



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural como alternativa biotecnológica para la generación de energía renovable y recuperación de nutrientes**

**Rosa Cecilia Ruiz Bastidas**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias

Medellín, Colombia

2023



# **Digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural como alternativa biotecnológica para la generación de energía renovable y recuperación de nutrientes**

**Rosa Cecilia Ruiz Bastidas**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Doctora en Biotecnología**

Directora:

Ph.D. Luz Stella Cadavid Rodríguez

Codirectora:

Ph.D. Edith Marleny Cadena Chamorro

Línea de Investigación:

Energías Alternativas

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación Prospectiva Ambiental – Universidad Nacional de Colombia

Grupo de Investigación en Ingeniería Eléctrica y Electrónica - Universidad de Nariño

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias

Medellín, Colombia

2023



*Dedicatoria*

*A mi amada hija Luisa Fernanda por acompañarme incondicionalmente en este importante tramo de mi vida y por ser la luz de mi vida.*



## **Declaración de obra original**

Yo, Rosa Cecilia Ruiz Bastidas, declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

---

**ROSA CECILIA RUIZ BASTIDAS**

Fecha 16/07/2023

## **Agradecimientos**

A los profesores Luz Stella Cadavid Rodríguez, Edith Marleny Cadena Chamorro y Andrés Darío Pantoja Bucheli, por su dirección y acompañamiento en la realización de este proyecto de investigación.

Al Grupo de Investigación Prospectiva Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, por brindar apoyo técnico y financiero al proyecto. Especialmente a los integrantes, Camilo Ochoa, Nayeli Romo, Camilo Lizarazo, Carlos Agudelo y Yeraldin Chacua.

A la Gobernación de Nariño, que por medio del convenio de cooperación con la fundación Centro de Estudios Interdisciplinarios Básicos y Aplicados - Fundación CEIBA, financió mis estudios de doctorado.

Agradezco a mis padres por enseñarme el valor de la responsabilidad que me ha permitido culminar mi doctorado y a mis hermanos por el apoyo constante. Agradezco especialmente a la familia Álvarez por confiar en que podía lograrlo y por apoyarme incondicionalmente.

Finalmente, a todas aquellas personas que me acompañaron, con su confianza, amor, cuidados y paciencia, durante el desarrollo de esta investigación, y a la vida por permitirme afrontar con valentía, amor y felicidad cada reto presentado en estos años.



## Resumen

### **Digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural como alternativa biotecnológica para la generación de energía renovable y recuperación de nutrientes**

El objetivo de este proyecto de investigación fue contribuir al mejoramiento de la digestión anaerobia (DA) de residuos porcícolas mediante el uso de zeolita natural, buscando potenciar la generación de biogás, la recuperación de nutrientes y la calidad del digestato. Para lo cual, se determinó la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal total (TAN) por parte de zeolita natural comercializada en Colombia (zeolita ecuatoriana); se evaluó el efecto de zeolita sobre la DA de residuos porcícolas en régimen discontinuo (batch) y semicontinuo; y se realizó un análisis de la DA de residuos porcícolas con uso de zeolita incluyendo análisis energético, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio. Como principales resultados se obtuvieron que, la zeolita natural ecuatoriana tiene una capacidad de adsorción entre 37 y 65 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z cuando se usa residuos porcícolas. La adición de zeolita tuvo un efecto significativo en la producción de metano en régimen discontinuo ( $p < 0.01$ ), con incremento en la producción de metano de 28% con una dosis de 4 g/L. En el régimen semicontinuo, la adición de zeolita con dosis entre 1 y 4 g/L provocó un aumento en la producción de metano hasta en un 68% durante el arranque y en promedio un 8% en condiciones estables, una disminución en la concentración de H<sub>2</sub>S presente en el biogás de hasta en un 63%, un digestato con una concentración de TAN hasta un 51% menor y evitó la formación de espumas. La obtención de zeolita enriquecida con nitrógeno, fósforo y potasio constituye una oportunidad para promover el reciclaje de nutrientes. Los resultados evidenciaron que el uso de zeolita natural mejoró la DA de residuos porcícolas, pero se requieren estudios adicionales de valoración del uso agronómico de la zeolita para establecer la viabilidad económica del uso de zeolita.

**Palabras clave:** residuos porcícolas, amoníaco, inhibición, zeolita, adsorción, metano.

## Abstract

### **Anaerobic digestion of swine waste using natural zeolite as a biotechnological alternative for the generation of renewable energy and nutrients recovery**

The objective of this research project was to contribute to the improvement of anaerobic digestion (DA) of pig waste using natural zeolite, seeking to enhance biogas generation, nutrient recovery and digestate quality. For which, the total ammonia nitrogen (TAN) adsorption capacity by natural zeolite marketed in Colombia (Ecuadorian zeolite) was determined; the effect of zeolite on the DA of pig waste in batch and semicontinuous regime was evaluated; and an analysis of the DA of swine residues with the use of zeolite was carried out, including energy, nutrients recovery, and cost-benefit analysis. The main results obtained were that the Ecuadorian natural zeolite has an adsorption capacity between 37 and 65 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z when pig manure was used. The addition of zeolite had a significant effect on the production of methane in the discontinuous regime ( $p < 0.01$ ), with an increase in methane production of 28% with a dose of 4.0 g/L. In the semi-continuous regime, the addition of zeolite with doses between 1 and 4 g/L caused an increase in methane production of up to 68%, a decrease in the concentration of H<sub>2</sub>S present in the biogas of up to 63%, a digestate with up to 51% lower TAN concentration and prevented the formation of foams. Obtaining zeolite enriched with nitrogen, phosphorus and potassium constitutes an opportunity for the recycling of nutrients. The results showed that the use of natural zeolite improved the DA of swine waste.

**Keywords:** pig waste, ammonia, inhibition, zeolite, adsorption, methane.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XV</b>
<b>Abreviaturas</b> .....	<b>XVII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<input type="checkbox"/> <b>Objetivos</b> .....	3
<input type="checkbox"/> <b>Estructura del documento</b> .....	3
<b>1. Capítulo 1. Contextualización del sector porcícola y de la digestión anaerobia</b> .....	<b>5</b>
1.1 Importancia del sector porcícola .....	5
1.2 Problemas asociados a la generación de residuos porcícolas en el contexto colombiano..	7
1.3 Aspectos generales de la tecnología de digestión anaerobia .....	10
1.3.1 Serie bioquímica de la digestión anaerobia .....	10
1.3.2 Biogás y digestato como productos principales .....	11
1.3.3 Inhibición del proceso de digestión anaerobia .....	17
1.3.4 Digestión anaerobia en el contexto internacional y nacional .....	22
<b>2. Capítulo 2. Zeolita ecuatoriana natural: un adsorbente de amoníaco efectivo para mejorar la producción de metano a partir de residuos porcícolas</b> .....	<b>25</b>
Resumen.....	25
2.1 Introducción .....	26
2.2 Metodología .....	29
2.2.1 Caracterización de zeolita .....	29
2.2.2 Determinación de la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita natural .....	29
2.2.3 Efecto de la zeolita en la producción de metano a partir de residuos porcinos en reactores discontinuos .....	32
2.2.4 Métodos analíticos .....	33
2.2.5 Análisis estadístico.....	34
2.3 Resultados y discusión .....	34
2.3.1 Caracterización de zeolita .....	34
2.3.2 Capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita .....	35
<input type="checkbox"/> <b>Capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal usando solución de cloruro de amonio</b> .....	35
<input type="checkbox"/> <b>Diseño de Box-Behnken</b> .....	35
<input type="checkbox"/> <b>Experimentos factoriales posteriores diseño de Box-Behnken</b> .....	38

2.3.3	Efecto de la zeolita en la producción de metano a partir de desechos porcinos en una prueba de digestión anaeróbica discontinua.....	40
2.4	Conclusiones .....	44
<b>3.</b>	<b>Capítulo 3. Efecto de zeolita natural sobre el rendimiento de la digestión anaerobia semicontinua</b>	<b>45</b>
	Resumen.....	45
3.1	Introducción .....	45
3.2	Metodología .....	47
3.2.1	Sustrato, inóculo y zeolita.....	47
3.2.2	Configuración y operación experimental .....	49
3.2.3	Métodos analíticos .....	50
3.3	Resultados y discusión .....	52
3.3.1	Efecto de la adición de zeolita sobre la adsorción de amoníaco .....	52
3.3.2	Efecto de la adición de zeolita sobre la producción de metano y la calidad del biogás.....	53
3.3.3	Efecto de zeolita natural sobre la concentración de cationes .....	57
3.3.4	pH, AGV/AT, remoción de materia orgánica y formación de espumas .....	58
3.3.5	Calidad del digestato y zeolita adsorbida.....	61
3.3.6	Análisis de la comunidad microbiana .....	65
3.4	Conclusiones .....	69
<b>4.</b>	<b>Capítulo 4. Análisis energético, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio de la digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural</b>	<b>71</b>
	Resumen.....	71
4.1	Introducción .....	71
4.2	Metodología .....	73
4.2.1	Análisis Energético .....	73
4.2.2	Análisis de recuperación de nutrientes.....	76
4.2.3	Análisis costo-beneficio.....	76
4.3	Resultados y discusión .....	76
4.3.1	Análisis energético.....	76
4.3.2	Análisis de recuperación de nutrientes.....	78
4.3.3	Análisis de costo-beneficio del uso de zeolita .....	80
4.4	Conclusiones .....	81
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>83</b>
5.1	Conclusiones .....	83
5.2	Recomendaciones.....	84
<b>A.</b>	<b>Anexo: Artículo publicado - Natural Ecuadorian zeolite: An effective ammonia adsorbent to enhance methane production from swine waste</b> .....	<b>85</b>
	<b>Bibliografía</b> .....	<b>87</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Número de porcinos por departamento en Colombia año 2022.....	6
<b>Figura 1-2:</b> Serie bioquímica de la digestión anaerobia.....	11
<b>Figura 1-3:</b> Difusión del amoníaco en las células causando desequilibrio protónico.....	19
<b>Figura 2-1:</b> Superficie 3D de la interacción de los factores: temperatura, tiempo y velocidad de agitación en la adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita.....	36
<b>Figura 2-2:</b> Nitrógeno amoniacal adsorbido a 18, 37 y 56 °C, 10 horas y 60 rpm en los tres tipos de residuos porcícolas evaluados. PL, porcínaza líquida; PL + PS, mezcla de porcínaza líquida y sólida con 8% de ST; MD, mezcla de porcínaza líquida y sólida con 8% de ST, después de digerir anaerobiamente durante 27 días.....	39
<b>Figura 2-3:</b> Producción acumulada de metano a partir de desechos porcinos con diferentes dosis de zeolita.....	41
<b>Figura 3-1:</b> Reactores, a la izquierda R-Z (reactor con adición de zeolita) y a la derecha R (reactor sin adición de zeolita) en planta piloto de biogás del Centro Internacional de Agricultura Tropical- CIAT.....	50
<b>Figura 3-2:</b> Concentración de TAN en R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	53
<b>Figura 3-3:</b> Producción de metano obtenido a partir de residuos porcícolas para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	54
<b>Figura 3-4:</b> Calidad del biogás, porcentajes de CH <sub>4</sub> (A) y concentraciones de H <sub>2</sub> S (B), para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	56
<b>Figura 3-5:</b> Concentración de Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> y K <sup>+</sup> para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	58
<b>Figura 3-6:</b> Relación AGV/AT para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita). 59	59
<b>Figura 3-7:</b> Remoción de sólidos para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	60
<b>Figura 3-8:</b> Formación de espumas R (reactor sin adición de zeolita) y estado del contenido líquido en R-Z (reactor con adición de zeolita).....	61
<b>Figura 3-9:</b> Índices de diversidad alfa para el inóculo utilizado para iniciar los reactores (INO), R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita). .....	65
<b>Figura 3-10:</b> Estructura de la comunidad de Bacterias y Archaeas a nivel de dominio (A), filo (B) y género (C), para el inóculo utilizado para el arranque de los reactores (INO), para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	66

XIV Digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural como alternativa biotecnológica para la generación de energía renovable y recuperación de nutrientes

---

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos de aguas residuales porcinas. ....	8
<b>Tabla 1-2:</b> Parámetros exigidos y los límites máximos permisibles para porcínaza líquida tratada	9
<b>Tabla 1-3:</b> Componentes promedio del biogás. ....	12
<b>Tabla 1-4:</b> Propiedades del biogás y sus principales componentes. ....	12
<b>Tabla 1-5:</b> Equivalencia de biogás con otras fuentes de energía. ....	12
<b>Tabla 1-6:</b> Valores de caracterización de digestato de estiércol porcino. ....	15
<b>Tabla 1-7:</b> Parámetros porcínaza, digestato porcínaza y digestato proveniente de otros tipos de estiércol.	16
<b>Tabla 1-8:</b> Inhibición por amoníaco en la DA de estiércol porcino.....	21
<b>Tabla 1-9:</b> Proyectos de biogás en Colombia.....	24
<b>Tabla 2-1:</b> Capacidad de adsorción de iones amonio por diferentes zeolitas naturales.....	28
<b>Tabla 2-2:</b> Caracterización de los tipos de residuos porcícolas. ....	31
<b>Tabla 2-3:</b> Caracterización de sustrato e inóculo utilizados para la producción de metano en régimen discontinuo.....	32
<b>Tabla 2-4:</b> Caracterización de zeolita natural ecuatoriana. ....	35
<b>Tabla 2-5:</b> Composición química de zeolita natural ecuatoriana, antes y después de la adsorción de nitrógeno amoniacal. ....	37
<b>Tabla 2-6:</b> Nitrógeno amoniacal adsorbido .....	38
<b>Tabla 3-1.</b> ST y SV para porcínaza sólida y porcínaza líquida. ....	47
<b>Tabla 3-2:</b> Caracterización de sustrato e inóculo usados para evaluar el efecto de zeolita en la digestión anaerobia semicontinua .....	48
<b>Tabla 3-3:</b> Porcentaje de incremento promedio en la producción de metano para R-Z en función de los TRH	55
<b>Tabla 3-4:</b> Características de digestato R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).....	62
<b>Tabla 3-5</b> Comparación de las características fisicoquímicas del digestato con los requisitos establecidos por la NTC 5167 para enmiendas o acondicionadores orgánicos no húmicos líquidos	63
<b>Tabla 3-6:</b> Características de zeolita natural antes y después de la adsorción en reactor anaerobio.	64
<b>Tabla 4-1.</b> Balance energético para granja pequeña, mediana y grande en el Valle del Cauca ....	77

**Tabla 4-2.** Remoción de nutrientes en la DA de residuos porcícolas con uso de zeolita (R-Z) y sin uso de zeolita (R). ..... 79

**Tabla 4-3.** Análisis costo-beneficio del uso de zeolita para tres tamaños de granja ..... 80



## Abreviaturas

Abreviatura	Término
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
ACE	Estimador de cobertura basado en abundancia
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AES	Espectroscopia de emisión atómica
AGV	Ácidos grasos volátiles
AH	Actividad hidrolítica
AME	Actividad metanogénica específica
ANOVA	Análisis de varianza
ASV	Variante de secuencia de amplicón
AT	Alcalinidad total
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BMP	Potencial de biometano
BS	Base sólida
CAR	Corporaciones Autónomas Regionales
CAPEX	Gastos de capital
C/N	Carbono/Nitrógeno
CE	Conductividad eléctrica
CHP	Producción combinada de calor y energía
COP21	Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
CPE	Polietileno clorado
CSTR	Reactor de tanque agitado continuo
CVC	Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca
DA	Digestión anaerobia
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DQOs	Demanda química de oxígeno soluble
EDX	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
FAN	Nitrógeno amoniacal libre
GEI	Gases de efecto invernadero
g-Z	Gramo de zeolita
ICA	Instituto colombiano agrícola
ICP-OES	Plasma acoplado inductivamente combinado con espectroscopía de emisión óptica
MAP	Fosfato de magnesio y amonio

**Abreviatura Término (continuación)**

---

MDL	Mecanismo de Desarrollo Limpio
NMP	Número más probable
NT	Nitrógeno total
NTC	Norma técnica colombiana
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl
OPEX	Gastos operativos
PC	Poder calorífico
PIB	Producto interno bruto
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
SST	Sólidos solubles totales
SSV	Sólidos solubles volátiles
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles
TAN	Nitrógeno amoniacal total
TCO	Tasa de carga orgánica
TRH	Tiempo de retención hidráulica
UASB	Reactor anaerobio de flujo ascendente

---

## Introducción

La población mundial de cerdos genera aproximadamente 1.7 billones de toneladas de estiércol líquido por año (Makara & Kowalski, 2018). Esta generación se ha incrementado considerablemente en los últimos años, haciendo que su manejo sea cada vez más problemático. El estiércol porcino ocasiona problemas de contaminación ambiental asociados a la emisión de GEI, procesos de eutrofización de los ecosistemas por el exceso de nutrientes, contaminación por microorganismos patógenos, desestabilización de los suelos, entre otros.

La generación de estiércol porcino en Colombia es superior a los dos millones de toneladas al año (Sidartha Roa et al., 2020). En los sistemas porcícolas colombianos se manejan dos términos para referirse a los residuos porcícolas, porcínaza sólida y porcínaza líquida. La porcínaza sólida está compuesta principalmente por heces fecales, pero también contiene fracciones de orina, material utilizado como cama en algunos casos, residuos de alimento, polvo, y otras partículas. La porcínaza líquida está compuesta por orina, agua perdida desde los bebederos y agua de lavado de corrales.

Actualmente, los residuos porcícolas son manejados mediante la aplicación directa en tierras, vertimiento a cuerpos de agua, separación de fases y posterior secado al aire libre de la fase sólida (fracción con ST mayor al 20 %), que finalmente se usa como acondicionador de suelos, otra parte se maneja mediante compostaje o DA. La alternativa de DA ofrece la posibilidad a los poricultores de cumplir con los requisitos normativos, aunque no siempre se garantizan las condiciones para el adecuado desarrollo del proceso, imposibilitando cumplir con las exigencias de la normatividad. En cuanto a las otras alternativas de manejo usadas, el incumplimiento de la normatividad se da principalmente por exceder los valores límites máximos permisibles en los vertimientos a cuerpos de agua y la emisión de gases contaminantes.

La DA, es una alternativa ambientalmente sostenible para manejar el estiércol puesto que permite producir biogás, obtener digestato con potencial biofertilizante y reducir la emisión de contaminantes (Duan et al., 2019; Q. Wang et al., 2011). A pesar de ello, el desarrollo de la tecnología se ha dado principalmente en Europa, América del Norte y Asia, por el contrario, la participación de América

del Sur en la producción de biogás a nivel mundial es muy baja (0.52 %) (Esteves et al., 2019). En el caso de Colombia, la DA se ha utilizado desde hace varios años, pero existe un alto potencial de producción de biogás que actualmente está siendo desaprovechado.

Una de las limitaciones para la implementación de la DA de estiércol es la inhibición del proceso por altas concentraciones de amoníaco (Astals et al., 2018; Yenigün & Demirel, 2013). Existen diversas estrategias para evitar o contrarrestar la inhibición por amoníaco, dirigidas al manejo del sustrato con ajuste de la relación C/N (Neshat et al., 2017) o dilución (Rajagopal et al., 2013); o dirigidas a la intervención del proceso con control de pH y temperatura (Fernandes et al., 2012), inmovilización de microorganismos (Arif et al., 2018), bioaugmentación (Y. Li et al., 2017) o la remoción del amoníaco mediante precipitación, intercambio iónico y uso de adsorbentes (Bayrakdar et al., 2017). No obstante, muchas de las alternativas no se pueden aplicar en todos los casos; porque pueden ocasionar problemas adicionales, sólo contrarrestan la toxicidad del amoníaco en una extensión limitada, no siempre resultan efectivas, no implican una recuperación completa del rendimiento de metano, son costosas de implementar, requieren procesos altamente tecnificados, no proporcionan soluciones permanentes, requieren largos tiempos de aplicación y muchas están dirigidas solo a contrarrestar la inhibición microbiana para mejorar los rendimientos de metano, pero no a la recuperación de nutrientes o a mejorar la calidad del digestato.

Por tanto, es necesario desarrollar alternativas sostenibles para potenciar los beneficios a partir de la DA de residuos porcícolas, que sean susceptibles de implementar en el contexto colombiano y que permitan incrementar la implementación de la tecnología en el país. En este sentido, el uso de zeolita en la DA se considera una alternativa eficiente y rentable para mitigar la inhibición causada por el amoníaco y generar beneficios adicionales como la posibilidad de ser usada posteriormente como un fertilizante de liberación lenta, (Wijesinghe et al., 2018a) evitando la pérdida de nitrógeno por volatilización luego de la aplicación del digestato.

Las ventajas del uso de la zeolita en la DA de estiércol porcino se han reportado para zeolitas de diferentes países, pero debido a que las propiedades de las zeolitas varían significativamente dependiendo de su origen, cada tipo de zeolita requiere estudios específicos. En consecuencia, las dosis de zeolita reportadas para mejorar la producción de biogás a partir de residuos porcícolas se encuentran dentro de un rango demasiado amplios, desde 1 hasta 60 g/L (L. Lin, Wan, et al., 2013; Silvio Montalvo et al., 2012). Además, la información reportada sobre el uso de zeolita en el régimen semicontinuo es limitada.

Por lo anterior, con la intención de promover la implementación de la DA en Colombia y dado que no se encontraron reportes sobre el efecto de la zeolita de origen ecuatoriano sobre la DA de residuos porcícolas, en la presente investigación se abordó el problema de la inhibición de la DA de residuos porcícolas con el uso de zeolita natural para mejorar la producción de biogás y la obtención de beneficios adicionales a través de la recuperación de nutrientes.

## ▪ **Objetivos**

### **Objetivo general**

Contribuir al mejoramiento de la Digestión Anaerobia de residuos porcícolas mediante el uso de zeolita natural, buscando potenciar la generación de biogás, la recuperación de nutrientes y la calidad del digestato.

### **Objetivos específicos**

Determinar el potencial de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita natural bajo diferentes condiciones de operación.

Estudiar el efecto de zeolita natural sobre el rendimiento de la digestión anaerobia de residuos porcícolas en términos de producción de biogás, recuperación de nutrientes y calidad del digestato.

Analizar la digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural incluyendo los análisis: energético, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio.

## ▪ **Estructura del documento**

Los resultados de esta investigación se presentan en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se presenta una contextualización general de la investigación; se destaca la importancia del sector porcícola; se mencionan los problemas asociados a la generación de residuos del sector; se describen los aspectos generales de la tecnología de digestión anaerobia enfatizando en la inhibición por amoníaco; y se contextualiza sobre el desarrollo de la DA en el contexto internacional y nacional. En el capítulo 2 se evalúa el potencial de adsorción de amoníaco por zeolita natural en condiciones de digestión anaerobia, para lo cual, se evaluó el potencial de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita natural bajo diferentes condiciones de operación, y posteriormente se evaluó su efecto sobre

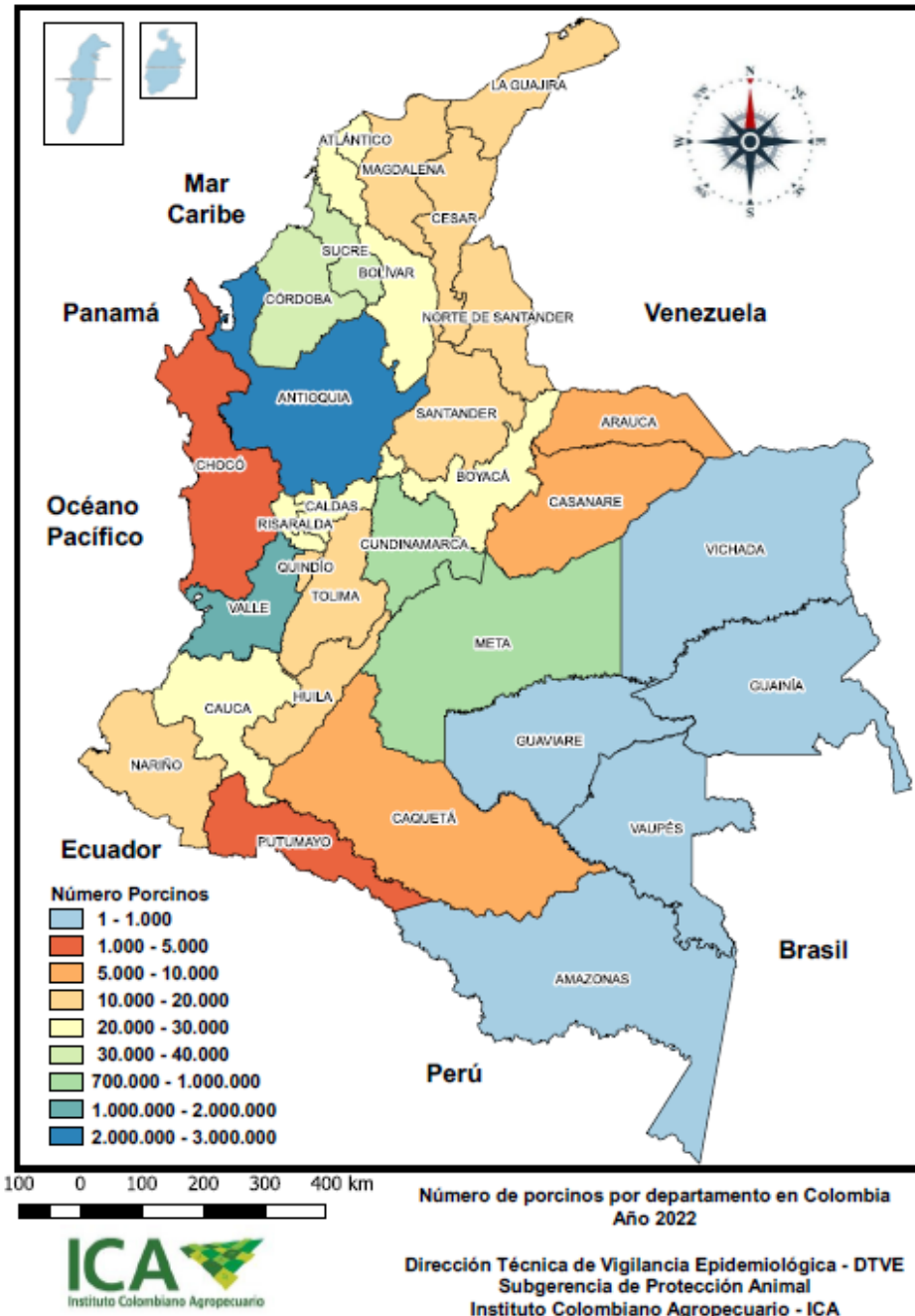
la producción de metano a partir de desechos porcinos en biorreactores discontinuos. En el capítulo 3 se estudia el efecto de zeolita natural sobre el rendimiento de la digestión anaerobia de residuos porcícolas en términos de producción de biogás, recuperación de nutrientes y calidad del digestato en biorreactores semicontinuos. Finalmente, en el capítulo 4 se analiza la digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural incluyendo los análisis: energético, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio.

# **1. Capítulo 1. Contextualización del sector porcícola y de la digestión anaerobia**

## **1.1 Importancia del sector porcícola**

La producción mundial de carne de cerdo se ha incrementado considerablemente en los últimos años, y se proyecta que se incrementará a 128 Mt hacia 2030 con contribuciones principalmente de países en desarrollo (OCDE-FAO, 2022). Dicho incremento es superior al de la producción de carne de vacuno y de ovino, y superado sólo por el incremento en la producción avícola que pasó de 117 Mt a 132 Mt. La producción de cerdos está liderada por China con un 57%, la Unión Europea con 20 %, Estados Unidos con 9%, Brasil con 3%, Rusia con 3% y Canadá con 2% (United States Department of Agriculture, 2018). En el continente americano el líder es Estados Unidos seguido por Brasil, Canadá, México, Chile, Argentina, Paraguay, Ecuador y Colombia.

En Colombia la producción porcina se desarrolla en todo el territorio nacional, en sus 33 departamentos (Figura 1-1), tanto en granjas tecnificadas como en predios de traspatio. En los últimos años el sector porcino ha mantenido un crecimiento anual promedio superior al 7% y representa el 1.4% del PIB agropecuario (González, 2019). De acuerdo con el censo realizado por el ICA, en 2018 la población porcina era de 5507374 animales, distribuidos en 239199 predios y para el 2023 alcanzó los 9658204 animales (ICA, 2023). La producción se concentra principalmente en los departamentos de Antioquia (26.5%), Valle del Cauca (14.7%), Meta (8.7%), Cundinamarca (7.3%), Córdoba (7.0%), Sucre (3.9%), Atlántico (2.8%), Bolívar (2.7%), Caldas (2.6%) y Boyacá (2.4%) donde se concentra el 78.7% de la población nacional. El 89.5% de la producción nacional se desarrolla en 40604 predios de producción comercial y tecnificada y el restante 10.5% en 152069 unidades productivas clasificadas como predios de traspatio.



**Figura 1-1:** Número de porcinos por departamento en Colombia año 2022

Fuente: (ICA, 2022)



## 1.2 Problemas asociados a la generación de residuos porcícolas en el contexto colombiano

El estiércol porcino o residuos porcícolas generados en los sistemas porcinos, ocasionan problemas de contaminación ambiental sobre el agua, el suelo, el aire y la salud humana (Hu et al., 2019). El vertimiento de porcícolas sin tratamiento, afecta las masas de agua tanto superficiales como subterráneas debido a que el exceso de materia orgánica y nutrientes conlleva a una disminución del oxígeno disuelto, procesos de eutrofización, toxicidad para la vida acuática (Adam et al., 2019) y contaminación por microorganismos patógenos. Uno de los contaminantes que se destaca es el amoníaco que generalmente existe en forma no ionizada ( $\text{NH}_3$ ) o ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ). Estas dos especies de amoníaco son conocidas como los contaminantes predominantes en las fuentes de agua potable. La forma no ionizada es la más tóxica porque no está cargada y es soluble en lípidos. Este compuesto puede pasar a través de las membranas biológicas más fácilmente que los iones  $\text{NH}_4^+$  (Adam et al., 2019). En cuanto al suelo, si se vierten cantidades de porcínaza que sobrepasen la capacidad de asimilación, se pueden presentar colmatación por taponamiento de los poros disminuyendo la capacidad de drenaje, además, el desequilibrio en los componentes del suelo puede ocasionar problemas de fitotoxicidad, infertilidad y erosión. Los efectos en el aire por la emisión de amoníaco, se evidencian en el aumento de la formación de partículas finas en la atmósfera, la acidificación de los ecosistemas y la eutrofización (Wijesinghe et al., 2018a).

Frente a los impactos ambientales negativos de los residuos porcícolas, los productores porcícolas deben cumplir con las exigencias de la normatividad colombiana relacionadas con vertimientos, calidad del aire y generación de residuos sólidos y peligrosos. El control hacia las granjas porcícolas se ejerce principalmente con el control de vertimientos de aguas residuales, en la Tabla **1-1** se presentan parámetros fisicoquímicos a monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales para la ganadería porcina de acuerdo con la Resolución 631 de 2015.

**Tabla 1-1:** Parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos de aguas residuales porcinas.

Parámetro	Unidades	Valor	
		Cría	Beneficio
pH	Unidades de pH	6.00 a 9.00	6.00 a 9.00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O <sub>2</sub>	900.00	800.00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L O <sub>2</sub>	450.00	450.00
Sólidos Suspendidos Totales (SST) mg/L	mg/L	400.00	200.00
Sólidos Sedimentables (SSED)	mg/L	5.00	5.00
Grasas y Aceites	mg/L	20.00	30.00
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Compuestos de Fósforo			
Ortofosfatos (P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Fósforo Total (P)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Compuestos de Nitrógeno			
Nitratos (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Nitritos (N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Nitrógeno Amoniacal (NNH <sub>3</sub> )	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Nitrógeno Total (N)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Iones			
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	mg/L		500
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/L		500
Otros parámetros para análisis y reporte			
Acidez Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Alcalinidad Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Dureza Cálrica	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Dureza Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Color Real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm)	m-1	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte

Es importante mencionar que quien ejerce el control de los vertimientos son las CAR que tienen exigencias propias en sus jurisdicciones. En la Tabla 1-2 se presenta el ejemplo para la CVC, con los parámetros exigidos y los límites máximos permisibles para porcínaza líquida tratada que deben ser presentados anualmente. Cabe destacar que el incumplimiento de lo establecido en la normatividad puede provocar la imposición de medidas preventivas, sanciones e incluso la suspensión de la actividad. A pesar de las implicaciones del no cumplimiento de las exigencias normativas, muchos productores no cuentan con sistemas para el manejo de aguas residuales y residuos sólidos. En consecuencia, algunas granjas porcícolas han sido sancionadas por las autoridades ambientales competentes, las CAR, al incurrir en incumplimiento de los requisitos ambientales (Rodríguez Galindo, 2019). Por ejemplo, de acuerdo con la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca, (2019) la mayoría de los pequeños y medianos productores no cumplen con la normatividad ambiental puesto que realizan vertimiento de aguas residuales directamente a fuentes de agua o a cañaduzales vecinos, así mismo los residuos sólidos y peligrosos tampoco reciben tratamiento, ni apropiada disposición.

**Tabla 1-2:** Parámetros exigidos y los límites máximos permisibles para porcínaza líquida tratada

Variable	Unidad de medida	Valor límite máximo permisible
<b>Físicos</b>		
pH	Unidad	6.0 - 9.0
Conductividad	μS/cm	1500
<b>Microbiológicos</b>		
Coliformes termotolerantes	NMP/100mL	1.0 * E (+5)
Enterococos fecales	NMP/100mL	1.0 * E (+2)
Salmonella sp	NMP/100mL	1.0
Adicionalmente se deben medir: Nitrógeno (Amonio, nitratos y nitritos), fósforo, potasio, cobre, zinc y cloruros.		

En Colombia, el reto de la reducción de los impactos ambientales está ligado, además de lo mencionado, al cumplimiento de compromisos internacionales adquiridos por Colombia, tales como los adquiridos en la COP21, de disminuir en un 20% las emisiones de GEI hacia 2030 (García Arbeláez et al., 2015).

Es importante destacar que, en Colombia y de acuerdo con la Guía Ambiental para el Subsector Porcícola (Ministerio del Medio Ambiente & Sociedad de Agricultores de Colombia, 2002), existen

recomendaciones para el manejo del estiércol porcino o porcínaza que es el principal residuo asociado a la actividad porcícola. Entre las alternativas recomendadas están la obtención de la parte sólida mediante el barrido en seco o la separación de fases para luego someter el material a compostaje o secado, para su uso posterior como fertilizante o abono orgánico y depositado finalmente en suelos agrícolas. En cuanto a la porcínaza líquida las opciones son tratamiento anaerobio, aerobio y tratamiento terciario o de pulimiento y llevar a fertilización, reúso o disposición final; y la otra alternativa es la DA para la producción de biogás (Ministerio del Medio Ambiente y Sociedad de Agricultores de Colombia, 2002). No obstante, y especialmente para los pequeños y medianos productores, las inversiones para acatar dichas recomendaciones son difíciles de asumir. Además, en algunos casos, a pesar de la implementación de las estrategias recomendadas no se logra cumplir con los requisitos normativos para vertimientos o el uso de los subproductos.

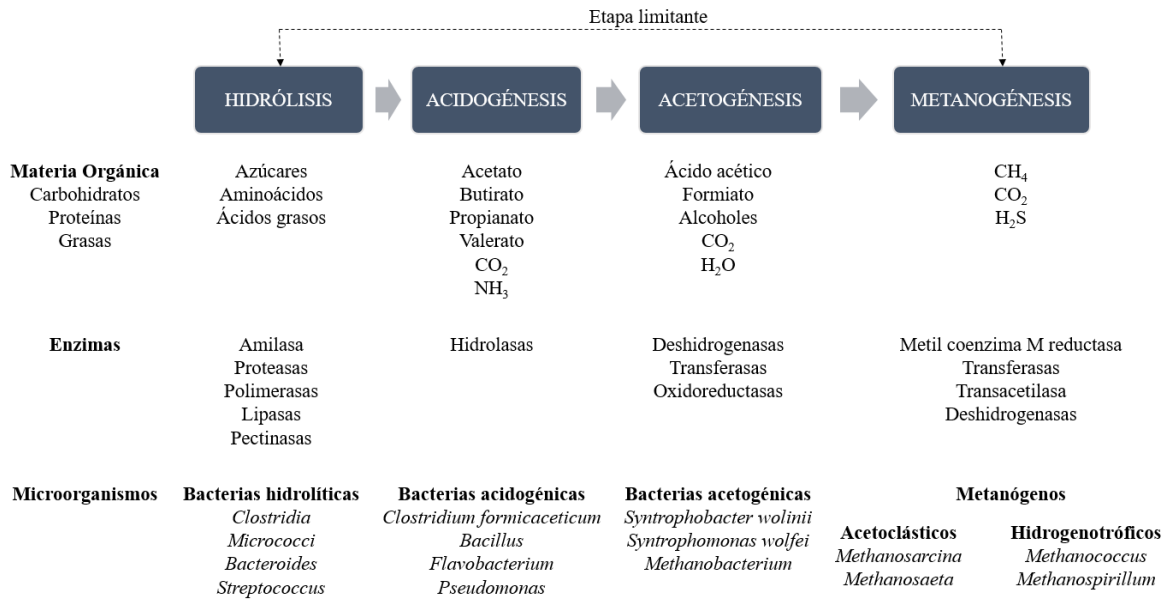
En el caso de los sistemas de producción donde se usa DA, los problemas se dan por el tratamiento individual de la porcínaza que debido a la baja relación C/N presenta riesgo de inhibición por nitrógeno amoniacal, los bajos tiempos de retención hidráulica (en algunos casos menores a diez días), y las temperaturas por debajo de los rangos óptimos. Esta situación hace evidente la necesidad de desarrollar alternativas más eficientes que garanticen el cumplimiento de las exigencias y la obtención de subproductos de calidad que generen beneficios económicos para los productores porcícolas.

## **1.3 Aspectos generales de la tecnología de digestión anaerobia**

### **1.3.1 Serie bioquímica de la digestión anaerobia**

La DA es un proceso biológico que permite recuperar energía y obtener materia orgánica estabilizada (Mata-Alvarez et al., 2014) a partir de diversos residuos (Kwietniewska & Tys 2014; Wu *et al.* 2011). La Figura 1-2, muestra la bioconversión de residuos orgánicos a biogás, incluyendo las enzimas y los microorganismos que llevan a cabo el proceso (Arif et al., 2018). Según Gould (2015), el principal mecanismo para producir metano es la metanogénesis acetoclástica, camino en el que interviene el ácido acético (Ecuación (1.1)). Los metanógenos acetoclásticos contribuyen al 70% de la producción de metano y el otro 30% es producido por los metanógenos hidrogenotróficos a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (Ecuación (1.2)). Sin embargo, aunque los metanógenos acetoclásticos aportan la mayor

producción de metano, la vía hidrogenotrófica es mucho más resistente a la inhibición por amoníaco (Yang et al., 2019).



**Figura 1-2:** Serie bioquímica de la digestión anaerobia

Fuente: Traducido de Arif *et al.* (2018)

### 1.3.2 Biogás y digestato como productos principales

- **Biogás**

El biogás es un gas combustible producto de la DA de material orgánico. Este biogás contiene un porcentaje promedio de metano entre 50 y 70 % (Irimi Angelidaki et al., 2018) que le confiere características energéticas importantes. Cabe destacar que la composición y las propiedades del biogás varían dependiendo de los tipos de sustrato, los sistemas de digestión, la temperatura de proceso, el tiempo de retención, entre otros (Seadi et al., 2008). A pesar de las variaciones que pueda presentar el biogás, hay valores promedio de composición que se pueden tomar como referencia. En

la Tabla 1-3 se presentan componentes promedio del biogás, y en la Tabla 1-4 las propiedades del biogás y sus principales componentes.

**Tabla 1-3:** Componentes promedio del biogás.

Compuesto	%
CH <sub>4</sub>	*50-70
CO <sub>2</sub>	*30-50
Vapor de agua	*5-10
O <sub>2</sub>	*0-1
N <sub>2</sub>	*0-3
H <sub>2</sub>	<sup>1</sup> 0-1
H <sub>2</sub> S	*0-10000 ppmv (partes por millón en volumen)
NH <sub>3</sub>	*0-200 mg/m <sup>3</sup>

Fuente: (\*Irimi Angelidaki et al., 2018; <sup>1</sup>Seadi et al., 2008)

**Tabla 1-4:** Propiedades del biogás y sus principales componentes.

Parámetro	Biogás	Metano	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Densidad (kg/Nm <sup>3</sup> )	<sup>3</sup> 1.32	<sup>3</sup> 0.7175	<sup>3</sup> 1.977	<sup>3</sup> 0.0898
Poder calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	<sup>1</sup> 25	<sup>3</sup> 35.882	-	10.783 <sup>3</sup>
Poder calorífico (kWh/m <sup>3</sup> )	<sup>2</sup> 6	<sup>2</sup> 10	-	<sup>2</sup> 3
Valor de calentamiento (MJ/Nm <sup>3</sup> )	<sup>1</sup> 27	<sup>3</sup> 39.819	-	<sup>3</sup> 12.745
Solubilidad (g/L a 0 °C)	-	<sup>3</sup> Prácticamente insoluble en agua	<sup>3</sup> 3.3	-
Punto de fusión (°C)	-	<sup>3</sup> -182	<sup>3</sup> -56.57	<sup>3</sup> -259.12

Condiciones estándar: 101.325 kPa, 273.15 K

Fuente: (<sup>1</sup>Paolini et al., 2018; <sup>2</sup>Seadi et al., 2008; <sup>3</sup>Steinmetz, 2018)

La composición del biogás determina sus propiedades; en general, para un biogás con un contenido de metano entre 60-65%, el poder calorífico inferior es de aproximadamente 20–25 MJ/m<sup>3</sup>-biogás (Irimi Angelidaki et al., 2018), la densidad es de 1.22 kg/ Nm<sup>3</sup> (Seadi et al., 2008). Por sus características, el biogás presenta equivalencias aproximadas con otras fuentes de energía (Tabla 1-5).

**Tabla 1-5:** Equivalencia de biogás con otras fuentes de energía.

Fuente de energía	Equivalencia para 1 m <sup>3</sup> de biogás (70% de metano)
Gas natural	*0.6 m <sup>3</sup>
Propano	<sup>1</sup> 0.23 m <sup>3</sup>
Gasolina	*0.8 L
Carbón	*0.3 kg
Madera	*1.5 kg
Electricidad	*6.8 kWh

Fuente: (\*Butti, 2018; <sup>1</sup>Seadi et al., 2008)

### Usos del biogás

El biogás tiene muchas utilidades energéticas, dependiendo de la naturaleza de la fuente de biogás y las necesidades locales. Uno de los usos más simples del biogás es para la producción de calor mediante combustión directa en calderas o quemadores, ampliamente utilizado para el biogás producido por pequeños digestores familiares, para este fin el biogás puede transportarse por tubería a los usuarios finales; también es utilizado para generación de electricidad mediante celdas de combustible o microturbinas; CPH, es una forma muy eficiente de la utilización del biogás y es utilizada en países con un sector de biogás desarrollado (Seadi et al., 2008), que además, ofrece la posibilidad de aprovechamiento del calor residual para calentar el biodigestor; como combustible vehicular (Lehtomäki et al., 2008), para lo cual los vehículos pueden ser acondicionados o construidos para su funcionamiento con biogás; y también, el biogás puede distribuirse a través de las redes de gas natural existentes y usarse para los mismos fines que el gas natural, para lo cual se debe eliminar todos los contaminantes y el contenido de metano debe ser superior al 95%, bajo estas condiciones se denomina biometano.

### Purificación del biogás

Dependiendo del uso que se le dé al biogás se establecen los requisitos de purificación o acondicionamiento necesarios. En general los contaminantes como el sulfuro de hidrógeno, amoníaco, la humedad y el CO<sub>2</sub> deben eliminarse tanto como sea posible. El H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> son de especial interés, por su naturaleza tóxica y extremadamente corrosiva, y además, dañan las unidades CHP y las partes metálicas de los equipos. La concentración de H<sub>2</sub>S debe ser especialmente controlada por la generación de SO<sub>2</sub> producto de la combustión (Irimi Angelidaki et al., 2018). Para el uso en calderas se debe garantizar una concentración de H<sub>2</sub>S menor de 1000 ppm, para la producción de energía eléctrica el límite es de 100 ppm y para el uso vehicular la concentración de

H<sub>2</sub>S debe ser inferior a 16 ppm (Muthudineshkumar & Anand, 2019). La humedad debe ser eliminada, porque puede corroer el sistema de suministro de combustible y las partes metálicas de los motores, además el CO<sub>2</sub> reacciona químicamente con la humedad para formar un ácido débil corrosivo. En el caso del CO<sub>2</sub>, para aplicaciones simples como calentadores o motores de combustión interna la remoción no es necesaria, el CO<sub>2</sub> simplemente pasa a través del quemador o motor. Para aplicaciones más complejas como uso vehicular, que requieren combustibles de mayor densidad, el CO<sub>2</sub> y otros gases contaminantes deben ser removidos (Varnero Moreno, 2011).

Entre las tecnologías de purificación del biogás se encuentran las tecnologías físico químicas y biológicas (Irimi Angelidaki et al., 2018). Dentro de las tecnologías fisicoquímicas está la absorción física utilizando un sistema de lavado con agua, el método de absorción física utilizando disolventes orgánicos, el método de absorción química utilizando soluciones de aminas, la adsorción por oscilación de presión, la separación de membrana, la separación criogénica y la hidrogenación química. Las tecnologías biológicas generalmente se clasifican en quimioautotróficas y fotosintéticas, con la principal ventaja de que el CO<sub>2</sub> se convierte en otros productos que contienen energía o alto valor agregado en condiciones operativas moderadas (presión atmosférica, bajas temperaturas) contribuyendo a procesos sostenibles y de economía circular.

- **Digestato**

El digestato es uno de los productos finales de la DA. Este material es rico en macro y micronutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas, razón por la cual presenta potencial para ser utilizado como biofertilizante. En la Tabla 1-6, se presenta la caracterización de digestato de estiércol porcino; nótese que la concentración de ST es inferior al 5%, debido a que la DA de este material se realiza con bajo contenido de sólidos, por causa del manejo en las granjas porcícolas (agua de lavado que se mezcla con el estiércol) o por la dilución utilizada en la digestión para evitar inhibición por altas concentraciones de amoníaco. El digestato presenta los macronutrientes primarios N, P y K y además contiene macronutrientes secundarios y micronutrientes requeridos por las plantas para su desarrollo (Koszel & Lorencowicz, 2015).



**Tabla 1-6:** Valores de caracterización de digestato de estiércol porcino.

Parámetro	Valores
pH	<sup>1</sup> 8.03; <sup>2</sup> 8.0; <sup>3</sup> 7.5
ST	<sup>1</sup> 1.93 % (m/m); <sup>2</sup> 45.9 g/L; <sup>3</sup> 2.8 %
SV	<sup>1</sup> 0.39 % (m/m); <sup>3</sup> 29.9 g/L
SS	<sup>3</sup> 19.3 g/L
AGV	<sup>3</sup> 73.3 mg/L
DQO	<sup>1</sup> 5585 mg/L; <sup>4</sup> 32500 mg/L
DQOs	<sup>1</sup> 3008 mg/L; <sup>2</sup> 2900 mg/L; <sup>3</sup> 8300 mg/L
NT	<sup>2</sup> 5.0 kg/ton
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	<sup>1</sup> 1449 mg/L; <sup>2</sup> 1984 mg/L; <sup>3</sup> 2574.6 mg/L; <sup>4</sup> 4.0 kg/ton
P	<sup>2</sup> 0.9 kg/ton
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	<sup>1</sup> 12.74 mg/L; <sup>3</sup> 2574.6 mg/L
Cl <sup>-</sup>	<sup>3</sup> 2525.2 mg/L
K	<sup>2</sup> 2.8 kg/ton

ST, sólidos totales; SV, sólidos volátiles; SS, sólidos solubles; AGV, ácidos grasos volátiles; DQO, demanda química de oxígeno; DQOs, demanda química de oxígeno soluble; NT, nitrógeno total.

Fuente: (<sup>1</sup>Liu et al., 2015; <sup>2</sup>Seadi et al., 2008; <sup>3</sup>Shi et al., 2019; <sup>4</sup>Wandera et al., 2018)

En comparación con el estiércol animal fresco, el digestato presenta una mayor homogeneidad y disponibilidad de nutrientes, una mejor relación C/N y olores significativamente reducidos (hasta en un 80%) (Seadi et al., 2008). Cabe aclarar, que el uso agrícola del digestato debe ser evaluado para no causar inestabilidad en los suelos, y se deben conocer sus características fisicoquímicas y microbiológicas. En Colombia, se deben tener en cuenta los lineamientos de la NTC 5167 de 2020: la cual establece los requisitos que deben cumplir y los ensayos a los cuales deben ser sometidos los Productos para la industria agrícola, productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas o acondicionadores de suelo. Propiedades químicas como pH, salinidad, contenido de nutrientes y metales pesados deben ser analizadas antes de la adición del material; de igual manera, la carga de patógenos en el material debe ser evaluada y se recomienda contrastar el balance de nutrientes a aportar y los requeridos por el suelo. Además, las emisiones de contaminantes producto del almacenamiento y la aplicación del digestato en el suelo se deben estudiar y evaluar.

La DA disminuye la relación C/N como consecuencia del consumo de carbono como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en la producción de biogás y produce una acumulación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N incrementando la relación NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-/N (Iocoli et al., 2019). Los cambios mencionados varían dependiendo del tipo de materia orgánica

digerida, en los sustratos ricos en nitrógeno la acumulación de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  será mayor que en los sustratos con alto contenido de carbono. En la Tabla 1-7, se presenta la composición de porcínaza (estiércol, orina, restos de alimento y agua de lavado) y digestato de porcínaza donde se pueden identificar los cambios en diversos parámetros después de la digestión y también se muestran parámetros para digestato de estiércol bovino (estiércol más restos de comida) y de ave (estiércol más aserrín). Se destaca, en relación con el estiércol porcino, el incremento de la relación  $\text{NH}_4^+\text{-N/N}$  por la acumulación del ion amonio durante el proceso de DA y el incremento del pH que luego de la DA tiende a la neutralidad. Se observa la disminución de la concentración de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  después de la DA de la porcínaza, esto se debe a que una parte es utilizada para el crecimiento de los microorganismos anaerobios y también a la formación de estruvita y carbonato de amonio (Möller & Müller, 2012). Así mismo, la concentración de ion amonio en el digestato de estiércol porcino (1011 mg/L) es mucho mayor en comparación con el digestato de estiércol bovino (181 mg/L) y de ave (508 mg/L) esto dada la diferencia en la relación C/N inicial que era de 30.14 y 26.04 para el estiércol bovino y estiércol de ave, respectivamente, en comparación con una relación C/N muy baja para el estiércol porcino de 9.21.

**Tabla 1-7:** Parámetros porcínaza, digestato porcínaza y digestato proveniente de otros tipos de estiércol.

Parámetro	Porcínaza	Digestato de porcínaza	Digestato estiércol de bovino	Digestato estiércol de ave
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	2240	1011	181	508
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	47.7	14.6	28.5	8.5
NTK (mg/L)	3083	1358	970	1337
N (mg/L)	3131	1373	999	1345
C (mg/L)	28820	2160	8870	8680
P (mg/L)	460.0	25.2	40.8	52.0
S (mg/L)	323.6	159.6	212.4	234.4
$\text{NH}_4^+\text{-N/N}$	0.72	0.74	0.18	0.38
C/N	9.21	1.57	8.88	6.45
N/P	6.81	54.48	24.48	25.87
pH	5.1	7.63	8.06	7.65
CE (S/m)	2.315	1.235	2.14	1.912
ST (g/L)	72.54	6.65	25.69	33.44
SV (g/L)	55.15	3.05	10.26	14.64

Fuente: Tomado de (Iocoli et al., 2019)

En referencia a los microorganismos patógenos presentes en el digestato, los tiempos de retención mayores a tres semanas y bajo condiciones mesofílicas pueden eliminar microorganismos patógenos como protozoos, platelmintos, y especies de los géneros *Salmonella*, *Ancylostoma*, y *Vibrio*. Sin embargo, para otros patógenos, los procesos anaeróbicos mesofílicos son bastante ineficaces con pequeñas reducciones de *Escherichia coli*, y especies de los géneros *Taenia* y *Enterococcus*. Es importante entonces, controlar el uso del digestato, conocer la procedencia de los sustratos y hacer evaluaciones microbiológicas. Por su parte, el consumo energético del manejo del digestato, separación de fases e higienización son cubiertas por el biogás generado en los sistemas de DA (Timonen et al., 2019).

La aplicación del digestato como biofertilizante genera ventajas ambientales y económicas. Aunque, el almacenamiento, transporte y la aplicación del digestato generan emisiones de amoníaco en el orden de (8.2 y 8.4 kgCO<sub>2</sub>-eq/kg-N), las cuales son mayores que las causadas por fertilizantes minerales 6.4 kgCO<sub>2</sub>-eq/kg-N, al sumar las emisiones de la obtención de materias primas, la obtención de energía renovable mediante DA y el uso del digestato, resultan menores que las causadas por el uso de energías fósiles y la producción de fertilizantes (Timonen et al., 2019). Cabe destacar que las emisiones asociadas al uso del digestato son menores a las ocasionadas por el uso de estiércol sin tratamiento (Iocoli et al., 2019). Además, es posible disminuir las emisiones de amoníaco a partir del digestato con el uso de diversos materiales, entre ellos las zeolitas que logran reducciones en las emisiones durante el almacenamiento y aplicación, superiores al 70% (Portejoie et al., 2003).

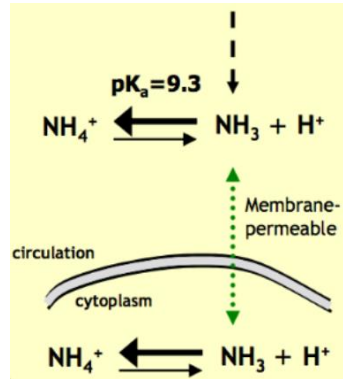
### **1.3.3 Inhibición del proceso de digestión anaerobia**

Los rendimientos de la DA se ven afectados por la presencia de inhibidores o las condiciones ambientales del proceso. Compuestos como amoníaco, H<sub>2</sub>S, AGVs o factores del proceso como temperatura y pH, pueden inhibir la metanogénesis. En la DA de sustratos con altos contenidos de nitrógeno, como los estiércoles animales, la proteína y el ácido úrico se descomponen en amoníaco y altas concentraciones causarían inhibición. El contenido de azufre en los sustratos podría generar altas concentraciones de ácido sulfhídrico y por ende condiciones tóxicas en un ambiente anaeróbico. Para la eliminación de H<sub>2</sub>S en el digestor se usa cloruro férrico y la aireación con oxígeno se usa para oxidar el sulfuro en el digestato (Q. Zhang et al., 2016). Altas concentraciones de AGVs también pueden causar inhibición, en estos casos cloruro férrico o sulfato se adicionan al digestor para precipitar los ácidos o enriquecer cepas funcionales que mitiguen la inhibición.

▪ **Inhibición por amoníaco**

La inhibición de la DA está directamente relacionada con materia orgánica con alto contenido de nitrógeno. El nitrógeno amoniacal, que incluye el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y el amoníaco libre ( $\text{NH}_3$ ) se produce durante la degradación de materia orgánica nitrogenada como proteínas, aminoácidos, urea y ácidos nucleicos (Astals et al., 2018). En los reactores anaerobios, alrededor del 80% del nitrógeno orgánico en la materia prima se transforma en nitrógeno amoniacal (Wijesinghe et al., 2018a). El amoníaco es un nutriente esencial para el crecimiento bacteriano en la DA (Yenigün & Demirel, 2013); además, la concentración óptima de amoníaco garantiza la capacidad buffer del medio metanogénico, lo que aumenta la estabilidad del proceso de digestión. Las concentraciones de nitrógeno amoniacal consideradas beneficiosas para el proceso de DA, van hasta 200 mg/L y sin efecto negativo hasta 1000 mg/L (Rajagopal et al., 2013). Mientras que, altas concentraciones de amoníaco causan inhibición de la actividad microbiana y es el principal causante del fracaso de la DA de sustratos con altos contenidos de nitrógeno.

El nitrógeno amoniacal tiene una influencia mínima en la hidrólisis y la acidificación pero puede inhibir fuertemente la metanogénesis (Lu et al., 2018). El FAN se considera la causa principal de inhibición y los metanógenos acetoclasticos son más sencibles que los hidrogenotróficos (Calli et al., 2005; Yang et al., 2019). Se atribuyen dos mecanismos diferentes a la inhibición por amoníaco de los metanógenos (Calli et al., 2005). Según el primer mecanismo, las actividades de las enzimas sintetizadoras de metano son inhibidas directamente por el amoníaco libre. En la segunda, las moléculas de  $\text{NH}_3$  hidrófobas se difunden pasivamente en la célula y se convierten rápidamente en amonio debido a las condiciones de pH intracelular causando un desequilibrio de protones o deficiencia de potasio (Figura 1-3). El  $\text{NH}_3$  que entra en las células provoca un cambio de pH debido a su conversión en  $\text{NH}_4^+$ , mientras absorbe protones en el proceso. Las células deben consumir energía en el equilibrio de protones, utilizando una bomba de potasio ( $\text{K}^+$ ) para mantener el pH intracelular, lo que aumenta los requisitos de energía de mantenimiento y potencialmente provoca la inhibición de reacciones enzimáticas específicas (Rajagopal et al., 2013). La difusión de las moléculas de amoníaco en la pared celular depende de la fisiología de los metanógenos, dentro de los metanógenos acetoclásticos el género *Methanosarcina*, presenta mayor resistencia a la inhibición por  $\text{NH}_3$  que el género *Methanosaeta* gracias a que son células esféricas grandes con mayor relación volumen-superficie (Rajagopal et al., 2013).



**Figura 1-3:** Difusión del amoníaco en las células causando desequilibrio protónico

Fuente: (Steinmetz, 2018)

pKa: constante de disociación

La concentración de equilibrio entre amonio y FAN está dada por la Ecuación (1.3). Según Hansen, Angelidaki and Ahring, (1998), la concentración de FAN depende principalmente de tres parámetros: TAN, pH y temperatura (Ecuación (1.4)). Además, la fuerza iónica también se considera un parámetro significativo, especialmente para soluciones concentradas (Nielsen & Angelidaki, 2008).



$$NH_3 = TAN * \left( 1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-\left(0.09018 + \frac{2729.92}{T(K)}\right)}} \right)^{-1} \tag{1.4}$$

Dónde: NH<sub>3</sub> es la concentración de nitrógeno amoniacal libre - FAN; TAN es la concentración de nitrógeno amoniacal total; pH es el valor de pH dentro del reactor; y T(K) es la temperatura en kelvin.

Trabajar con una TCO alta representa ventajas, iniciando por disminución de los costos de inversión inicial, disminución de requisitos de calefacción, disminución del volumen del digestato. Sin embargo, en el caso de los residuos porcícolas, trabajar con altas TCO implica riesgo de inhibición. Duan *et al.* (2019) evaluaron diferentes concentraciones de ST (3%-8%) y encontraron una máxima producción de metano con 5% e indicaron que la degradación incompleta y la sobrecarga inhibieron la actividad de las Archaeas. Los investigadores encontraron que incrementar la TCO entre 1.3 y 3.03 gSV/L/día incrementaba los riesgos de inhibición por amoníaco, los valores de pH tendían a

subir debido al incremento en las concentraciones de TAN y FAN y con una TCO de 3.03 gSV/L/día se alcanzó el rango inhibitorio (1500-3000 mgTAN/L con pH superior a 7.4).

▪ **Inhibición por amoníaco en la digestión anaerobia de residuos porcícolas**

Los residuos porcícolas presentan un alto contenido de nitrógeno por lo cual al ser sometidos a DA se presentan concentraciones inhibitorias de TAN (Tabla 1-8). Duan *et al.* (2019), evaluaron el efecto de la TCO en la digestión anaeróbica del estiércol de cerdos en reactores semicontinuos CSTR, los autores encontraron que con cargas superiores a 2 gSV/L/día, los valores de TAN y FAN se encontraban dentro de los rangos inhibitorios ocasionando disminución en el rendimiento de metano y con una carga de 3 gSV/L/día se presentaba una inhibición del 27% sobre el rendimiento de metano.

**Tabla 1-8:** Inhibición por amoníaco en la DA de estiércol porcino

Tipo de efecto y referencia	Características del estiércol de cerdo	TCO (gSV/L/día), (% ST)	pH	T (°C)	TAN (mg/L)	FAN (mg/L)	Rendimiento (m <sup>3</sup> -CH <sub>4</sub> /kg-SV) (% de inhibición)
Efecto de la carga orgánica (Duan et al., 2019)	ST: 23.93 % SV: 82.76% NTK: 4.36 g/kg C/N: 10.64	1.13 (3 %)	7.19	35	<1500	-	0.39
		1.51 (4 %)	7.27	35	<1500	-	0.43
		1.89 (5 %)	7.32	35	<1500	-	0.44
		2.27 (6 %)	7.39	35	-	-	0.38
		2.65 (7 %)	7.42	35	-	-	0.37
		3.03 (8 %)	7.45	35	2500	>90	0.32 (27%)
Efecto del pH (Rajagopal et al., 2013)	Estiércol fresco	-	8	37	-	316	Inhibición
		-	7.4	37	-	86	Restablecimiento de la utilización metanogénica de los AGV
Efecto de la temperatura (Hansen et al., 1998)	ST: 4.5%	-	8.06	37	5900	750	0.19
		-	8.15	45	6000	1400	0.141
		-	7.97	55	6000	1600	0.067
		-	8.15	60	6100	2600	0.022
Efecto de la concentración de TAN y la temperatura (García & Angenent, 2009)	Porcinaza SV: 20g/l Nota: Agregaron NH <sub>4</sub> Cl para incrementar TAN; control de pH	1- 4.0 (0-380 días)	7.5-7.6	25	1200		0.31
			7.5-7.6	25	4000	>80	0.17 (45%)
			7.5-7.6	35	4000	>80	0.27 (13%)
			7.5-7.6	25	>5200	250	0.16 (50%)
	(Hu et al., 2019)	DA seca, ST:23%, estiércol pretratado a 70 °C por tres días				Cambio de 4000 a 5000	Fuerte inhibición
Efecto de la concentración de FAN (Rajagopal et al., 2013)	Co-digestión de estiércol porcino con estiércol bovino		7.6	51		1450	50%

### **1.3.4 Digestión anaerobia en el contexto internacional y nacional**

A nivel mundial la producción de biogás está liderada por Europa y América del Norte, con 52.78% y el 18.97% de la producción mundial, respectivamente, a su vez, continentes con un mayor porcentaje de países en desarrollo, como Asia, Oceanía y América del Sur, aportan 24.58%, 3.14% y 0.52% de la producción mundial de biogás, respectivamente (Esteves et al., 2019).

En Europa, entre el año 2009 y el 2021 las plantas de biogás se incrementaron de 6507 a 18843 (Hosseini et al., 2023). Alemania ha sido el principal promotor del biogás en Europa, a 2015 contaba con más de 10000 plantas. Entre 2009 y 2011 alrededor de 1000 nuevas plantas al año fueron instaladas, aunque su rápido crecimiento se redujo a partir del año 2014 como consecuencia de la entrada en vigencia de la nueva ley de energías renovables creada para reducir el uso de cultivos energéticos y reenfocar a la industria en materias primas derivadas de desechos, por lo que en 2014 sólo 150 nuevas plantas fueron instaladas. Italia, ocupa el segundo lugar en la producción de biogás en Europa con alrededor de 1500 plantas, también introdujo cambios en su esquema de incentivos en 2013 para promover plantas de menor escala y la utilización de bio-residuos como materia prima (Lambert, 2017). En América del norte, en Estados Unidos hay aproximadamente unas 2.200 plantas dedicadas principalmente al tratamiento de aguas residuales (Lambert, 2017).

En Asia, el principal representante de la producción de biogás es China, en 1970 se instalaron más de siete millones de digestores, y hacia 2007 ya había 26.5 millones de plantas de biogás. En India, en 1999 había más de tres millones de pequeñas plantas de biogás y en 2007 se construyeron casi cuatro millones de biorreactores domésticos (UNAL & TECSOL, 2018).

En Latinoamérica, el desarrollo de la tecnología es limitado (Garfí et al., 2016). Sin embargo, la mayoría de los países tienen algún desarrollo en el tema. Brasil es el principal promotor, para 2014 producía el 8.75% de la electricidad a partir de biomasa, con una capacidad instalada de 12303 MW para generación térmica con biomasa y con biogás. La mayoría de las plantas de biogás están ubicadas en propiedades agrícolas para procesar residuos y en rellenos sanitarios (IEA Bioenergy, 2015).

La producción colombiana de biogás se desarrolla en sistemas a pequeña escala, en digestores tubulares de bajo costo (André et al., 2018; Castro et al., 2017; Escalante et al., 2018), de acuerdo con Tavera-Ruiz *et al.* (2023) quienes recopilaron información sobre 996 sistemas encontraron que



el 79% eran digestores tubulares psicrófilos de bajo costo; no obstante, en los últimos años se han implementado algunos proyectos a gran escala. Entre los proyectos a gran escala, se destacan proyectos en el sector avícola, tratamiento de aguas residuales, industria de alimentos, porcícola y palmicultor (Tabla 1-9). Además de los proyectos mencionados en la Tabla 1-9, se tiene conocimiento de biodigestores tubulares a pequeña y mediana escala para el tratamiento de porcina y estiércol bovino en los departamentos de Cundinamarca, Antioquia, Valle del Cauca y Nariño. El biogás en sistemas a pequeña escala se utiliza para los mismos requerimientos de los sistemas de producción, calentamiento de lechones en granjas porcícolas, y para cocción de alimentos. A gran escala, el biogás es utilizado para la generación de energía eléctrica; sin embargo, en muchos casos el biogás no es utilizado en su totalidad y el excedente es quemado en antorchas de emergencia o liberado al ambiente, por escases de tecnología para su utilización. Por su parte, el digestato, tanto líquido como sólido, es utilizado como fertilizante que, junto con la generación de energía renovable, el tratamiento de aguas residuales y la reducción de emisiones atmosféricas son los beneficios destacados de la tecnología.

A pesar de las ventajas asociadas a la DA, y que su desarrollo en Colombia ha ido evolucionando en los últimos años, el desarrollo aún es limitado y con un gran potencial por aprovechar. Por tanto, se requiere investigación contextualizada que permita incrementar los rendimientos de la DA con estrategias económicamente sostenibles, que permitan avanzar en la implementación de la tecnología y así poder dar manejo adecuado a los residuos, evitar contaminación ambiental, generar energía renovable y recuperar nutrientes.

**Tabla 1-9:** Proyectos de biogás en Colombia.

Proyecto	Ubicación	Biomasa	Tecnología	Biogás generado	Uso del biogás	Beneficios
Huevos kikes	Caloto, Cauca.	164 m <sup>3</sup> /día de agua con gallinaza de 1100000 aves.	Biodigestor de 4600 m <sup>3</sup> con recirculación de agua. Tecnología Alemana. Moto generador	-	Generación de energía eléctrica, 0.8 MW.	Abono líquido. Abono con calcio y fósforo para mejoramiento de suelos ácidos
PTAR de Cali	Cali, PTAR Cañaveralejo	Lodo de tratamiento de aguas residuales municipales. DBO <sub>5</sub> : 153 mg/L SST: 133 mg/L	-	Metano: 63-65% CO <sub>2</sub> : 25% H <sub>2</sub> S: 1.5 ppm	Generación de energía eléctrica, 0.8 MW.	Proyecto MDL
PTAR de Bavaria	Cali	125 m <sup>3</sup> /h de aguas residuales industriales. 14000 kg DQO/día 20% recirculación	UASB presión constante	1935 m <sup>3</sup> /día 4000 kg/h Metano: 80% H <sub>2</sub> S: 5% PC: 23 MJ/ m <sup>3</sup>	-	Tratamiento de aguas residuales. Producción de abono
Porcícola Aliar S.A – FAZENDA	Puerto Gaitán, Meta	309848 m <sup>3</sup> /día de porcinaza de granja Machijure. 72800 cerdos de ceba con peso promedio de 70 kg	4 biodigestores de flujo continuo con 16800 m <sup>3</sup> de capacidad	136528 m <sup>3</sup> /día Metano: 63.501% CO <sub>2</sub> : 36.359% PC: 23.816 MJ/ m <sup>3</sup>	Proyecto de generación de energía eléctrica. Quema por antorcha.	Reducción de emisiones atmosféricas. Reducción en huella hídrica por uso de biosólidos y biol como fertilizante para la producción de pasto, maíz o soya
Manuelita	San Carlos de Guaroa, Meta	460000 m <sup>3</sup> /día de lodos provenientes de planta extractora de aceite de palma y palmiste, y planta de producción de biodiesel	2 biodigestores de flujo continuo con 19000 m <sup>3</sup> de capacidad	317732 m <sup>3</sup> /mes Metano: 57% H <sub>2</sub> S: 307 ppm	Proyecto de generación de energía para uso en planta extractora de aceite y planta productora de biodiesel	Reducción de consumo de energía de la red. Reducción de emisiones atmosféricas. Reducción en huella hídrica. Uso de biol como fertilizante de los diferentes cultivos de palma.

Fuente: Tomado de (UNAL & TECSOL, 2018)

## **2. Capítulo 2. Zeolita ecuatoriana natural: un adsorbente de amoníaco efectivo para mejorar la producción de metano a partir de residuos porcícolas**

### **Resumen**

La DA de residuos porcícolas representan una oportunidad para la obtención de energía renovable, biofertilizante y la reducción de impactos ambientales. Sin embargo, la baja relación C/N del estiércol porcino genera altas concentraciones de nitrógeno amoniacal en el proceso de digestión, lo que reduce la producción de metano. Las zeolitas son consideradas como adsorbentes de amoníaco eficaces. Dependiendo de su origen, las características y propiedades de las zeolitas naturales pueden variar significativamente haciendo necesarios estudios específicos para aplicaciones específicas; por lo que en esta investigación se estudió la capacidad de adsorción de amoníaco de la zeolita natural ecuatoriana bajo diferentes condiciones de operación. Posteriormente, se evaluó su efecto sobre la producción de metano a partir de desechos porcinos utilizando tres dosis de zeolita, 1.0, 4.0 y 8.0 g/L, en biorreactores discontinuos de 1 L. Los resultados mostraron que la zeolita natural ecuatoriana tiene una capacidad de adsorción de alrededor de 19 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z cuando se usa solución de cloruro de amonio y una capacidad de adsorción de entre 37 y 65 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z cuando se usa residuos porcícolas. En cuanto a la producción de metano, la adición de zeolita tuvo un efecto significativo ( $p < 0.01$ ), ocasionando un incremento de hasta el 28% hacia el día 22 del experimento. Las dosis de zeolita que brindaron mayor producción de metano fueron 4.0 y 8.0 g/L, lo que llevó a valores de 0.375 y 0.365 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV, frente a los valores de 0.350 y 0.343 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg SV que se obtuvieron para los tratamientos sin adición de zeolita y utilizando una dosis de 1.0 g/L, respectivamente. La adición de zeolita natural ecuatoriana significó no solo un aumento significativo en la producción de metano en la DA de los desechos porcinos, sino también una mejor calidad del biogás, al presentar mayores porcentajes de metano y menores concentraciones de H<sub>2</sub>S.

## 2.1 Introducción

La industria porcina juega un importante papel en el cambio climático ya que emite aproximadamente 668 millones de toneladas anuales de CO<sub>2</sub>-eq, correspondiente al 9% de las emisiones del sector pecuario, que, a su vez, representa entre el 7 y el 18% de las emisiones mundiales de los GEI antropogénicos (Hristov et al., 2013) y el 64% de las emisiones de amoníaco (Wijesinghe et al., 2018a). Las emisiones del sector porcino (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>, principalmente) corresponden a las diferentes actividades asociadas a la actividad como producción de alimentos para los cerdos, consumo de energía en las granjas, transporte y manejo del estiércol. El manejo del estiércol representa alrededor del 27 % de las emisiones, de las cuales el 19 % corresponden a CH<sub>4</sub> y 8 % a N<sub>2</sub>O (Gerber et al., 2013). Por lo tanto, la industria porcina a nivel mundial enfrenta el desafío de reducir su impacto ambiental manteniendo su rentabilidad.

La digestión anaerobia (DA) es uno de los métodos más efectivos de manejo de los residuos porcícolas ya que permite la reducción de las emisiones de GEI y la obtención de energía renovable y biofertilizante. Sin embargo, dado que el estiércol porcino es un material rico en proteínas con un contenido importante de nitrógeno, durante el proceso de digestión se generan altas concentraciones de nitrógeno amoniacal, lo que provoca la inhibición del proceso (Astals *et al.*, 2018; Yenigün & Demirel, 2013).

La inhibición por nitrógeno amoniacal depende del tipo de sustrato, el inóculo utilizado, los parámetros de operación y períodos de aclimatación microbianas (Cardona *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2019). Generalmente, se produce en el rango de 1500 – 3000 mg/L de TAN con un pH superior a 7.4, y con una concentración de TAN superior a 3000 mg/L el amoníaco es tóxico independientemente del pH (Astals et al., 2018; Calli et al., 2005). La inhibición puede ser del 100% en un rango de 8000 – 13000 mg/L dependiendo de la aclimatación microbiana y el pH del sistema (Abouelenien et al., 2010).

Se han desarrollado varias estrategias de mitigación para la digestión de materias primas con alto contenido de nitrógeno, tales como, pretratamiento mediante la adsorción de contaminantes (R. Li et al., 2019), ajuste de la relación C/N usando codigestión (Neshat et al., 2017), dilución del contenido del reactor (Rajagopal et al., 2013), control de pH y temperatura para reducir la toxicidad por amoníaco (Fernandes et al., 2012), aclimatación de los consorcios microbianos a altos niveles

de amoníaco (Abouelenien et al., 2009), inmovilización de microorganismos mediante el uso de diferentes tipos de materiales como zeolita, arcilla, carbón vegetal, carbón activado y fibra de coco (Arif et al., 2018), bioaumentación con la adición de microorganismos específicos (Y. Li et al., 2017) y la remoción del amoníaco utilizando métodos como precipitación de estruvita, intercambio iónico y uso de adsorbentes (Bayrakdar et al., 2017). El uso de zeolita se destaca por su capacidad de absorber amoníaco y proporcionar una superficie para inmovilizar microorganismos anaeróbicos funcionales, lo que permite mejorar el proceso de digestión (Lourinho et al., 2020).

Las zeolitas son aluminosilicatos de elementos alcalinos y alcalinotérreos de carácter hidratado (Silvio Montalvo et al., 2012). Presentan estructuras de tipo cristalino, formadas por la combinación tridimensional de tetraedros de la forma  $TO_4$ , siendo O la representación del elemento oxígeno presente en los vértices y T un elemento en coordinación tetraedral; los elementos más comunes en esta posición son Si, Al, y Fe (Gelves Diaz, 2017). Son materiales porosos caracterizados por su capacidad para hidratarse y deshidratarse de forma reversible, adsorber moléculas de diámetro transversal apropiado e intercambiar sus cationes constituyentes sin un cambio importante en su estructura (Silvio Montalvo et al., 2012). Su capacidad de intercambio catiónico se debe a que poseen cationes débilmente unidos como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , que pueden reemplazarse fácilmente por otros cationes dentro de una solución (Wijesinghe et al., 2018a). Es un adsorbente de uso común debido a su estructura porosa y sus propiedades de adsorción, intercambio iónico y catalíticas, además de ser un mineral de bajo costo y generalizado en ambientes terrestres (R. Li et al., 2019).

La remoción de amoníaco por zeolita natural está influenciada por factores como concentración inicial de iones amonio, pH, temperatura, tiempo de reacción o contacto, tamaño de partícula, dosis de adsorbente y otras especies de cationes y aniones presentes en el medio (Adam et al., 2019). Sin embargo, cada tipo de zeolita, dadas sus características especiales, debe investigarse individualmente (H. Huang et al., 2010), en vista de que los efectos de los factores mencionados sobre el rendimiento pueden variar dependiendo del origen. En la Tabla 2-1, se presenta la capacidad de adsorción de amonio por parte de algunos tipos de zeolitas a diferentes condiciones de operación. Como se puede observar en la tabla, la capacidad de adsorción de las zeolitas naturales de diferentes partes del mundo presenta valores muy variables desde  $6.30 \text{ mg-NH}_4^+/\text{g-Z}$  para la zeolita australiana hasta  $49 \text{ mg-NH}_4^+/\text{g-zeolita}$  para la mesolita. Los tiempos utilizados son también muy variables y van desde unos cuantos minutos hasta tres días. El tiempo de contacto puede representar implicaciones importantes en un sistema de DA a escala real, puesto que podría crear la necesidad de unidades

adicionales o incremento de tamaños de las unidades dependiendo de la forma en que se usen los adsorbentes.

**Tabla 2-1:** Capacidad de adsorción de iones amonio por diferentes zeolitas naturales.

Material	Capacidad (NH <sub>4</sub> -N, mg/g-zeolita)	pH	Temperatura (°C)	Tiempo de contacto	Tamaño (mm)
Zeolita australiana	6.30	4-6	25-45	8 horas	-
Zeolita china	12.60	6.8	26	5-600 min	1-10
Clinoptilolita China	11.20	~6	20	1.5-2.5 horas	-
Zeolita iraní	8.51-10.39	~7	25	30 min	0.25-2
Mordenita neozelandesa	9.48	7.5	-	3 días	0.5-0.71
Clinoptilolita gordiense	9.47 y 16.32	~7 y 6-8	25 y 40	3 horas	0.60-2.8
Mesolita	49.00	6-7	20	4 horas	0.1-0.6
Zeolita de Azerbaiyán Occidental	43.47	7.5	20-40	45 min	-
Clinoptilolita turca	30.12	~7	21-50	-	-
Clinoptilolita canadiense	20	-	18.4-22.9	-	-
Clinoptilolita estadounidense	20-21	-	18.5	-	-
Clinoptilolita iraní	28	-	17.8	-	-

**Fuente:** tomado de J. Huang *et al.* (2018) y Adam *et al.* (2019)

El efecto de la zeolita en la DA de residuos porcícolas se ha reportado, con resultados significativos tanto en la remoción de contaminantes como en el aumento de la producción de biogás (Lu *et al.*, 2018; Tada *et al.*, 2005; Q. Wang *et al.*, 2011; Wijesinghe *et al.*, 2018a; Zheng *et al.*, 2015). Sin embargo, el rango de dosis de zeolita reportadas para una mayor eficiencia en la producción de biogás es contradictorio; los datos reportados van desde aumentos en la producción de biogás con dosis entre 2 y 4 g/L, e inhibición con dosis superiores a 6 g/L (Kotsopoulos *et al.*, 2008; Milán *et al.*, 2001). Otros estudios reportan incrementos mayores con dosis de 40 g/L (Wijesinghe *et al.*, 2018a) y hasta 60 g/L (L. Lin, Wan, *et al.*, 2013; Q. Wang *et al.*, 2011). Por otro lado, existen aproximadamente 50 tipos diferentes de zeolitas (clinoptilolita, erionita, chabasita, mordenita, heulandita, phillipsita, etc.) disponibles en el mundo, provenientes de diferentes fuentes, con composición química variable y diferentes estructuras cristalinas (Wijesinghe *et al.*, 2016). Las características y propiedades de adsorción de las zeolitas naturales pueden variar significativamente

según su origen, composición y estructura (Adam et al., 2019). Debido a esto, se requieren más estudios para determinar la eficiencia de zeolitas específicas.

La zeolita ecuatoriana tiene importancia comercial en América Latina, ya que se comercializa en Ecuador, Colombia, Guatemala y Perú. Si bien, existen algunos reportes sobre su caracterización y aplicaciones (Baykara *et al.*, 2018; Calvo *et al.*, 2009; Margeta *et al.*, 2013), al conocimiento de los autores, los efectos de la zeolita ecuatoriana en la producción de biogás aún no se han examinado, ni cómo sus propiedades fisicoquímicas afectan su capacidad de reducción de nitrógeno amoniacal en condiciones de DA.

Por lo anterior, los objetivos de este capítulo fueron determinar la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de la zeolita natural ecuatoriana; establecer las dosis óptimas de zeolita para adsorber nitrógeno amoniacal en condiciones de DA e investigar su efecto en la producción de biogás.

## **2.2 Metodología**

### **2.2.1 Caracterización de zeolita**

La zeolita utilizada en esta investigación fue zeolita natural ecuatoriana comercializada por la empresa ZEOCOL SAS. El análisis elemental por AAS/AES (Thermo Ice 3000) se utilizó para determinar la composición química. La composición química de la zeolita natural antes y después de la adsorción de amonio se determinó mediante EDX (difractómetro panalytical x'pert pro MPD) y las isotermas de adsorción de nitrógeno se midieron a 77°K usando un Micromeritics Gemini III con un Vac Prep061 como unidad de desgasificación. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se desgasificaron a 473°K durante 60 horas. Los datos se analizaron utilizando el modelo BET para determinar el área de superficie específica. El volumen de poro y la distribución del tamaño de poro se calcularon utilizando el método BJH aplicado a la rama de adsorción de nitrógeno.

### **2.2.2 Determinación de la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita natural**

La determinación de la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita natural se llevó a cabo utilizando una solución de cloruro de amonio y posteriormente residuos porcinos.

Antes de las pruebas de adsorción, la zeolita natural se lavó con agua desionizada para eliminar los residuos solubles en agua y otros materiales indeseables, y luego se secó en un horno a  $100 \pm 5$  °C durante 24 horas, como se informa en la literatura (H. Huang et al., 2010).

### **Determinación de la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal utilizando solución de cloruro de amonio**

La capacidad de adsorción del nitrógeno amoniacal se determinó según la metodología propuesta por Q. Wang *et al.* (2011). La zeolita se puso en contacto con una solución de cloruro de amonio de concentración conocida entre 3000 y 3500 mgNH<sub>3</sub>-N/L y valores de pH entre 5.30 y 5.80, utilizando dosis de 20 g-Z/L. Mediante un diseño de Box-Behnken se establecieron los valores óptimos de algunos de los factores que influyen en la capacidad de adsorción, tomando como referencia algunos valores utilizados por Wijesinghe *et al.* (2016). Los factores evaluados fueron temperatura, velocidad de agitación y tiempo de contacto. Las temperaturas examinadas abarcaron condiciones psicrófilas, mesófilas y termófilas, en el rango de 18 a 56 °C. La evaluación de la DA en esta investigación se realizará bajo condiciones mesofílicas, sin embargo, los valores de temperatura a evaluar se definieron con el objetivo de proporcionar información de la capacidad de adsorción pensando en sistemas de DA que funcionen bajo las otras condiciones. En cuanto a la velocidad de agitación, se cubrió un rango entre 0 y 100 rpm, teniendo en cuenta que la DA bajo condiciones reales opera con y sin agitación. El tiempo de contacto se estableció entre 1 y 24 horas, según la literatura (J. Huang *et al.*, 2018; Wijesinghe *et al.*, 2016). Se analizó el nitrógeno amoniacal antes y después del proceso de adsorción y se calculó la cantidad de amonio adsorbido mediante la Ecuación (2.1).

$$G = (C_i - C_{eq})V/m \quad (2.1)$$

Donde:

G: es la cantidad de amonio adsorbido por unidad de peso de zeolita (mg/g)

C<sub>i</sub>: es la concentración inicial de NH<sub>3</sub>-N (mg/L)

C<sub>eq</sub>: es la concentración NH<sub>3</sub>-N en el tiempo de equilibrio (mg/L)

V: es el volumen de solución (L)

m: es la dosificación de zeolita (g)

Luego de obtener los resultados del diseño de Box-Behnken, se implementó un experimento factorial con un esquema de aleatorización, que incluyó las condiciones de operación obtenidas para maximizar la adsorción, así como dos tiempos adicionales y condiciones de agitación. Finalmente, se realizó un experimento factorial con las mejores condiciones de tiempo de contacto y velocidad



de agitación, que resultó en la mayor cantidad de amonio adsorbido. Este experimento se realizó a las temperaturas de interés 18, 37 y 56 °C.

### **Determinación de la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal utilizando residuos porcícolas**

La capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal de la zeolita en residuos porcícolas se determinó utilizando los valores de tiempo de contacto y velocidad de agitación establecidos como los que maximizan la adsorción en los experimentos realizados previamente, utilizando una solución de cloruro de amonio. De nuevo, las temperaturas examinadas fueron 18, 37 y 56 °C. Se seleccionaron tres tipos de residuos porcícolas para el experimento (Tabla 2-2): porcínaza líquida (PL); una mezcla de porcínaza líquida y sólida con 8% ST (PL + PS); una mezcla de PL + PS con 8% de ST, luego de ser digerida anaerobiamente por 27 días a 37 °C (MD). La dosis de zeolita para cada tratamiento se definió manteniendo la misma relación entre mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z utilizada en el experimento factorial anterior.

**Tabla 2-2:** Caracterización de los tipos de residuos porcícolas.

<b>Parámetro</b>	<b>PL</b>	<b>PL+ PS</b>	<b>MD</b>
pH	6.31	6.92	7.23
TAN (mg/L)	545.16	1188.6	2362.36
Conductividad eléctrica 1:100 (dS/m)	0.08	0.21	0.23
Carbono orgánico oxidable total (g/L)	3.92	28.1	28.3
Sólidos insolubles en agua (g/L)	15.90	83.3	69.7
Fósforo total (g/L)	0.645	4.16	2.22
Potasio total (g/L)	0.577	1.42	1.91
Calcio total (g/L)	1.78	4.29	3.17
Magnesio total (g/L)	0.335	1.56	0.555
Azufre total (g/L)	N.D.	0.506	0.453
Hierro total (mg/L)	18.6	196	266
Manganeso total (mg/L)	8.82	53.3	28.5
Cobre total (mg/L)	3.29	18.5	17.9
Zinc total (mg/L)	12.6	471	175
Boro total (mg/L)	10.6	9.61	8.9
Sodio total (g/L)	0.192	0.372	0.499
Potasio total (g/L)	0.572	1.41	1.91

### 2.2.3 Efecto de la zeolita en la producción de metano a partir de residuos porcinos en reactores discontinuos

#### Sustrato e inóculo

Las muestras de residuos porcícolas se tomaron de una granja de cerdos de ciclo completo (granja que incluye la totalidad de los grupos etarios) ubicada en la región del Valle del Cauca (Colombia). Las muestras se mantuvieron a 4 °C hasta el inicio de los experimentos. El inóculo, correspondía a un lodo granular tomado de un reactor UASB que trata aguas residuales de un matadero de ganado bovino y que opera a temperatura ambiente en el Valle del Cauca, la temperatura ambiente media del Valle del Cauca es de 24 °C. Este inóculo cumplía con el requisito requerido en esta investigación, de que el reactor del cual se tomara, trabajara a bajas concentraciones de TAN, es decir un inóculo no adaptado a altas concentraciones de TAN, de manera que permitiera evaluar el efecto de la zeolita. El inóculo fue incubado durante una semana a 37 °C±1 para eliminar toda la materia orgánica de fácil digestión antes de iniciar el experimento. El sustrato y el inóculo se caracterizaron de acuerdo con las recomendaciones de Holliger *et al.* (2016). Tanto para el sustrato como para el inóculo, se analizó ST, SV, pH, AGV, TAN y AT. Además, en el caso del sustrato, también se determinó su composición elemental (Tabla 2-3) y el BMP teórico.

**Tabla 2-3:** Caracterización de sustrato e inóculo utilizados para la producción de metano en régimen discontinuo.

Parámetro	Sustrato	Inóculo
pH	6.41 ± 0.07	8.01 ± 0.07
ST (%)	30.57 ± 0.12	7.04 ± 0.21
SV (% <sup>1</sup> )	78.31 ± 1.15	72.05 ± 0.35
TAN (mg/L)	2535.49 ± 16.43	585.06 ± 8.91
AGV (mg/L)	13387.87 ± 16.88	441.40 ± 12.29
AT	8401.45 ± 1.41	4076.25 ± 2.83
C (% <sup>1</sup> )	43.99	ND
H (% <sup>1</sup> )	5.89	ND
O (% <sup>1</sup> )	27.31	ND
N (% <sup>1</sup> )	3.00	ND
S (% <sup>1</sup> )	0.50	ND

<sup>1</sup>% base seca.

ND: No determinado

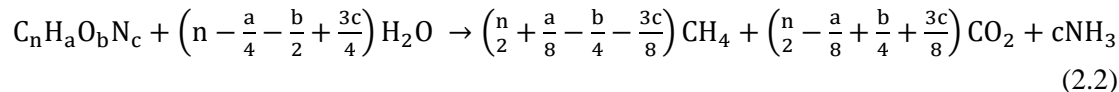
### **Configuración experimental**

Para establecer la dosis de zeolita que genera la mayor producción de biogás durante la DA de los residuos porcícolas se probaron tres dosis de zeolita (1.0, 4.0 y 8.0 g/L) en un experimento de un factor completamente al azar. Como unidades experimentales se utilizaron reactores de 1 L con un volumen efectivo de 700 mL. Los reactores se operaron en modo discontinuo, con una concentración de ST del 8%, concentración a la cual se ha reportado inhibición por nitrógeno amoniacal (Duan et al., 2019). La cantidad de inóculo fue la correspondiente al 20% de los SV totales, se manejó una baja relación inóculo/sustrato para evaluar el efecto de la zeolita en reactores con altas concentraciones de nitrógeno amoniacal, por lo cual, se requería una concentración alta de sustrato. La prueba se realizó sin ajuste de pH, debido a la alta capacidad amortiguadora del estiércol de cerdo, y sin agregar nutrientes adicionales debido a que el estiércol de cerdo tiene los nutrientes necesarios para un crecimiento bacteriano óptimo (Safavi & Unnthorsson, 2018). Cada tratamiento se realizó por triplicado. Los espacios de cabeza de todos los reactores se lavaron con gas N<sub>2</sub> para crear un ambiente anaeróbico dentro de los reactores y se incubaron a 37 °C ± 2 con una velocidad de agitación de 60 rpm. Cada reactor tenía un medidor de flujo de biogás y bolsas de almacenamiento de biogás a partir de las cuales se midió la calidad del biogás. La prueba finalizó cuando la producción diaria de metano durante tres días consecutivos fue <1% del volumen de metano acumulado. Para analizar la estabilidad del proceso se realizaron análisis iniciales y finales de los parámetros de control, como pH, TAN, AT, AGV y DQO.

#### **2.2.4 Métodos analíticos**

Los análisis de caracterización del sustrato, cosustratos e inóculo, así como los de los parámetros de control, se realizaron según los métodos estándar (APHA, 2017). Amoníaco, 4500-NH<sub>3</sub> E. Método volumétrico; Alcalinidad, 2320B. método de titulación; pH por medio de un medidor de pH inmediatamente después de tomada la muestra; DQO, 5220 D. Reflujo cerrado, método colorimétrico; ST, 2540 B. ST secado a 103-105 °C; SV, 2540 E. Sólidos fijos y volátiles incinerados a 550 °C. El análisis elemental (C, H, O, N, S) se determinó utilizando la norma ASTM (5373 y 4239). Las muestras de biogás generadas se analizaron mediante un analizador de biogás (BIOGAS 5000), que mide el contenido de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en porcentaje v/v; así como la concentración NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S en ppm. El TAN se determinó por destilación en una unidad de destilación k-360 y titulación, y el FAN se calculó en función del TAN según Hansen *et al.* (1998) (Ecuación (1.4)).

El BMP teórico se calculó con base en la composición elemental desarrollada por (Buswell & Mueller, 1952) usando las Ecuación (2.2) y (2.3) (Rodrigues et al., 2019).



$$BMP_{Theoretical} (m^3CH_4kg VS^{-1}) = \frac{22.4 \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8}\right)}{12n + a + 16b + 14c} \quad (2.3)$$

El factor 22.4 corresponde al volumen molar del metano ( $Lmol^{-1}$ ) a 273.15 K y 1 atmosfera de presión.

### 2.2.5 Análisis estadístico

Las pruebas de adsorción realizadas con el diseño de Box-Behnken se analizaron con el programa Statgraphics Centurion XVI.II. Para probar la hipótesis de igualdad de medias de los tratamientos se utilizó la prueba de ANOVA. Cuando se encontraron diferencias estadísticamente significativas, se realizó una prueba post-Anova para clasificar los tratamientos. Se utilizó el paquete R versión 3.6.3 y el nivel de significación de la prueba fue de 0.05.

## 2.3 Resultados y discusión

### 2.3.1 Caracterización de zeolita

La zeolita ecuatoriana tuvo una granulometría mixta entre 1-3 mm, y está compuesta por clinoptilolita y cuarzo, con porcentajes de clinoptilolita entre 43% y 69%, según ficha técnica. De acuerdo con su composición química, determinada por AAS/AES, (Tabla 2-4), la zeolita ecuatoriana tiene mayor contenido de Na y menor contenido de K que otras zeolitas naturales como la zeolita natural australiana (Wijesinghe *et al.*, 2016), zeolita natural de Villa Clara, Cuba (Milán *et al.*, 2001), zeolita natural de Evros, Grecia (Kotsopoulos *et al.*, 2008), zeolita natural de Jinyun, Zhejiang, China (L. Lin, Lei, et al., 2013) y zeolitas de otros países (S. Wang & Peng, 2010). Estos resultados pueden representar ventajas para la zeolita ecuatoriana frente a otras zeolitas, ya que, de acuerdo con el grado de liberación de los cationes,  $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ , para la zeolita natural (Wijesinghe *et al.*,

2018b), el  $\text{Ca}^{2+}$  y los cationes  $\text{Na}^+$  son los principales cationes de intercambio con  $\text{NH}_4^+$ . Por el contrario,  $\text{K}^+$  tiene mayor afinidad por la clinoptilolita que el  $\text{NH}_4^+$  y compite con el  $\text{NH}_4^+$  por los sitios activos de la zeolita, ya que se ha reportado que la selectividad iónica de la clinoptilolita natural es  $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  (Jha & Hayashi, 2009; Wijesinghe et al., 2018b).

**Tabla 2-4:** Caracterización de zeolita natural ecuatoriana.

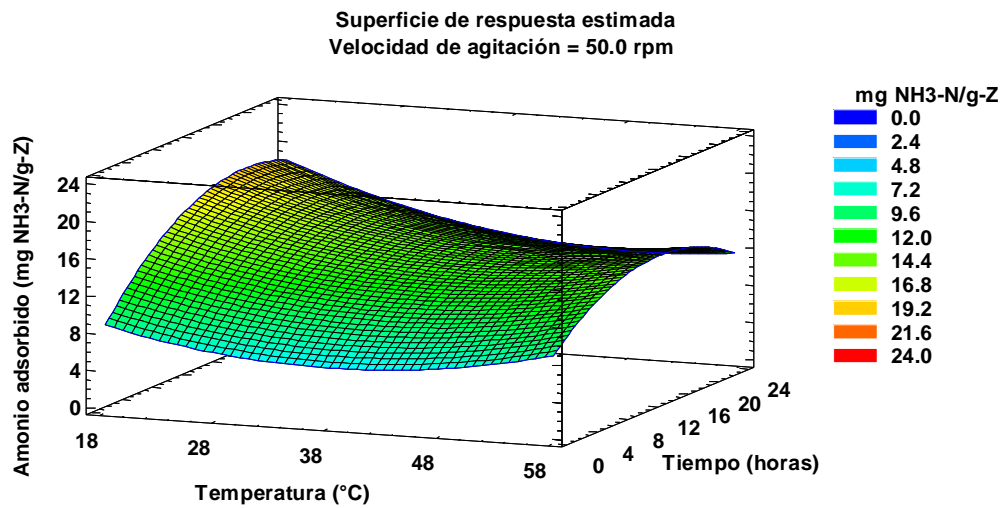
Parámetro	Valor
Capacidad de intercambio catiónico (meq/g)	0.606
Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	67.400
Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	15.410
Radio de poro (nm)	0.7-1.5
$\text{SiO}_2$ (PS %)	78.400
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (PS %)	8.408
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (PS %)	2.488
$\text{CaO}$ (PS %)	2.910
$\text{Na}_2\text{O}$ (PS %)	1.766
$\text{MgO}$ (PS %)	0.858
$\text{K}_2\text{O}$ (PS %)	0.259
$\text{MnO}$ (PS %)	0.858

### 2.3.2 Capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita

- **Capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal usando solución de cloruro de amonio**
- **Diseño de Box-Behnken**

De acuerdo con los resultados obtenidos del diseño de Box-Behnken, la influencia de los parámetros evaluados sobre la capacidad de adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de la zeolita presentó el siguiente orden decreciente: velocidad de agitación, tiempo de contacto y temperatura. La velocidad de agitación y el tiempo de contacto presentaron diferencia estadísticamente significativa sobre la adsorción. Al utilizar una concentración inicial de nitrógeno amoniacal de 3135.35 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ , se obtuvo una adsorción máxima de 18.5 mg  $\text{NH}_3\text{-N/g-Z}$  en las siguientes condiciones: 18 °C, 24 h y 50 rpm. Con el diseño de Box-Behnken, se encontró que las condiciones que permitían maximizar la respuesta son la combinación de 18 °C de temperatura, 18 h de tiempo de contacto y 58 rpm de

velocidad de agitación, con un valor máximo de adsorción de 19.4 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z (Figura 2-1). Cabe señalar que el valor de temperatura más favorable para la adsorción de amonio, 18 °C, también ha sido informado por otros investigadores como la temperatura óptima para la eliminación de amonio utilizando clinoptilolita (S. Wang & Peng, 2010).



**Objetivo: maximizar el nitrógeno amoniacal adsorbido**  
Valor máximo = 19.4 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Temperatura	18.0	56.0	18 °C
Tiempo	1.0	24.0	18 horas
Velocidad de agitación	0.0	100.0	58 rpm

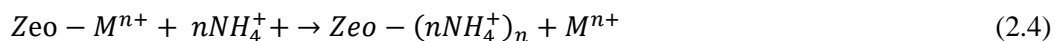
**Figura 2-1:** Superficie 3D de la interacción de los factores: temperatura, tiempo y velocidad de agitación en la adsorción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita

La composición química de la zeolita, antes y después de la adsorción de nitrógeno amoniacal en el experimento de Box-Behnken, se determinó mediante EDX (Tabla 2-5). En las condiciones de operación evaluadas, el porcentaje de Na intercambiado estuvo entre 53 y 77%, para Ca estuvo entre 48 y 69%, mientras que Mg y K prácticamente no se intercambiaron. En el caso del Mg<sup>2+</sup>, su intercambio por NH<sub>4</sub><sup>+</sup> podría verse afectado negativamente por su gran radio hidratado (4.28 Å), superior al radio hidratado del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (3.31 Å), Na<sup>+</sup> (3.58 Å) y Ca<sup>2+</sup> (4.12 Å); del mismo modo, por su elevado calor de hidratación (450 kcal/mol) que es superior al del Na<sup>+</sup> (97 kcal mol<sup>-1</sup>) y al Ca<sup>2+</sup> (373 kcal/mol) (Kantiranis *et al.*, 2011).

**Tabla 2-5:** Composición química de zeolita natural ecuatoriana, antes y después de la adsorción de nitrógeno amoniacal.

Elemento	Antes de la adsorción	Después de la adsorción bajo diferentes condiciones de funcionamiento (°C-horas-rpm)				
		37-12.5-50	37-24-0	56-12.5-100	56-24-50	18-12.5-100
		Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
O	44.00 ± 2.11	42.99 ± 0.73	43.02 ± 0.45	42.95 ± 0.95	43.69 ± 2.47	43.02 ± 0.80
Si	22.86 ± 1.06	22.36 ± 0.51	23.16 ± 0.57	23.82 ± 0.39	21.83 ± 1.15	22.59 ± 1.33
Al	4.92 ± 0.13	4.82 ± 0.36	4.94 ± 0.79	4.87 ± 0.20	4.80 ± 0.27	4.97 ± 0.24
Fe	2.08 ± 0.08	2.16 ± 0.20	2.08 ± 0.35	2.08 ± 0.15	2.10 ± 0.13	2.13 ± 0.30
Ca	1.78 ± 0.06	0.64 ± 0.04	0.93 ± 0.06	0.58 ± 0.04	0.55 ± 0.06	0.62 ± 0.04
Na	1.57 ± 0.06	0.44 ± 0.05	0.73 ± 0.00	0.36 ± 0.03	0.39 ± 0.08	0.45 ± 0.01
Mg	0.61 ± 0.04	0.60 ± 0.03	0.56 ± 0.01	0.58 ± 0.02	0.56 ± 0.04	0.58 ± 0.02
K	0.27 ± 0.04	0.27 ± 0.02	0.27 ± 0.00	0.26 ± 0.04	0.24 ± 0.03	0.26 ± 0.01
Otros	21.92 ± 1.39	25.74 ± 1.00	24.32 ± 1.16	24.51 ± 1.47	25.86 ± 1.26	25.39 ± 1.32
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

El proceso de intercambio iónico entre la zeolita y una solución acuosa con contenido de amonio se expresa mediante la Ecuación (2.4) (L. Lin, Lei, et al., 2013). Los resultados sugieren que el principal mecanismo de adsorción de  $\text{NH}_4^+$  es el intercambio iónico, principalmente con cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , como ya reportaron otros autores (Calvo et al., 2009; Hedström, 2001; Jha & Hayashi, 2009; Wijesinghe et al., 2018b). Esto también explicaría la alta capacidad de intercambio de amonio de la zeolita ecuatoriana debido a su mayor contenido de sodio en comparación con otras zeolitas naturales. Se encontró que, para la zeolita natural ecuatoriana, el grado de intercambio de  $\text{Na}^+$  fue mayor que el de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este resultado no concuerda con los obtenidos por Wijesinghe *et al.* (2018b), quienes encontraron que el grado de intercambio de su zeolita natural era mayor para el  $\text{Ca}^{2+}$  que para el  $\text{Na}^+$ . Sin embargo, sí concuerda con el grado de intercambio obtenido por estos autores para la misma zeolita natural tratada con NaCl, que es  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ . Hay que tener en cuenta que uno de los efectos del tratamiento con NaCl es el aumento del contenido de  $\text{Na}^+$ , que pasa de un 0.37 % en la zeolita natural a un 1.16 % en la zeolita tratada (Wijesinghe et al., 2018b), un contenido de  $\text{Na}^+$  comparable con el de la zeolita natural ecuatoriana utilizada en esta investigación.



Donde:

Zeo: representa la zeolita

M<sup>n+</sup>: representa los cationes intercambiables (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>) unidos a la zeolita y reemplazados luego por el ion amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

n: representa el número de carga

#### ▪ Experimentos factoriales posteriores diseño de Box-Behnken

Los experimentos factoriales posteriores a los resultados del diseño de Box-Behnken, donde se realizó la evaluación de las condiciones óptimas de 18 °C de temperatura, 18 h de tiempo de contacto y 58 rpm de velocidad de agitación y condiciones adicionales; permitieron determinar que se puede reducir el tiempo de contacto sin que la adsorción se vea significativamente afectada, lo que representa una ventaja energética y económica para el proceso (Tabla 2-6). De acuerdo con esto, con una agitación de 60 rpm y un tiempo de 10 horas para las temperaturas de 18, 37 y 56 °C, se obtuvo una adsorción entre 19.53 y 21.01 mgNH<sub>3</sub>-N/g-Z.

**Tabla 2-6:** Nitrógeno amoniacal adsorbido

Temperatura - velocidad de agitación	Tiempo (horas)	TAN adsorbido (mg NH <sub>3</sub> -N/g-Z)
18 °C - 60 rpm*	2	11.00 ± 0.17
	10	15.84 ± 0.66
	18	18.79 ± 0.60
18 °C - 0 rpm	2	7.21 ± 0.36
	10	14.51 ± 0.71
	18	16.74 ± 0.82
Tiempo- velocidad de agitación	Temperatura (°C)	
10 h - 60 rpm	18	19.53 ± 0.51
	37	21.01 ± 0.73
	56	19.99 ± 0.95

\*Se evaluó a 60 rpm, porque el equipo no permitía trabajar a 58 rpm

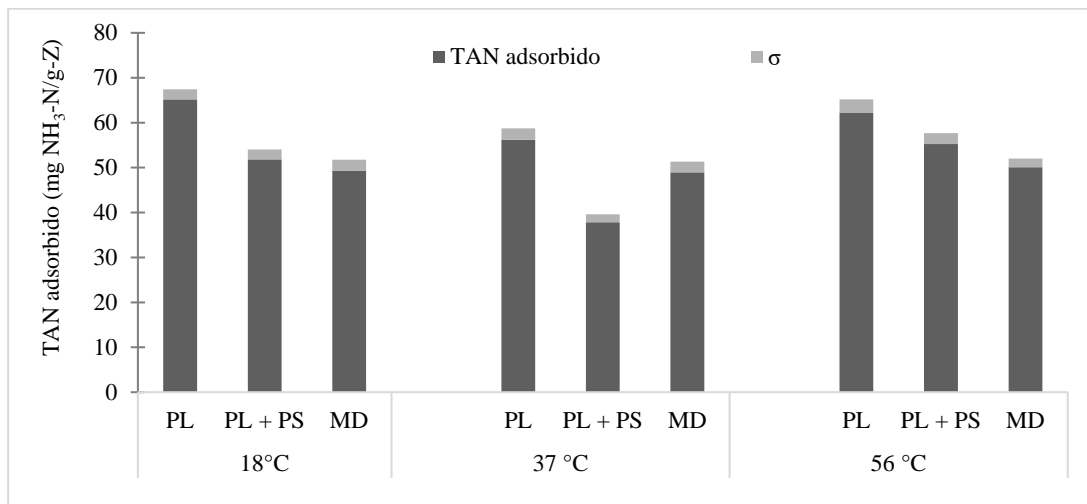
La cantidad de amonio adsorbido por la zeolita ecuatoriana, utilizando solución de cloruro de amonio en las diferentes condiciones evaluadas, estuvo dentro del rango reportado por Wang y Peng (2010)



para zeolitas naturales de diferentes fuentes, el cual estuvo entre 2.7 y 30 mgNH<sub>3</sub>-N/g-Z y por J. Huang *et al.* (2018) entre 6.30 y 49 mgNH<sub>3</sub>-N/g-Z.

### Adsorción de nitrógeno amoniacal utilizando estiércol porcino

La Figura 2-2: muestra el nivel de nitrógeno amoniacal adsorbido por la zeolita ecuatoriana en residuos porcícolas. El tiempo de contacto y la velocidad de agitación se fijaron en 10 horas y 60 rpm y se ensayaron tres temperaturas, 18 °C, 37 °C y 56 °C. Cabe destacar que el nitrógeno amoniacal adsorbido por la zeolita utilizando estiércol porcino estuvo en el rango de 37.84 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z ± 1.78 (PL+PS, 37 °C) y 65.19 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z ± 2.25 (PL, 18 °C), valores superiores a la máxima adsorción obtenida al utilizar NH<sub>4</sub>Cl, 20.17 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z ± 0.92. Se conocen dos mecanismos para la adsorción de amoníaco por parte de la zeolita, por un lado la zeolita proporciona sitios de adsorción con cationes intercambiables por ion amonio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y por otro lado retiene amoníaco libre, NH<sub>3</sub>, en sus poros (Kotsopoulos *et al.*, 2008). Debido al bajo pH (5.3) de la solución de cloruro de amonio, sólo estaría presente el ion amonio y, por tanto, sólo actuaría el primer mecanismo de adsorción; mientras que el pH de los residuos porcícolas fue mayor (~7.0), lo que permitió la presencia de ion amonio y amoníaco libre, por lo tanto, los dos mecanismos pudieron ocurrir, aumentando la cantidad de amonio adsorbido. De hecho, se han informado altos niveles de adsorción de amonio, de hasta 50 mg NH<sub>3</sub>-N por gramo de zeolita, para la digestión anaerobia de residuos porcinos ricos en amonio, en presencia de una zeolita (Q. Wang *et al.*, 2011).



**Figura 2-2:** Nitrógeno amoniacal adsorbido a 18, 37 y 56 °C, 10 horas y 60 rpm en los tres tipos de residuos porcícolas evaluados. PL, porcínaza líquida; PL + PS, mezcla de porcínaza

líquida y sólida con 8% de ST; MD, mezcla de porcínaza líquida y sólida con 8% de ST, después de digerir anaerobiamente durante 27 días.

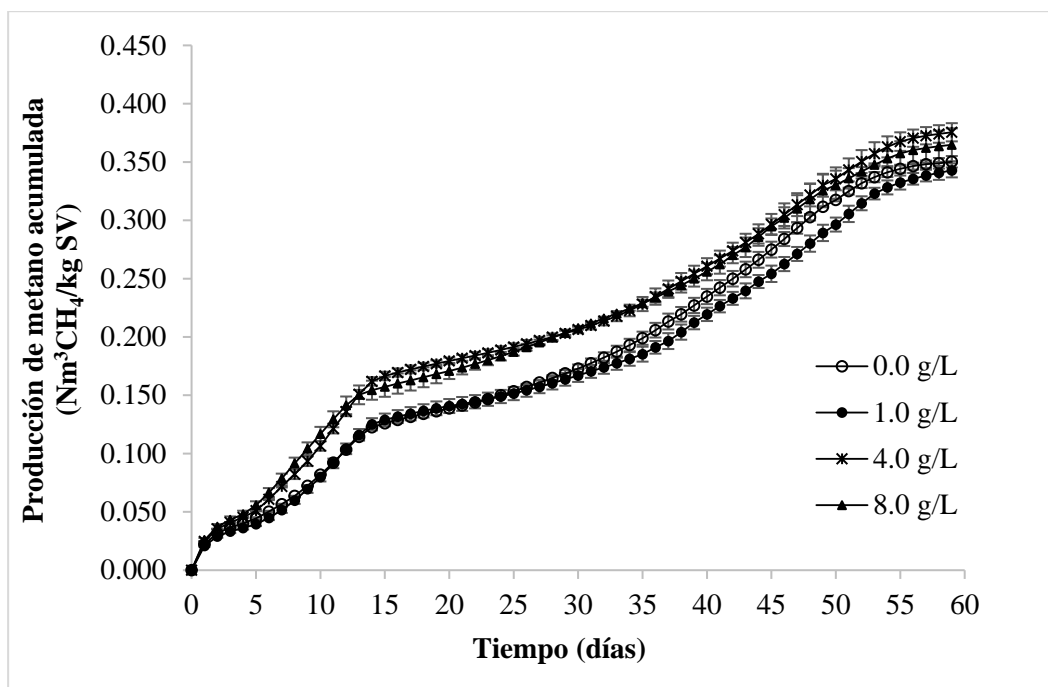
Cabe destacar, que se encontraron diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.001$ ) entre tipos de estiércol porcino. A una temperatura de 18 °C, la mayor adsorción de amonio (65.19 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z  $\pm$  2.25) se obtuvo al utilizar PL, seguido del valor obtenido al utilizar la mezcla de PL + PS (51.81 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z  $\pm$  2.21) y la menor adsorción de amonio (49.33 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z  $\pm$  2.42) se produjo cuando se utilizó MD. Se obtuvieron resultados similares a las otras dos temperaturas, aunque a 37 °C se obtuvo la menor adsorción de amonio cuando se utilizó PL + PS. En cuanto a la adsorción para cada medio a diferentes temperaturas, no se encontraron diferencias significativas para MD, mientras que para PL + PS y para PL, la adsorción a 18 y 56 °C fue mayor con respecto a la adsorción a 37 °C ( $\alpha = 0.05$ ).

La razón de la mayor adsorción presentada para PL en comparación con PL + PS y MD podría deberse al efecto competitivo entre el ion amonio y cationes como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. El contenido de estos cationes en PL fue significativamente más bajo que el de los otros dos tipos de residuos porcícolas, y se encontró que, para sistemas de múltiples componentes, la presencia de cationes como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> tiene un efecto competitivo en el adsorción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Cooney et al., 1999; Lei et al., 2008).

### **2.3.3 Efecto de la zeolita en la producción de metano a partir de desechos porcinos en una prueba de digestión anaeróbica discontinua**

Los resultados mostraron que la adición de zeolita tuvo un efecto significativo en la producción de metano ( $p < 0.01$ ) como ya reportaron otros autores (Milán et al., 2001; Wijesinghe et al., 2018a). Es importante destacar que el incremento en la producción de metano por la adición de zeolita no se atribuye solamente a la disminución en la concentración de TAN, se atribuye también a que la zeolita, por su porosidad, actúa como portador microbiano y también se asocia a la desorción de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> que permite mejorar la utilización microbiana de estos cationes durante la DA (S. Montalvo et al., 2020). El incremento en la producción de metano con la adición de la zeolita fue evidente desde los primeros días; sin embargo, este aumento se redujo hacia el final del experimento (Figura 2-3). A los 22 días, el incremento en la producción de metano fue de 28 y 23% para dosis de zeolita de 4.0 y 8.0 g/L respectivamente; este aumento porcentual es cercano al informado por Wijesinghe

et al. (2018a) quienes observaron un aumento en la producción de metano del 29%, aunque con una dosis mayor de zeolita natural australiana (40 g/L). Para el día 30 la diferencia se redujo al 20% para las dosis de 4.0 y 8.0 g/L, y después del día 40 y hasta el final del experimento, esta diferencia fue aún menor. Esto se puede explicar porque el experimento fue en modo discontinuo, por lo que una vez que la zeolita se satura con nitrógeno amoniacal la adsorción se detiene. El efecto positivo en la producción de metano también pudo deberse a que la zeolita también tiene la capacidad de remover compuestos de azufre y, por lo tanto, reducir la competencia por la fuente de carbono entre las bacterias reductoras de sulfato y las Archaeas productoras de metano (R. Li et al., 2019).



**Figura 2-3:** Producción acumulada de metano a partir de desechos porcinos con diferentes dosis de zeolita

Al final del experimento, los mayores rendimientos de metano ( $0.375 \pm 0.008$  y  $0.365 \pm 0.014$   $\text{Nm}^3$   $\text{CH}_4/\text{kg SV}$ ) se obtuvieron para los tratamientos con dosis de zeolita de 4.0 y 8.0 g/L, respectivamente. En ausencia de la zeolita, la producción de metano fue de  $0.350 \pm 0.005$  mientras que, en el caso de la dosis más baja probada, 1.0 g/L, fue de  $0.343 \pm 0.006$   $\text{Nm}^3$   $\text{CH}_4/\text{kg SV}$ . Estos valores representan el 77% y 75% del BMP teórico para dosis de zeolita de 4.0 y 8.0 g/L, respectivamente; y el 72% y 70% del BMP teórico en el caso de no añadir zeolita o utilizar la menor dosis de zeolita evaluada, respectivamente.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo informado por Milán et al. (2001), quienes encontraron incrementos en la producción de metano con dosis entre 2 y 4 g/L, evaluando dosis entre 0.2 y 10 g/L. Sin embargo, la dosis más alta de zeolita que resultó en un aumento en la producción total de CH<sub>4</sub> del estiércol de cerdo utilizada en este estudio, 4.0 g/L, es significativamente más baja que la dosis óptima reportada por Wijesinghe et al. (2018a), quienes encontraron que la producción de CH<sub>4</sub> aumentaba al aumentar la dosis de zeolita natural hasta 40 g/L y disminuía con un aumento adicional de la dosis hasta 100 g/L. Por el contrario, en este estudio, al duplicar la dosis de 4 a 8 g/L, no se observó una diferencia significativa en la producción de metano. La razón de estas diferencias puede radicar en las diferentes características de las dos zeolitas naturales, que, en el caso de la zeolita ecuatoriana, al tener un mayor contenido de sodio en comparación con la zeolita australiana, le confiere una mayor capacidad de adsorción de amoníaco.

En cuanto al menor rendimiento de metano acumulado por unos días para el tratamiento con 1.0 g/L en comparación con el tratamiento sin adición de zeolita, es importante mencionar que no hubo diferencia estadísticamente significativa entre estos dos tratamientos e indica que esta dosis no fue suficiente para mejorar las condiciones de DA y, por lo tanto, la producción de metano. Un comportamiento similar fue observado por Kotsopoulos *et al.* (2008) quienes evaluaron dosis entre 0 y 12 g/L y durante algunos días la producción de metano acumulado fue mayor para el tratamiento con 0 g/L en comparación con el tratamiento con 4 g/L.

#### ▪ **Parámetros de control**

**Nitrógeno amoniacal.** La adición de zeolita produjo, en todos los casos, un efecto significativo sobre el contenido de TAN al final del experimento ( $p < 0.01$ ). La menor concentración de TAN ( $2414.02 \pm 11.68 \text{ NH}_3\text{-N/L}$ ) se alcanzó al utilizar una dosis de zeolita de 4.0 g/L, mientras que la concentración final de nitrógeno amoniacal en el caso de los tratamientos con dosis de 8.0 y 1.0 g/L fue de  $2497.06 \pm 3.99$  y  $2524.48 \pm 11.88 \text{ NH}_3\text{-N/L}$ , respectivamente. Todos ellos fueron inferiores a la concentración final obtenida en el caso de no utilizar zeolita ( $2860.23 \pm 5.42 \text{ NH}_3\text{-N/L}$ ). Así, la adición de 8.0, 4.0 y 1.0 g/L de zeolita provocó una reducción del FAN ( $\text{mg NH}_3\text{/L}$ ) del 42, 44 y 20%, respectivamente, en comparación con el control sin adición de zeolita.

**Relación AGV/AT y pH.** En cuanto a la relación AGV/AT, al final del experimento se obtuvo una relación  $< 0.4$  en todos los casos (incluido el experimento sin zeolita), valor que se considera representa un proceso estable (Rasapoor et al., 2020). Las relaciones AGV/AT fueron 0.17, 0.21,

0.20 y 0.21 para las dosis de zeolita de 0.0, 1.0, 4.0 y 8.0 g/L, respectivamente. Por otro lado, el pH final estuvo entre 7.73 y 7.85 para los tratamientos con dosis de zeolita de 4.0 y 8.0 g/L, respectivamente, mientras que se obtuvieron valores ligeramente superiores cuando no se introdujo zeolita en el reactor (8.07) o cuando se utilizó la dosis más baja dosis de 1.0 g/L (7.95).

**Eliminación de DQO.** La adición de zeolita también tuvo un efecto sobre la demanda química de oxígeno. La mayor disminución de DQO se observó al agregar una dosis de 4.0 g/L de zeolita. En este caso se alcanzó un valor de DQO de  $25811.11 \pm 87.07$  mg/L, con respecto al valor inicial de 75938.10 mg/L, lo que representa una disminución del 66%. Con la adición de 8 g/L la reducción de DQO fue de 64%. Los porcentajes de reducción de DQO en el caso de no añadir zeolita o añadir una dosis de 1g/L fueron del 61% y 59%, respectivamente. Un efecto similar de la adición de zeolita en la reducción de DQO en la digestión anaerobia de residuos porcinos ya ha sido reportado por otros autores (Milán et al., 2001; S. Montalvo et al., 2006; Zheng et al., 2015).

**Composición del biogás.** La zeolita tuvo un efecto positivo en la calidad del biogás. Se observó una diferencia significativa ( $p < 0.01$ ) en el contenido de metano en el biogás de los tratamientos con adición de zeolita en comparación con el tratamiento sin adición de zeolita. El biogás producido en los reactores a los que se adicionó zeolita tuvo mayor contenido de  $\text{CH}_4$  y menor contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$ . el mayor contenido de metano se obtuvo utilizando una dosis de zeolita de 4 g/L. Los valores de contenido de metano obtenidos en el caso de adicionar zeolita fueron los siguientes: 80.5, 78.8 y 78.7% para dosis de zeolita de 4.0, 1.0 y 8.0 g/L, respectivamente. En cuanto al tratamiento sin adición de zeolita se obtuvo un contenido de metano del 71.4%. El efecto de la zeolita sobre la concentración de metano también ha sido reportado por otros autores (N. Zhang et al., 2016; Zheng et al., 2015), quienes reportaron contenidos de metano de 70 y 80% con el uso de zeolita.

En cuanto a la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en el biogás, hasta el día 5 del experimento no se observó diferencia significativa ( $p = 0.249$ ) entre tratamientos; sin embargo, desde el día 7 hasta el final del experimento se observaron diferencias significativas ( $p < 0.01$ ). Las reducciones en las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  en el biogás, comparando tratamientos con zeolita versus tratamiento sin adición de zeolita, fueron evidentes con reducciones de hasta 51, 41 y 39 % para dosis de zeolita de 4.0, 1.0 y 8.0 g/L, respectivamente. El día 7 se encontró la concentración más baja de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $1810 \pm 19$  ppm) para la dosis de zeolita de 4 g/L. También se obtuvieron menores concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  al utilizar dosis de zeolita de 1.0 y 8.0 g/L, alcanzando valores de  $1980 \pm 43$  y  $2015 \pm 14$  ppm, respectivamente, en comparación con la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  de  $2289 \pm 13$  ppm obtenida en el caso

de no agregar la zeolita. Hacia el final del experimento, la concentración de H<sub>2</sub>S en el biogás para el tratamiento sin zeolita fue de  $135 \pm 2$  ppm, seguido de los tratamientos con dosis de zeolita de 8.0 y 1.0 g/L con valores de  $82 \pm 1$  y  $80 \pm 6$  ppm, respectivamente. La concentración más baja de H<sub>2</sub>S en el biogás,  $66 \pm 4$  ppm, se registró utilizando una dosis de zeolita de 4.0 g/L. La disminución de las concentraciones de H<sub>2</sub>S en el biogás, pudo ser causada por la capacidad de la zeolita de remover sulfato, lo cual evitaría la reducción del sulfato a sulfuro mediante el empleo de materias orgánicas o H<sub>2</sub> como donadores de electrones por acción de las bacterias sulfato reductoras (R. Li et al., 2019). Por su parte, se observó menor contenido de NH<sub>3</sub> para la dosis de 4.0 g/L, pero no se encontraron diferencias significativas.

## 2.4 Conclusiones

El estudio demuestra que la zeolita natural ecuatoriana puede adsorber eficazmente el amoníaco de los desechos porcinos durante la digestión anaerobia, lo que lleva a un aumento significativo en la producción de metano. La adición de zeolita natural ecuatoriana provocó un aumento en el rendimiento de metano de los desechos porcinos hasta en un 28 % y una disminución en la concentración de sulfuro de hidrógeno hasta en un 51 % en una prueba de digestión anaerobia discontinua. La mayor producción de metano y la mayor mejora en la calidad del biogás se obtuvo con una dosis de zeolita de 4.0 g/L. Un paso adelante hacia una implementación a gran escala sería el uso de la zeolita natural ecuatoriana en un proceso continuo o semicontinuo para probar los efectos positivos de la zeolita en el mantenimiento de la concentración de nitrógeno amoniacal por debajo de los niveles inhibitorios, el incremento en el rendimiento de metano y la calidad del biogás.

# **3. Capítulo 3. Efecto de zeolita natural sobre el rendimiento de la digestión anaerobia semicontinua**

## **Resumen**

En este capítulo se evaluó el efecto de zeolita natural ecuatoriana sobre el rendimiento de la digestión anaerobia de residuos porcícolas en reactores semicontinuos en términos de producción de biogás, recuperación de nutrientes y calidad del digestato. Dosis de zeolita de 4 g/L permitieron mantener la concentración de nitrógeno amoniacal total inferior a 1000 mg NH<sub>3</sub>-N/L, evitando el riesgo de inhibición. La adición de zeolita resultó en un aumento en la producción de metano de hasta un 68% durante el arranque y en promedio un 8% en condiciones estables. El biogás obtenido presentó mayores porcentajes de metano y menores concentraciones de H<sub>2</sub>S. La adición de zeolita conservó la comunidad de Bacterias y Archaeas del inóculo, especialmente metanógenos acetoclásticos del género *Methanosaeta*. Además, el proceso fue más estable, con un mejor comportamiento de la relación AGV/AT, mayor remoción de materia orgánica y se evitó la formación de espumas. El uso de zeolita permitió la obtención de un digestato con un contenido de nitrógeno amoniacal 46.86% menor con respecto al control. El nitrógeno amoniacal removido por la zeolita evitaría la volatilización del nitrógeno luego de la aplicación agrícola y permitiría un mejor aprovechamiento de este nutriente. Las ventajas del uso de zeolita natural en la digestión anaerobia de residuos porcícolas podrían incrementar el interés de los porcicultores hacia la implementación de la tecnología en granjas porcícolas, generando beneficios ambientales y económicos.

## **3.1 Introducción**

En Colombia, la producción porcina se desarrolla en granjas con diferentes niveles de tecnificación y por ende sistemas de manejo variables. Una de las variables importantes es la cantidad de agua utilizada para labores de limpieza de las instalaciones de la granja. El rango de consumo de agua está entre 20 y 35 L/animal/día, de los cuales alrededor de 11 litros son utilizados para sostenimiento y

alrededor de 16 litros para las labores de lavado (Asociación Colombiana de Porcicultores, 2016). Por esta razón, los sólidos presentes en la porcínaza líquida son variables y dependerán del manejo de la granja (Ministerio del Medio Ambiente & Sociedad de Agricultores de Colombia, 2002), generalmente con un porcentaje de ST inferior al 3%. Como consecuencia de las altas cantidades de agua para la limpieza y el agua desperdiciada en los bebederos se generan grandes volúmenes de porcínaza líquida a tratar.

El proceso de DA se ve afectado por diversos factores, entre ellos, la composición del sustrato, la TCO, la estructura de la comunidad microbiana, la temperatura, el pH y la configuración del reactor. Sustratos con bajo contenido de sólidos, requerirán mayores volúmenes de reactor haciendo que los sistemas de DA resulten más costosos.

Trabajar con una TCO alta representa ventajas, iniciando por disminución de los costos de inversión inicial, disminución de requisitos de calefacción, disminución del volumen del digestato. Sin embargo, en el caso de los residuos porcícolas, trabajar con altas TCO implica riesgo de inhibición. Duan *et al.* (2019) evaluaron diferentes concentraciones de ST (3%-8%) y encontraron una máxima producción de metano con 5% e indicaron que la degradación incompleta y la sobrecarga inhibieron la actividad de las Archaeas. Los investigadores encontraron que incrementar la TCO entre 1.3 y 3.03 gSV/L/día incrementaba los riesgos de inhibición por amoníaco, los valores de pH tendían a subir debido al incremento en las concentraciones de TAN y FAN y con una TCO de 3.03 gSV/L/día se alcanzó el rango inhibitorio (1500-3000 mgTAN/L con pH superior a 7.4).

Teniendo en cuenta las ventajas de trabajar con cargas altas, el potencial de remoción de nitrógeno amoniacal por parte de zeolita natural ecuatoriana y las ventajas encontradas al usarla en la DA de residuos porcícolas tal y como se describe en el capítulo 2, el objetivo del presente capítulo es estudiar el efecto de zeolita natural sobre el rendimiento de la DA de residuos porcícolas en términos de producción de biogás, recuperación de nutrientes y calidad del digestato en régimen semicontinuo, con operación a TCO de 3.0 gSV/L/día.



## 3.2 Metodología

### 3.2.1 Sustrato, inóculo y zeolita

#### Sustrato

Los residuos porcícolas (porcinaza líquida y sólida) evaluados como sustrato en esta investigación fueron tomados de una granja porcícola de ciclo completo ubicada en el departamento del Valle del Cauca (Colombia). Los valores de sólidos totales y volátiles para los dos tipos de porcinaza se presentan en la Tabla 3-1. Los residuos se tomaron una vez por semana en la granja, se realizó la mezcla de los dos tipos de porcinaza garantizando el caudal y la TCO de alimentación, y se almacenaron a 4 °C para la alimentación diaria.

**Tabla 3-1.** ST y SV para porcinaza sólida y porcinaza líquida.

Parámetro	Porcinaza sólida	Porcinaza líquida
ST (%)	28.27 ± 3.24	2.48 ± 1.50
SV (% <sup>1</sup> )	79.46 ± 2.56	72.44 ± 6.33

<sup>1</sup> % peso seco. Los valores de los parámetros presentados corresponden a los promedios de las muestras tomadas semanalmente a lo largo del experimento.

#### Inóculo

El inóculo se tomó del mismo reactor UASB del que se tomó el inóculo usado para las pruebas realizadas en el Capítulo 2, sin embargo, en esta ocasión el contenido de ST era significativamente menor, pasando de 7.24% a 3.72%. En este caso, también se requería trabajar con un inóculo no adaptado a altas concentraciones de TAN, de manera que permitiera evaluar el efecto de la adsorción de TAN por parte de la zeolita. El sustrato y el inóculo fueron caracterizados de acuerdo con las recomendaciones de Holliger *et al.* (2016) (Tabla 3-2). Se analizaron ST, SV, DQO, pH, AGV, TAN y AT. Además, en el caso del sustrato también se determinó su composición elemental y, para el inóculo, se determinó la AME) y la AH. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 3-2 el inóculo cumple con los criterios de calidad, pH, AGV, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, AT (Holliger *et al.*, 2016) y de actividad del inóculo, AME y AH (I. Angelidaki *et al.*, 2009).

#### Zeolita

La zeolita usada correspondió al mismo tipo de zeolita utilizada en el Capítulo 2, con la diferencia de que se utilizó tal y como se comercializa, sin someterla previamente a ningún proceso de lavado

o secado. Por esta razón, La caracterización de la zeolita incluyó la determinación de la capacidad de adsorción de TAN, la cual se realizó utilizando digestato con 2428.86 mg NH<sub>3</sub>-N/L proveniente de reactores discontinuos alimentados con residuos porcícolas con una concentración de ST de 8% y operados durante 22 días a 37 °C. La prueba de adsorción se realizó en reactores con un volumen efectivo de 300 mL operados a 37 °C, 80 rpm, y un tiempo de retención de 10 horas, como resultado se obtuvo una capacidad de adsorción de 54.14 ± 3.51 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Z. La caracterización detallada de la zeolita se presenta en la Tabla 3-6.

**Tabla 3-2:** Caracterización de sustrato e inóculo usados para evaluar el efecto de zeolita en la digestión anaerobia semicontinua

Parámetro	Sustrato	Inóculo
pH	6.63 ± 0.19	7.37 ± 0.00
ST (%)	8.14 ± 0.47	3.72 ± 0.13
SV (% <sup>1</sup> )	79.43 ± 2.57	82.13 ± 0.89
DQO (gO <sub>2</sub> /L)	78.84 ± 0.65	26.79 ± 0.27
TAN (g/L)	1.17 ± 0.17	0.77 ± 0.03
NT	2.49 ± 0.09	ND
AGV (g/L)	5.54 ± 1.21	0.62 ± 0.02
AT	4.25 ± 0.50	4.08 ± 0.15
C (% <sup>1</sup> )	42.14 ± 1.77	ND
H (% <sup>1</sup> )	5.62 ± 0.24	ND
O (% <sup>1</sup> )	27.52 ± 1.53	ND
N (% <sup>1</sup> )	2.96 ± 0.17	ND
S (% <sup>1</sup> )	0.49 ± 0.07	ND
Fósforo total (g/L)	3.73 ± 0.54	ND
Potasio total (g/L)	1.86 ± 0.32	ND
AME (gDQOCH <sub>4</sub> /gSV.d)	ND	0.23 ± 0.008
AH (gDQO/gSV.d)	ND	0.05 ± 0.002

<sup>1</sup> % peso seco. Los valores de los parámetros presentados para la alimentación o sustrato corresponden a los promedios de muestras tomadas a lo largo del experimento, en el caso de ST, SV, DQO, TAN, AGV y AT los valores corresponden a valores semanales medidos durante el periodo operado con TCO de 3 g-SV/L/d.

ND: No determinado

### 3.2.2 Configuración y operación experimental

La evaluación del efecto de la adición de zeolita natural ecuatoriana sobre la DA de residuos porcícolas se realizó teniendo en cuenta la metodología utilizada por Duan *et al.* (2019). Se utilizaron dos reactores de 50 L con un volumen efectivo de 40 L, operados en modo semicontinuo, R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita) (Figura 3-1). Los reactores correspondían a cilindros verticales de 32 cm de diámetro interno y 63 cm de altura. Los reactores fueron cargados con inóculo hasta completar su volumen efectivo y mantenidos con las condiciones de operación (temperatura y agitación), para eliminar toda la materia orgánica de fácil digestión, por 10 días antes de iniciar la alimentación. Los reactores fueron operados con una TCO de 3 gSV/L/día, una concentración de ST del 8% y un TRH de 22 días. La alimentación se realizó diariamente, iniciando con una alimentación de 0.6 gSV/L/día y semanalmente se incrementó en 0.5 gSV/L/día hasta llegar a la carga de trabajo de 3 gSV/L/día. La TCO y el TRH se definieron tomando como referencia lo reportado por Duan *et al.* (2019), quienes reportaron inhibición de 27% en el rendimiento de metano al operar reactores semicontinuos con TCO de 3 gSV/L/día y 22 días de TRH. La dosis de zeolita fue administrada diariamente, se aplicaron entre 1 y 4 g/L, litro de reactor, dependiendo de la necesidad de remoción de TAN para mantener una concentración sin efecto negativo, inferior a 1000 mg NH<sub>3</sub>-N/L, para lo cual, el contenido de TAN se determinó dos veces por semana. Las pruebas se realizaron dentro del rango mesofílico, 37 ± 1 °C y con agitación de 80 rpm. Los reactores se trabajaron con una agitación mayor a la prueba en batch del Capítulo 2, debido a que, por indicaciones de la persona encargada de la planta de biogás utilizada, para una concentración de ST de 8% debía manejarse una agitación mínima de 80 rpm para no sobrecargar la capacidad de los agitadores.

El volumen de biogás se midió mediante un contador de gas (Marca Ritter, TG 1 Kunststoff). El biogás fue almacenado en bolsas de 80 litros y diariamente se determinó la composición. Al digestato se le determinó pH y conductividad a diario, y una vez por semana se determinó ST, SV, DQO, AGV y AT. Además, una vez alcanzada la carga de trabajo, semanalmente se tomaron muestras de digestato para caracterización fisicoquímica y al final del experimento se tomaron muestras para caracterización microbiológica y para análisis de las estructuras de comunidades microbianas. Los reactores se operaron hasta obtener fluctuaciones en la producción diaria de biogás menores al 5% durante 10 días consecutivos.



**Figura 3-1:** Reactores, a la izquierda R-Z (reactor con adición de zeolita) y a la derecha R (reactor sin adición de zeolita) en planta piloto de biogás del Centro Internacional de Agricultura Tropical- CIAT

### 3.2.3 Métodos analíticos

Los análisis de caracterización del sustrato, cosustratos e inóculo, así como los de los parámetros de control, como AGV, AT, DQO, NTK, ST y SV, se realizaron de acuerdo con los métodos estándar (APHA, 2017). El pH se determinó por medio de un medidor de pH inmediatamente después de tomada la muestra. El análisis elemental (C, H, O, N, S) se determinó utilizando la norma ASTM (5373 y 4239). Se realizaron análisis adicionales de caracterización fisicoquímica y microbiológica del digestato mediante los métodos NTC 5167, NTC 234, NTC 202, NTC 5527, NTC 1154, NTC 1146, EPA 74718, EPA 6010D y OMS 1997. AME y AH según las pruebas de actividad descritas por Angelidaki *et al.* (2009). Se utilizó el análisis elemental por AAS, AES y ICP-OES (Thermo Ice 3000), para determinar la composición química de la zeolita. Las muestras de biogás generadas se analizaron mediante un analizador de biogás (BIOGAS 5000), que mide el contenido de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en porcentaje v/v; así como la concentración de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en ppm. Ocasionalmente se realizaron

análisis de muestras para determinar la concentración de  $\text{NH}_3$  presente en el biogás. El TAN se determinó por destilación en una unidad de destilación k-360 y titulación (métodos estándar, 4500- $\text{NH}_3$  C. Método volumétrico). El FAN se calculó en función del TAN según Hansen, *et al.* (1998) por la Ecuación (1.4).

Para el análisis de las estructuras de comunidades microbianas, al final de la experimentación, se tomó una alícuota de 2 mL a partir de las muestras de los reactores y del inóculo como muestra inicial, el procedimiento se realizó por triplicado. Las muestras se centrifugaron a 18.000 rpm por 1 hora, se descartó el sobrenadante y el pellet se utilizó para extracción de ADN. Se usó el kit NucleoSpin Soil (Macherey–Nagel GmbH, Alemania). Se siguieron las instrucciones estándar del kit con algunas modificaciones: luego de adicionar el buffer de lisis SL1 (sin “Enhancer SX”), los tubos se sonicaron por un minuto (ELMA TS 540, Estados Unidos), con una frecuencia de 35 kHz, posteriormente se aumentó el tiempo de lisis mecánica de 5 a 30 minutos. La elución del ADN se realizó dos veces, la primera con 30  $\mu\text{l}$  de buffer de elución y la segunda con 20. La calidad y concentración del ADN se midieron con un espectrofotómetro NanoDrop 2000 (Thermo Scientific). El ADN se envió para secuenciación a la empresa Molecular Research de Estados Unidos.

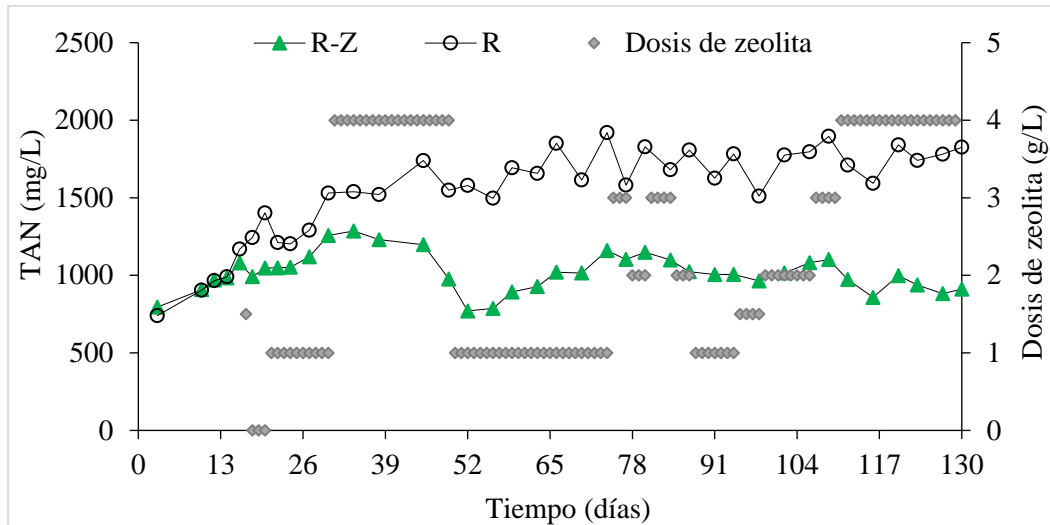
El gen del ARNr 16S V3-V4, se eligió como región de secuenciación, y se utilizaron los cebadores de amplificación 341F (CCTACGGGNGGCWGCAG) y 805R (GACTACNVGGGTATCTAATCC) para determinar la diversidad de Bacterias y Archaeas. El procesamiento de las lecturas de secuenciación se realizó utilizando el software Qiime2 (versión 2022.2) (Bolyen *et al.*, 2019). Se realizó un filtrado de calidad utilizando Q35 como umbral de calidad de corte. Se aplicó el pipeline DADA2 (Callahan *et al.*, 2016), incluyendo la eliminación de secuencias de baja calidad y errores de quimera mediante el método "consenso". La taxonomía de estos ASV se asignó contra la última versión disponible de la base de datos SILVA (Quast *et al.*, 2013), (versión actualizada 138.1 lanzada en 2020) utilizando el complemento 'fit-classifier-sklearn' con una identidad del 97%. La visualización se llevó a cabo utilizando los paquetes de R: ggplot2 (Wickham, 2016) y Phyloseq (McMurdie & Holmes, 2013).

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Efecto de la adición de zeolita sobre la adsorción de amoníaco

El efecto positivo de la zeolita natural sobre la concentración de TAN en la DA de los desechos porcinos se observó a dosis entre 1 y 4 g/L, manteniendo la concentración de TAN en R-Z por debajo de 1500 mgNH<sub>3</sub>-N/L (Figura 3-2). La concentración se redujo a menos de 1000 mgNH<sub>3</sub>-N/L con una dosis de 4 g/L, evitando el riesgo de inhibición. Por el contrario, en R la concentración se mantuvo cercana a los 2000 mgNH<sub>3</sub>-N/L.

La adición de zeolita se inició el día 17, cuando la concentración de TAN ya había superado los 1000 mg NH<sub>3</sub>-N/L. La adición de zeolita mostró un efecto inmediato sobre la concentración de TAN, pues para el día 18, en R-Z, la concentración descendió a 991 mg NH<sub>3</sub>-N/L, demostrando la capacidad de adsorción de la zeolita natural. Sin embargo, la no adición de zeolita en los días 18 y 19 resultó en un aumento de la concentración de TAN, que nuevamente superó los 1000 mgNH<sub>3</sub>-N/L en el día 20. Se aplicó una dosis de zeolita de 1 g/L entre los días 21 y 30, pero fue insuficiente para mantener la concentración de TAN por debajo de 1000 mgNH<sub>3</sub>-N/L, a pesar de que los reactores operaban con una TCO de 1.61 g SV/L.d. La concentración de TAN se redujo a 770.14 mgNH<sub>3</sub>-N/L con una dosis de 4 g/L aplicada entre los días 31 y 49. Durante 13 días, una dosis de 1 g/L mantuvo la concentración de TAN por debajo de 1000 mg/L, después de lo cual fue necesario incrementar la dosis. Entre el día 75 y el día 110 se aplicaron dosis de zeolita entre 1 y 3 g/L, resultando concentraciones ligeramente superiores a 1000 mg/L, siendo necesario aumentar la dosis a 4 g/L. Los últimos 20 días del experimento se empleó la dosis de 4 g/L, manteniendo la concentración de TAN por debajo de 1000 mg/L, a pesar de que la concentración de TAN en la alimentación superaba los 1200 mg/L. Los porcentajes de reducción en la concentración de TAN oscilaron entre 12.52 % y 51.25 %, con una tasa de reducción de 30.28 % a 51.25 % durante la operación con TCO de 3.0 g SV/L.d. Con una dosis de zeolita de 4 g/L en las últimas dos semanas, los porcentajes de reducción fueron de 47.72% ± 2.34, comparable a la tasa reportada por Wijesinghe *et al.* (2018). Las concentraciones de FAN en R-Z fueron consistentemente inferiores a las de R, con un rango de 19.64 mg/L a 35.93 mg/L en comparación con los 32.92 mg/L a 64.66 mg/L de R durante la operación con TCO de 3.0 g SV/L.d. Los porcentajes de reducción en la concentración de FAN de R-Z en comparación con R fueron 58.84% ± 2.98 durante las dos últimas semanas de experimentación, con una dosis de zeolita de 4 g/L.



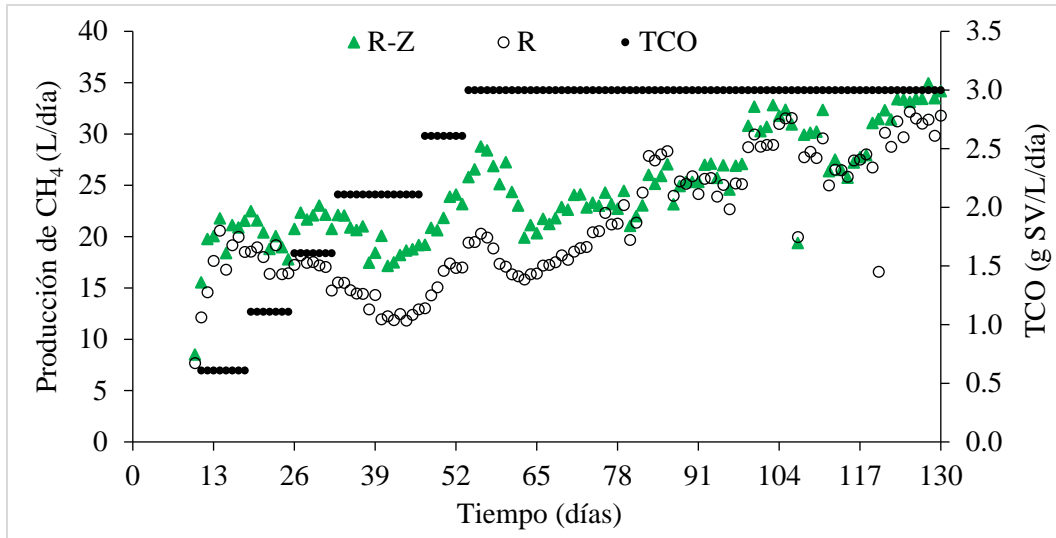
**Figura 3-2:** Concentración de TAN en R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

### 3.3.2 Efecto de la adición de zeolita sobre la producción de metano y la calidad del biogás

#### ▪ Efecto de zeolita sobre la producción de metano

Los resultados del presente estudio mostraron un efecto positivo de la adición de zeolita sobre la producción de metano (Figura 3-3). Durante la etapa de arranque el incremento en la producción de metano fue de hasta un 68% pero disminuyó a 8% cuando los reactores lograron la estabilidad.

De acuerdo con lo presentado en la Figura 3-2, hasta el día 27 la concentración de TAN en R fue inferior a 1500 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ , sin embargo, se observó una mayor producción de metano en R-Z, entre el día del inicio de la adición de zeolita y el día 27, debida a la adición de zeolita, que mantuvo la concentración de TAN menor a la de R. Este hallazgo sugiere que la inhibición de la producción de metano puede ocurrir a concentraciones inferiores a 1500 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ . Cabe destacar que ni en R-Z ni en R las concentraciones de FAN, alcanzaron concentraciones consideradas inhibitorias ya que durante todo el experimento las concentraciones fueron inferiores a 80 mg/L (Yenigün & Demirel, 2013). El efecto positivo de la adición de zeolita sobre la producción de metano, aún con concentraciones de TAN inferiores a 1500 mg/L, también fue reportado por Wijesinghe & Chen. (2018), quienes reportaron incrementos en la producción de metano del 15% en un digestor anaerobio con un lecho interno de zeolita frente a un digestor sin zeolita añadida en el cual las concentraciones de TAN fueron solo ligeramente superiores a 1200 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ .



**Figura 3-3:** Producción de metano obtenido a partir de residuos porcícolas para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

En el presente estudio, el efecto más notorio sobre la producción de metano se observó desde el día 26 cuando el incremento en la producción de metano de R-Z fue un 20% mayor a la producción de R y se mantuvo hasta el día 73. Durante este periodo los porcentajes de incremento estuvieron entre un 20 y un 68%. Estos resultados sugieren que la adición de zeolita permite mitigar en buena medida la inhibición de la DA de residuos porcícolas debida a las altas concentraciones de TAN, pues hacia el día 30, en R, ya se habían alcanzado concentraciones mayores a 1500 mg NH<sub>3</sub>-N/L consideradas inhibitorias (Calli et al., 2005).

Los porcentajes de incremento en la producción de metano alcanzaron valores superiores al 40% a partir del día 33 cuando los reactores ya operaban con 2.11 gSV/L/día, estos resultados coinciden con lo reportado por Duan *et al.* (2019) quienes encontraron que con cargas iguales o mayores a 2.27 gSV/L/día ya se presentaban disminuciones en el rendimiento de metano. Estos resultados también coinciden con lo reportado por Cardona *et al.* (2021) quienes encontraron que, en presencia de amoníaco, la zeolita mitigó la disminución de la tasa de producción de biogás.

Sin embargo, a partir del día 73 el porcentaje de incremento empezó a disminuir e incluso durante algunos días la producción de metano del reactor sin adición de zeolita fue ligeramente mayor. En la Tabla 3-3, se presenta un resumen del porcentaje de incremento en la producción de metano en el



reactor operado con zeolita con respecto al reactor operado sin zeolita en función de los TRH. En la tabla se observa que, con el incremento de la TCO para el segundo TRH, el porcentaje promedio del incremento de la producción de metano también es mayor con respecto al primer TRH, pero durante el tercer TRH, mientras los reactores ya operaban a una TCO de 3 gSV/L/día, el porcentaje de incremento disminuye, y en los siguientes TRH, los porcentajes de incremento son bajos. La posible causa de que R, después de un tiempo de operación, lograra una producción de metano cercana a la de R-Z sería la adaptación de las comunidades de Bacterias y Archaeas a concentraciones de TAN mayores a 1500 mgNH<sub>3</sub>-N/L, tal y como se evidencia en el análisis de diversidad microbiana presentado en la sección 3.3.6. No obstante, durante los últimos 10 días del experimento la producción de metano para R-Z fue de 33.3 ± 0.9 litros y de 30.8 ± 1.1 litros para R. Esta producción equivale a unos rendimientos de 0.83 y 0.77 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/d para R-Z y R, respectivamente, representado un incremento del 8% con el uso de zeolita. Esta producción de metano se traduce en un rendimiento de 0.26 ± 0.01 N m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/kg SV con uso de zeolita y la oportunidad de obtener 61 N m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/ton de porcinaza sólida frente a 56 N m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/ton sin uso de zeolita.

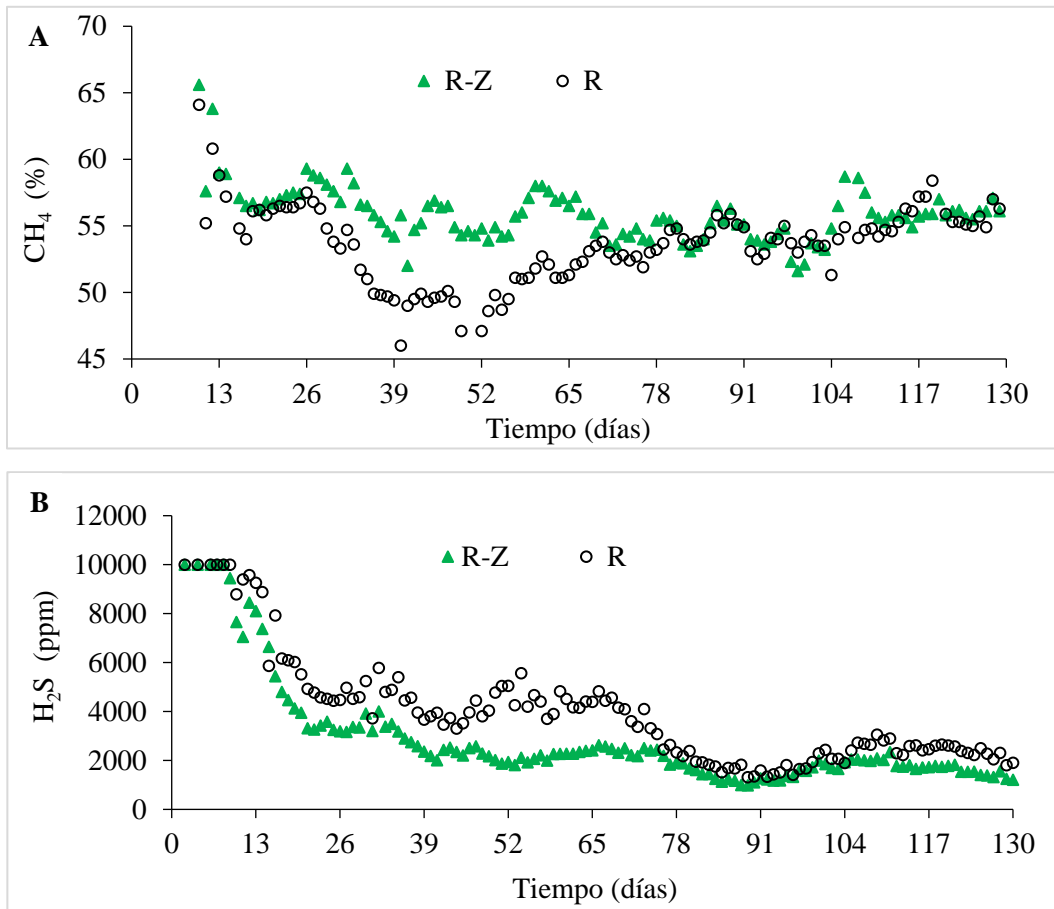
**Tabla 3-3:** Porcentaje de incremento promedio en la producción de metano para R-Z en función de los TRH

TRH	TCO (gSV/L/día)	Incremento promedio en la producción de metano por uso de zeolita (%)
1	0.61-1.61	20.7
2	2.11-2.61	43.5
3	3.00	31.9
4	3.00	2.2
5	3.00	4.9
6	3.00	8.4

#### ▪ Efecto de zeolita sobre la calidad del biogás

La adición de zeolita natural también provocó un efecto positivo sobre la calidad del biogás al incrementar el contenido de metano y disminuir la concentración de ácido sulfhídrico (Figura 3-4). Las mayores diferencias entre el contenido de CH<sub>4</sub> con uso de zeolita se observaron entre los días 26 a 68 coincidiendo con el periodo en el cual se generaron los mayores incrementos en la producción de metano. Durante este periodo, el biogás generado por R-Z presentó unos porcentajes de CH<sub>4</sub> de 56.2% ± 1.6 frente a 50.8% ± 2.9 del biogás generado por R. Cabe aclarar que, la concentración de H<sub>2</sub>S inició con valores altos, mayores a 10000 ppm debido al inóculo usado para el arranque, la razón

de esto es que por la naturaleza de los residuos manejados en el reactor del cuál se tomó el inóculo el biogás producido presenta altos contenidos de este compuesto. El descenso de la concentración de  $H_2S$  ocurrió rápidamente y al finalizar el primer TRH (día 32), luego del inicio de la alimentación, la concentración bajó hasta 4001 ppm para el biogás generado por R-Z y hasta 5779 ppm para R.



**Figura 3-4:** Calidad del biogás, porcentajes de  $CH_4$  (A) y concentraciones de  $H_2S$  (B), para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

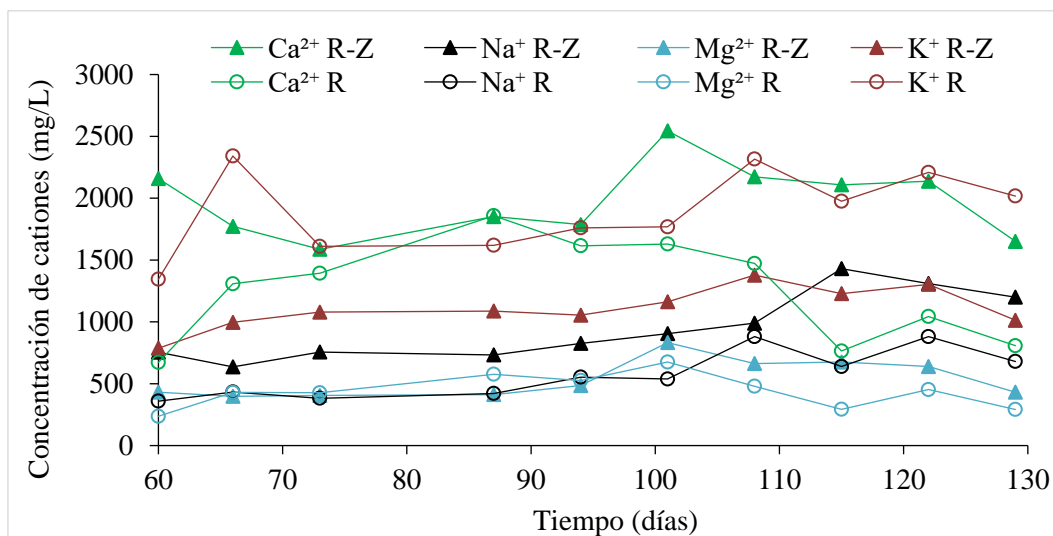
Después del inicio de la adición de zeolita la concentración de  $H_2S$  para el biogás generado en el reactor con adición de zeolita fue hasta un 63% menor en comparación con el biogás generado en el reactor sin adición de zeolita. Nuevamente, el periodo donde se presentó la mayor reducción de las concentraciones de  $H_2S$  debido a la adición de zeolita, coincidió con el periodo donde se presentaron los mayores incrementos en la producción de metano. Durante las últimas dos semanas de operación y con una dosis de zeolita de 4g/L la reducción en la concentración de  $H_2S$  fue de  $34\% \pm 4$ , los

valores fueron en promedio de 1546 ppm para R-Z y 2333 ppm para R. Las concentraciones de  $\text{NH}_3$  también fueron menores para el biogás producido en R-Z en comparación con R, con  $350 \pm 11$  y  $420 \pm 13$  ppm, respectivamente.

### 3.3.3 Efecto de zeolita natural sobre la concentración de cationes

Los cationes pueden contribuir al desarrollo del metabolismo microbiano a ciertas concentraciones, pero a concentraciones elevadas pueden causar inhibición (Zha et al., 2020). De acuerdo con lo reportado por Lin, Wan, *et al.* (2013), las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  estimulantes para los microorganismos metanogénicos son  $\leq 3000$ ,  $\leq 1000$ ,  $\leq 720$  y  $< 400$  mg/L. En el presente estudio, las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  fueron inferiores a 3000 mg/L tanto para el reactor con adición de zeolita como para el reactor sin zeolita durante todo el experimento; sin embargo, las concentraciones para R-Z fueron notoriamente mayores comparadas con las de R (Figura 3-5). Las mayores concentraciones en R-Z se presentaron hacia el día 101 con 2544 mg/L, posteriormente descendieron manteniendo valores ligeramente inferiores a 2000 hasta el día 122 y descendió hasta 1651 mg/L hacia el final del experimento. Las concentraciones de  $\text{Na}^+$  en R-Z superaron los valores de 1000 mg/L hacia el día 115 con 1430 mg/L, aunque no alcanzaron valores reportados como inhibitorios para los metanógenos de 3500 mg/L (Zhao et al., 2017). Posteriormente, la concentración descendió hacia el final del experimento hasta 1200 mg/L; en cambio, para R los valores fueron inferiores a 1000 mg/L durante todo el experimento. Por su parte, las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  se mantuvieron inferiores a 720 mg/L para R durante todo el tiempo de experimentación y para R-Z solo la muestra correspondiente a la semana 13 superó este valor; las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  se mantuvieron con valores cercanos para los dos reactores hasta el día 94, incluso fueron ligeramente mayores para R en algunas ocasiones, sin embargo, hacia el día 101 en R-Z la concentración alcanzó un valor de 832 mg/L y aunque descendió rápidamente a valores inferiores a 720 mg/L se mantuvo por encima de los valores de R hasta el final del experimento. Las diferencias en las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  entre R-Z y R sugieren que el principal mecanismo de adsorción de  $\text{NH}_4^+$  es el intercambio iónico principalmente con cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  como ya han informado otros autores (Calvo et al., 2009; Hedström, 2001; Jha & Hayashi, 2009; Wijesinghe et al., 2018b) y en menor medida con cationes  $\text{Mg}^{2+}$ . En cuanto a las concentraciones de potasio, estas fueron mayores a 400 mg/L durante todo el experimento en los dos reactores, aunque no alcanzaron valores reportados como inhibitorios para la DA de desechos porcinos de 3000 mg  $\text{K}^+$ /L (Y. Chen & Cheng, 2007). No obstante, los valores en R-Z fueron menores que en R durante todo el tiempo de experimentación, las concentraciones en R-Z estuvieron entre 787 y 1378 y para R entre 1345 y 2341 mg/L, demostrando

la capacidad de la zeolita para la adsorción de  $K^+$ . Es importante notar que la adición de zeolita logró mantener la concentración de potasio con valores inferiores a la alimentación, que estuvo entre 1536 y 2416 mg/L.



**Figura 3-5:** Concentración de  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $K^+$  para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

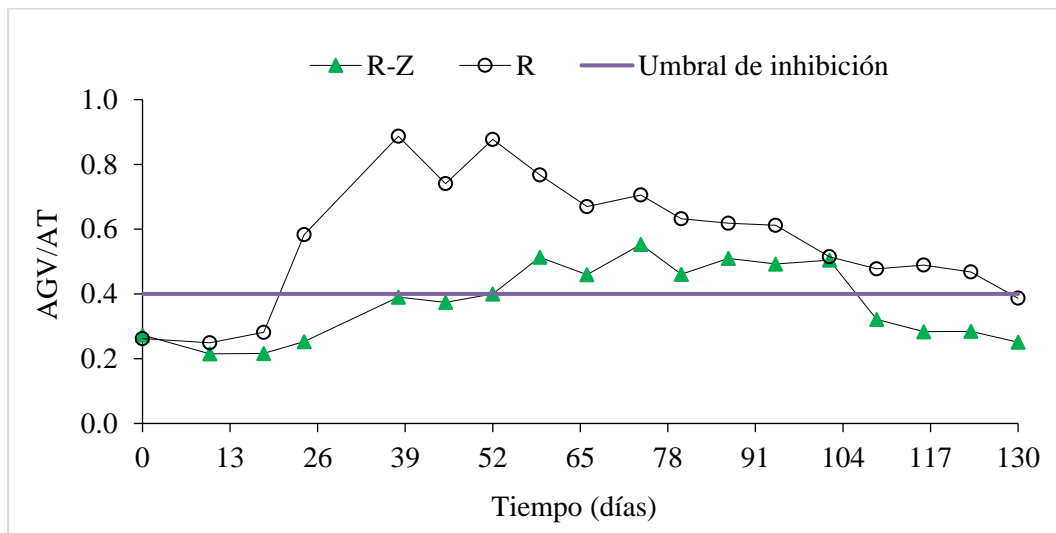
### 3.3.4 pH, AGV/AT, remoción de materia orgánica y formación de espumas

Los valores de pH, tanto para el reactor operado con adición de zeolita como para el reactor operado sin adición de zeolita, durante la mayor parte del experimento, se mantuvieron dentro del rango de 6.7-7.5, considerado favorable para la mayoría de los metanógenos (Garfí et al., 2016). Para R-Z los valores estuvieron entre 7.18 y 7.6 y para R entre 6.99 y 7.61, pero el pH solo fue mayor a 7.5 por tres días en R-Z y por cuatro días en R.

#### AGV/AT

En cuanto a la relación AGV/AT, la adición de zeolita tuvo un efecto positivo, ya que el reactor con adición de zeolita presentó mayor estabilidad (Figura 3-6). Esto teniendo en cuenta que la relación AGV/AT es un importante indicador de estabilidad, donde valores menores a 0.4 son indicadores de estabilidad, valores entre 0.4 – 0.8 indican inestabilidad y valores mayores a 0.8 indican procesos

significativamente inestables (Rasapoor et al., 2020). De acuerdo con esto, en R-Z se presentó un proceso estable desde el inicio hasta el día 52, posteriormente operó como un proceso inestable y recuperó estabilidad hacia el día 109. Una vez recuperada la estabilidad en R-Z, se mantuvo hasta el final del experimento y coincidió con el periodo en el cual se adicionaron dosis de zeolita de 3 y 4 g/L. Esto indica que la adición de zeolita aceleró la degradación de AGV. Por su parte, en R el umbral de inhibición fue superado hacia el día 24 y se mantuvo con valores mayores a 0.4 casi hasta el final del experimento, incluso se presentaron valores mayores a 0.8 indicando un proceso significativamente inestable. El umbral de inhibición en R fue superado aún con una TCO de 1.11 gSV/L/día. En contraste, en R-Z, el periodo en el cual los valores superaron 0.4 se dio cuando ya se operaba a una TCO de 3.0 gSV/L/día.

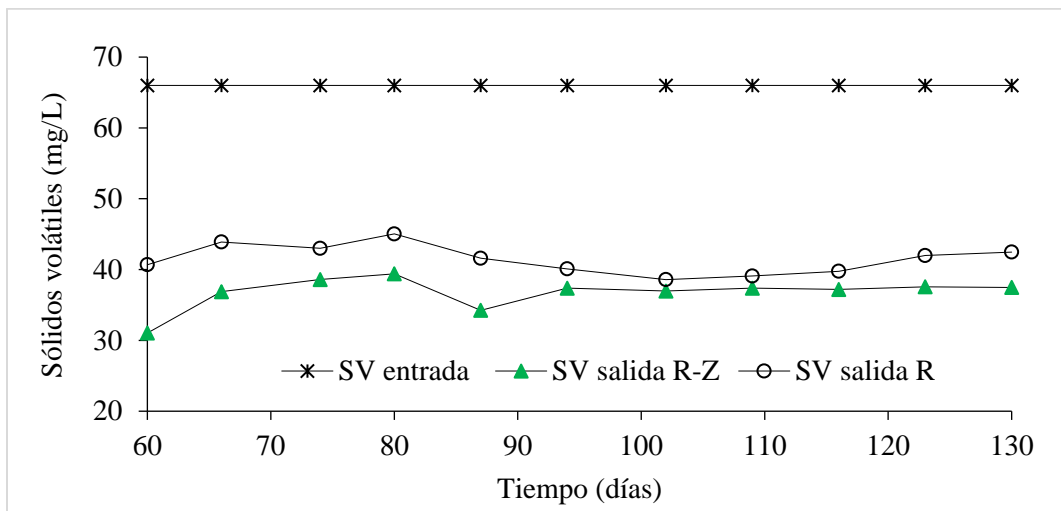


**Figura 3-6:** Relación AGV/AT para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

### Remoción de materia orgánica

La adición de zeolita mejoró la biodegradabilidad del sustrato, representada en mayores remociones de SV (Figura 3-7) y DQO. La remoción de SV fue mayor para R-Z a lo largo del experimento y en los últimos 10 días la remoción de SV fue superior en un  $20\% \pm 2$  con respecto a la remoción presentada en R. Así mismo, la reducción de DQO en los últimos 10 días de experimentación fue mayor para R-Z con  $60.56\% \pm 2.02$  y  $53.84\% \pm 8.06$  para R. El efecto positivo sobre la remoción de DQO en la DA de estiércol porcino ya se ha reportado en investigaciones anteriores (Milán et al., 2001; S. Montalvo et al., 2006; Wijesinghe et al., 2018a). Pérez-Pérez *et al.* (2021), reportaron que

al operar reactores con cargas de 15 kgDQO/m<sup>3</sup>/día obtuvieron una eficiencia de remoción de 90% en comparación con eficiencias menores al 80% sin el uso de zeolita. La remoción de DQO en R-Z, es un poco menor a la reportada por Duan *et al.* (2019), quienes reportaron remociones entre 67.40 y 76.18% cuando evaluaron TCO desde 1.13 a 3.03 g SV/L/día en reactores de 20 L, con condiciones de operación similares a las utilizadas en esta investigación, aunque la DQO de la alimentación reportada por los autores de 47.30 ± 2.02 gO<sub>2</sub>/L para la mayor TCO evaluada es mucho menor que la DQO de la alimentación de 78.84 ± 0.65 gO<sub>2</sub>/L para la carga completa de trabajo usada en esta investigación.

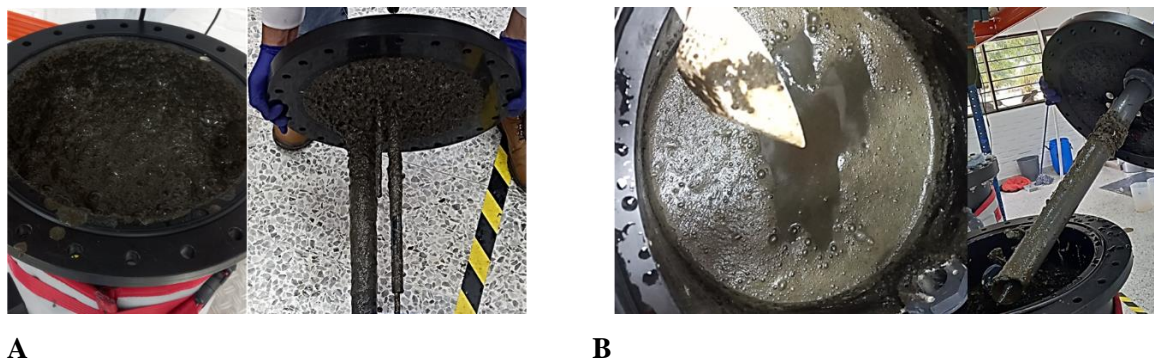


**Figura 3-7:** Remoción de sólidos para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

### Formación de espumas

La adición de zeolita evitó la formación de espumas en R-Z (Figura 3-8). En R la formación de espumas ocasionó dificultades en la operación del reactor debido a la contaminación de las tuberías e incluso las bolsas de recolección de gas. A partir del día 103 de experimentación se presentó taponamiento de las tuberías de biogás y fugas de líquido. La formación de espumas se ha relacionado con la sobrecarga orgánica y acumulación de ácido acético, y también con la presencia de la Bacteria del género *Gordonia* (Ganidi *et al.*, 2009). Al respecto, en R, la concentración de AGV fue mayor alcanzando concentraciones de hasta 4692.02 mg/L frente a 3416.21 mg/L en R-Z, así mismo *Gordonia* presentó mayor abundancia relativa. Estos resultados, podrían representar ventajas operativas importantes debidas a la adición de zeolita en la DA de residuos porcícolas, dado que la

formación de espumas genera diversos problemas en los reactores de DA, como la ineficiente recuperación de biogás, creación de zonas muertas, bloqueo de dispositivos de mezcla, colapso de las bombas, reducción de volumen efectivo del digestor, digestato con diferentes niveles de estabilización e incremento de costos operativos, entre otros, (Kougias et al., 2014).



**Figura 3-8.** Formación de espumas R (reactor sin adición de zeolita) y estado del contenido líquido en R-Z (reactor con adición de zeolita)

### 3.3.5 Calidad del digestato y zeolita adsorbida

#### ▪ Digestato

La adición de zeolita a la DA de residuos porcícolas afectó la composición fisicoquímica del digestato (Tabla 3-4), permitiendo obtener un digestato de mejor calidad. El digestato generado en R-Z presentó: menor contenido de nitrógeno y de potasio, mayor contenido de calcio, sodio y magnesio, demostrando así los efectos de la adsorción de TAN y potasio, así como la desorción de cationes, de la zeolita. La obtención de un digestato con un contenido de TAN 47% inferior debido al uso de zeolita, evitaría impactos negativos asociados a su aplicación agrícola. Esto teniendo en cuenta que la aplicación de digestato con alto contenido de TAN ha sido relacionada con efectos negativos sobre los micro y macroorganismos del suelo y con impactos ambientales ocasionados por la lixiviación de nitratos y emisiones atmosféricas de  $N_2O$  y  $NH_3$  (Midden et al., 2023)

En el digestato de R se observó una menor concentración de ST, esto pudo ser causado porque la formación de espuma puede ocasionar un perfil de sólidos inverso con concentraciones de sólidos más altas en la parte superior de un digestor (Ganidi et al., 2009) y la salida del digestato se ubicaba en la parte inferior de los reactores. En cuanto a los demás parámetros los digestatos presentaron valores cercanos. Las características de los digestatos obtenidos son cercanos a los valores obtenidos

por Zilio *et al.* (2021), quienes encontraron que el digestato puede reemplazar el fertilizante sintético de una manera ambientalmente sostenible al utilizar la estrategia de inyección del digestato líquido. Además, para los dos digestatos no se encontró presencia de la mayoría de los metales pesados y las encontradas fueron significativamente inferiores a los máximos permisibles presentados en la NTC 5167.

**Tabla 3-4:** Características de digestato R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita)

<b>Parámetro</b>	<b>R-Z</b>	<b>R</b>
pH	7.54 ± 0.09	7.65 ± 0.09
ST (g/L)	61.08 ± 1.73	56.30 ± 2.53
Densidad g/ml	1.02 ± 0.01	1.02 ± 0.00
Conductividad eléctrica 1:100 (dS/m)	0.20 ± 0.02	0.26 ± 0.01
Carbono orgánico oxidable total (g/L)	19.60 ± 1.23	16.73 ± 2.10
Sólidos insolubles (g/L)	51.37 ± 4.24	51.07 ± 13.97
Nitrógeno total	1.12 ± 0.05	1.95 ± 0.09
Nitrógeno amoniacal (g/L)	0.93 ± 0.05	1.75 ± 0.09
Fósforo total (g/L)	2.25 ± 0.53	1.47 ± 0.30
Potasio total (g/L)	1.18 ± 0.15	2.07 ± 0.12
Potasio soluble (g/L)	1.41 ± 0.18	2.48 ± 0.15
Calcio total (g/L)	1.97 ± 0.27	0.87 ± 0.15
Magnesio total (g/L)	0.58 ± 0.13	0.35 ± 0.09
Azufre total (g/L)	0.29 ± 0.06	0.28 ± 0.03
Sodio total (g/L)	1.31 ± 0.12	0.73 ± 0.13
Hierro total (mg/L)	74.50 ± 17.11	68.75 ± 3.75
Manganeso total (mg/L)	27.00 ± 5.29	18.90 ± 4.49
Cobre total (mg/L)	25.53 ± 3.91	21.83 ± 2.38
Zinc total (mg/L)	88.83 ± 18.13	88.43 ± 10.36
Boro total (mg/L)	6.94 ± 0.90	6.97 ± 0.85
Arsénico total (mg/L)	N.D.	N.D.
Mercurio total (mg/L)	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.00
Cadmio Total (mg/L)	N.D.	N.D.
Cromo Total (mg/L)	N.D.	N.D.
Níquel Total (mg/L)	0.31 ± 0.00	N.D.
Plomo Total (mg/L)	N.D.	N.D.

Los valores de los parámetros presentados en la tabla corresponden al promedio de las características de los digestatos luego de la aplicación de la dosis de zeolita de 4 g/L.

N.D.: No detectado.

Los resultados de las muestras tomadas al finalizar el experimento para caracterización fisicoquímica y microbiológica fueron comparados con los requisitos establecidos por la NTC 5167 para



enmiendas o acondicionadores orgánicos no húmicos líquidos (Tabla 3-5). Como se muestra en la tabla, los digestatos no cumplen con los requisitos establecidos por la norma para ser clasificados como enmiendas o acondicionadores orgánicos no húmicos líquidos, para los contenidos de Carbono orgánico oxidable total, Solidos insolubles en agua, *Salmonella* spp para el caso de R-Z, Coliformes totales y Coliformes fecales. Teniendo en cuenta estos resultados, se destaca la necesidad de un postratamiento para el cumplimiento de los requisitos microbiológicos de aplicación del digestato.

**Tabla 3-5** Comparación de las características fisicoquímicas del digestato con los requisitos establecidos por la NTC 5167 para enmiendas o acondicionadores orgánicos no húmicos líquidos

Parámetro	Unidades	Contenido límite	Digestato R-Z	Digestato R
Carbono orgánico oxidable total	g/L	Mínimo 150	19.60	16.73
Contenido de nutrientes solubles en agua		Reportar	ND	ND
Contenido de sodio soluble en agua expresado como Na	g/L	Reportar	ND	ND
pH directo		Mínimo 2.0 Máximo 12.0	7.58	7.65
Densidad	g/ml	Reportar	1.02	1.02
Conductividad eléctrica (1:1000)	dS/m	Reportar	0.19	0.26
Solidos insolubles en agua	g/L	Máximo 40	52.1	63.2
Descripción física		Reportar		
Contenido total de metales pesados				
Arsénico total	mg/kg	41	0.012	0.002
Cadmio total	mg/kg	39	0.016	0.030
Cromo total	mg/kg	1200	0.153	<0.005
Mercurio total	mg/kg	17	<0.001	<0.001
Plomo total	mg/kg	20	0.116	0.184
Requisitos microbiológicos				
<i>Salmonella</i> spp	Presente/Ausente	Ausente en 25 g	Presencia	Ausencia
Coliformes totales	NMP o UFC/g o mL	<1000	130000	703000
E. Coli	Presente/Ausente	Ausente	ND	ND
Coliformes fecales	Presente/Ausente	Ausente	2400 NMP/g o mL	79000 NMP/g o mL
Huevos de helminto viables		<1 en 4 g de muestra (base seca)	0 Huevos/2000mL	0 Huevos/2000mL

ND: No determinado

▪ **Zeolita**

La zeolita obtenida luego de la adición al proceso de DA de residuos porcícolas presenta contenidos de macronutrientes primarios y secundarios, así como micronutrientes de interés agrícola (Tabla 3-6). Además, el material no presenta acumulaciones problemáticas de metales pesados, teniendo en cuenta los valores permisibles presentados en la NTC 5167.

**Tabla 3-6:** Características de zeolita natural antes y después de la adsorción en reactor anaerobio.

<b>Parámetro</b>	<b>Zeolita inicial</b>	<b>Zeolita adsorbida</b>
Humedad (%)	4.90	53.70
Capacidad intercambio catiónico (meq/100g)	60.60	24.30
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	67.40	27.68
Fósforo total (% BS)	N.D.	0.13
Potasio total (% BS)	0.17	0.78
Calcio total (% BS)	2.74	0.96
Sodio total (% BS)	1.89	0.52
Magnesio total (% BS)	0.67	0.44
Hierro total (% BS)	2.30	1.57
Manganeso total (% BS)	0.04	0.02
Cobre total (mg/kg)	N.D.	31.90
Zinc total (mg/kg)	N.D.	67.10
Boro total (mg/kg)	N.D.	22.50
Arsénico (mg/kg)	1.67	0.51
Mercurio (mg/kg)	N.D.	0.03
Cadmio (mg/kg)	N.D.	0.31
Cromo (mg/kg)	2.56	2.28
Níquel (mg/kg)	3.90	1.99
Plomo (mg/kg)	4.82	N.D.

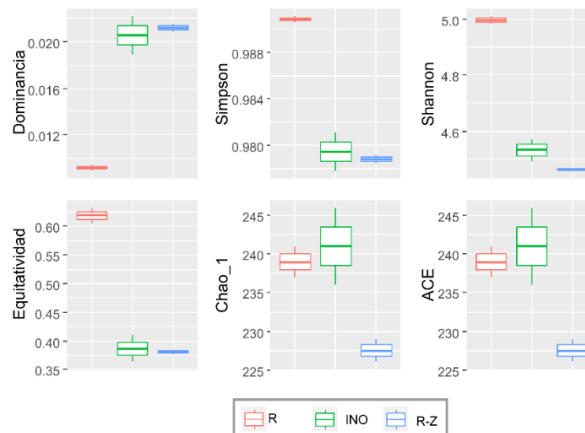
La zeolita usada en esta investigación con una adsorción de hasta 59 g NH<sub>3</sub>-N/kg-Z, puede ser utilizada directamente como fertilizante dada su capacidad de actuar como un liberador lento de amonio (Rizzioli et al., 2023). Al respecto, Souza *et al.* (2018) evaluaron el uso de clinoptilolita como portador de fertilizante nitrogenado con liberación controlada y obtuvieron una disminución significativa en las pérdidas por volatilización de NH<sub>3</sub>. Barampouti *et al.* (2020) incluyeron el uso de zeolita natural como adsorbente de amonio en dos escenarios de biorrefinería integrada, relacionados con la recuperación de nutrientes del digestato. Estos escenarios, de acuerdo con los autores, mostraron viabilidad para la valorización del digestato. Por tanto, el material obtenido en

esta investigación podría representar una alternativa importante para el reciclaje de nutrientes y la disminución de contaminantes asociados al digestato obtenido a partir de la DA de residuos porcícolas.

Los resultados obtenidos de la calidad del digestato y de la zeolita adsorbida indican que el uso de la zeolita es una alternativa útil para el reciclaje de nutrientes. Esto es de gran importancia si se tiene en cuenta que en Colombia muchos biodigestores tienen más un enfoque agrícola que un enfoque energético. Por lo tanto, la zeolita podría incluirse como parte del proceso de digestión anaerobia o posteriormente como material para la recuperación de macro y micronutrientes de interés agrícola a partir del digestato, y usarse posteriormente como un fertilizante de liberación lenta.

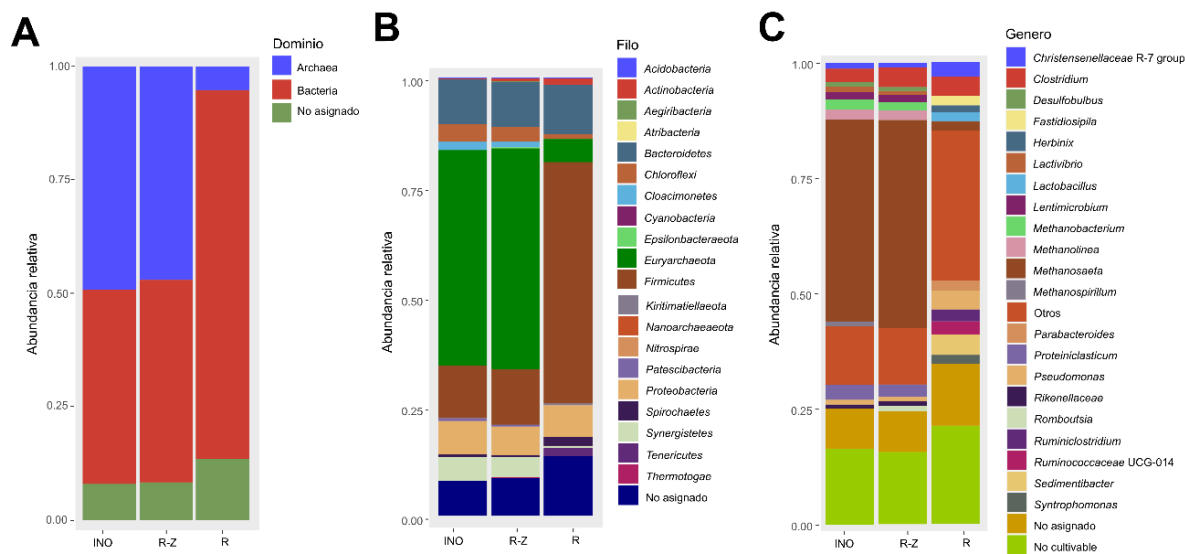
### 3.3.6 Análisis de la comunidad microbiana

Se obtuvo un total de 3497 ASV, 696 desde el inóculo, 985 desde el reactor R-Z y 1816 desde el reactor R. Como se observa de los análisis de diversidad, existe una diferencia significativa entre el conjunto de muestras del reactor con zeolita y el inóculo con respecto al reactor sin zeolita, para los índices de Dominancia, Simpson, Shannon y Evenness (Figura 3-9). De acuerdo con índice de Shannon la diversidad de microorganismos presentes en el reactor con adición de zeolita fue similar a la del inóculo, en cambio para R el índice de diversidad fue mayor. Lo cual indica que la DA del residuo porcícola sin adición de zeolita influye sobre el número de especies y su abundancia. Los menores valores para los índices de Chao y ACE en el biorreactor con zeolita nos indican que en estas condiciones las especies menos abundantes pueden desaparecer.



**Figura 3-9:** Índices de diversidad alfa para el inóculo utilizado para iniciar los reactores (INO), R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

En la Figura 3-10, se presentan los dominios Bacterias y Archaeas, con los 20 filos y géneros más abundantes al final del experimento. Una mayor proporción de secuencias no asignadas y de grupos no cultivables, se obtuvo en R. Si se considera que en R la concentración de TAN fue mayor que en R-Z, resulta interesante esta coincidencia con el estudio de la comunidad microbiana anaerobia en presencia de residuos de cerdo realizada por Nordgård et al. (2018), quienes encontraron un alto número de secuencias no asignadas en reactores operados a altas concentraciones de amoníaco. Por otro lado, la adición de zeolita logró mantener las condiciones requeridas para las especies presentes en el inóculo. Considerando que en este inóculo las Archaeas eran dominantes esto favoreció una mayor producción de metano en un corto tiempo. Este hallazgo sugiere que la zeolita puede mejorar el rendimiento de los sistemas AD al mantener una comunidad microbiana equilibrada.



**Figura 3-10:** Estructura de la comunidad de Bacterias y Archaeas a nivel de domino (A), filo (B) y género (C), para el inóculo utilizado para el arranque de los reactores (INO), para R-Z (reactor con adición de zeolita) y R (reactor sin adición de zeolita).

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 3-10 B, en R-Z los filos presentaron ligeras diferencias con respecto a la comunidad presente en el inóculo, por su parte, en R las diferencias fueron mayores. Las diferencias observadas en R se ven principalmente reflejadas en la disminución de la abundancia relativa de *Euryarchaeota*, *Synergistetes*, *Chloroflexi*, *Cloacimonetes* y *Patescibacteria*, así como en el incremento de la abundancia relativa de *Firmicutes*, *Tenericutes*, *Spirochaetes* y *Actinobacteria*. *Euryarchaeota* comprende a metanógenos acetoclásticos estrictos

como el género *Methanosaeta* que producen metano a partir de acetato, metanógenos hidrogenotróficos de las órdenes Methanobacteriales, Methanomicrobiales y Methanococcales que producen metano a partir de hidrógeno y CO<sub>2</sub> y también a metanógenos del género *Methanosarcina* considerado un metanógeno mixotrófico ya que puede utilizar acetato o H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> para producir metano (Mata-Alvarez et al., 2014). S. Chen et al. (2018) encontraron que *Synergistetes* estaba presente en concentraciones de TAN desde 850 hasta 8200 mg/L, que manifestaron una tendencia decreciente y que incluso casi fueron eliminados del sistema cuando la concentración de TAN se disminuyó de 8200 a 3700 mg/L. Qiao et al. (2023) también reportaron menor abundancia relativa para *Cloacimonetes* y *Patescibacteria* a mayores concentraciones de TAN; sin embargo, los autores encontraron mayor abundancia relativa para *Chloroflexi* cuando las concentraciones eran mayores, lo cual contradice los resultados encontrados en esta investigación. *Firmicutes*, que es reconocido por ser tolerante al TAN (S. Chen et al., 2018; Qiao et al., 2023), presentó la mayor abundancia relativa para el inóculo, se incrementó para R-Z y en mayor medida para R. *Tenericutes* no se encontró en el inóculo, pero sí en R-Z y en R. Estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores como Cardona et al. (2021) quienes encontraron que en presencia de amoníaco, la zeolita contribuyó a preservar *Peptococcaceae* del filo *Firmicutes* e indujo el desarrollo de *Izimaplasmatales* del filo *Tenericutes*. *Spirochaetes* ha sido encontrado en reactores con altas concentraciones de TAN (Poirier et al., 2017). *Actinobacteria* ha logrado mantenerse en reactores con altas concentraciones de TAN (S. Chen et al., 2018). Es importante destacar que en R se conserva *Proteobacteria* que es considerado intolerante al amoníaco pero ha sido encontrado en reactores con concentraciones de TAN cercanos a los 2500 mg/L (Qiao et al., 2023) e incluso a mayores concentraciones. S. Chen et al. (2018) reportaron que *Proteobacteria* disminuyó al pasar de concentraciones de entre 850-900 hasta 1700-2200 pero que luego permaneció estable al subir las concentraciones hasta 8200 mg/L.

En la Figura 3-10 C se presentan los 20 géneros con mayor abundancia relativa para la comunidad de Bacterias y Archaeas. De acuerdo con estos resultados, los géneros *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Sedimentibacter*, *Christensenellaceae R-7 group*, *Ruminococcaceae UCG-014*, *Ruminiclostridium*, *Lactobacillus*, *Ruminiclostridium*, *Fastidiosipila*, *Syntrophomonas*, *Parabacteroides*, y *Herbinix*, se favorecieron en R. Varios de estos géneros se han asociado con la presencia de acetato y propionato, algunos crecen en ambientes ricos en proteínas. Entre los géneros presentados, se destaca la disminución de la abundancia relativa de *Methanosaeta* y los otros metanógenos en R con respecto al inóculo y a R-Z. También se destaca el incremento en R de los géneros no cultivados y no asignados que podrían representar un papel importante en la estructura de la nueva comunidad

microbiana capaz de producir metano con una abundancia relativa disminuida de metanógenos y bajo altas concentraciones de TAN.

Al analizar separadamente los géneros de Archaeas, encontramos que R-Z, que, debido a la adición de zeolita, mantuvo bajas concentraciones de TAN sostuvo una comunidad de Archaeas similar a la del inóculo. Conservando principalmente al género *Methanosaeta*, Pérez-Pérez et al. (2021) también reportador mayor presencia de la familia Methanosaetaceae, a la cual pertenece este género, con el uso de zeolita natural en el tratamiento de aguas residuales porcinas. Por el contrario, en R, la comunidad de Archaeas sufrió una transformación que se vio principalmente reflejada en el incremento de metanógenos hidrogenotróficos y la disminución del metanógeno acetoclástico del género *Methanosaeta*. En R se presentó mayor abundancia relativa para los metanógenos hidrogenotróficos *Methanobacterium* (algunos miembros de este género pueden utilizar formiato para producir metano), *Methanobrevibacter*, *Methanosphaera* (usan hidrógeno para reducir el metanol a metano) *Methanospirillum*, *Methanothermobacter* y *Methanomethylovorans* (producen metano a partir de metanol, aminas metiladas, sulfuro de dimetilo y metanotiol); por otro lado, el metanógeno hidrogenotrófico *Methanolinea* presentó menor abundancia relativa.

El incremento en la abundancia relativa de los hidrogenotróficos *Methanobacterium* y *Methanobrevibacter* bajo condiciones de inhibición por nitrógeno amoniacal también ha sido reportado por Huang et al. (2023). En R, también se observó disminución de *Candidatus Methanofastidiosum* que podría producir metano a partir de un sustrato con alto contenido de sulfuro (Tao et al., 2021). Es importante destacar que el género *Methanosarcina*, considerado un metanógeno mixotrófico capaz de utilizar vías acetoclásticas e hidrogenotróficas (Mata-Alvarez et al., 2014) y que presenta resistencia a la inhibición por TAN (Rajagopal et al., 2013), solo se encontró en R. Estos resultados concuerdan con Cardona et al. (2021) quienes reportaron que la metanogénesis hidrogenotrófica se mantuvo bajo estrés por amoníaco; también concuerdan con lo presentado por Jiang et al. (2019), quienes afirman que los metanógenos acetoclásticos son más sensibles a la inhibición del amoníaco que los hidrogenotróficos y, aunque en R el metanógeno con mayor abundancia relativa fue el metanógeno acetoclástico del género *Methanosaeta*, la afirmación de los autores de que después de un período de aclimatación adecuado, el metanógeno dominante y la ruta metanogénica en un digestor anaeróbico con alto contenido de amoníaco cambiarán a hidrogenotróficos, cobra sentido, si se tiene en cuenta que la abundancia relativa del género *Methanosaeta* fue menor en el reactor R que en el reactor R-Z.

### 3.4 Conclusiones

La incorporación de zeolita natural ecuatoriana como aditivo en la DA de desechos porcícolas mostró mejoras en la producción de metano, la calidad del biogás y la estabilidad del proceso. El estudio demostró que la adición de 4 g/L de zeolita fue eficaz para mantener la concentración de TAN por debajo de 1000 mgNH<sub>3</sub>-N/L. Además, el estudio confirmó que la zeolita natural conservaba la comunidad microbiana, específicamente el género *Methanosaeta*, y evitaba la formación de espuma. Este estudio también permite destacar que, en ausencia de zeolita, la comunidad microbiana logró adaptarse a concentraciones superiores a 1500 mgNH<sub>3</sub>-N/L en un corto periodo de tiempo, permitiendo obtener resultados de producción de metano cercanos al reactor operado con zeolita. El potencial del uso de zeolita se extiende más allá de una mejor digestión, ya que la zeolita enriquecida representa una oportunidad prometedora para que los criadores de cerdos produzcan un material tipo fertilizante que promueva el reciclaje de nutrientes y reduzca las emisiones contaminantes del digestato.





# **4. Capítulo 4. Análisis energético, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio de la digestión anaerobia de residuos porcícolas con uso de zeolita natural**

## **Resumen**

En este capítulo se evaluaron las ventajas energéticas, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio del uso de zeolita natural en la DA de residuos porcícolas. El análisis se realizó para granjas de pequeña, mediana y gran escala, teniendo en cuenta el tipo de granjas presentes en el Valle del Cauca (Colombia). El balance de energía se realizó con base en la energía generada en forma de biogás, la energía requerida para el funcionamiento de la planta de biogás y se determinaron los excedentes luego de suplir las necesidades energéticas de las granjas. El análisis de recuperación de nutrientes se realizó mediante balances de masa del sistema para el nitrógeno, el potasio y el fósforo. El análisis de costo-beneficio del uso de la zeolita se realizó teniendo en cuenta el costo del aditivo y el precio del excedente energético obtenido. Los resultados permitieron determinar que el uso de zeolita natural genera un excedente energético adicional pero el valor monetario correspondiente no es suficiente para la adquisición de la zeolita necesaria. Se requieren estudios adicionales, del uso agrícola de zeolita enriquecida después del proceso de DA, para determinar si el uso de zeolita es viable económicamente.

## **4.1 Introducción**

El aprovechamiento del potencial energético del estiércol porcícola mediante DA es una alternativa atractiva para el sector porcícola. Aportaría al aprovechamiento energético, a la reducción de los impactos ambientales asociados al sector y a la obtención de fertilizante.

En cuanto al aprovechamiento energético, el potencial técnico de generación de biogás del sector porcícola en Colombia es de 98664813 m<sup>3</sup>/año, cantidad que con un 60% de metano equivale a 2120 TJ/año, en éste potencial se descartaron los cerdos de traspatio y se tuvieron en cuenta sólo los departamentos con mayor oferta de participación, que son Antioquia, Cundinamarca, Valle del Cauca y Meta (UNAL & TECSOL, 2018). Tomando en consideración todos los departamentos del país, el potencial energético total del sector porcícola es superior a los 4000 TJ/año. Este potencial podría contribuir al fortalecimiento del sector gracias a que dicha energía sustituiría el consumo energético externo, de forma parcial o total, de las granjas porcícolas e incluso en algunos casos el excedente se podría comercializar.

En Colombia, para impulsar el desarrollo de la generación de energía renovable, el país ha establecido distintas herramientas normativas; el eje de esta normatividad es la Ley 1715 de 2014 que tiene por objeto promover el desarrollo y la utilización de las fuentes no convencionales de energía, principalmente aquellas de carácter renovable en el sistema energético nacional mediante su integración al mercado eléctrico, su participación en las zonas no interconectadas y en otros usos energéticos como medio necesario para el desarrollo económico sostenible, la reducción de emisiones de GEI y la seguridad del abastecimiento energético. Además, una de las 20 metas del Plan Nacional de Desarrollo 2018-2022 es aumentar la capacidad de generación con energías limpias en 1500 MW, frente a los 22.4 MW actuales. En cuanto a la reducción de emisiones, la sustitución de gas natural por el biogás del sector porcícola tiene un potencial de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> de 118859 t CO<sub>2</sub>/año (UNAL & TECSOL, 2018).

En cuanto al material digerido o digestato, como subproducto de la DA, que contiene un alto contenido de nutrientes, su utilización, bajo condiciones controladas, contribuye a la reducción de impactos ambientales asociados a: eliminación de residuos líquidos, sólidos y semisólidos contribuyendo a resolver la gestión de vertimientos; representa beneficios económicos por el uso alternativo a los fertilizantes químicos por el uso de nutrientes; en particular nitrógeno, fósforo y potasio, que se desperdiciarían si no se reutilizan; además, representa una reducción en la emisión de GEI debido a que reemplazar un kilogramo de fertilizante de nitrógeno mineral evitaría la emisión de más de seis kilogramos de CO<sub>2</sub> derivados de la producción del fertilizante mineral (UNAL & TECSOL, 2018).

En los capítulos anteriores se presentan los beneficios técnicos del uso de la zeolita en la DA anaerobia de residuos porcícolas. Comprobando que la zeolita permite mejorar la producción de biogás y permite la recuperación de nutrientes. No obstante, es indispensable evaluar las ventajas que el uso de zeolita podría representar para las granjas del país. Por esta razón, en objetivo del presente capítulo es realizar un análisis de la DA de residuos porcícolas con uso de zeolita natural incluyendo un análisis energético, de recuperación de nutrientes y costo beneficio. Tomando como referencia tres tamaños de granja dentro del rango de tamaño de las granjas presentes en el departamento del Valle del Cauca, Colombia.

## 4.2 Metodología

Los análisis, energético, de recuperación de nutrientes y costo-beneficio se realizaron para granjas de ciclo completo de tamaño pequeño, mediano y grande. La cantidad de porcínaza sólida generada para cada granja se calculó de acuerdo con el número de cerdos y la producción de porcínaza asociada a cada grupo etario presentada en la Guía ambiental para el subsector porcícola (Ministerio del Medio Ambiente & Sociedad de Agricultores de Colombia, 2002). En cuanto a la caracterización de los residuos porcícolas y los rendimientos de la DA se tomó como referencia los resultados obtenidos en el Capítulo 3. Para los datos de temperatura ambiente se tomó como referencia la temperatura media del departamento del Valle del Cauca.

### 4.2.1 Análisis Energético

El análisis energético se realizó mediante un balance de energía teniendo en cuenta la energía generada en forma de biogás (Kozłowski et al., 2019), la energía para mantener la temperatura de fermentación dentro del reactor (Duan et al., 2019) y la energía necesaria para bombear y agitar el material dentro del reactor (Xiao et al., 2018) (Ecuación (4.1)). Se presentan los excedentes energéticos con y sin uso de zeolita, después de suplir los requerimientos de la planta de biogás y los requerimientos energéticos de la granja. No se contemplan gastos energéticos asociados al uso de zeolita, en vista de que en la investigación presentada en el Capítulo 3 la zeolita se agregó junto con la alimentación sin acarrear gastos energéticos adicionales. Para una implementación a escala real, buscando evitar gastos energéticos adicionales, se propone usar agitación mediante recirculación que permita poner en contacto la zeolita con el contenido del reactor.

$$ER = ECH_4 - (EC + EM + EB) \quad (4.1)$$

Donde ER es energía recuperada en (MJ/d);  $E_{CH_4}$  es la energía por el metano producido (MJ/d); EC es la energía consumida para mantener la temperatura del reactor a 37 °C (MJ/d); EM es la energía necesaria para mezclar el contenido del reactor ( $0.30\text{MJ}/\text{m}^3_{\text{reactor}} \text{d}$ ); y EB es la energía requerida para bombear el material de alimentación ( $1.8\text{MJ}/\text{m}^3$ ) (Xiao et al., 2018).

$E_{CH_4}$  se calculó mediante la Ecuación (4.2) (Kozłowski et al., 2019)

$$E_{CH_4} = V_{CH_4} * R_{CH_4} * E_{EE} \quad (4.2)$$

Donde  $V_{CH_4}$  es el volumen de  $CH_4$  generado por día ( $\text{m}^3$ );  $R_{CH_4}$  es el índice de eficiencia energética del metano ( $35.8 \text{MJ}/\text{m}^3$ ); y  $E_{EE}$  factor de conversión de energía del metano de 43%.

EC fue calculada mediante las Ecuaciones (4.3), (4.4), (4.5), (4.6), (4.7) (Duan et al., 2019), y (4.10) (Xiaodong et al., 2010)

$$EC = E_{CA} + E_{CR} + E_{PB} + E_{PE} + E_{PR} \quad (4.3)$$

Donde  $E_{CA}$  es la energía requerida para calentar el afluente;  $E_{CR}$  es energía requerida para mantener la temperatura del reactor;  $E_{PB}$  es energía perdida en forma de calor a través del biogás;  $E_{PE}$  es energía perdida por evaporación;  $E_{PR}$  es energía perdida en forma de calor a través del reactor.

$$E_{CA} = cm(T_c - T_a) \quad (4.4)$$

Donde  $c$  es la energía a suministrar a la unidad de masa para elevar su temperatura en una unidad  $4.17 \text{ (KJ)/(kg } ^\circ\text{C)}$ ;  $m$  es el peso del afluente de alimentación diaria (kg);  $T_c$  es la temperatura de calentamiento ( $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) que considerando las pérdidas debe ser mayor a la temperatura deseada ( $37 \text{ } ^\circ\text{C}$ );  $T_a$  es la temperatura ambiente que para el Valle del Cauca es ( $24 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

$$E_{CR} = c\rho V\Delta t \quad (4.5)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del contenido del reactor ( $1.03 \text{ t}/\text{m}^3$ );  $V$  es el volumen efectivo del reactor ( $\text{m}^3$ );  $\Delta t$  es la fluctuación de temperatura de  $1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

$$E_{PB} = \left(1676 + 1772 * \frac{1-f}{f}\right) (V * \gamma)(T_d - T_a) \quad (4.6)$$

Donde  $f$  es el contenido de metano (56.69% y 55.77% con y sin uso de zeolita respectivamente);  $\gamma$  es la producción volumétrica de metano (0.83 y 0.77 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>d con y sin uso de zeolita respectivamente);  $T_d$  es la temperatura de digestión (37 °C).

$$E_{PE} = W_w[H_V + C_V(T - T_a)] \quad (4.7)$$

Donde  $W_w$  es el caudal másico de vapor del reactor (kg/d) Ecuación (4.8);  $H_v$  es el calor latente de vaporización (2412 kJ/kg a 37 °C);  $C_v$  es calor específico del vapor 1.886 kJ/(kg °C).

$$W_w = 0.804 * \frac{V * \gamma * X_w}{f(1-X_w)} \quad (4.8)$$

Donde  $X_w$  es el número molecular del agua en el biogás y puede ser calculado mediante la Ecuación (4.9).

$$X_w = 1.27 * 10^6 * e^{\frac{-5520}{T+273}} \quad (4.9)$$

$$E_{PR} = \frac{24*(T_d - T_a)}{\left[\sum \frac{b_i}{(\lambda_i * S_i)} + \frac{1}{\alpha * S_o}\right]} \quad (4.10)$$

Donde  $b_i$  es el espesor de la base del reactor en concreto reforzado, paredes del reactor en acero esmaltado y material aislante (Poliestireno extruido) del orden de 0.5 m, 0.08 m y 0.1 m, respectivamente;  $\lambda_i$  es la conductividad térmica de área del fondo, la pared y la parte superior del reactor 1.3, 2.05 y 0.033 W/(m °C), respectivamente;  $S_i$  es el área del fondo, la pared y la parte superior del reactor (m<sup>2</sup>);  $\alpha$  es el coeficiente de intercambio de calor del medio ambiente 3.1 W/(m<sup>2</sup> °C);  $S_o$  es el área total de disipación correspondiente al área de las paredes y la parte superior del reactor.

La energía excedente ( $E_{ex}$ ) se calculó restando a ER los requerimientos energéticos de la granja (REG), mediante la Ecuación (4.11).

$$E_{ex} = ER - REG \quad (4.11)$$

## **4.2.2 Análisis de recuperación de nutrientes**

El análisis de recuperación de nutrientes se realizó mediante balances de masa del sistema de DA para el nitrógeno, fósforo y potasio. Calculando las cantidades de nitrógeno, fósforo y potasio ingresadas a los reactores anaerobios, las cantidades de dichos nutrientes removidos en el proceso de DA y las cantidades presentes en el digestato. Para el nitrógeno se calculó también las cantidades presentes en el biogás.

## **4.2.3 Análisis costo-beneficio**

El análisis de costo-beneficio se realizó mediante el cálculo de la diferencia de energía excedente por uso de zeolita, la zeolita necesaria para mantener una concentración de nitrógeno amoniacal sin riesgo de inhibición, el valor de la energía excedente generada por el uso de zeolita y el costo de la zeolita necesaria.

# **4.3 Resultados y discusión**

## **4.3.1 Análisis energético**

En la Tabla 4-1 se presenta el resultado del análisis energético de tres granjas de ciclo completo, tomando como referencia información del Valle del Cauca (Colombia), contemplando el tratamiento mediante DA de la totalidad de la porcínaza sólida generada y la porcínaza líquida necesaria para lograr una concentración de ST de 8% tal y como se evaluó en el Capítulo 3. La porcínaza líquida corresponde a las actividades de lavado de corrales de la granja. Los resultados muestran que para una granja pequeña el potencial de producción de metano es suficiente para suplir las necesidades energéticas propias y se genera un excedente de 15 y 12 [kWh], con uso o sin uso de zeolita, respectivamente; representando la posibilidad de proporcionar electricidad para 70 o 53 familias. Lo anterior, teniendo en cuenta que el consumo de electricidad promedio mensual de un hogar colombiano es de 157 kWh y el consumo de gas natural promedio de un hogar colombiano es de 14.6 m<sup>3</sup>/mes (UPME, IREES & TEP, 2019). Dado que el excedente es pequeño, se podría contemplar beneficiar a vecinos inmediatos de la granja. Para una granja mediana, después de suplir los requerimientos propios, el excedente corresponde a 90 y 70 [kWh] con uso o sin uso de zeolita, respectivamente. Con la posibilidad de beneficiar a un mayor número de familias, 412 o 319. Por su parte, el potencial de energía eléctrica excedente para una granja grande, con uso de zeolita podría suplir las necesidades de electricidad de 1278 familias o las necesidades energéticas de metano de

3213 familias. Para esta granja de gran tamaño se podría contemplar la posibilidad de venta del excedente a la red eléctrica o la red de distribución de gas natural.

**Tabla 4-1.** Balance energético para granja pequeña, mediana y grande en el Valle del Cauca

	Pequeña	Mediana	Grande
Número de cerdos	1800	10000	30000
Porcinaza sólida (ton/día)	5	26	79275
Volumen efectivo de reactor (m <sup>3</sup> )	343	1905	5714
ECH <sub>4</sub> , energía por el metano producido (MJ/d) con uso de zeolita	4380	24334	73003
EC, energía consumida para mantener la temperatura del reactor a 37 °C (MJ/d)	2604	14441	43281
EM, energía necesaria para mezclar el contenido del reactor (MJ/d)	103	571	1714
EB, energía requerida para bombear el material de alimentación (MJ/d)	28	156	467
ER, energía recuperada (MJ/d) con uso de zeolita	1646	9166	27541
ER, energía recuperada (MJ/d) sin uso de zeolita	1329	7407	22264
ER, energía recuperada [kWh] con uso de zeolita	19	106	319
ER, energía recuperada [kWh] sin uso de zeolita	15	86	258
REG, requerimientos energéticos de la granja aproximados	4 <sup>1</sup>	16 <sup>2</sup>	40 <sup>2</sup>
E <sub>ex</sub> , energía excedente [kWh] con uso de zeolita	15	90	279
E <sub>ex</sub> , energía excedente [kWh] sin uso de zeolita	12	70	218

<sup>1</sup> información proporcionada en granja porcícola

<sup>2</sup>calculado a partir de Gonzales Rubio (2016)

De acuerdo con la información presentada en la Tabla 4-1, del total de energía generada por la producción de metano con uso de zeolita, el 62% sería requerido para el funcionamiento de la planta de biogás, contemplando calentamiento del contenido del reactor, agitación y bombeo de material de alimentación. Al realizar el balance energético contemplando una temperatura ambiente de 18 °C el porcentaje requerido para el funcionamiento de la planta de biogás se incrementa al 72% de la

energía generada por la producción de metano, debido al incremento energético para mantener la temperatura del reactor, y aunque la energía excedente disminuye en un 33% aún se podría generar una  $E_{ex}$  de 10 [kWh]. Los porcentajes requeridos por la planta de biogás, son bajos en comparación con otros escenarios presentados donde el consumo de energía para calentar la alimentación y mantener la temperatura de digestión representó una gran proporción de más del 97% (Duan et al., 2019). Estos resultados evidencian las ventajas del funcionamiento de la DA en regiones tropicales como es el caso de la presente investigación. Además, es importante tener en cuenta que en el contexto del Valle del Cauca se podría prescindir del calentamiento del contenido del reactor. Esto teniendo en cuenta que las comunidades microbianas pueden adaptarse a bajas temperaturas y producir metano, después de un tiempo de adaptación (Lendormi et al., 2022). Al respecto, Martí-Herrero *et al.* (2022) encontraron que después de la adaptación de un inóculo mesofílico a una temperatura psicrófila el resultado de la prueba BMP a una temperatura de 20 °C fue del 90% respecto a los 37 °C. Teniendo en cuenta que la temperatura ambiente media del Valle del Cauca es de 24 °C y que de acuerdo con Martí-Herrero *et al.* (2022) los digestores psicrófilos a gran escala tienen un mejor rendimiento que la investigación de laboratorio, la operación de la DA de residuos porcícolas a temperatura ambiente podría ser exitosa con pequeños porcentajes de disminución en el rendimiento.

Es importante destacar que para los casos en los cuales se contemple el calentamiento del contenido del reactor, la opción CHP es apropiada para una recuperación energética más eficiente. La cogeneración tiene una gran eficiencia de conversión, por lo que puede lograr el máximo ahorro de emisiones de GEI (Duan et al., 2019). Con esta tecnología se puede lograr una eficiencia de la recuperación de energía a partir del biogás superior al 60% (Varnero Moreno, 2011). Permitiendo la obtención de energía eléctrica para consumos internos en las granjas porcícolas o externos y la obtención de calor para calentamiento del reactor. Esta alternativa permitiría una reducción considerable del uso de biogás para calentamiento y por ende la obtención de una mayor recuperación energética.

### **4.3.2 Análisis de recuperación de nutrientes**

La DA de residuos porcícolas con uso de zeolita permitió mayor remoción de los nutrientes nitrógeno, y potasio en comparación con la DA sin uso de zeolita. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 4-2, del nitrógeno total en la alimentación, el 43.15% quedó contenido en el digestato. El 24.77% fue removido por el proceso de DA incluyendo el 2.22% del NT requerido para



el crecimiento y mantenimiento de la biomasa microbiana (R. Li et al., 2019) y el 0.48% pasó a ser componente del biogás. Un 32.08% del NT quedó atrapado en la zeolita. Por su parte, el 35.42% del potasio fue removido por acción de la zeolita.

**Tabla 4-2.** Remoción de nutrientes en la DA de residuos porcícolas con uso de zeolita (R-Z) y sin uso de zeolita (R).

Parámetro	% de remoción en DA		g/L en digestato	
	R-Z	R	R-Z	R
NT	56.85	24.77	1.12 ± 0.05	1.95 ± 0.09
PT	41.99	62.10	2.25 ± 0.53	1.47 ± 0.30
KT	53.03	17.61	1.18 ± 0.15	2.07 ± 0.12

En cuanto a los porcentajes de remoción del fósforo total, la razón de que el reactor con zeolita presente menores valores, pudo deberse a que se incrementó la coprecipitación del fósforo con cationes de Ca, Mg y Fe contenidos en el estiércol (De Vrieze et al., 2019), ya que el uso de zeolita incrementó la concentración de cationes de Ca y Mg. Con una mayor precipitación, la concentración del fósforo en la parte inferior del contenido del reactor se incrementaría y debido a que el punto de muestreo de los reactores se encontraba en la parte inferior, esto pudo ocasionar una aparente menor remoción de fósforo en el reactor con uso de zeolita. Sin embargo, de acuerdo con el análisis de la zeolita presentado en el Capítulo 3, Tabla 3-4, la zeolita permitió la remoción de 600 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg-Z.

La remoción de nutrientes presentada por parte de la zeolita puede representar importantes ventajas, dado que fertilizar con zeolita saturada de amonio y con contenido de otros nutrientes como fósforo y potasio, permitiría disminuir el uso de fertilizantes convencionales, disminuir la contaminación ambiental y generar un ahorro económico para los usuarios de la tecnología de DA con uso de zeolita (De Vrieze et al., 2019; Q. Wang et al., 2011; Wijesinghe et al., 2018b).

Es importante mencionar que los nutrientes contenidos en el digestato aún pueden ser removidos con el uso de diversas tecnologías. Entre las cuales se destaca la producción de estruvita, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, MAP, por las facilidades que ofrece para su aplicación, almacenamiento y transporte. Dependiendo del material a tratar y del reactor utilizado se pueden obtener altos porcentajes de remoción de N y P, incluso mayores al 90% (Nagarajan et al., 2023). Por supuesto, el uso de esta tecnología tiene unos costos asociados a nivel energético de 0.5 kWh/ton procesada,

OPEX y CAPEX (De Vrieze et al., 2019) que deberían ser evaluados para cada caso particular donde se quiera implementar.

### 4.3.3 Análisis de costo-beneficio del uso de zeolita

En la Tabla 4-3, se presenta la diferencia en términos energéticos obtenidos gracias al uso de zeolita en la DA de residuos porcícolas. Teniendo en cuenta el valor actual (junio 2023) del kWh de COP 851.94, en el Valle del Cauca; se presenta el valor en pesos asociado a la energía adicional obtenida por el uso de zeolita. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 4-3, el valor en COP de la energía excedente obtenida solo representa el 3.9% del valor necesario para adquirir la cantidad de zeolita necesaria para mantener una concentración de TAN menor a 1000 mg/L como se manejó en el proceso de DA semicontinuo del Capítulo 3. No obstante, la zeolita enriquecida con nitrógeno, fósforo y potasio podría representar ventajas económicas adicionales. Para determinar el valor económico de la zeolita enriquecida sería necesario la evaluación agronómica del material, para determinar si la zeolita puede sustituir total o parcialmente el uso de fertilizantes comerciales, y así poder determinar la viabilidad económica del uso de la zeolita en la DA de residuos porcícolas. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados presentados en el Capítulo 3, donde luego de 130 días de operación las comunidades de Bacterias y Archaeas logran adaptarse a concentraciones de TAN mayores a 1500 mgNH<sub>3</sub>-N/L y producir una cantidad de metano cercana, 8% inferior, a la producción de metano del reactor operado con zeolita; el uso de la zeolita para el reciclaje de nutrientes parece más interesante que el uso para incrementar la producción de metano.

**Tabla 4-3.** Análisis costo-beneficio del uso de zeolita para tres tamaños de granja

	<b>Pequeña</b>	<b>Mediana</b>	<b>Grande</b>
Diferencia de energía excedente por uso de zeolita [kWh]	4	20	61
Necesidad de zeolita (Ton/día)	1	8	23
Valor de la energía excedente por uso de zeolita (COP/día)	87138	484102	1452306
Costo de la zeolita requerida (COP/día)	1917039	10650245	31950735

También es importante destacar que después del uso de la zeolita en la DA anaerobia de estiércol porcino esta se puede utilizar directamente como fertilizante o regenerar para incluirla nuevamente

en el proceso. La regeneración de la zeolita natural después de la adsorción de los iones amonio se puede lograr mediante el tratamiento con intercambio iónico Na o K, lavado con ácido o tratamiento térmico para la desvolatilización del  $\text{NH}_3$  (Adam et al., 2019). La regeneración de la zeolita evitaría el costo asociado a la adquisición de la zeolita pero tendría también costos asociados a la operación.

En cuanto a los costos asociados al uso de la zeolita, tendría asociados costos OPEX y CAPEX que requieren ser evaluados en el contexto colombiano. Para lo cual, sería necesario una implementación a escala piloto en una granja porcícola, que permita evaluar los costos asociados a construcción de unidades adicionales que permitan el proceso de remoción de nutrientes. Cabe señalar que, en un proceso semicontinuo de DA se podría aprovechar la agitación mediante recirculación del contenido del reactor, que cuente con una unidad adicional que permita el contacto con la zeolita; esto permitiría el uso de la zeolita en el proceso de DA sin incrementar significativamente los costos energéticos asociados.

## 4.4 Conclusiones

La DA de residuos porcícolas tiene potencial para la obtención de energía renovable suficiente para cubrir los requerimientos energéticos de granjas de pequeña, mediana y gran escala y generar excedentes. El uso de zeolita genera un excedente energético adicional pero el valor monetario correspondiente no es suficiente para la adquisición de la zeolita necesaria. Se requieren estudios adicionales del uso agrícola de la zeolita enriquecida con nitrógeno, fósforo y potasio, para determinar si el uso de zeolita en la DA de residuos porcícolas es viable económicamente.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

1. La zeolita natural ecuatoriana presenta características adecuadas para la adsorción de nitrógeno amoniacal en comparación con otros tipos de zeolitas, lo que le permite adsorber entre 37 y 65 mg NH<sub>3</sub>-N/g-Zeolita desde residuos porcícolas sin tratamiento o posterior al tratamiento de digestión anaerobia. La adsorción se mantuvo sin diferencias significativas bajo las temperaturas de 18, 37 y 56 °C para los residuos porcícolas tratados mediante digestión anaerobia.
2. La adición de zeolita natural tuvo un efecto positivo en la digestión anaerobia de residuos porcícolas tanto en el régimen discontinuo como semicontinuo. Los efectos se vieron representados en una mayor cantidad de metano; una mejor calidad de biogás al contener mayor porcentaje de metano y menores concentraciones de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>; un proceso más estable representado en un mejor comportamiento de la relación AGV/AT y la ausencia de espumas; una mayor remoción de materia orgánica; una mejor calidad del digestato debida a las menores concentraciones de nitrógeno amoniacal; y la posibilidad de obtener una zeolita enriquecida con nitrógeno, fósforo y potasio con potencial fertilizante que promueva el reciclaje de nutrientes y la disminución de contaminantes asociados a la aplicación del digestato.
3. Este estudio también permite destacar que, en la digestión anaerobia de residuos porcícolas en ausencia de zeolita, luego de un periodo de aclimatación de 130 días a concentraciones superiores a 1500 mgNH<sub>3</sub>-N/L, la comunidad microbiana pasa de estar dominada por el metanógenos acetoclástico *Methanosaeta* a tener una alta abundancia relativa de metanógenos hidrogenotróficos.
4. El uso de zeolita natural en la digestión anaerobia de residuos porcícolas para granjas pequeñas, medianas y grandes permitiría generar un excedente energético adicional al obtenido sin uso de

zeolita, pero el valor monetario correspondiente no sería suficiente para la adquisición de la zeolita necesaria. Se requieren estudios adicionales del uso agrícola de la zeolita enriquecida con nitrógeno, fósforo y potasio, para determinar si el uso de zeolita en la DA de residuos porcícolas es viable económicamente en el contexto colombiano.

## **5.2 Recomendaciones**

Se recomienda evaluar el efecto de zeolita natural ecuatoriana sobre el rendimiento de la digestión anaerobia de residuos porcícolas en una escala piloto, bajo un escenario de condiciones reales y bajo un proceso a temperatura ambiente. Esto pensando en implementaciones a escala real en diferentes departamentos de Colombia, especialmente en zonas donde la temperatura media sea superior a los 18 °C. Así como la evaluación agronómica de la zeolita enriquecida con nitrógeno, fósforo y potasio. Con el propósito de generar una alternativa de manejo y aprovechamiento de los residuos porcícolas bajo un proceso sostenible y de economía circular.

# A. Anexo: Artículo publicado - Natural Ecuadorian zeolite: An effective ammonia adsorbent to enhance methane production from swine waste

Chemosphere 336 (2023) 139098



Natural Ecuadorian zeolite: An effective ammonia adsorbent to enhance methane production from swine waste



Rosa Cecilia Ruiz-Bastidas<sup>a</sup>, Gemma Turnes<sup>b</sup>, Edwin Palacio<sup>b,\*</sup>, Luz Stella Cadavid-Rodríguez<sup>c,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Cra. 65 #59a-110, Medellín, Colombia

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Cra. Valldemossa km 7.5, 07122, Palma de Mallorca, Spain

<sup>c</sup> Department of Engineering, Faculty of Engineering and Administration, Universidad Nacional de Colombia - Sede Palmira, Cra. 32 No 12-00, Palmira, Colombia

Ruiz-Bastidas, R. C., Turnes, G., Palacio, E., & Cadavid-Rodríguez, L. S. (2023). Natural Ecuadorian zeolite: An effective ammonia adsorbent to enhance methane production from swine waste. *Chemosphere*, 336(January), 139098. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139098>





## Bibliografía

- Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., & Nakashimada, Y. (2010). Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. *Bioresource Technology*, *101*(16), 6368–6373. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.071>
- Abouelenien, F., Nakashimada, Y., & Nishio, N. (2009). Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *107*(3), 293–295. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2008.10.009>
- Adam, M. R., Othman, M. H. D., Abu Samah, R., Puteh, M. H., Ismail, A. F., Mustafa, A., A. Rahman, M., & Jaafar, J. (2019). Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development. *Separation and Purification Technology*, *213*, 114–132. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.030>
- André, L., Pauss, A., & Ribeiro, T. (2018). Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresource Technology*, *247*(August 2017), 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, a. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., & Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, *59*(5), 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Angelidaki, Irini, Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, *36*(2), 452–466. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>
- APHA. (2017). Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 23rd ed. American Public Health Assossiation, American Water Works Assossiation, Water Environment Federation. Washington, D.C.
- Arif, S., Liaquat, R., & Adil, M. (2018). Applications of materials as additives in anaerobic digestion technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *97*(January 2017), 354–366. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.039>
- Asociación Colombiana de Porcicultores. (2016). *Informe de los proyectos de inversión*

- desarrollados durante el año 2016*. Recuperado Julio 20, 2023, de <https://porkcolombia.co/wp-content/uploads/2020/08/Informe-de-Gesti%C3%B3n-I-semester-2016-Porkcolombia.pdf>
- Astals, S., Peces, M., Batstone, D. J., Jensen, P. D., & Tait, S. (2018). Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems. *Water Research, 143*, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.021>
- Barampouti, E. M., Mai, S., Malamis, D., Moustakas, K., & Loizidou, M. (2020). Exploring technological alternatives of nutrient recovery from digestate as a secondary resource. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 134*(September), 110379. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110379>
- Baykara, H., Martinez, M. C., Rey, D. V., Urbina, D. S., Paredes, C., Rigail-Cedeño, A., & Aviles, M. O. (2018). Preparation and determination of antimicrobial property of cation-exchanged ecuadorian natural zeolite to be used as filler for polyethylene and polypropylene matrices. *Journal of Polymers and the Environment, 26*(6), 2566–2578. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1153-8>
- Bayrakdar, A., Sürmeli, R. Ö., & Çalli, B. (2017). Dry anaerobic digestion of chicken manure coupled with membrane separation of ammonia. *Bioresource Technology, 244*(June), 816–823. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.047>
- Bolyen, E., Rideout, J. R., Dillon, M. R., Bokulich, N. A., Abnet, C. C., Al-Ghalith, G. A., Alexander, H., Alm, E. J., Arumugam, M., Asnicar, F., Bai, Y., Bisanz, J. E., Bittinger, K., Brejnrod, A., Brislawn, C. J., Brown, C. T., Callahan, B. J., Caraballo-Rodríguez, A. M., Chase, J., ... Caporaso, J. G. (2019). Reproducible , interactive , scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2. *Nature Biotechnology, 37*, 852–857. <https://doi.org/10.1038/s41587-019-0209-9>
- Buswell, A. M., & Mueller, H. F. (1952). Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry, 44*(3), 550–552. <https://doi.org/10.1021/ie50507a033>
- Butti, M. (2018). Introducción a la Digestión anaeróbica. *Curso Introductorio de Pequeña Escala, Foz de Iguazú, 18 y 18 de Septiembre de 2018*. Recuperado Julio 28, 2019, de <http://redbiolac.org/wp-content/uploads/1-Introducci%C3%B3n-a-la-digesti%C3%B3n-anaer%C3%B3bica.pdf>
- Callahan, B. J., McMurdie, P. J., Rosen, M. J., Han, A. W., Johnson, A. J. A., & Holmes, S. P. (2016). DADA2 : High-resolution sample inference from Illumina amplicon data. *Nature Methods, May*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3869>
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., & Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia

- concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry*, 40(3–4), 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.05.008>
- Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martínez-Bedia, J. M., Vinagre, C., García-González, J.-E., Elsen, J., & Alcántara, R. (2009). Continuous elimination of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $H^+$  and  $NH_4^+$  from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials Journal*, 166, 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.087>
- Cardona, L., Mazéas, L., & Chapleur, O. (2021). Zeolite favours propionate syntrophic degradation during anaerobic digestion of food waste under low ammonia stress. *Chemosphere*, 262(Article 127932). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127932>
- Castro, L., Escalante, H., Díaz, L. J., Vecino, K., Rojas, G., & Mantilla, L. (2017). Low cost digester monitoring under realistic conditions : Rural use of biogas and digestate quality. *Bioresource Technology*, 239, 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.035>
- Chen, S., He, J., Wang, H., Dong, B., Li, N., & Dai, X. (2018). Microbial responses and metabolic pathways reveal the recovery mechanism of an anaerobic digestion system subjected to progressive inhibition by ammonia. *Chemical Engineering Journal*, 350(May), 312–323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.168>
- Chen, Y., & Cheng, J. J. (2007). Effect of Potassium Inhibition on the Thermophilic Anaerobic Digestion of Swine Waste. *Water Environ. Res.*, 79, 667–674. <https://doi.org/10.2175/106143007X156853>
- Cooney, E. L., Booker, N. A., Shallcross, D. C., & Stevens, G. W. (1999). Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. I. Characterization of the Zeolite. *Separation Science and Technology*, 34(12), 2307–2327. <https://doi.org/10.1081/SS-100100774>
- Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca, C. (2019). *Informe de gestión. Vigencia 2018*. Recuperado Julio 28, 2023, de [https://www1.upme.gov.co/InformesGestion/Informe\\_gestion\\_2018.pdf](https://www1.upme.gov.co/InformesGestion/Informe_gestion_2018.pdf)
- De Vrieze, J., Colica, G., Pintucci, C., Sarli, J., Pedizzi, C., Willeghems, G., Bral, A., Varga, S., Prat, D., Peng, L., Spiller, M., Buysse, J., Colsen, J., Benito, O., Carballa, M., & Vlaeminck, S. E. (2019). Resource recovery from pig manure via an integrated approach: A technical and economic assessment for full-scale applications. *Bioresource Technology*, 272(October 2018), 582–593. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.024>
- Duan, N., Zhang, D., Lin, C., Zhang, Y., Zhao, L., Liu, H., & Liu, Z. (2019). Effect of organic loading rate on anaerobic digestion of pig manure: Methane production, mass flow, reactor scale and heating scenarios. *Journal of Environmental Management*, 231(July 2018), 646–652.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.062>

- Escalante, H., Castro, L., Amaya, M. P., Jaimes, L., & Jaimes-Estévez, J. (2018). Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. *Waste Management*, *71*, 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026>
- Esteves, E. M. M., Herrera, A. M. N., Esteves, V. P. P., & Morgado, C. do R. V. (2019). Life cycle assessment of manure biogas production: A review. *Journal of Cleaner Production*, *219*, 411–423. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.091>
- Fernandes, T. V., Keesman, K. J., Zeeman, G., & van Lier, J. B. (2012). Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. *Biomass and Bioenergy*, *47*, 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.029>
- Ganidi, N., Tyrrel, S., & Cartmell, E. (2009). Anaerobic digestion foaming causes - A review. *Bioresource Technology*, *100*(23), 5546–5554. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.024>
- García Arbeláez, C. ., Barrera, X., Gómez Castaño, R. ., & Castaño, R. . S. (2015). *El ABC de los compromisos de Colombia para la COP21*. Recuperado Julio 28, 2019, de [http://mvccolombia.co/images/ABC\\_S3\\_B24\\_C8\\_web.pdf](http://mvccolombia.co/images/ABC_S3_B24_C8_web.pdf)
- García, M. L., & Angenent, L. T. (2009). Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. *Water Research*, *43*(9), 2373–2382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.036>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.071>
- Gelves Diaz, J. F. (2017). *Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones*. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/59065?show=full>
- Gerber, P. J., Steinfeld, H., Henderson, B., Mottet, A., Opio, C., Dijkman, J., Falcucci, A., & Tempio, G. (2013). *Tackling climate change through livestock - A global assessment of emissions and mitigation opportunities*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://www.fao.org/3/i3437e/i3437e.pdf>
- Gonzales Rubio, C. H. (2016). *Estudio de prefactibilidad para la generación de energía a partir de biomasa residual en granjas de cerdo de una industria porcícola*. Recuperado Julio 29, 2023, de [https://repository.icesi.edu.co/biblioteca\\_digital/bitstream/10906/85596/1/T01828.pdf](https://repository.icesi.edu.co/biblioteca_digital/bitstream/10906/85596/1/T01828.pdf)
- González, X. (2019). *El sector porcícola colombiano mueve al año \$2,6 billones en términos de producción*. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://www.agronegocios.co/ganaderia/el-sector->

- porcicola-colombiano-mueve-al-ano-26-billones-en-terminos-de-produccion-2832964
- Gould, C. M. (2015). Bioenergy and anaerobic digestion. Chapter 18. *Bioenergy*, 297–317. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407909-0.00018-3>
- Hansen, K. H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1998). Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by ammonia. *Water Research*, 32(1), 5–12. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00201-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00201-7)
- Hedström, A. (2001). Ion exchange in zeolites: a literature review. *Journal of Environmental Engineering*, 127(8), 673–682.
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., De Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J. C., De Lacroix, H. F., Ghasimi, D. S. M., Hack, G., Hartel, M., ... 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>
- Hosseini, S. S., Azadi Tabar, M., Vankelecom, I. F. J., & Denayer, J. F. M. (2023). Progress in high performance membrane materials and processes for biogas production, upgrading and conversion. *Separation and Purification Technology*, 310(September 2022), 123139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123139>
- Hristov, A. N., Oh, J., Lee, C., Meinen, R., Montes, F., Ott, T., Firkins, J., Rotz, A., Dell, C., Adesogan, A., Yang, W., Tricarico, J., Kebreab, E., Waghorn, G., Dijkstra, J., & Oosting, S. (2013). *Mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero en la producción ganadera – Una revisión de las opciones técnicas para la reducción de las emisiones de gases diferentes al CO<sub>2</sub>*. FAO, Roma, Italia. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://www.fao.org/3/i3288s/i3288s.pdf>
- Hu, Y., Wu, J., Li, H., Poncin, S., Wang, K. jun, & Zuo, J. (2019). Study of an enhanced dry anaerobic digestion of swine manure: Performance and microbial community property. *Bioresource Technology*, 282(January), 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.014>
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.156>
- Huang, J., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T., Li, T., & Teasdale, P. R. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents : A review. *Journal of Environmental Sciences*, 63, 174–197. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.009>

- Huang, X., Miao, X., Chu, X., Luo, L., Zhang, H., & Sun, Y. (2023). Enhancement effect of biochar addition on anaerobic co-digestion of pig manure and corn straw under biogas slurry circulation. *Bioresource Technology*, 372(November 2022), 128654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128654>
- ICA. (2022). *Censos Pecuarios Nacional*. Censo Pecuario Año 2022. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://www.ica.gov.co/areas/pecuaria/servicios/epidemiologia-veterinaria/censos-2016/censo-2018/mapa-no-porcinos-2022.aspx>
- ICA. (2023). *Número de porcinos por departamento en Colombia año 2023*. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://www.ica.gov.co/areas/pecuaria/servicios/epidemiologia-veterinaria/mapa-y-grafico-censo-porcinos-2023-1.aspx>
- IEA Bioenergy. (2015). *IEA Bioenergy Task 37 - Country Reports Summary 2014*. Recuperado Julio 29, 2023, de [https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2015/01/IEA-Bioenergy-Task-37-Country-Report-Summary-2014\\_Final.pdf](https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2015/01/IEA-Bioenergy-Task-37-Country-Report-Summary-2014_Final.pdf)
- Iocoli, G. A., Zabaloy, M. C., Pasdevicelli, G., & Gómez, M. A. (2019). Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: Characterization, soil biological activity and growth dynamic of *Lactuca sativa* L. *Science of the Total Environment*, 647, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.444>
- Jha, V. K., & Hayashi, S. (2009). Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH<sub>4</sub><sup>+</sup> retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.052>
- Jiang, Y., McAdam, E., Zhang, Y., Heaven, S., Banks, C., & Longhurst, P. (2019). Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, 32(July), 100899. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100899>
- Kantiranis, N., Sikalidis, K., Godelitsas, A., Squires, C., Papastergios, G., & Filippidis, A. (2011). Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. *Journal of Environmental Management*, 92(6), 1569–1576. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.01.013>
- Koszel, M., & Lorencowicz, E. (2015). Agricultural Use of Biogas Digestate as a Replacement Fertilizers. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 7, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.12.004>
- Kotsopoulos, T. A., Karamanlis, X., Dotas, D., & Martzopoulos, G. G. (2008). The impact of different natural zeolite concentrations on the methane production in thermophilic anaerobic digestion of pig waste. *Biosystems Engineering*, 99(1), 105–111.

- <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.09.018>
- Kougias, P. G., Boe, K., Tsapekos, P., & Angelidaki, I. (2014). Foam suppression in overloaded manure-based biogas reactors using antifoaming agents. *Bioresource Technology*, *153*, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.083>
- Kozłowski, K., Pietrzykowski, M., Czeka, W., Dach, J., Kowalczyk-ju, A., & Krzysztof, J. (2019). Energetic and economic analysis of biogas plant with using the dairy industry waste. *Energy*, *183*, 1023–1031. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.179>
- Kwietniewska, E., & Tys, J. (2014). Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *34*, 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.041>
- Lambert, M. (2017). Biogas: A significant contribution to decarbonising gas markets? *The Oxford Institute for Energy Studies*, *June*, 1–15. Recuperado Julio 28, 2023, de <https://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2017/06/Biogas-A-significant-contribution-to-decarbonising-gas-markets.pdf>
- Lehtomäki, A., Huttunen, S., Lehtinen, T. M., & Rintala, J. A. (2008). Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. *Bioresource Technology*, *99*(8), 3267–3278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.072>
- Lei, L., Li, X., & Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, *58*, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.008>
- Lendormi, T., Jaziri, K., Béline, F., Le Roux, S., Bureau, C., Midoux, C., Barrington, S., & Dabert, P. (2022). Methane production and microbial community acclimation of five manure inocula during psychrophilic anaerobic digestion of swine manure. *Journal of Cleaner Production*, *340*(January), 130772. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130772>
- Li, R., Liu, D., Zhang, Y., Duan, N., Zhou, J., Liu, Z., & Zhang, Y. (2019). Improved methane production and energy recovery of post-hydrothermal liquefaction waste water via integration of zeolite adsorption and anaerobic digestion. *Science of the Total Environment*, *651*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.175>
- Li, Y., Zhang, Y., Sun, Y., Wu, S., Kong, X., Yuan, Z., & Dong, R. (2017). The performance efficiency of bioaugmentation to prevent anaerobic digestion failure from ammonia and propionate inhibition. *Bioresource Technology*, *231*, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.068>

- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D., & Tay, J. H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, *103*, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>
- Lin, L., Wan, C., Liu, X., Lei, Z., Lee, D. J., Zhang, Y., Tay, J. H., & Zhang, Z. (2013). Anaerobic digestion of swine manure under natural zeolite addition: VFA evolution, cation variation, and related microbial diversity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *97*(24), 10575–10583. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5313-z>
- Liu, L., Pang, C., Wu, S., & Dong, R. (2015). Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure. *Process Safety and Environmental Protection*, *94*(C), 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.08.006>
- Lourinho, G., Rodrigues, L. F. T. G., & Brito, P. S. D. (2020). Recent advances on anaerobic digestion of swine wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *17*(12), 4917–4938. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02793-y>
- Lu, X., Wang, H., Ma, F., Zhao, G., & Wang, S. (2018). Improved process performance of the acidification phase in a two-stage anaerobic digestion of complex organic waste: Effects of an iron oxide-zeolite additive. *Bioresource Technology*, *262*, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.052>
- Makara, A., & Kowalski, Z. (2018). Selection of pig manure management strategies: Case study of Polish farms. *Journal of Cleaner Production*, *172*, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.095>
- Margeta, K., Zabukovec, N., Šiljeg, M., & Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment - How effective is their use. In *Water Treatment* (pp. 81–112). <https://doi.org/10.5772/2883>
- Martí-Herrero, J., Castro, L., Jaimes-Estévez, J., Grijalva, M., Gualatoña, M., Aldás, M. B., & Escalante, H. (2022). Biomethane potential test applied to psychrophilic conditions: Three issues about inoculum temperature adaptation. *Bioresource Technology Reports*, *20*(November). <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101279>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *36*, 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- McMurdie, P. J., & Holmes, S. (2013). Phyloseq: An R Package for Reproducible Interactive Analysis and Graphics of Microbiome Census Data. *PLoS ONE*, *8*(4). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0061217>
- Midden, C. Van, Harris, J., Shaw, L., Sizmur, T., & Pawlett, M. (2023). The impact of anaerobic



- digestate on soil life: A review. *Applied Soil Ecology*, 191(July), 105066. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2023.105066>
- Milán, Z., Sánchez, E., Weiland, P., Borja, R., Martín, A., & Ilangovan, K. (2001). Influence of different natural zeolite concentrations on the anaerobic digestion of piggery waste. *Bioresource Technology*, 80(1), 37–43. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00064-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00064-5)
- Ministerio del Medio Ambiente, & Sociedad de Agricultores de Colombia. (2002). *Guía Ambiental para el subsector porcícola*. Recuperado Julio 20, 2023, de <https://www.porkcolombia.co/wp-content/uploads/2018/07/GUIA-AMBIENTAL-PORCICOLA-opt.pdf>
- 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. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>
- Montalvo, S., Guerrero, L., Borja, R., Travieso, L., Sánchez, E., & Díaz, F. (2006). Use of natural zeolite at different doses and dosage procedures in batch and continuous anaerobic digestion of synthetic and swine wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 47(1), 26–41. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.10.001>
- Montalvo, S., Huiliñir, C., Borja, R., Sánchez, E., & Herrmann, C. (2020). Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters – A review. *Bioresource Technology*, 301(October 2019), 122808. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122808>
- Montalvo, Silvio, Guerrero, L., Borja, R., Sánchez, E., Milán, Z., Cortés, I., & De, M. A. (2012). Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. *Applied Clay Science*, 58, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.013>
- Muthudineshkumar, R., & Anand, R. (2019). Anaerobic digestion of various feedstocks for second-generation biofuel production. In *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment* (pp. 157–185). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102728-8.00006-1>
- Nagarajan, A., Goyette, B., Raghavan, V., Bhaskar, A., & Rajagopal, R. (2023). Nutrient recovery via struvite production from livestock manure-digestate streams: Towards closed loop bio-economy. *Process Safety and Environmental Protection*, 171(December 2022), 273–288. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.01.006>
- Neshat, S. A., Mohammadi, M., Najafpour, G. D., & Lahijani, P. (2017). Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(May), 308–322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.137>
- Nielsen, H. B., & Angelidaki, I. (2008). Strategies for optimizing recovery of the biogas process

- following ammonia inhibition. *Bioresource Technology*, 99(17), 7995–8001. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.049>
- Nordgård, A. S. R., Bergland, W. H., Bakke, R., Østgaard, K., & Bakke, I. (2018). Mapping anaerobic sludge bed community adaptations to manure supernatant in biogas reactors. *Scientific Reports*, 8(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34088-1>
- OCDE-FAO. (2022). *Perspectivas Agrícolas 2022-2031*. OECD Publishing, Paris. Recuperado Julio 20, 2023, de <https://doi.org/10.1787/820ef1bb-es>
- Paolini, V., Petracchini, F., Carnevale, M., Gallucci, F., Perilli, M., Esposito, G., Segreto, M., Occulti, L. G., Scaglione, D., Ianniello, A., & Frattoni, M. (2018). Characterisation and cleaning of biogas from sewage sludge for biomethane production. *Journal of Environmental Management*, 217, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.113>
- Pérez-Pérez, T., Pereda-Reyes, I., Correia, G. T., Pozzi, E., Kwong, W. H., Oliva-Merencio, D., Zaiat, M., Montalvo, S., & Huiliñir, C. (2021). Performance of EGSB reactor using natural zeolite as support for treatment of synthetic swine wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104922>
- Poirier, S., Madigou, C., Bouchez, T., & Chapleur, O. (2017). Improving anaerobic digestion with support media: Mitigation of ammonia inhibition and effect on microbial communities. *Bioresource Technology*, 235, 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.099>
- Portejoie, S., Martinez, J., Guiziou, F., & Coste, C. M. (2003). Effect of covering pig slurry stores on the ammonia emission processes. *Bioresource Technology*, 87(3), 199–207. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00260-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00260-2)
- Qiao, F., Zhang, G., Fan, J., Zhang, H., Shi, B., Yang, J., Zhang, J., & Han, Z. (2023). Hydrothermal pretreatment of protein-rich substrate: Modified physicochemical properties and consequent responses in its anaerobic digestion. *Carbon Resources Conversion*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2022.10.001>
- Quast, C., Pruesse, E., Yilmaz, P., Gerken, J., Schweer, T., Yarza, P., Peplies, J., & Glöckner, O. (2013). The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing and web-based tools. *Nucleic Acids Research*, 41(November 2012), 590–596. <https://doi.org/10.1093/nar/gks1219>
- Rajagopal, R., Massé, D. I., & Singh, G. (2013). A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology*, 143, 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.030>
- Rasapoor, M., Young, B., Brar, R., Sarmah, A., Zhuang, W. Q., & Baroutian, S. (2020). Recognizing

- the challenges of anaerobic digestion: Critical steps toward improving biogas generation. *Fuel*, 261(Article 116497). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116497>
- Rizzioli, F., Bertasini, D., Bolzonella, D., Frison, N., & Battista, F. (2023). A critical review on the techno-economic feasibility of nutrients recovery from anaerobic digestate in the agricultural sector. *Separation and Purification Technology*, 306(Article 122690). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122690>
- Rodrigues, R. P., Rodrigues, D. P., Klepacz-Smolka, A., Martins, R. C., & Quina, M. J. (2019). Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical methane potential of various organic substrates. *Science of the Total Environment*, 649, 1599–1608. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.270>
- Rodríguez Galindo, M. O. (2019). Informe de sostenibilidad. In *Porkcolombia - Fondo Nacional de la Porcicultura* (Issue 9). Recuperado Julio 29, 2023, de <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Safavi, S. M., & Unnthorsson, R. (2018). Enhanced methane production from pig slurry with pulsed electric field pre-treatment. *Environmental Technology*, 39(4), 479–489. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1304455>
- Seadi, T. Al, Rutz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., & Janssen, R. (2008). *Biogas handbook* (T. Al Seadi (ed.)). University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK-6700 Esbjerg, Denmark.
- Shi, L., Xie, S., Hu, Z., Wu, G., Morrison, L., Croot, P., Hu, H., & Zhan, X. (2019). Nutrient recovery from pig manure digestate using electro dialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation. *Journal of Membrane Science*, 573(August 2018), 560–569. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.037>
- Sidarta Roa, Z., Mendoza Cordoba, J. C., González Muñoz, S. S., Kaiser Caldera, F. L., & Gebauer, A. (2020). *Guía de biogás para el sector porcícola en Colombia*. Recuperado Julio 29, 2023, de <https://economiecirculaire.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2021/09/guia-biogas-sector-porcicola-ministerio-de-ambiente-desarrollo-sostenible.pdf>
- Souza, I. M. S., Gurgel, G. C. S., Medeiros, A. M., Zonta, E., Ruiz, J. A. C., Paskocimas, C. A., Motta, F. V., & Bomio, M. R. D. (2018). The use of clinoptilolite as carrier of nitrogenated fertilizer with controlled release. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4171–4177. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.017>
- Steinmetz, R. (2018). Curso Introductorio de Gran Escala. *Bases Bioquímicas de Digestión Anaerobia*. Recuperado Julio 28, 2019, de <http://redbiolac.org/wp-content/uploads/CIBGE-1->

Bases-bioqui%CC%81micas-da-digesta%CC%83o-anaero%CC%81bia.pdf

- Tada, C., Yang, Y., Hanaoka, T., Sonoda, A., Ooi, K., & Sawayama, S. (2005). Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge. *Bioresource Technology*, 96(4), 459–464. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.025>
- Tao, Z., Chen, C., Yang, Q., Zhong, Z., Wan, Y., Chen, S., Yao, F., Pi, Z., Li, X., & Wang, D. (2021). Understanding the impact of allicin for organic matter release and microorganism community in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge. *Science of the Total Environment*, 776(Article 145598). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145598>
- Tavera-Ruiz, C., Martí-Herrero, J., Mendieta, O., Jaimes-Estévez, J., Gauthier-Maradei, P., Azimov, U., Escalante, H., & Castro, L. (2023). Current understanding and perspectives on anaerobic digestion in developing countries: Colombia case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173(May 2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113097>
- Timonen, K., Sinkko, T., Luostarinen, S., Tampio, E., & Joensuu, K. (2019). LCA of anaerobic digestion: Emission allocation for energy and digestate. *Journal of Cleaner Production*, 235, 1567–1579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.085>
- UNAL, & TECSOL. (2018). *Estimación del potencial de conversión a biogás de la biomasa en Colombia y su aprovechamiento*. Recuperado Julio 28, 2019, de [https://bdigital.upme.gov.co/jspui/bitstream/001/1317/1/Informe final.pdf](https://bdigital.upme.gov.co/jspui/bitstream/001/1317/1/Informe%20final.pdf)
- United States Department of Agriculture. (2018). *Livestock and Poultry: World Markets and Trade*. Recuperado Julio 28, 2023, de [https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock\\_poultry.pdf](https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock_poultry.pdf)
- UPME, IREES, & TEP. (2019). Primer balance de Energía Útil para Colombia y Cuantificación de las Perdidas energéticas relacionadas y la brecha de eficiencia energética, Resumen Ejecutivo BEU Sector Residencial y Terciario. In *Unidad de Planeación Minero-Energética* (Vol. 1). Recuperado Julio 29, 2023, de [https://www1.upme.gov.co/DemandayEficiencia/Documents/Balance\\_energia\\_util/BEU-Residencial.pdf](https://www1.upme.gov.co/DemandayEficiencia/Documents/Balance_energia_util/BEU-Residencial.pdf)
- Varnero Moreno, M. T. (2011). *Manual del Biogás*. Roma. doi: ISBN 978-95-306892-0. Recuperado Julio 28, 2023, de <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>
- Wandera, S. M., Qiao, W., Algapani, D. E., Bi, S., Yin, D., Qi, X., Liu, Y., Dach, J., & Dong, R. (2018). Searching for possibilities to improve the performance of full scale agricultural biogas plants. *Renewable Energy*, 116, 720–727. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.087>
- Wang, Q., Yang, Y., Yu, C., Huang, H., Kim, M., Feng, C., & Zhang, Z. (2011). Study on a fixed

- zeolite bioreactor for anaerobic digestion of ammonium-rich swine wastes. *Bioresource Technology*, 102(14), 7064–7068. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.085>
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- Wickham, H. (2016). Programming with ggplot2. In *ggplot2. Usa R!* (pp. 241–253). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-24277-4\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24277-4_12)
- Wijesinghe, D. T. N., Dassanayake, K. B., Scales, P., & Chen, D. (2018). Developing an anaerobic digester with external Zeolite filled column for enhancing methane production from swine manure—A feasibility study. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 53(11), 751–760. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1480164>
- Wijesinghe, D. T. N., Dassanayake, K. B., Scales, P. J., Sommer, S. G., & Chen, D. (2018a). Effect of Australian zeolite on methane production and ammonium removal during anaerobic digestion of swine manure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1233–1241. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.028>
- Wijesinghe, D. T. N., Dassanayake, K. B., Scales, P., Sommer, S. G., & Chen, D. (2018b). Removal of excess nutrients by Australian zeolite during anaerobic digestion of swine manure. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 53(4), 362–372. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401398>
- Wijesinghe, D. T. N., Dassanayake, K. B., Sommer, S. G., Jayasinghe, G. Y., J. Scales, P., & Chen, D. (2016). Ammonium removal from high-strength aqueous solutions by Australian zeolite. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 51(8), 614–625. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1159861>
- Wu, X., Dong, C., Yao, W., & Zhu, J. (2011). Anaerobic digestion of dairy manure influenced by the waste milk from milking operations. *Journal of Dairy Science*, 94(8), 3778–3786. <https://doi.org/10.3168/jds.2010-4129>
- Xiao, B., Qin, Y., Wu, J., Chen, H., Yu, P., Liu, J., & Li, Y. Y. (2018). Comparison of single-stage and two-stage thermophilic anaerobic digestion of food waste: Performance, energy balance and reaction process. *Energy Conversion and Management*, 156(November 2017), 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.092>
- Xiaodong, P., Liangwei, D., Yong, Y., Li, S., & Zhiyong, W. (2010). Economic benefit analysis on large and middle-scale biogas plants with different heating methods. *Journal of Agricultural*

*Engineering*, 26(7), 281–284.

- Yang, Z., Wang, W., Liu, C., Zhang, R., & Liu, G. (2019). Mitigation of ammonia inhibition through bioaugmentation with different microorganisms during anaerobic digestion: Selection of strains and reactor performance evaluation. *Water Research*, 155, 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.048>
- Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion : A review. *Process Biochemistry*, 48(5–6), 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>
- Zha, X., Tsapekos, P., Alvarado-morales, M., Lu, X., & Angelidaki, I. (2020). Potassium inhibition during sludge and biopulp co-digestion ; experimental and model-based approaches. *Waste Management*, 113, 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.007>
- Zhang, N., Stanislaus, M. S., Hu, X., Zhao, C., Zhu, Q., Li, D., & Yang, Y. (2016). Strategy of mitigating ammonium-rich waste inhibition on anaerobic digestion by using illuminated bio-zeolite fixed-bed process. *Bioresource Technology*, 222, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.053>
- Zhang, Q., Hu, J., & Lee, D. J. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, 98, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.029>
- Zhao, J., Liu, Y., Wang, D., Chen, F., Li, X., & Zeng, G. (2017). Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion. *Waste Management*, 67, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.016>
- Zheng, H., Li, D., Stanislaus, M. S., Zhang, N., Zhu, Q., Hu, X., & Yang, Y. (2015). Development of a bio-zeolite fixed-bed bioreactor for mitigating ammonia inhibition of anaerobic digestion with extremely high ammonium concentration livestock waste. *Chemical Engineering Journal*, 280, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.024>
- Zilio, M., Pigoli, A., Rizzi, B., Geromel, G., Meers, E., Schoumans, O., Giordano, A., & Adani, F. (2021). Measuring ammonia and odours emissions during full field digestate use in agriculture. *Science of the Total Environment*, 782(Article 146882). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146882>