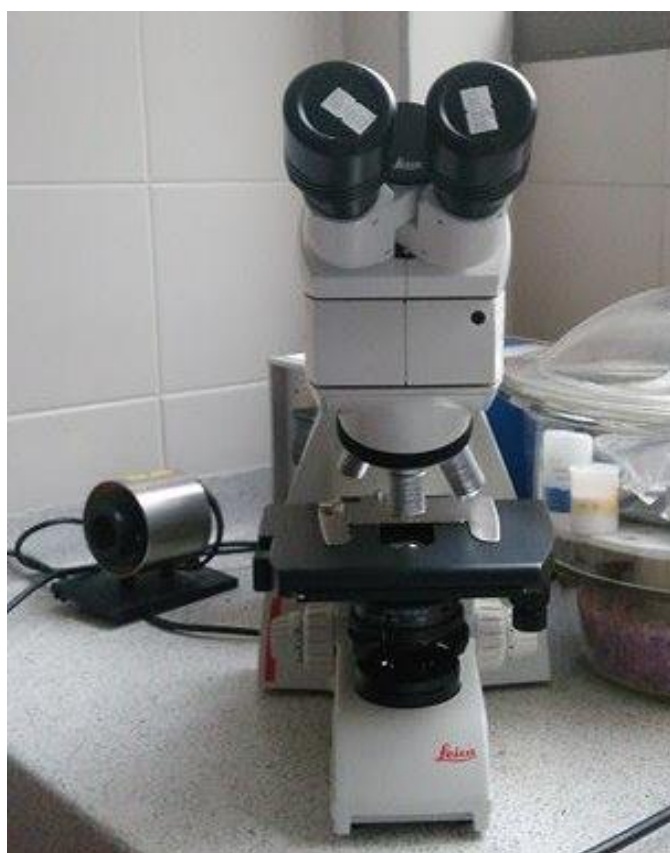
Infrarrojo (FTIR-8400S)



Microscopio electrónico de barrido (QUANTA FEG 650)



Microscopio petrográfico (LEICA DM750)



Apéndice E. Cristales de ES