



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL EFLUENTE  
LÍQUIDO DE UN DIGESTOR ANAEROBIO UTILIZADO  
PARA EL PROCESAMIENTO DE RESIDUOS  
SÓLIDOS URBANOS ORGÁNICOS

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:

**INGENIERA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

**LUZ AURORA VILLEGAS HERNÁNDEZ**



MÉXICO D.F.

2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

**Vocal:** Dr. Alfonso Durán Moreno

**Secretario:** Dr. Néstor Noé López Castillo

**1er. Suplente:** Dra. Luz María Lazcano Arriola

**2do. Suplente:** Dr. José Agustín García Reynoso

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Proyectos y de Investigación en Ingeniería Ambiental, Laboratorios 301, 302 y 303, Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. ALFONSO DURÁN MORENO

---

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Gonzalo Cuauhtémoc López Ojeda

---

SUSTENTANTE:

Luz Aurora Villegas Hernández

---

# Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	2
JUSTIFICACIÓN .....	4
HIPÓTESIS .....	5
OBJETIVO GENERAL.....	6
OBJETIVOS PARTICULARES .....	6
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	7
1.1 Digestión Anaerobia .....	7
1.2 Biogás .....	9
1.3 Residuos utilizados para la producción de biogás.....	10
1.4 Composición del digestato procedente de un proceso de digestión anaerobia .....	11
1.5 Usos y tratamientos del digestato que proviene de un proceso de digestión anaerobia .....	11
<b>1.5.1 Tratamiento convencional</b> .....	13
<b>1.5.2 Compostaje</b> .....	13
<b>1.5.3 Secado mecánico: secador de cinta</b> .....	14
<b>1.5.4 Secado mecánico: secador de tambor</b> .....	14
<b>1.5.5 Secador solar</b> .....	14
<b>1.5.6 Concentración térmica</b> .....	14
<b>1.5.7 Tratamiento fisicoquímico</b> .....	15
1.6 Procesos de oxidación avanzada .....	16
1.7 Electroquímica.....	19
<b>1.7.1 Reactores electroquímicos</b> .....	19
<b>1.7.2 Reacción electroquímica</b> .....	19
<b>1.7.3 Factores que afectan los procesos electroquímicos</b> .....	20
<b>1.7.4 Consumo específico de energía en las reacciones electroquímicas</b> .....	20
<b>1.7.5 Tipos de control en los procesos de electrólisis</b> .....	20
1.8 Ánodos Dimensionalmente Estables.....	21
<b>1.8.1 Composición de los DSA</b> .....	22
1.9 Oxidación electroquímica.....	23

<b>1.9.1 Mecanismo de oxidación electroquímica debido a la presencia de iones cloruro</b> .....	24
1.10 Mecanismos de oxidación electroquímica de compuestos nitrogenados .....	25
<b>1.10.1 Mecanismo principal de oxidación electroquímica de compuestos nitrogenados vía oxidación con cloro activo</b> .....	26
<b>1.10.2 Mecanismo secundario de oxidación electroquímica de compuestos nitrogenados</b> .....	27
1.11 Mecanismo de reacción electroquímico de la reducción de nitratos .....	28
1.12 Efectividad de la oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos .....	30
<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	31
2.1 Etapa 1 Recolección y caracterización del digestato .....	32
<b>2.1.1 Etapa 1.1 Recolección del digestato</b> .....	32
<b>2.1.2 Etapa 1.2 Caracterización del digestato</b> .....	33
2.2 Etapa 2 Establecimiento de las condiciones de operación respecto al pH y la concentración inicial del digestato para el tratamiento electroquímico eficiente vía oxidación anódica .....	33
<b>2.2.1 Etapa 2.1 Pruebas preliminares</b> .....	36
<b>2.2.2 Etapa 2.2 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos a diferentes valores de pH inicial en disoluciones 50-50 digestato-agua</b> .....	38
<b>2.2.3 Etapa 2.3 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando la concentración inicial de disoluciones de digestato-agua a un pH constante</b> .....	40
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN</b> .....	41
3.1 Caracterización del digestato .....	41
3.2 Pruebas preliminares .....	41
<b>3.2.1 DQO</b> .....	42
<b>3.2.2 COT</b> .....	44
3.3 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando el pH inicial de disoluciones 50-50 digestato-agua .....	45
<b>3.3.1 DQO</b> .....	45
<b>3.3.2 COT</b> .....	47
<b>3.3.3 N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> .....	48
<b>3.3.4 Intensidad de corriente</b> .....	50
<b>3.3.5 Consumo específico de energía</b> .....	51
3.4 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando la concentración inicial de disoluciones digestato-agua a pH 2 .....	53
<b>3.4.1 DQO</b> .....	54

3.4.2 COT .....	56
3.4.3 N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	57
3.4.4 Intensidad de corriente .....	58
3.4.5 Consumo específico de energía .....	59
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES</b> .....	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>63</b>

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Ejemplos de los componentes más comunes del sustrato en la digestión anaerobia (Ainia et al., 2011). .....	7
<b>Tabla 2.</b> Producción de metano de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) y de otros residuos (BESEL, 2007).....	10
<b>Tabla 3.</b> Potenciales redox de algunos agentes oxidantes. ....	16
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de los AOP.....	17
<b>Tabla 5.</b> Parámetros que se midieron para la caracterización del digestato.....	33
<b>Tabla 6.</b> Parámetros que se utilizaron para medir la remoción de compuestos orgánicos con respecto al tiempo durante el tratamiento del digestato. ....	37
<b>Tabla 7.</b> Semi-reacciones y potenciales estándar de las especies HClO, Cl <sub>2</sub> e OH <sup>·</sup> .....	38
<b>Tabla 8.</b> Parámetros que se utilizaron para medir la remoción de compuestos orgánicos con respecto al tiempo durante el tratamiento del digestato. ....	39
<b>Tabla 9.</b> Caracterización del digestato. ....	41
<b>Tabla 10.</b> Condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH. ....	41
<b>Tabla 11.</b> Condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH. ....	45
<b>Tabla 12.</b> Cloro aportado por NaCl y HCl en las disoluciones de digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH.....	47
<b>Tabla 13.</b> Evolución del N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50. ..	49
<b>Tabla 14.</b> Costo del consumo específico de energía (kWh/m <sup>3</sup> ) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía base en disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH. ....	51
<b>Tabla 15.</b> Costo del consumo específico de energía (kWh/m <sup>3</sup> ) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía de punta en disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH. ....	53
<b>Tabla 16.</b> Condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones y pH 2.....	53
<b>Tabla 17.</b> Porcentaje de remoción experimental de materia orgánica con base a la DQO de las disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones y pH 2.....	55
<b>Tabla 18.</b> Costo del consumo específico de energía (kWh/m <sup>3</sup> ) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía base en disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones pH 2. ....	59
<b>Tabla 19.</b> Costo del consumo específico de energía (kWh/m <sup>3</sup> ) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía de punta en disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones pH 2. ....	60

## Índice de gráficas

<b>Gráfica 1.</b> Porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO a distintos rangos de pH. Pruebas preliminares. ....	43
<b>Gráfica 2.</b> Porcentaje de remoción de COT a distintos rangos de pH. Pruebas preliminares. ....	44
<b>Gráfica 3.</b> Porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50. ....	47
<b>Gráfica 4.</b> Porcentaje de remoción de COT a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50. ....	48
<b>Gráfica 5.</b> Intensidad de corriente a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50. ....	50
<b>Gráfica 6.</b> Porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO a distintas concentraciones en disoluciones digestato-agua a pH 2. ....	55
<b>Gráfica 7.</b> Porcentaje de remoción de COT a distintas concentraciones en disoluciones digestato-agua a pH 2. ....	56
<b>Gráfica 8.</b> Evolución del $N-NH_4^+$ a distintas concentraciones en disoluciones digestato-agua a pH 2. ....	57
<b>Gráfica 9.</b> Intensidad de corriente a distintas concentraciones de disoluciones digestato-agua a pH 2. ....	58

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Etapas de la digestión anaerobia.....	9
<b>Figura 2.</b> Distintas alternativas para el tratamiento del digestato de un proceso de digestión anaerobia. ....	12
<b>Figura 3.</b> Clasificación de las distintas tecnologías para el tratamiento de efluentes contaminados en función del caudal y de la concentración de carbono orgánico total (Domenech, 2004). ....	18
<b>Figura 4.</b> Celda electroquímica. ....	19
<b>Figura 5.</b> Curva típica de concentración vs tiempo. Cambio en el tipo de control de la reacción electroquímica (Panizza <i>et al.</i> , 2008). ....	21
<b>Figura 6.</b> Combinación de las reacciones de reducción de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) comúnmente mencionadas en la literatura, formación de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) en contraste con las que llevan a la formación de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) (Katsounaros <i>et al.</i> , 2012). ....	28
<b>Figura 7.</b> Diagrama de flujo de la metodología experimental. ....	31
<b>Figura 8.</b> Reactores para digestión anaerobia. ....	32
<b>Figura 9.</b> Ánodo de titanio recubierto con la mezcla de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ . ....	34
<b>Figura 10.</b> Sistema electroquímico para la oxidación anódica. ....	35
<b>Figura 11.</b> Características del reactor y electrodos. ....	35
<b>Figura 12.</b> Remoción de COT a pH entre 4 y 5. Pruebas preliminares.....	44

## RESUMEN

Este trabajo presenta una nueva opción para el tratamiento del subproducto semi-líquido conocido como digestato, procedente de un proceso de digestión anaerobia de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), que tiene como objetivo principal la producción de biogás.

En la actualidad existen métodos de tratamiento y reúso que pueden ser empleados para el subproducto de digestores anaerobios (digestato), los más importantes son: los procesos convencionales como la estabilización o compostaje, el secado, la concentración térmica y los métodos fisicoquímicos: osmosis inversa y ultrafiltración, pero dichos procesos tienen limitaciones, las cuales han motivado la búsqueda de nuevas tecnologías que sean utilizadas para el tratamiento de este tipo de efluentes.

Para este fin se seleccionó un proceso de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés *advanced oxidation process*) por vía electroquímica específicamente la oxidación electroquímica, utilizando un ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés *dimensionally stable anodes*) como tecnología innovadora para el tratamiento del digestato.

Se aplicó el mecanismo de la oxidación anódica en digestato y disoluciones de digestato a diferentes concentraciones, con la finalidad de encontrar los parámetros adecuados para su tratamiento. Se probaron distintos valores de pH al inicio del tratamiento, midiendo además el cambio en la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT) y el nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ).

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda para el tratamiento de aguas contaminadas de diversos orígenes, con regulaciones cada vez más estrictas, impulsa el desarrollo de nuevas tecnologías con el fin de reducir a un nivel aceptable la concentración de los contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Por la actividad humana, las aguas contaminadas deben ser procesadas eficientemente en plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización y oxidación con permanganato de potasio) (Degrémont, 1991).

Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el límite permisible requerido por las normas o para el uso posterior del efluente tratado. En estos casos, se recurre al uso de los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés *advanced oxidation process*) que son eficaces en el tratamiento de efluentes reales, en especial, aquellos efluentes que poseen una alta complejidad en cuanto a su composición (Sanz, 2013).

En las últimas décadas los procesos de oxidación avanzada se han consolidado como una alternativa eficiente en la degradación de sustancias tóxicas: las orgánicas, inorgánicas, metales o patógenos. En general, en el tratamiento de aguas, los AOP se utilizan cuando los efluentes contaminados tienen una baja biodegradabilidad (Poyatos *et al.*, 2010).

Las principales ventajas de los AOP, vía electroquímica son el bajo costo de electricidad, comparados con aquellos que usan agentes químicos, lo cual, los hace atractivos económicamente además de ser de fácil operación y tener una

gama más amplia de posibilidades de tratamiento (Ihara *et al.*, 2005), por otro lado reducen significativamente la concentración de amonio y el carbono orgánico total (COT).

## JUSTIFICACIÓN

Actualmente la mayoría de los tratamientos existentes para el digestato es el reúso de la fracción sólida como fertilizante orgánico; en el presente trabajo se propone un tratamiento de disposición, con oportunidad de reúso por medio de un proceso de oxidación avanzada vía electroquímica, ya que no hay tratamientos de disposición enfocados hacia digestatos que no pueden ser reutilizados como fertilizantes orgánicos, ya sea porque contienen metales pesados y/o una concentración alta de ácidos orgánicos, fenoles, amonio y organismos patógenos, que pueden causar, por ejemplo, fitotoxicidad (tóxicos que afectan a los vegetales) (Massaccesi *et al.*, 2013).

## HIPÓTESIS

Sí se utiliza un electrodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés *dimensionally stable anodes*) de estaño-antimonio-rutenio que promueve reacciones de oxidación por medio de la generación de oxidantes como los radicales cloro e hidroxilo ( $\text{Cl}\cdot$  e  $\text{HO}\cdot$ ) que tienen un alto poder oxidante y si se aplica para el tratamiento de disoluciones digestato-agua con una alta concentración de compuestos con carbono y nitrógeno, entonces se logrará una disminución comparada con la concentración inicial de estos compuestos oxidándolos hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

## OBJETIVO GENERAL

Aplicar un sistema electroquímico para tratar el digestato proveniente de un proceso de digestión anaerobia de una mezcla de las fracciones orgánicas de los residuos sólidos urbanos (FORSU) del D.F., Estado de México y Morelos, por medio de oxidación anódica utilizando un electrodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés *dimensionally stable anodes*) de estaño-antimonio-rutenio para eliminar contaminantes.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar la capacidad del sistema para promover reacciones de oxidación, midiendo la disminución de la cantidad de materia orgánica en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Carbono Orgánico Total (COT) en el digestato tratado a diferentes valores de pH inicial para determinar el valor de pH para llevar a cabo la oxidación anódica más eficiente del digestato.
- Evaluar el impacto en la rapidez de degradación, modificando la concentración inicial de disoluciones de digestato en agua.

# CAPÍTULO 1

## 1.1 Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso de degradación microbiana de compuestos orgánicos que ocurre en ausencia de oxígeno. Como producto se forma el biogás, que es una mezcla gaseosa compuesta principalmente de metano (entre 50-70%), dióxido de carbono (entre 30-40%), hidrógeno (H<sub>2</sub>), sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), y otros gases ( $\leq 5\%$ ). También se forma un subproducto semi-líquido con alto contenido de sólidos en suspensión llamado digestato, el cual contiene materia orgánica oxidada y estabilizada así como productos minerales (N, P, K, Ca, etc.) (BESEL, 2007).

En la Tabla 1 se presentan los componentes más comunes del sustrato en la digestión anaerobia.

*Tabla 1. Ejemplos de los componentes más comunes del sustrato en la digestión anaerobia (Ainia et al., 2011).*

<b>Componentes</b>	<b>Presente en</b>
<b>Carbohidratos</b>	Remolacha o caña de azúcar. Subproductos de una azucarera o fábrica de golosinas, etc.
<b>Almidón</b>	Excedentes de cereales, papas, etc., subproductos de fábricas de botanas o de almidones.
<b>Celulosa</b>	Paja triturada, hierba, pulpas y pieles de frutas y verduras.
<b>Proteínas</b>	Subproductos animales, productos cárnicos, lácteos, o de la pesca.
<b>Lípidos</b>	Subproductos de origen animal o vegetal.
<b>Pesticidas, antibióticos y detergentes</b>	Restos de producción vegetal, estiércol y purines, subproductos de la industria farmacéutica.

El proceso de digestión anaerobia se lleva a cabo en cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, durante las cuales ocurre la transformación de la materia biodegradable a biogás.

La hidrólisis es la primera etapa para la degradación de moléculas orgánicas muy grandes que son absorbidas y usadas como sustrato por microorganismos. En esta fase, las moléculas orgánicas complejas y no disueltas (carbohidratos, grasas y proteínas) se rompen en compuestos más simples (aminoácidos, azúcares, ácidos grasos y algunos alcoholes, entre otros), mediante la acción de enzimas extracelulares secretadas por algunos microorganismos como las celulasas, amilasa, proteasas y lipasas.

En la etapa de acidogénesis se metabolizan los productos de la hidrólisis en el interior de la célula y se obtienen compuestos de peso molecular intermedio tales como ácidos orgánicos (acético, propiónico, butírico y láctico) y alcoholes, además de subproductos importantes para etapas posteriores (amoníaco, hidrógeno, dióxido de carbono, agua y sulfuro de hidrógeno).

En la etapa de acetogénesis, los productos finales de la etapa acidogénica se transforman en acetato, así la actividad principal de los microorganismos presentes proporciona donadores de hidrógeno, dióxido de carbono y acetato a las arqueas metanogénicas que son microorganismos capaces de convertir los productos finales de la microbiota acidogénica en acetato.

La metanogénesis es el último paso del proceso de descomposición anaerobia de la materia orgánica. La degradación metanogénica de cada sustrato depende tanto de la naturaleza del mismo como de la ruta metabólica seleccionada por los microorganismos para su degradación (Durán *et al.*, 2014). En la Figura 1 se observan las cuatro etapas de la digestión anaerobia.

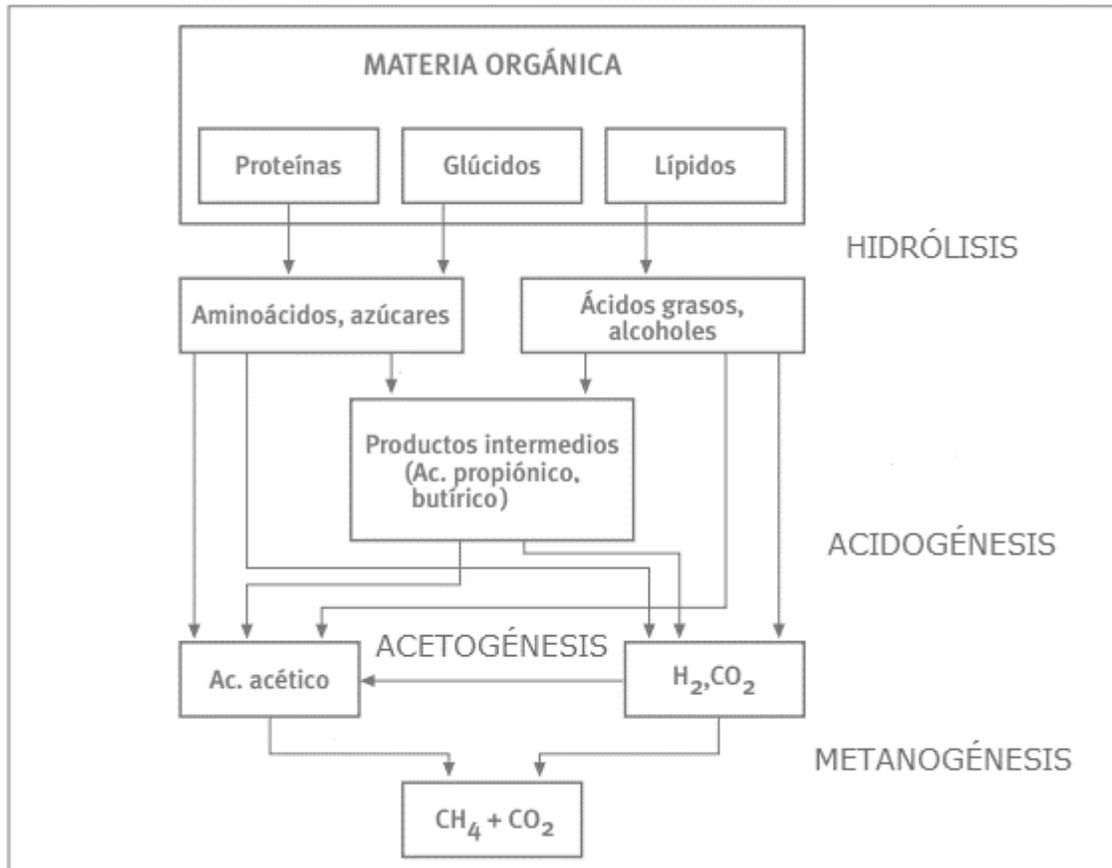


Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia.

## 1.2 Biogás

Como se mencionó anteriormente, el biogás es el producto gaseoso de la digestión anaerobia de compuestos orgánicos. La composición del biogás depende del sustrato digerido y del tipo de tecnología utilizada, siendo la más común la siguiente (Ainia, 2011; Catells *et.al*; 2012):

- 50-70% de metano ( $CH_4$ ).
- 30-40% de dióxido de carbono ( $CO_2$ ).
- $\leq 5\%$  de hidrógeno ( $H_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), y otros gases.

Debido a su alto contenido en metano, el biogás tiene un poder calorífico mayor a la mitad del poder calorífico del gas natural que es entre 9.54 y 10.6 kWh/m<sup>3</sup> con

una composición aproximada de metano (CH<sub>4</sub>) (85 a 90%), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) (hasta el 9%) y otros gases como CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (≤1) (PEMEX 2014). Un biogás con un contenido en metano del 60% tiene un poder calorífico de 6.4 kWh/m<sup>3</sup>. La producción de metano o biogás que se obtendrá de un residuo determinado depende de su potencial (producción máxima), del tiempo de retención, de la rapidez de carga orgánica, de la temperatura de operación y de la presencia de inhibidores (como el efecto negativo del nitrógeno amoniacal, sobre todo en régimen termofílico) en el reactor. Una variable adicional es el tiempo de almacenaje superior a 3 meses, donde puede reducir su potencial de producción en más del 70%, ya que durante el almacenaje tiene lugar un proceso de fermentación incontrolado donde puede perder parte de su composición por efectos de oxidación (BESEL, 2007; Ainia *et al.*, 2011).

### 1.3 Residuos utilizados para la producción de biogás

La producción de biogás y la composición del digestato dependen del origen y pretratamiento de la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU). Así, la recolección en bruto de los residuos urbanos y la separación mecánica de la fracción orgánica se traduce en pérdida de materia orgánica biodegradable y reducción del potencial de producción de metano. En la Tabla 2 se ilustra la diferencia de rendimientos de producción de metano en función del origen.

*Tabla 2. Producción de metano de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) y de otros residuos (BESEL, 2007).*

Componente	L CH <sub>4</sub> /kg SV	Referencias
<b>Residuos de cocina, restaurantes</b>	600-790	Kübler et al, 1999
<b>FORSU Separada en origen</b>	240-280	Kübler et al, 1999
<b>FORSU Separada en origen</b>	200-300	Ahring et al, 1992
<b>FORSU Recogida selectiva</b>	477	Mata et al, 1991
<b>FORSU Separación mecánica</b>	117-254	Cecchi et al, 1990,1991 citado por Mata (1997)
<b>Papel prensa</b>	84-100	Clarkson, 1999

SV sólidos volátiles

#### 1.4 Composición del digestato procedente de un proceso de digestión anaerobia

El digestato es el subproducto semi-líquido que es una mezcla de productos minerales (a base de N, P, K, Ca, por mencionar a los principales) y compuestos orgánicos simples, tiene además, un uso potencial como fertilizante orgánico. En el digestato se preservan principalmente lípidos primarios y ligninas que son los responsables de su alta estabilidad biológica; como consecuencia, se incrementa el pH, siendo alcalino; también ocurre un aumento en la cantidad de sales solubles que se pueden estimar midiendo la conductividad eléctrica y comparando los valores obtenidos al inicio de la digestión anaerobia y a la salida en el digestato.

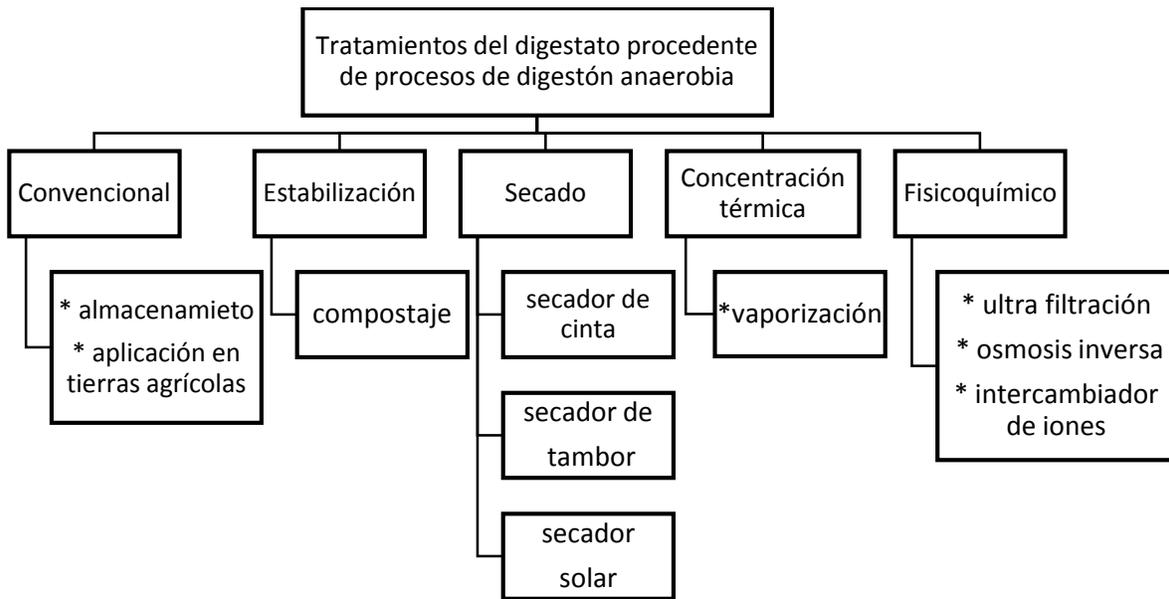
La cantidad de fósforo (P) total durante el proceso de la digestión anaerobia tiende a concentrarse en el digestato, también se encuentran valores entre 1 y 2 % en peso seco de potasio (K), los cuales son de interés desde el punto de vista agrónomo. El contenido total de P y K en los digestatos determina si pueden ser utilizados como fertilizantes. Las desventajas dependen del origen del sustrato utilizado en la digestión anaerobia, puesto que puede contener metales como plomo (Pb) en bajas cantidades (entre 20 y 34 mg/L) y otros metales pesados como zinc (Zn) o cobre (Cu) en concentraciones altas, el problema de estos metales es que a diferencia de otros compuestos o elementos, no son biodegradables y se pueden acumular llegando a concentraciones que los convierten en potencialmente tóxicos. Sin embargo, algunos de estos metales son parte de las enzimas esenciales utilizadas en numerosas reacciones anaerobias (Massaccesi *et al.*, 2013).

#### 1.5 Usos y tratamientos del digestato que proviene de un proceso de digestión anaerobia

La producción de biogás a partir de la digestión anaerobia es un método prometedor para producir energía a través de recursos renovables. Sin embargo, el incremento en el número de plantas productoras de biogás, especialmente de las que poseen una capacidad de alrededor 500 kW de energía eléctrica, hace

que sea sumamente complicado transportar largas distancias la materia prima compuesta por biomasa y disponer a su vez del subproducto final o digestato.

Además, una acumulación de plantas productoras de biogás en ciertas regiones podría propiciar el exceso de oferta del digestato, especialmente en regiones con alta actividad ganadera o la fermentación de los residuos orgánicos y biológicos. Si el área agrícola es muy pequeña para usar el digestato, éste deberá ser transportado, lo cual causa problemas de logística, ya que alrededor del 95% del digestato es agua, por lo cual se han propuesto tratamientos para disminuir la cantidad de agua o para separar los nutrientes y reutilizarlos como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Distintas alternativas para el tratamiento del digestato de un proceso de digestión anaerobia.

Para la selección del tratamiento del digestato se debe evaluar la demanda de energía primaria, el potencial de calentamiento global, el potencial de acidificación, además de la diferencia en composición, los distintos suministros de energía adicionales, las emisiones a la atmósfera y la logística con la finalidad de reducir el uso de recursos y el impacto ambiental en general. En este sentido, las opciones más adecuadas para el tratamiento del digestato procedente de una digestión

anaerobia son: el secado solar, estabilización (compostaje) y los tratamientos fisicoquímicos.

A continuación se describen los métodos de tratamiento más usados:

### 1.5.1 Tratamiento convencional

Consiste en aplicar el digestato en forma de riego al campo.

### 1.5.2 Compostaje

Se divide en tres etapas:

1. Pretratamiento mecánico.
2. Compostaje.
3. Manufactura del producto sólido.

El pretratamiento mecánico comprende una fase de floculación y después una separación utilizando fuerza centrífuga para obtener una fase sólida y una líquida. El proceso de separación sólido-líquido es comúnmente aplicado como un tratamiento físico para residuos animales, principalmente en la manipulación de estiércol para remover la mayoría de los sólidos y fibras del lodo líquido. Para mejorar la rapidez de separación se agregan sustratos que promueven la floculación al digestato. La materia resultante tiene un contenido de sólidos de entre el 20% y 30% dependiendo del contenido de materia seca en la composición inicial. La fase líquida se puede utilizar como fertilizante. En la primera etapa de la separación, la fase sólida del digestato se vierte en montones con un contenido de materia seca de alrededor de 25% para someterse a compostaje por 10 semanas. El compostaje se lleva a cabo en hileras cerradas con mezclado ocasional para airearse, transcurridas las 10 semanas, las hileras se almacenan en cajas para ser transportadas. Al final, se estima que el contenido de materia seca es de alrededor 57% y se asume que en promedio el 20% de  $\text{NH}_4^+$  se emite a la atmósfera como  $\text{NH}_3$ , el 1.4% del nitrógeno total se emite como  $\text{N}_2\text{O}$  y el 8% del carbono total podría ser liberado como  $\text{CH}_4$ .

### 1.5.3 Secado mecánico: secador de cinta

Consiste en mezclar el digestato fresco con material seco para retener alrededor del 20% del contenido de agua. En este proceso, también conocido como homogenización, se carga la cinta del secador y se seca a una temperatura de 85°C, después se almacena y se transporta a una planta donde se le agrega almidón y cal para obtener pellets con la consistencia adecuada, finalmente se empaacan y se utilizan como fertilizante en agricultura y horticultura.

### 1.5.4 Secado mecánico: secador de tambor

El digestato recibe un pretratamiento mecánico similar al del compostaje, después se aplica continuamente una delgada película en la superficie del tambor rotatorio. Como el tambor da vueltas y se calienta por dentro, entonces el producto queda seco en la superficie, después se envía a una planta para darle forma de pellet como en el tratamiento con secador de cinta. Un secador de tambor convencional requiere alrededor de 3 kJ por kg de agua removida (Vetter y Burguer 2006).

### 1.5.5 Secador solar

Se utiliza un pretratamiento mecánico donde el agua es evaporada en un secador de efecto invernadero, el cual está cubierto con perfiles transparentes de policarbonato. Durante el secado, el digestato se mezcla con herramientas de mezclado automático y hay ventiladores que permiten la aireación. El secado solar permite alcanzar niveles de evaporación en promedio entre 0.6 y 3.5 toneladas de agua por m<sup>2</sup> de área seca. Se necesitan 200 kWh de electricidad para remover una tonelada de agua mezclando y aireando el digestato con un contenido menor al 35% en agua (Vetter y Burguer 2006).

### 1.5.6 Concentración térmica

Se utiliza un decantador para separar la fracción sólida y líquida del digestato. La fase sólida es almacenada y se puede aplicar en el campo sin tratamientos adicionales, mientras la fase líquida se vaporiza para separar los ingredientes

sustanciales del agua (Schulz *et al.* 2007). Después del proceso de concentración se tienen dos sustratos disponibles, uno de ellos es un concentrado con un alto contenido de nutrientes. Dependiendo de la cantidad de nutrientes, el condensado se puede utilizar para diluir los sustratos de la fermentación en la digestión anaerobia o puede terminar de ser tratado en una planta de tratamiento de aguas residuales o transportado a una región con deficiencia de nutrientes y aplicarlo a la tierra.

#### 1.5.7 Tratamiento fisicoquímico

Las partes sólidas del digestato son separadas y transportadas para su uso directo en la tierra. La fase líquida es tratada mediante ultrafiltración con el uso de membranas y presión entre 2 y 10 bar separando el sustrato en permeado (dado que este es agua y tiene un bajo peso molecular) se retiene con los remanentes concentrados de alto peso molecular. El permeado se trata después por ósmosis inversa. En una membrana semipermeable que retiene las sustancias disueltas en el disolvente utilizando una presión estática de entre 40 y 100 bar. Por último el permeado es tratado en un intercambiador de iones donde se desplazan iones utilizando resinas de intercambio iónico. Los retentados formados durante la ultrafiltración y la ósmosis inversa se mezclan y se almacenan para aplicarse en las tierras. El permeado puede ser utilizado como agua de riego en la agricultura o bien como agua limpia sin necesidad de ningún otro tratamiento (Rehl y Müller 2011).

## 1.6 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés *advanced oxidation processes*) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como los radicales, o aporte de energía para la destrucción de contaminantes. Los radicales tienen un alto potencial redox y son capaces de destruir e incluso de mineralizar cualquier contaminante orgánico (Hoigné y Bader 1983). El radical hidroxilo (HO·) puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable (Forero *et al.*, 2005).

La Tabla 3 presenta potenciales redox de distintas especies, se puede constatar que después del flúor (F), el HO· es el oxidante más energético. Para ser eficientes, estos procesos deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

*Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.*

<b>Especie</b>	<b>formula</b>	<b>E<sub>0</sub> (V, 25°C)</b>
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	HO·	2.80
Oxígeno atómico	O <sub>2</sub>	2.42
Ozono	O <sub>3</sub>	2.07
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
Radical perhidroxilo	OH <sup>2</sup>	1.7
Permanganato	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.68
Dióxido de cloro	ClO <sub>2</sub>	1.57
Ácido hipocloroso	HClO	1.49
Cloro	Cl <sub>2</sub>	1.36

Los AOP involucrados poseen una rapidez de oxidación que se incrementa por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (HO·), que se genera *in situ* por la aplicación directa o por la combinación de agentes oxidantes como el ozono (O<sub>3</sub>), el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la radiación ultravioleta o las sales

férrico/ferrosas (reactivo de Fenton), entre otras. La especie HO<sup>•</sup> posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar de 10<sup>6</sup>-10<sup>12</sup> veces más rápido que oxidantes alternativos como el perhidroxilo (OOH<sup>•</sup>) o hidroperoxilo (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>).

En la Tabla 4 se muestran los principales AOP clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Sanz 2013).

*Tabla 4. Clasificación de los AOP.*

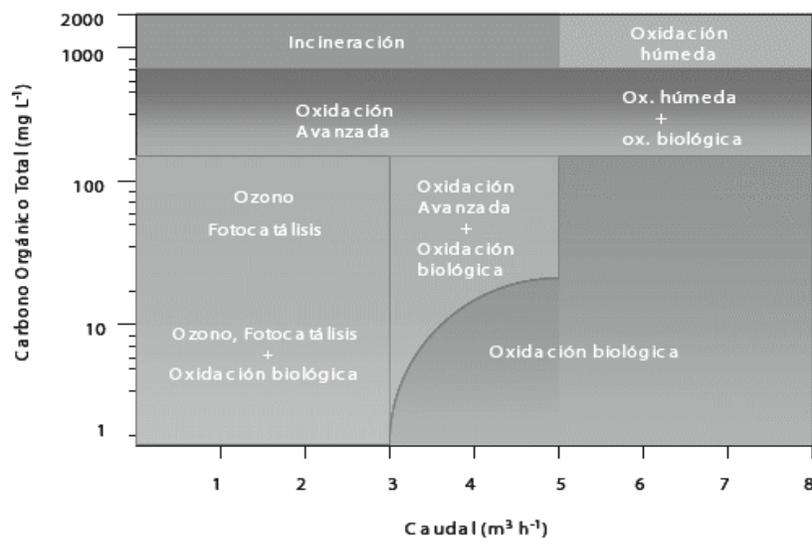
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> / HO <sup>•</sup> )	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Fotólisis del agua en el ultravioleta del vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Oxidación electroquímica	Ultravioleta con ozono (UV/ O <sub>3</sub> )
Radiolisis y y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	

Los AOP no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el HO<sup>•</sup>, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Los AOP fotoquímicos hacen uso de la luz para generar radicales.

Las principales ventajas de los AOP respecto a los métodos tradicionales son:

- Oxidan al contaminante.
- Poseen la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes gracias a su carácter no-selectivo.
- Tienen una rapidez de reacción elevada.
- Degradan químicamente el contaminante hasta la mineralización (formación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua (H<sub>2</sub>O)).

- Tienen potencial de eliminar altas cargas de carbono orgánico (200 a 800 mg/L COT) (como se observa en la Figura 3).
- En general, si la reacción es completa, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Funcionan en intervalos de operación donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Son ideales para preparar las corrientes para su direccionamiento posterior a tratamientos convencionales puesto que aumentan la biodegradabilidad.
- Son procesos de gran versatilidad, en ocasiones muy sencillos de operar y que en su mayoría se producen a temperatura ambiente, aunque existen desarrollos más intensivos como la oxidación con aire húmedo (*Wet Air Oxidation*).
- En muchos casos consumen menos energía que otros métodos (por ej. incineración).



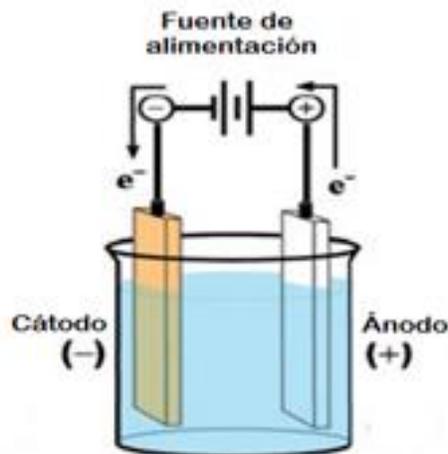
**Figura 3.** Clasificación de las distintas tecnologías para el tratamiento de efluentes contaminados en función del caudal y de la concentración de carbono orgánico total (Domenech, 2004).

## 1.7 Electroquímica

### 1.7.1 Reactores electroquímicos

La electroquímica estudia la relación entre la energía eléctrica y las reacciones químicas. En las celdas o reactores de tipo espontáneo se aprovecha la energía liberada por una reacción química espontánea, que libera electrones para obtener energía eléctrica. En las celdas no espontáneas se aplica una diferencia de potencial eléctrico que propicia que se lleve a cabo una reacción química no espontánea.

Las celdas electroquímicas constan de dos electrodos, un ánodo o electrodo positivo, en el cual se llevan a cabo las reacciones de oxidación y, un cátodo o electrodo negativo en el cual se llevan a cabo las reacciones de reducción (Figura 4) (Bockris y Reddy, 2003).



*Figura 4.* Celda electroquímica.

### 1.7.2 Reacción electroquímica

Una reacción electroquímica se define como una reacción redox, en la que ocurre un intercambio de electrones. Las reacciones de reducción, son aquellas en las

cuales las especies ganan electrones (se reducen), y las de oxidación, son en las cuales las especies pierden electrones (se oxidan).

### 1.7.3 Factores que afectan los procesos electroquímicos

Los procesos electroquímicos dependen de distintos factores tales como:

- El material del que están hechos los electrodos, el área de contacto, la geometría y la condición de la superficie.
- El transporte de masa es decir, por la rapidez con que se le suministra materia al electrodo o por la rapidez de transferencia de carga. Por ello comúnmente se habla de procesos controlados por transporte de masa o por cinética de transferencia de carga, además de otros fenómenos de transporte como la convección, difusión y adsorción.
- La concentración de las especies electroactivas en la celda electroquímica, la presencia de otras especies que actúan como electrolitos que ayudan al flujo de la corriente eléctrica y otras que modifiquen el pH durante el curso de la reacción.
- La diferencia de potencial e intensidad de corriente aplicada.
- La temperatura, presión y tiempo de reacción (Bockris y Reddy 2003).

### 1.7.4 Consumo específico de energía en las reacciones electroquímicas

Los requerimientos de energía para un proceso de electrólisis se pueden calcular de acuerdo a la ecuación 1 (Szpyrkowicz *et al*; 2005):

$$SEC = 1 \times 10^{-3}(I)(U)(t) \quad (1)$$

Donde *SEC* es el consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>), "*I*" es la corriente total aplicada (A), "*U*" es el potencial de celda promedio (V) y "*t*" es el tiempo de electrólisis (h).

### 1.7.5 Tipos de control en los procesos de electrólisis

De acuerdo a la literatura, los procesos de electrólisis pueden estar dominados por dos tipos de control principal: control por corriente y control por transferencia de masa, los cuales se presentan en la Figura 5 (Wendt et al., 1999).

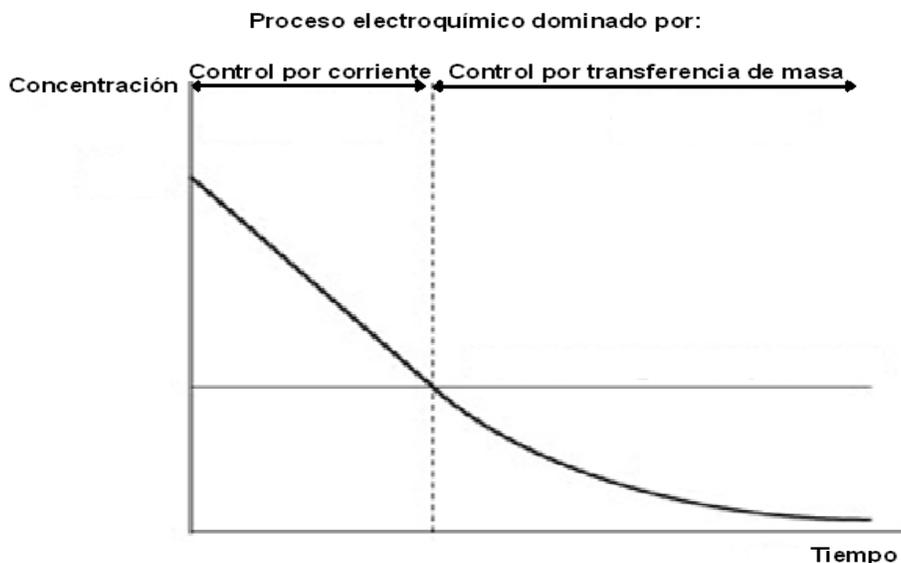


Figura 5. Curva típica de concentración vs tiempo. Cambio en el tipo de control de la reacción electroquímica (Panizza *et al.*, 2008).

Control por corriente: cuando la rapidez de reacción depende de la rapidez de transferencia de electrones. Se forman intermediarios orgánicos durante la oxidación, provocando que la DQO disminuya linealmente con respecto al tiempo.

Control por transferencia de masa: cuando la rapidez de reacción es restringida por la rapidez del proceso convección-difusión de las especies al electrodo. Es donde los compuestos orgánicos se oxidan completamente hasta llegar a formar CO<sub>2</sub> y también hay reacciones secundarias como la generación de oxígeno, e hidrógeno por mencionar los principales. Como consecuencia, la disminución de la DQO sigue una tendencia exponencial.

### 1.8 Ánodos Dimensionalmente Estables

En 1972 Beer obtuvo la patente en Estados Unidos del primer ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés *dimensionally stable*

*anode*), fabricado con  $\text{RuO}_2$  que en un principio se diseñó para hacer mejoras en la producción de cloro a nivel industrial. Esta patente representó uno de los desarrollos más grandes en la electroquímica aplicada pues se trata de electrodos con una gran actividad electro-catalítica, una vida útil larga y que no disminuyen sus dimensiones con el paso del tiempo, evitando cambios drásticos en las condiciones de reacción. Estos ánodos consisten básicamente en óxidos metálicos depositados sobre un soporte de titanio (Ti) o algún otro metal conductor resistente a la corrosión (Ihara *et al.*, 2005).

### 1.8.1 Composición de los DSA

La composición de los DSA debe cumplir con una serie de características:

- Vida útil larga y alta resistencia a la pasivación (inactivación).
- Selectividad hacia los mecanismos de oxidación.
- Construidos con materiales con alta conductividad.

Las mallas de Ti son empleadas como soporte, ya que son altamente resistentes a la corrosión.

Comninellis *et al.*, (1997) mencionan que la combinación de óxido de estaño-óxido de antimonio ( $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ) es la mezcla electrocatalítica principal, debido a que los ánodos con bajo sobre-potencial para la evolución de oxígeno tales como el grafito, óxido de iridio ( $\text{IrO}_2$ ), óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) o platino, tienen un comportamiento activo, dando como resultado una preferencia hacia los mecanismos de oxidación parcial de los compuestos orgánicos. Mientras que los ánodos con un valor alto de sobre-potencial para la evolución de oxígeno (o sea, que resultan ser catalizadores pobres para la reacción de generación de oxígeno), tales como la mezcla de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}_2$  o el boro dopado con diamante (BDD), tienen un comportamiento no activo, favoreciendo con ello mecanismos de oxidación completa hasta  $\text{CO}_2$ .

Con respecto al  $\text{SnO}_2$ , debido a que es un semiconductor de tipo n (Tienen átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos

asociados a los mismos semiconductores. Los átomos de este tipo se llaman *donantes* ya que "donan" o entregan electrones) con propiedades electrocatalíticas pobres, debe combinarse con otro elemento (como el antimonio (Sb)) para aumentar su conductividad (Feng *et al.*, 2010). La combinación de SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resulta ser uno de los materiales para la preparación de electrodos más prometedores en su aplicación al tratamiento de aguas residuales sólo superado por el BDD en cuanto a poder oxidante (Kapalka *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2008). De acuerdo a lo reportado por Feng *et al.* (2010), el tiempo de vida útil de los ánodos de SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumenta considerablemente utilizando rutenio como un elemento adicional agregado a la formulación.

Para el caso de los electrodos de SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el mecanismo de reacción más aceptado es el que considera la generación de radicales hidroxilo debido a la electrólisis del agua.

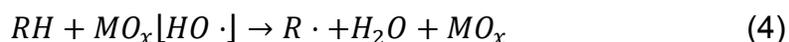
### 1.9 Oxidación electroquímica

La oxidación electroquímica involucra la oxidación de los compuestos orgánicos contaminantes con los compuestos adsorbidos en la superficie del ánodo, lo que da como resultado su degradación y formación de subproductos de estructura molecular más sencilla. Además, durante el proceso se generan especies oxidantes que ayudan a la degradación de los compuestos orgánicos en los casos en los que la rapidez de oxidación dada por los compuestos adsorbidos en la superficie del electrodo sea lenta.

El mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos en un proceso de oxidación anódica que involucra la electrólisis y la activación del agua en el ánodo, que, dependiendo del tipo de material usado en el electrodo genera radicales hidroxilo (HO·). Las reacciones involucradas son las siguientes (Ecuaciones 2,3 y 4):



Estos radicales se adsorben sobre la superficie del electrodo ( $MO_x$ ) reaccionando posteriormente con los compuestos orgánicos presentes (Tomcsány y De Bastisti, 1996; Polcaro *et al.*, 2009).



Además también se lleva a cabo la reacción de mineralización de la materia orgánica (R) debido al oxígeno que se produce durante la electrólisis del agua en el ánodo (Ecuación 5).



### 1.9.1 Mecanismo de oxidación electroquímica debido a la presencia de iones cloruro

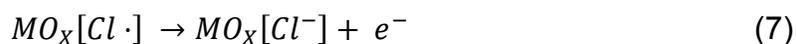
Los DSA más usados en la industria para la producción de cloro son los que están recubiertos con  $IrO_2$  y  $RuO_2$  (Bejan *et al.*, 2013).

Si hay cloro presente en el medio, se llevan a cabo las reacciones conocidas como “*evolución de cloro*”, las cuales involucran la generación de cloro ( $Cl_2$ ) a partir de cloruro ( $Cl^-$ ) del medio y su transformación a derivados clorados ( $Cl_2$ , hipoclorito ( $ClO^-$ ) y ácido hipocloroso ( $HClO$ )) los cuales actúan como compuestos oxidantes secundarios, estas especies son conocidas como “*cloro activo*”.

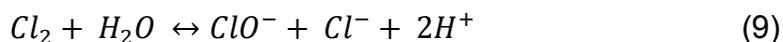
El proceso inicia con la formación del intermediario radical cloro ( $Cl \cdot$ ) (Ecuación 6).



Este intermediario se adsorbe sobre la superficie del electrodo y se transforma a  $Cl_2$  (Ecuaciones 7 y 8).



Entonces, ocurre la hidrólisis del Cl<sub>2</sub> en la cercanía del ánodo formando la especie hipoclorito (Ecuación 9).



Si el pH disminuye, además de ClO<sup>-</sup>, también se genera HClO (Ecuación 10), de modo que los procesos de oxidación se pueden llevar a cabo en un amplio rango de pH.



Así, la concentración relativa de las especies cloradas dependerá de la temperatura y el pH. La oxidación de los Cl<sup>-</sup> conduce a la formación de Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup> y HClO, dependiendo del pH, los cuales pueden oxidar los compuestos orgánicos cerca del ánodo y/o en la disolución (Scialdone *et al.*, 2009).

Por lo tanto, durante las reacciones electroquímicas ocurre la oxidación debido a los radicales hidroxilos formados en el electrodo por la electrólisis del agua y por el cloro activo formado a partir de cloruro (Brooks, 1999).

### 1.10 Mecanismos de oxidación electroquímica de compuestos nitrogenados

La oxidación de compuestos nitrogenados ocurre por la “*evolución de cloro*”, donde se produce la desnitrificación del amoníaco por su oxidación con cloro hasta nitratos y la reducción posterior en el cátodo a nitrógeno elemental (Bejan *et al.*, 2013). La reacción de degradación del ion amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) a nitrógeno gas (N<sub>2</sub>) depende de algunos factores como la proporción inicial del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> respecto al N<sub>2</sub>, el pH, la alcalinidad y el material del cátodo (Ihara *et al.*, 2005).

Los DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> forman súper óxidos en el rango potencial de inestabilidad del agua, dando como resultado en el proceso de oxidación mezclas de N<sub>2</sub>, óxido de nitrógeno (N<sub>2</sub>O) y nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), con un aumento de eficiencia de la corriente respecto al pH (Bejan *et al.*, 2013), además tienen mayores

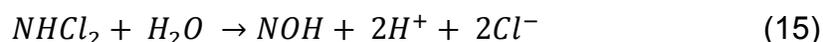
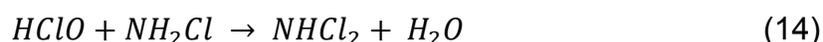
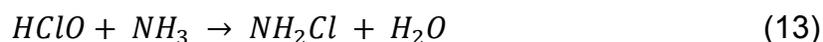
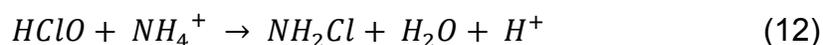
propiedades catalíticas hacia el mecanismo de “*evolución de cloro*”, por lo tanto, se puede prevenir la acumulación de  $\text{NO}_3^-$  (Ihara *et al.*, 2005).

### 1.10.1 Mecanismo principal de oxidación electroquímica de compuestos nitrogenados vía oxidación con cloro activo

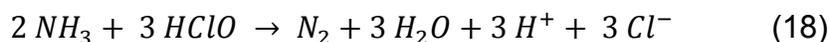
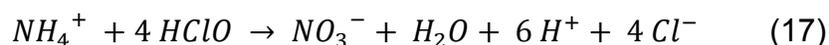
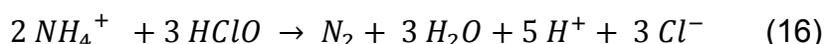
Si se hace uso de NaCl como electrolito soporte éste actúa como materia base para la obtención de especies oxidantes tales como  $\text{ClO}^-/\text{HClO}$  en medio ácido (Ecuaciones 9 a 11).

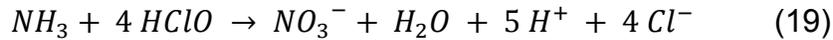


Entonces es posible la formación de cloraminas (Ecuaciones 12 a 15):

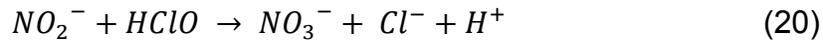


Los productos finales son principalmente  $\text{N}_2$  y en segundo lugar  $\text{NO}_3^-$ . Las siguientes reacciones (Ecuaciones 16 a 19) muestran la formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{NO}_3^-$  (Brooks, 1999; Bejan *et al.*, 2013).



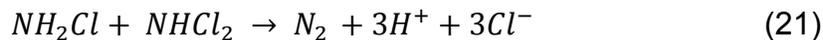


Sun y Chou (1999) reportan un mecanismo basado en la reacción de oxidación indirecta entre el nitrito ( $NO_2^-$ ) y el oxidante, HOCl, generado en el ánodo, que se muestra en la siguiente reacción (ecuación 20):



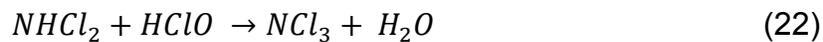
### 1.10.2 Mecanismo secundario de oxidación electroquímica de compuestos nitrogenados

Otro de los mecanismos de la desnitrificación se alcanza a través de la reacción entre cloramina ( $NH_2Cl$ ) y dicloramina ( $NHCl_2$ ) (Ecuación 21) (Bejan *et al.*, 2013).



En el proceso de cloración convencional, la formación de cloraminas depende del pH. A pH mayor a 7.5 predomina la  $NH_2Cl$ , si el pH es mayor a 7.5 predomina la presencia de  $NHCl_2$ .

Si el pH es menor a 7.4 y se incrementa la proporción de cloro respecto al nitrógeno, predomina el tricloruro de nitrógeno ( $NCl_3$ ) (Ecuación 22):



A continuación se muestra la reacción de descomposición de  $NCl_3$  que reacciona con agua para formar  $NH_2Cl$  (Ecuación 23) (Szpyrkowics *et al.*, 2005):

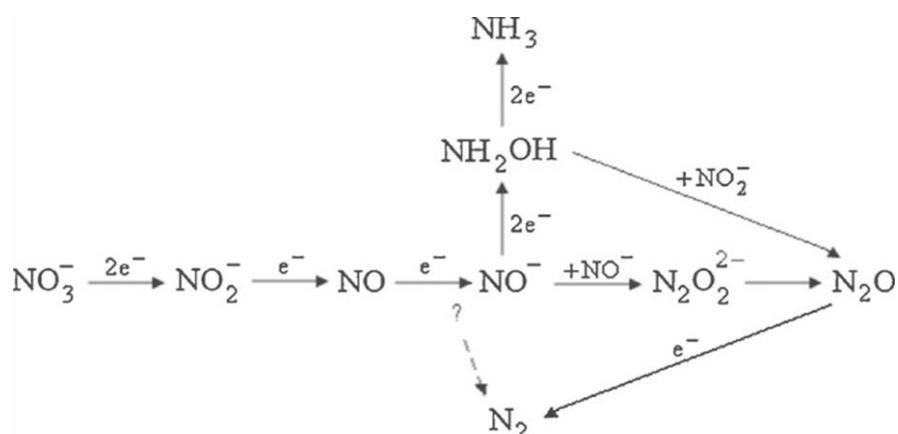


Una desventaja de la cloración convencional con  $ClO^-$  es que debe llevarse a cabo a un pH de preferencia entre 6 y 11, donde las soluciones de  $ClO^-$  son más estables. En cambio, la hipocloración electroquímica del  $NH_4^+$  es una electrólisis

medida entre los ciclos del  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{ClO}^-$  que oxida el  $\text{NH}_4^+$  regenerando el  $\text{Cl}^-$  como se observa en las ecuaciones 18 y 19, además es menos sensible al pH que la oxidación química y en la literatura se reportó la presencia de cloraminas en soluciones ácidas (Bejan *et al.*, 2013).

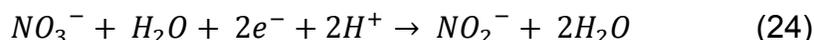
### 1.11 Mecanismo de reacción electroquímico de la reducción de nitratos

Los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  generados en el ánodo durante la descomposición del  $\text{NH}_4^+$  pueden ser reducidos a nitrógeno u óxidos de nitrógeno de acuerdo a la Figura 6.



**Figura 6.** Combinación de las reacciones de reducción de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) comúnmente mencionadas en la literatura, formación de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) en contraste con las que llevan a la formación de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) (Katsounaros *et al.*, 2012).

La siguiente reacción (Ecuación 24) muestra la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  :



Después el  $\text{NO}_2^-$  es reducido a óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y después a nitroxilo ( $\text{NO}^-$ ). Una prueba de la formación de nitroxilo ( $\text{NO}^-$ ) es la presencia de hiponitrito ( $\text{N}_2\text{O}_2^-$ ), que es un intermediario de reacción, donde el  $\text{NO}^-$  es un monómero para la formación de éste de acuerdo con la siguiente reacción (Ecuación 25):

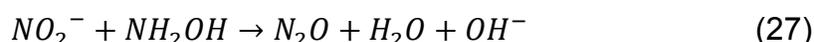


Hay mecanismos de reacción adicionales que contribuyen a la formación de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O).

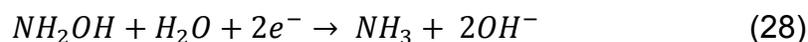
Uno es en el cual la hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) contribuye parcialmente a la formación de N<sub>2</sub>O, ya que se forma vía oxidación del NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Respecto a la formación de la NH<sub>2</sub>OH se sabe que el precursor es NO<sup>-</sup> (Ecuación 26):



Otro es la reacción química entre NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NH<sub>2</sub>OH (Ecuación 27):



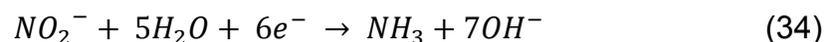
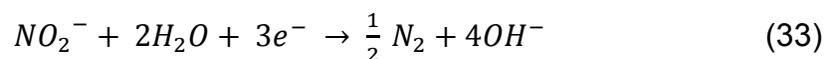
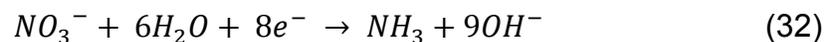
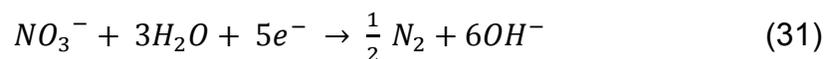
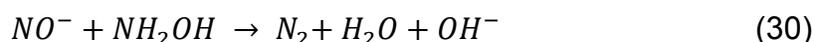
La NH<sub>2</sub>OH es reducida electroquímicamente a amoníaco (NH<sub>3</sub>) (Ecuación 28)



También la descomposición química del N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Ecuación 29):



El nitrógeno es el producto principal de la reducción, aunque no es el único mecanismo, otros son la descomposición química de hiponitrato o hiponitrito, además de la posible reacción entre el NO<sup>-</sup> e NH<sub>2</sub>OH, entre otros (Ecuaciones 30 a 35):





En soluciones con altas concentraciones de  $NO_3^-$ , durante la electrólisis se reportó en la literatura una pérdida significativa en el balance de materia, lo que se atribuye a la formación de un intermediario de reacción, basándose en la química del nitrógeno, el que puede ser nitramida ( $NH_2NO_2$ ), conduciendo a la formación de  $N_2$ , posiblemente de acuerdo a las siguientes reacciones (Katsounaros *et al.*, 2012) (Ecuación 36 y 37):

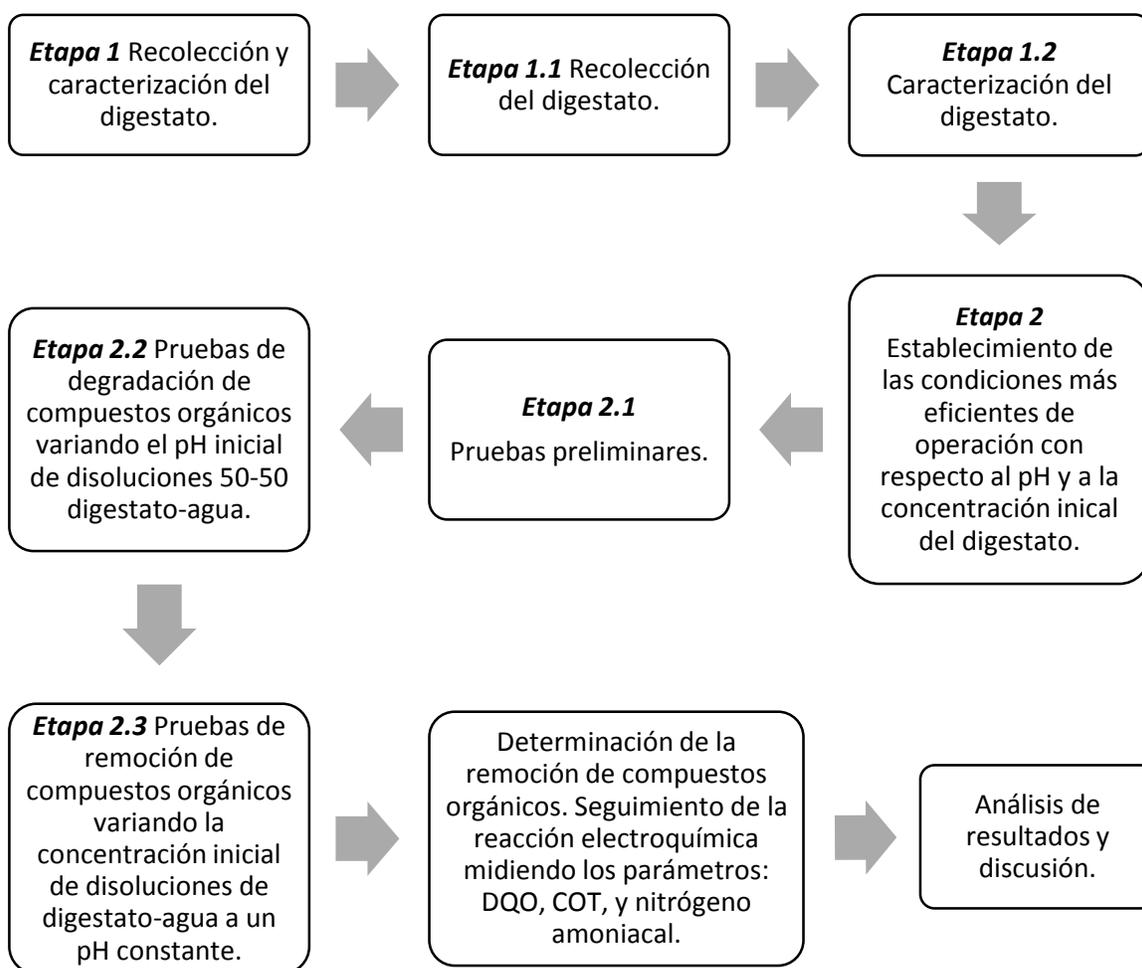


### 1.12 Efectividad de la oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos

Los factores principales que determinan el comportamiento electroquímico son el material del electrodo y recubrimientos, el potencial aplicado, el pH, la temperatura, el régimen de flujo, la naturaleza de los grupos electroactivos en las moléculas orgánicas que son la naturaleza del solvente y el electrolito soporte. (Rajeshwar e Ibanez, 1997). En particular, el efecto de los iones cloro causa un incremento en la eficiencia de remoción (Ihara *et al.*, 2005), ya que se forma *cloro activo* en el proceso de oxidación. Sin embargo, la adición de iones cloro puede promover la formación de intermediarios halogenados, los que, si no se controlan adecuadamente las variables de reacción, serán tóxicos y difíciles de degradar.

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se dividió en dos etapas (Figura 7). La primera etapa consistió en la recolección y caracterización del digestato y, la segunda etapa tuvo por objetivo establecer las condiciones adecuadas de operación con respecto al pH y a la concentración inicial del digestato, para el tratamiento vía oxidación anódica en un reactor electroquímico; primero, variando el pH al inicio del tratamiento a una concentración constante de digestato y, después, variando la concentración del digestato al inicio del tratamiento a un pH constante.



*Figura 7.* Diagrama de flujo de la metodología experimental.

## 2.1 Etapa 1 Recolección y caracterización del digestato

### 2.1.1 Etapa 1.1 Recolección del digestato

El digestato se recolectó de la purga de dos reactores de vidrio (Figura 8), con un volumen efectivo de 5 L donde se llevó a cabo la digestión anaerobia de una mezcla de FORSU colectada en el D.F., Estado de México y Morelos. Estos equipos se inocularon con un consorcio microbiano que se extrajo de un reactor de flujo ascendente donde se lleva a cabo un proceso de digestión anaerobia en la planta de tratamiento de aguas residuales de la Cervecería Modelo de México ubicada en Lago Alberto # 156. Col. Anáhuac México. D.F.



*Figura 8.* Reactores para digestión anaerobia.

La purga de ambos reactores se realizó a diario, extrayendo un volumen de digestato promedio de 150 mL, el cual se guardó en un contenedor de plástico hermético en un cuarto frío a 4 °C hasta el momento de su uso. No se le agregó ningún preservador.

### 2.1.2 Etapa 1.2 Caracterización del digestato

La caracterización del digestato se realizó para conocer sus características iniciales y poder establecer las variables de operación: la concentración de materia orgánica con base en los parámetros DQO y COT, el pH inicial, también para realizar comparaciones antes y después del tratamiento.

El digestato se caracterizó con los siguientes parámetros que se presentan en la Tabla 5.

*Tabla 5. Parámetros que se midieron para la caracterización del digestato.*

<b>Parámetro</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Método</b>
<i>Potencial de hidrógeno</i>	pH	NMX-AA-008-SCFI-2011
<i>Porcentaje de Humedad</i>	% H	NMX-AA-034-SCFI-2001
<i>Porcentaje de sólidos totales</i>	% ST	NMX-AA-034-SCFI-2001
<i>Porcentaje de sólidos volátiles</i>	% SV	NMX-AA-034-SCFI-2001
<i>Demanda química de oxígeno</i>	DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001
<i>Carbono orgánico total</i>	COT	utilizando un equipo de COT Shimadzu TOC V-SCN
<i>Nitrógeno amoniacal</i>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NMX-AA-026-SCFI-2001

### 2.2 Etapa 2 Establecimiento de las condiciones de operación respecto al pH y la concentración inicial del digestato para el tratamiento electroquímico eficiente vía oxidación anódica

La metodología experimental y de operación del reactor electroquímico fue implementada de manera que se obtuvieran las mejores condiciones para la oxidación de los compuestos orgánicos empleando las reacciones de generación de oxidantes descritas en el capítulo 1.

Se empleó un reactor de acrílico con un volumen útil de 2.2 L, de forma cilíndrica, sus medidas son 40 cm de largo, 10 cm de un diámetro y 0.4 cm de espesor de pared. También se empleó una barra de grafito como cátodo sus dimensiones son 1.5 cm de diámetro por 51 cm de largo y un área de 244 cm<sup>2</sup>, con área útil de 135.5 cm<sup>2</sup> y además se utilizó una malla de titanio recubierta con óxido de titanio, óxido de rutenio, óxido de estaño y óxido de antimonio (en el capítulo 1, sección

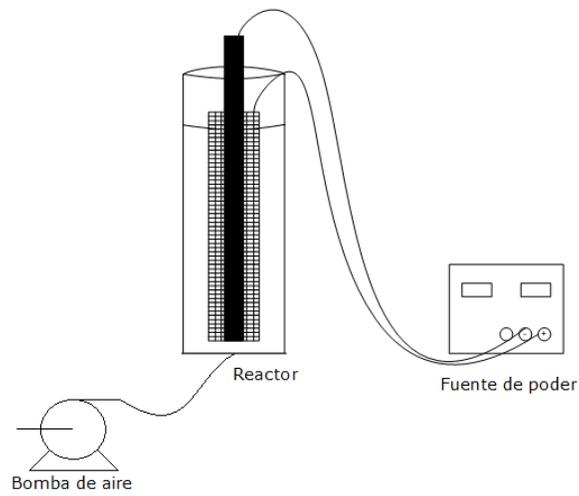
1.8 se explican los fundamentos por los cuales se eligió esta mezcla de óxidos para el recubrimiento del ánodo) como ánodo sus dimensiones son 28 cm de largo, 60 cm de ancho y un área de 672 cm<sup>2</sup> (Figura 11), la malla se moldeó en forma cilíndrica para que pudiera acoplarse al reactor y ponerse en el interior de este como se observa en la Figura 9.



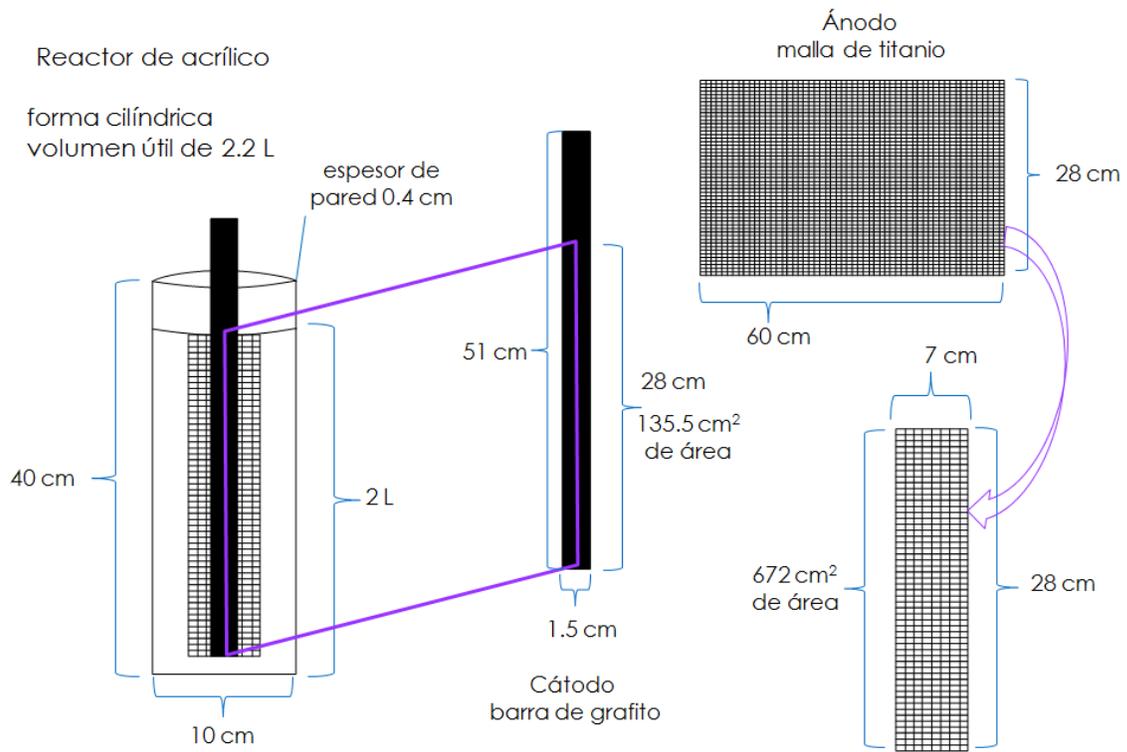
*Figura 9.* Ánodo de titanio recubierto con la mezcla de SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RuO<sub>2</sub>.

La corriente y diferencia de potencial requeridas para llevar a cabo las reacciones fue proporcionada por una fuente de poder marca *EXTECH INSTRUMENTS® modelo 382275 Switching Mode Power Supply 1-30VDC 20A adjustable*. El reactor cuenta con una entrada de aire que fue provisto por una bomba de marca *ELITE modelo 802 Air pump dual outlet* que alimenta un flujo de aire de (1.5x2) L/ minuto con la finalidad de propiciar un régimen turbulento dentro del reactor.

El montaje final se muestra a continuación en la Figura 10 y las características del reactor y electrodos en la Figura 11.



**Figura 10.** Sistema electroquímico para la oxidación anódica.



**Figura 11.** Características del reactor y electrodos.

### 2.2.1 Etapa 2.1 Pruebas preliminares

En esta etapa se realizaron 3 pruebas a 3 distintos rangos de pH entre 4 y 5, entre 7 y 8 y entre 12 y 13 en disoluciones de digestato-agua tratando de comenzar con el mismo valor de COT para todos los experimentos.

Se inició con la preparación de 1 disolución digestato-agua 50-50 se aforo con agua destilada en un matraz volumétrico de dos litros, después se determinó el COT utilizando un equipo de determinación de carbono orgánico total (COT) marca *Shimadzu TOC V-SCN* y se tomó ese valor como referencia para preparar otras 2 disoluciones restantes.

Sin embargo, hubo diferencias al homogeneizar la muestra de digestato, porque al colectarlo de los reactores de digestión anaerobia, las muestras difícilmente tenían las mismas características porque la concentración de materia orgánica cambiaba diario, por lo que al volver a preparar las disoluciones el valor inicial de COT en estas variaba, aun así se prepararon las disoluciones digestato-agua 50-50.

Se prepararon 3 disoluciones 50-50 digestato-agua aforando en matraces volumétricos de dos litros, se determinó el pH inicial con un potenciómetro, después se agregó el electrolito para lo que se pesaron 5.85 g de NaCl (0.1 M) por cada disolución de digestato y se disolvieron en cada una, después se modificó el pH de cada una. Para el intervalo de pH entre 4 y 5 se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 97% y se registró el volumen gastado, para el rango de pH entre 7 y 8 no fue necesario modificarlo debido a las características del digestato en ese momento y para el intervalo de pH entre 12 y 13 se modificó con NaOH 10 N y se registró el volumen gastado, se determinó el pH con papel indicador y se registró.

El reactor se montó en una parrilla con agitación magnética y se llenó manualmente con toda la disolución. El agitador magnético se puso a funcionar cinco minutos antes de comenzar el experimento para propiciar un mezclado

homogéneo y agitación constante, se conectaron las terminales de los electrodos a la fuente de poder, se encendió la fuente de poder y se aplicó el valor de diferencia de potencial de 5 V, la corriente se ajustó automáticamente por la cantidad de NaCl empleada y el valor de diferencia de potencial. Se experimentó sin un tiempo de reacción establecido debido a que las pruebas fueron preliminares.

Se midió la remoción de compuestos orgánicos respecto al tiempo con los parámetros que se muestran en la Tabla 6.

*Tabla 6. Parámetros que se utilizaron para medir la remoción de compuestos orgánicos con respecto al tiempo durante el tratamiento del digestato.*

<b>Parámetro</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Método</b>
<i>Demanda química de oxígeno</i>	DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001
<i>Carbono orgánico total</i>	COT	Equipo de COT Shimadzu TOC V-SCN

#### Parámetros de operación

- Diferencia de potencial 5 V.
- Volumen de reacción 2 L.
- Concentración de electrolito soporte NaCl 0.1 M.
- Concentración de la disolución digestato-agua 50-50.
- Temperatura (22°C).
- Área de cátodo 151 cm<sup>2</sup>.
- Área ánodo 672 cm<sup>2</sup>.

La diferencia de potencial es mayor a la necesaria para asegurar que se lleven a cabo las reacciones de generación de las especies hidroxilo (OH<sup>·</sup>), cloro (Cl<sub>2</sub>) y ácido hipocloroso (HClO) (como se puede ver en la Tabla 7).

**Tabla 7.** Semi-reacciones y potenciales estándar de las especies HClO, Cl<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup>.

	<b>E<sub>0</sub> (V, 25°C)</b>
$Cl_2(g) + 2H_2O \rightarrow 2HClO + 2H^+ + 2e^-$	-1.63
$2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$	-1.36
$H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ + e^-$	2.80

Arriba de estos valores de diferencia de potencial, se conoce como sobrepotencial que influye sobre la rapidez de la reacción.

En la literatura se reportó que al agregar una concentración de 0.17 M de NaCl la concentración de *cloro activo* es de entre 1 y 7 mM, con densidades de corriente entre 17 y 39  $\frac{A}{m^2}$  (Scialdone *et al.*, 2009).

Derivado de lo anterior, la concentración del electrolito soporte se determinó 0.1 M de NaCl, para que al mismo tiempo se aproveche el Cl<sub>2</sub> presente en el NaCl para que se generen los oxidantes clorados.

A una diferencia de potencial de 5 V y 0.1 M de NaCl la intensidad de corriente que proporciona la fuente de poder es de 6 A, por lo tanto, la densidad de corriente en el ánodo es:

$$\text{densidad de corriente en el ánodo} = \frac{\text{intensidad de corriente}}{\text{área del ánodo}}$$

$$\frac{\text{intensidad de corriente}}{\text{área del ánodo}} = \frac{6 \text{ A}}{0.672 \text{ m}^2} = 8.92 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

Con base a los resultados obtenidos de estas pruebas preliminares se establecieron las mejores condiciones para la oxidación de los compuestos orgánicos para las etapas 2.1 y 2.2 de este trabajo experimental.

### 2.2.2 Etapa 2.2 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos a diferentes valores de pH inicial en disoluciones 50-50 digestato-agua

Se inició con la preparación de 3 disoluciones 50-50 digestato-agua, se aforó con agua destilada en matraces volumétricos de dos litros, con un potenciómetro de marca *Thermo SCIENTIFIC modelo ORION 2 STAR pH Benchtop* se determinó el

pH inicial. Después se agregó el electrolito para lo que se pesaron 5.85 g de NaCl (0.1 M) por cada disolución digestato-agua y se disolvieron en cada una, después se determinó el pH con el potenciómetro y, posteriormente, se modificó el pH de la disoluciones a 2, 7 y 12 con HCl al 35.8% o NaOH 10 N según el caso, se registró el volumen gastado, después se verificó el pH de cada disolución con el potenciómetro y se registró.

El reactor se llenó manualmente con toda la disolución, se encendió la bomba de aire cinco minutos antes de comenzar el experimento para propiciar un mezclado homogéneo y agitación constante, se conectaron las terminales de los electrodos a la fuente de poder, se encendió la fuente de poder y se aplicó un valor de diferencia de potencial de 5 V, la corriente se ajustó automáticamente por la cantidad de NaCl que se empleó y el valor de diferencia de potencial. El tiempo de reacción se estableció en 4 horas.

Se midió la remoción de compuestos orgánicos con respecto al tiempo utilizando como referencia los parámetros que se muestran en la Tabla 8. Adicionalmente, al inicio de cada experimento se midieron el porcentaje de sólidos fijos y volátiles (%SF y %SV con el método NMX-AA-034-SCFI-2001) para conocer la proporción de estos sólidos con respecto al líquido.

*Tabla 8. Parámetros que se utilizaron para medir la remoción de compuestos orgánicos con respecto al tiempo durante el tratamiento del digestato.*

<b>Parámetro</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Método</b>
<i>Demanda química de oxígeno</i>	DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001
<i>Carbono orgánico total</i>	COT	utilizando un equipo de COT Shimadzu TOC V-SCN
<i>Nitrógeno amoniacal</i>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NMX-AA-026-SCFI-2001

#### Parámetros de operación

- Diferencia de potencial 10 V.
- Volumen de reacción 2 L.
- Concentración de electrolito soporte NaCl 0.1 M.
- Concentración de la disolución digestato-agua 50-50.
- Temperatura (22°C).

- Área de cátodo 151 cm<sup>2</sup>.
- Área ánodo 672 cm<sup>2</sup>.

La concentración de la disolución digestato-agua fue elegida con base en las pruebas preliminares.

En este experimento, el factor a controlar fue el pH inicial en 2, 7 y 12 en las disoluciones de digestato-agua 50-50.

### 2.2.3 Etapa 2.3 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando la concentración inicial de disoluciones de digestato-agua a un pH constante

En la etapa experimental 2.1 se seleccionó el valor de pH 2, el que propicio la oxidación anódica más eficiente en la remoción de compuestos orgánicos.

Se inició con la preparación de 4 disoluciones de digestato-agua a distintas concentraciones 30-70, 50-50, 70-30 y 100-0, se aforó con agua destilada en matraces volumétricos de dos litros, con el potenciómetro se determinó el pH inicial y se registró, después se agregó el electrolito para lo que se pesaron 5.85 g de NaCl (0.1M) por cada disolución digestato-agua y se disolvieron en cada una, después se determinó el pH con el potenciómetro, posteriormente se modificó el pH de la disoluciones a pH 2 con HCl al 35.8%, se registró el volumen gastado, y posteriormente se verificó el pH con el potenciómetro.

La preparación y operación del reactor fue similar a la de la etapa 2.1. Los parámetros de operación fueron las mismas que en la etapa 2.1 pero en este experimento las variables a controlar fueron la concentraciones iniciales diferentes en las disoluciones de digestato-agua 30-70, 50-50, 70-30 y 100-0.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del digestato, las pruebas preliminares y las pruebas de remoción de compuestos orgánicos a distintos valores de pH inicial en disoluciones de digestato-agua con concentración constante y a diferentes concentraciones iniciales en disoluciones de digestato-agua a pH constante.

### 3.1 Caracterización del digestato

A continuación se muestran los valores de la caracterización del digestato en la Tabla 9.

*Tabla 9. Caracterización del digestato.*

<b>Parámetro</b>	<b>unidad</b>	<b>valor</b>
<i>pH</i>		9
<i>H</i>	%	98.2
<i>ST</i>	%	1.2
<i>SV</i>	%	0.41
<i>DQO</i>	(mg O <sub>2</sub> /L)	5 037
<i>COT</i>	(mg C/L)	402
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	(mg N/L)	40 448.8

### 3.2 Pruebas preliminares

Los parámetros iniciales de las disoluciones de digestato-agua 50-50 en los intervalos de pH 4-5, 7-8 y 12-13 se presentan en la Tabla 10.

*Tabla 10. Condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH.*

<b>Parámetro</b>	<b>unidad</b>	<b>pH 4-5</b>	<b>pH 7-8</b>	<b>pH 12-13</b>
<i>DQO</i>	(mg O <sub>2</sub> /L)	1 680	2 147	981
<i>COT</i>	(mg C/L)	1 142	513	2881

Para poder obtener resultados comparables en los experimentos posteriores se colectó un volumen de nueve litros de digestato el cual se homogeneizó y se caracterizó. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

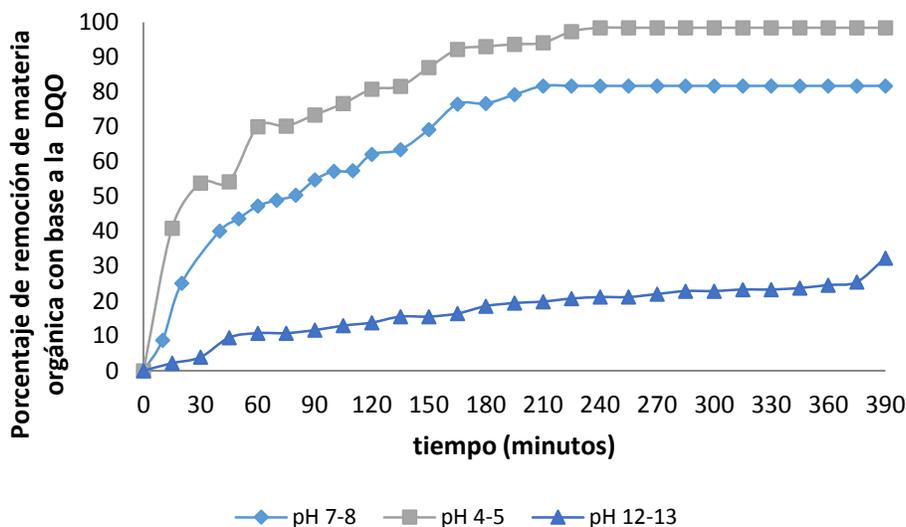
En la Tabla 10 se observa que los parámetros iniciales de las 3 disoluciones difieren aunque se prepararon a la misma concentración 50-50 digestato-agua, lo que se atribuye a que las características del digestato colectado de los reactores de digestión anaerobia cambiaba continuamente.

En las pruebas preliminares se evaluaron dos parámetros para la remoción de compuestos orgánicos que fueron la DQO y el COT, a continuación se muestran los resultados.

### 3.2.1 DQO

En la Gráfica 1 se observa para los resultados a pH entre 4 y 5 que ocurre un rápido aumento en el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO de tipo exponencial hasta el minuto 240, tiempo donde se logra el máximo porcentaje. Con base en lo anterior la rapidez del proceso es función de la rapidez con la que llegan los reactantes al ánodo, de modo tal que, la rapidez es controlada por el transporte de masa (véase Figura 5) (Trinidad *et al.*, 1998).

Se asume que ocurre la oxidación simultánea de una gran cantidad de especies (carbohidratos, proteínas y lípidos). Se logra una remoción del 98%, que se atribuye a la actividad del mecanismo de oxidación de la “*evolución de cloro*”, aportado por el electrólito NaCl ya que a pH menor a 5, se genera cloro activo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$  y  $\text{HClO}$ ) y  $\text{OH}^*$ , los que pueden oxidar los compuestos orgánicos cerca del ánodo y/o bien en el medio.



**Gráfica 1.** Porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO a distintos rangos de pH. Pruebas preliminares.

En los resultados a pH entre 7 y 8 se observa que también ocurre un aumento en el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO de tipo exponencial, aunque la remoción es menor comparada con el experimento a pH ácido. Se logra una remoción del 62 %, porque a que a este valor de pH se genera una menor concentración de HClO, que tiene mayor poder oxidante que el Cl<sub>2</sub> y el ClO<sup>-</sup>. En la literatura se reportó que la remoción de compuestos con nitrógeno es más selectivo en presencia de NaCl porque en los ánodos DSA con IrO<sub>2</sub> u RuO<sub>2</sub> en su composición generan oxidantes clorados (Li *et al.*, 2010).

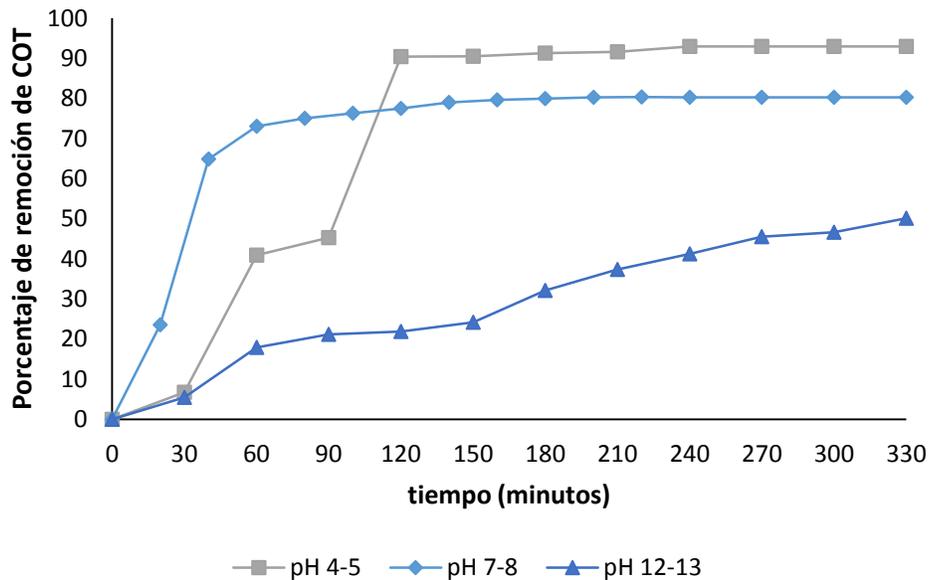
Para los resultados a pH entre 12 y 13 se observa una tendencia lineal en el aumento del porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO que se debe posiblemente a que ocurre una disminución significativa en la acción del mecanismo de generación de “cloro activo” debido al valor de pH en el medio, entonces prevalece el mecanismo de generación de radicales hidroxilo a partir del agua, pero estos resultan ineficientes para degradar la materia orgánica formándose una gran cantidad de intermediarios. Sin embargo, se logra una remoción del 33%.

### 3.2.2 COT



Figura 12. Remoción de COT a pH entre 4 y 5. Pruebas preliminares.

En la Figura 12 se observa el cambio de color de las muestras (la muestra inicial se encuentra en la izquierda, de izquierda a derecha) del tiempo 0 a 120 minutos, con muestras tomadas en intervalos de 30 minutos. La disminución del COT se muestra en la gráfica 2.



Gráfica 2. Porcentaje de remoción de COT a distintos rangos de pH. Pruebas preliminares.

En la Gráfica 2 se observa que, para los resultados a pH entre 4 y 5 se logró una remoción del 93% en cuatro horas de experimentación. Se observan cambios en las pendientes entre 60, 90 y 120 minutos, lo que indica la presencia de compuestos orgánicos estables y resistentes al efecto de la oxidación (como son compuestos con carbono se puede asumir que ocurre la generación de ácidos carboxílicos) (Möller K. y Müller T. 2012).

En los resultados a pH entre 7 y 8 se observa una remoción del 79 % en dos horas y 20 minutos de experimentación. Además, a partir de los 40 minutos ya no hay una disminución tan pronunciada, lo que indica la presencia de compuestos orgánicos estables y resistentes al efecto de la oxidación.

Para los resultados a pH entre 12 y 13 se observa una remoción del 50 % en seis horas y 30 minutos de experimentación. También se ve un cambio en la pendiente entre los 60 y 150 minutos, con un porcentaje de remoción entre 21 y 24 %, este comportamiento se atribuye a que primero se degradan los compuestos con carbono presentes en su estructura y después el resto, compuestos con nitrógeno, azufre y otros, los que también son resistentes al efecto de la oxidación en estas condiciones.

### 3.3 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando el pH inicial de disoluciones 50-50 digestato-agua

Las condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua con concentración 50-50 a pH 2, pH 7 y pH 12 se presentan en la Tabla 11.

*Tabla 11. Condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH.*

<b>Parámetro</b>	<b>pH 2</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 12</b>
<i>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	2 396	2 244	2 244
<i>COT (mg C/L)</i>	489	547	519
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg N/L)</i>	18 340	512.2	134.4
<i>% ST</i>	0.88	1.71	1.26
<i>% SV</i>	0.83	0.083	0.14
<i>% H</i>	98.2	98.2	98.6

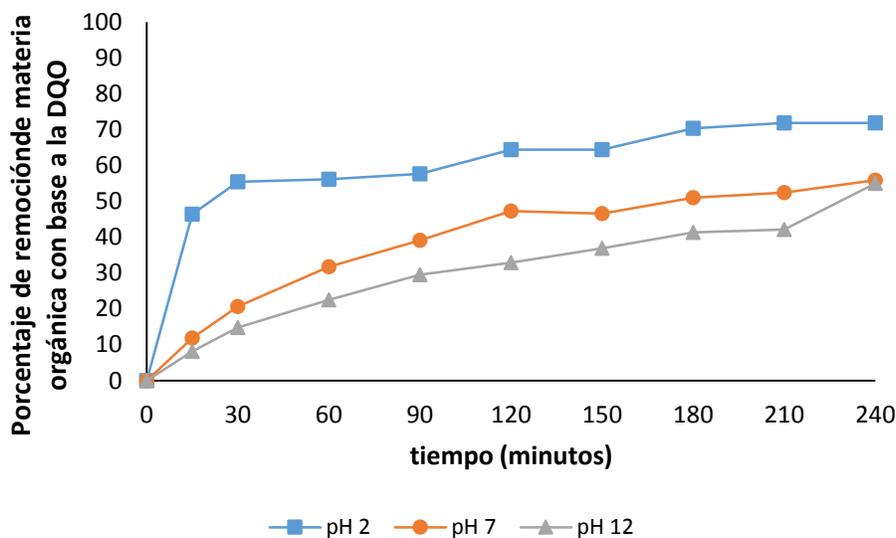
Durante la experimentación se evaluaron tres parámetros para la remoción de compuestos orgánicos DQO, COT y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a continuación se muestran las gráficas con los resultados.

#### 3.3.1 DQO

En la Gráfica 3 se observa que, a pH 2, ocurre un aumento rápido en el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO de tipo exponencial durante los primeros 30 minutos; se logra una remoción del 72%.

En los efluentes como el digestato con una alta concentración de materia orgánica y presencia de microorganismos, se presenta la formación de espuma. Esta se produce por secreciones del material polimérico exocelular o material hidrofóbico (proteínas, ligninas, lípidos, etc) (Velázquez 2006). Otra fuente para la formación de espuma es que al agregar ácido, además de disminuir el pH, propicia una reacción entre la materia orgánica y esté liberando CO<sub>2</sub> que forma espuma (Rehl y Müller 2011). Uno de los métodos más difundidos para solucionar el problema de espumamiento asociado a los microorganismos filamentosos es la adición de cloro (Urrutikoetxea *et al.*, 1994). Por esta razón se acidificó el medio con HCl para promover la disminución en la formación de espuma.

Para los resultados a pH 7 y 12 se observa que no ocurre un aumento en el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO significativo como a pH 2, debido a la reducción en la acción del mecanismo de “cloro activo” por el pH del medio. Sin embargo, se logra una remoción del 56% en ambos casos.



**Gráfica 3.** Porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50.

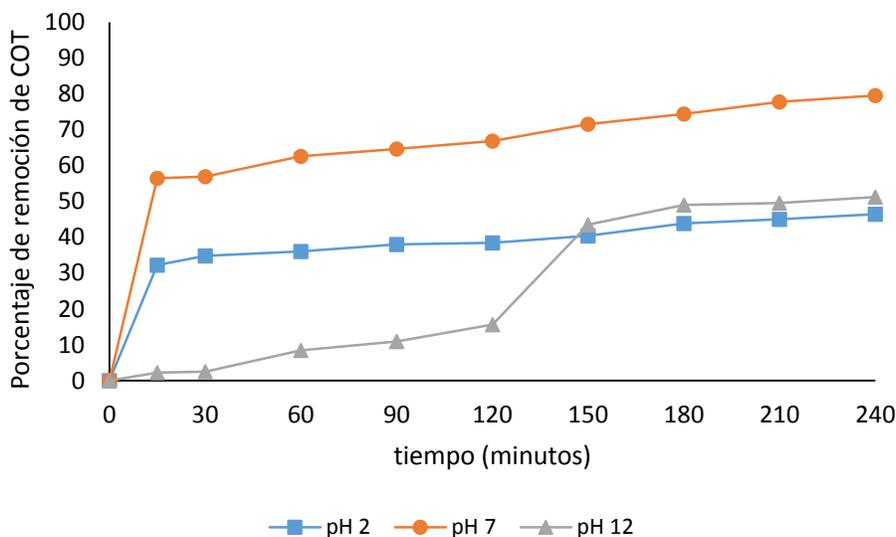
En la Tabla 12 se muestran los gramos por litro de Cl<sub>2</sub> que aporta el NaCl y el HCl a las disoluciones 50-50 digestato-agua a distintos valores de pH, el mayor aporte de cloro a través del ácido clorhídrico es en el caso a pH 2, donde este aporta 63% más lo que aporta el cloruro de sodio, para el caso a pH 7 el HCl aporta 8% más de lo que aporta el NaCl. Por lo tanto, en teoría en el caso a pH 2 donde el aporte de Cl<sup>-</sup> por el HCl es significativo, debería de observarse un aumento en la eficiencia del mecanismo de oxidación vía “cloro activo”, pero experimentalmente no es así.

**Tabla 12.** Cloro aportado por NaCl y HCl en las disoluciones de digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH.

<b>Parámetro</b>	<b>pH 2</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 12</b>
NaCl (g/L)	5.8	5.8	5.8
HCl (mL/L)	7.5	1	-
Cl (g/L) de NaCl	3.52	3.52	3.52
Cl (g/L) de HCl	2.20	0.29	-
Cl (g/L) total	5.72	3.81	3.52

### 3.3.2 COT

En la Gráfica 4 se observa que para los resultados a pH 2 se logró una remoción del 47% en cuatro horas de experimentación, a los quince minutos se observó una disminución de tipo lineal que comenzó con un valor de remoción de 32%, la cual duró hasta el término del experimento indicando la presencia de compuestos con carbono estables y resistentes al efecto de la oxidación.



*Gráfica 4.* Porcentaje de remoción de COT a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50.

En los resultados a pH 7 se observa el valor de remoción más alto, 80 % en cuatro horas y al igual que en el caso a pH 2 se observa que a los quince minutos hay un cambio en la tendencia hacia una reacción de mineralización lenta de todos los compuestos con carbono presentes.

Para los resultados a pH 12 se observa una remoción del 51 %, en dos etapas de aproximadamente dos horas cada una. En la primera etapa se alcanza una remoción máxima del 14 %; después de 30 minutos (minuto +/-150), se observa un rápido aumento en el porcentaje de remoción que llega hasta el 42 %, incrementándose lentamente hasta el 47% al término del experimento.

### 3.3.3 N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

La reacción electroquímica de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> con los compuestos oxidantes clorados es una electrólisis medida entre el ciclo del Cl<sup>-</sup> y el ClO<sup>-</sup>, el cual oxida al NH<sub>4</sub><sup>+</sup> regenerando el Cl<sup>-</sup> como se observa en las reacciones que se muestran en las ecuaciones 9 a 11y 16 a 19, además es mucho menos sensible al pH que la

cloración química convencional (la cual se lleva a cabo a pH entre 6 y 11), y se encuentran presentes cloraminas en soluciones ácidas (Bejan *et al.*, 2013).

En la Tabla 13 se muestran los datos obtenidos de la disminución del nitrógeno amoniacal que es el producto de las reacciones entre los oxidantes y los compuestos orgánicos con nitrógeno en la muestra.

**Tabla 13.** Evolución del  $N-NH_4^+$  a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50.

	pH 2	pH 7	pH 12
tiempo (min)	N_ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		
0	18340	515.2	134.4
15	6440	1960	19320
30	4480	1400	1680
60	4760	1960	1960
120	21280	12880	3360
180	53480	5600	1960
240	212.8	2581.6	39.2

Los resultados muestran que en los tres experimentos hay una concentración inicial de  $NH_4^+$ , a pH 2 de 18340 mg/L, a pH 7 de 515.2 mg/L y a pH 12 de 134.4 mg/L. Conforme se lleva a cabo la oxidación la concentración de  $NH_4^+$  aumenta hasta llegar a un máximo; para el caso a pH 2 se observa a los 180 minutos un valor de 53 500 mg/L; para el caso a pH 7 se observa a los 120 minutos con un valor de 12 880 mg/L; para el caso a pH 12 el máximo se observa a los 15 minutos con un valor de 19 320 mg/L.

En el experimento a pH 2 hay una mayor concentración inicial de  $NH_4^+$  a comparación de los experimentos a pH 7 y pH 12, esta disminuye 26 % a los 60 minutos. Después el comportamiento cambió incrementando la concentración de  $NH_4^+$  hasta llegar a un máximo. Esto indicó que el nitrógeno que contienen los compuestos nitrogenados en el digestato se liberaron, de modo que a los 180 minutos la mayoría de estos se transformaron a  $NH_4^+$ , disminuyendo la concentración en la siguiente hora; estos máximos indican la etapa determinante de las reacciones de oxidación vía “cloro activo”, que es cuando estas especies reaccionan con el  $NH_4^+$ ; a los 3 distintos pH, por lo que después de ese máximo la

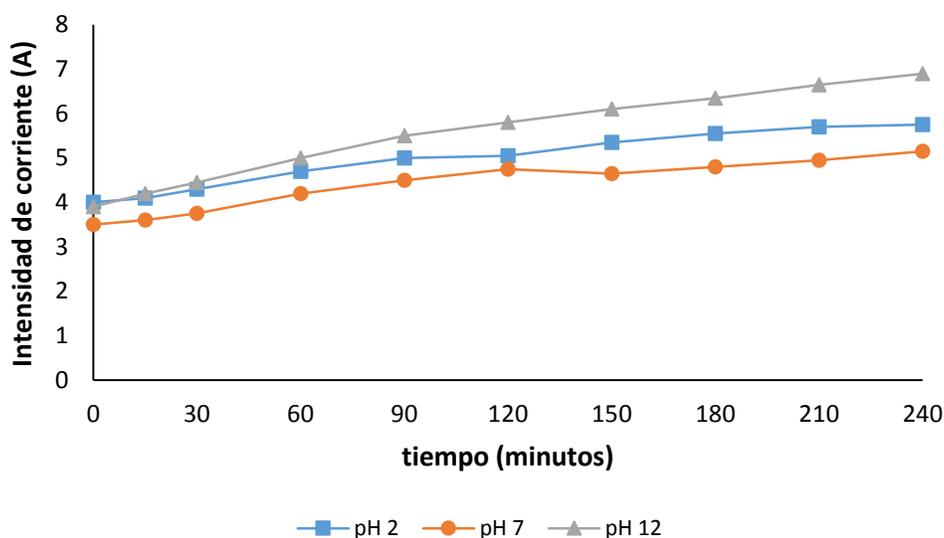
concentración decae. De acuerdo con la literatura, se generan  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{N}_2$  en forma de gas. También se pueden formar intermediarios como las cloraminas que al reaccionar entre si también generan  $\text{N}_2$ . Debido a que se utilizó  $\text{NaCl}$  como electrolito soporte, éste actúa como materia base para la obtención de especies oxidantes como se observa en las reacciones que se muestran en las ecuaciones 8 a 19.

Los iones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  generados en el ánodo durante la descomposición del  $\text{NH}_4^+$  se reducen en el cátodo a  $\text{N}_2$  u óxidos de nitrógeno de acuerdo a la Figura 6.

La rapidez de las reacciones de oxidación electroquímica vía cloro activo son independientes de la concentración de amonio y linealmente dependientes de la densidad de corriente y la concentración de cloro en el medio (Bejan *et al.*, 2013).

Además se evaluaron otros 2 parámetros, la intensidad de corriente (I) y el consumo específico energético con la finalidad de conocer su variación durante los experimentos de oxidación de las disoluciones digestato-agua.

### 3.3.4 Intensidad de corriente



Gráfica 5. Intensidad de corriente a distintos valores de pH en disoluciones digestato-agua 50-50.

En la Gráfica 5 se observa que durante los experimentos la corriente aumentó respecto al tiempo.

Para los casos a pH 2 y pH 7 la corriente aumentó en 30% y 32% respectivamente después de cuatro horas, para el caso a pH 12 la corriente aumentó 44% lo que indica que las disoluciones adquirieron un carácter más conductor durante la reacción lo cual se debe a la disminución en la cantidad de compuestos orgánicos presentes en el medio los que poseen propiedades resistivas a los mecanismos de transferencia de corriente y al aumento en la temperatura de las disoluciones de entre 10 y 15 °C de inicio a fin de la reacción, lo que también incrementa la corriente que se mide en la fuente de poder.

### 3.3.5 Consumo específico de energía

Se calculó el consumo específico de energía de acuerdo a la ecuación 1 de la sección 1.7.4

En las tablas 14 y 15 se observa que el consumo de energía específico aumento conforme transcurrió la reacción, siendo menor el consumo para el caso a pH 7 donde el valor final es 0.206 kWh/m<sup>3</sup>. También se puede ver que el consumo para los casos a pH 2 y pH 12 coinciden con un valor final (consumo global de energía) de 0.276 kWh/m<sup>3</sup>.

*Tabla 14. Costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>) en pesos mexicanos (\$) cargo por kWh hora de energía base en disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH.*

<b>Cargo por kWh energía de base</b>			
	<b>pH 2</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 12</b>
<b>tiempo (min)</b>	<b>\$ costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>)</b>		
<b>0</b>	0.0000	0.0000	0.0000
<b>15</b>	0.0102	0.0088	0.0088
<b>30</b>	0.0217	0.0183	0.0183
<b>60</b>	0.0488	0.0410	0.0410
<b>90</b>	0.0805	0.0659	0.0659
<b>120</b>	0.1132	0.0927	0.0927
<b>150</b>	0.1488	0.1134	0.1134

<b>180</b>	0.1859	0.1405	0.1405
<b>210</b>	0.2271	0.1690	0.1690
<b>240</b>	0.2693	0.2010	0.2010

**Tabla 15.** Costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía de punta en disoluciones digestato-agua 50-50 a distintos valores de pH.

<b>Cargo por kWh energía de punta</b>			
	<b>pH 2</b>	<b>pH 7</b>	<b>pH 12</b>
<b>tiempo (min)</b>	<b>\$ costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>)</b>		
<b>0</b>	0.0000	0.0000	0.0000
<b>15</b>	0.0250	0.0215	0.0250
<b>30</b>	0.0531	0.0447	0.0531
<b>60</b>	0.1192	0.1001	0.1192
<b>90</b>	0.1967	0.1609	0.1967
<b>120</b>	0.2766	0.2265	0.2766
<b>150</b>	0.3636	0.2772	0.3636
<b>180</b>	0.4542	0.3433	0.4542
<b>210</b>	0.5549	0.4131	0.5549
<b>240</b>	0.6581	0.4912	0.6581

### 3.4 Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando la concentración inicial de disoluciones digestato-agua a pH 2

De la etapa experimental anterior (Pruebas de remoción de compuestos orgánicos variando el pH inicial de disoluciones 50-50 digestato-agua), se seleccionó el valor de pH 2, el cual dio los mejores resultados para la remoción de compuestos orgánicos respecto al porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO con un porcentaje de 98% de remoción. Se decidió variar la concentración de las disoluciones de digestato, con la finalidad de saber si aumentando la cantidad de agua disponible, manteniendo constante la cantidad de electrolito soporte NaCl, aumentaba la generación de radicales hidroxilo, incrementando con ello la remoción de compuestos orgánicos, además de probar el tratamiento en el digestato crudo sin diluir.

Las condiciones iniciales de las disoluciones de digestato-agua a 30-70, 50-50, 70-30 y 100-0 a pH 2 se presentan en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Condiciones iniciales de las disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones y pH 2.

<b>Parámetro</b>	<b>30-70</b>	<b>50-50</b>	<b>70-30</b>	<b>100-0</b>
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	1 387	2 692	3 073	5037

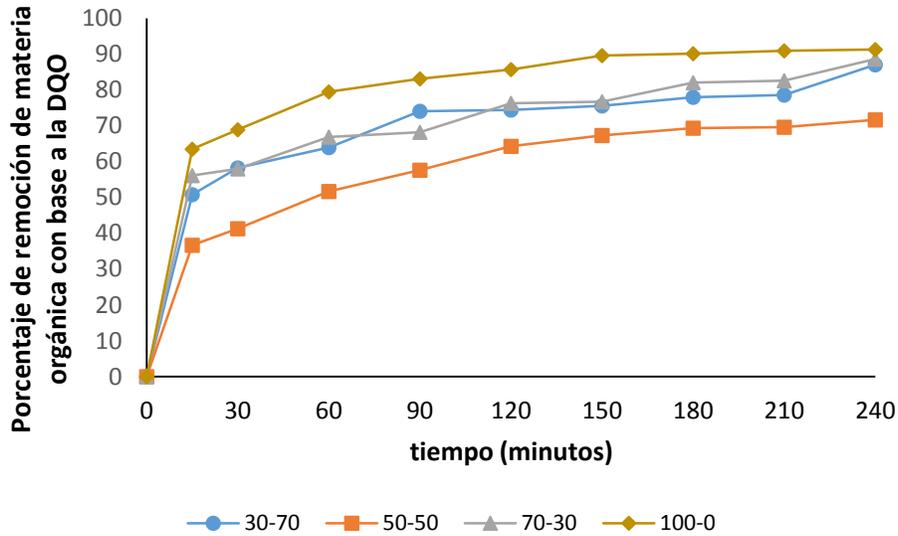
<i>COT (mg C/L)</i>	202	419	353	402
<i>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg N/L)</i>	1 646	18 340	274	3 231
<i>% ST</i>	0.91	0.88	1.12	1.42
<i>% SV</i>	0.09	0.83	0.22	0.4
<i>% H</i>	99	98.2	98.6	98.2

Durante la experimentación se monitorearon tres parámetros para la remoción de compuestos orgánicos DQO, COT y N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a continuación se muestran las gráficas con los resultados.

### 3.4.1 DQO

En la Gráfica 8 se observa para las cuatro concentraciones distintas que ocurre un aumento de tipo exponencial en el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO, lográndose la mayor remoción del 92% para el digestato crudo porque a mayor concentración de compuestos orgánicos es mayor la remoción debido a que en el medio hay mayor número de especies que reaccionan con las especies oxidantes generadas en el electrodo, después una remoción del 89% para la disolución 70-30 digestato-agua, después 87% para la disolución 30-70 digestato-agua y por último la remoción menor de 72% para la disolución 50-50 digestato-agua.

Si se observa la tendencia en la Gráfica 6 se puede ver que durante los primeros 15 minutos ocurre un aumento en el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO promedio del 50% en todas las concentraciones y después la remoción comienza a ser constante. Se eligió trabajar a pH 2 para optimizar las condiciones del proceso y tanto en esta gráfica (8) como en la Gráfica 12 se observa que es más favorable operar a pH ácido por que el consumo específico energético es el menor con la mayor remoción de materia orgánica con base a la DQO.



*Gráfica 6.* Porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO a distintas concentraciones en disoluciones digestato-agua a pH 2

Si el porcentaje de remoción de materia orgánica con base a la DQO para el digestato crudo es de 92%, los porcentajes de remoción teóricos para las disoluciones digestato agua deben ser mayores a 92% porque tienen una menor concentración inicial de compuestos orgánicos y una cantidad mayor de agua que puede generar una cantidad mayor de OH<sup>-</sup> para la oxidación de los compuestos orgánicos, pero esto no es así como se observa en la tabla 16.

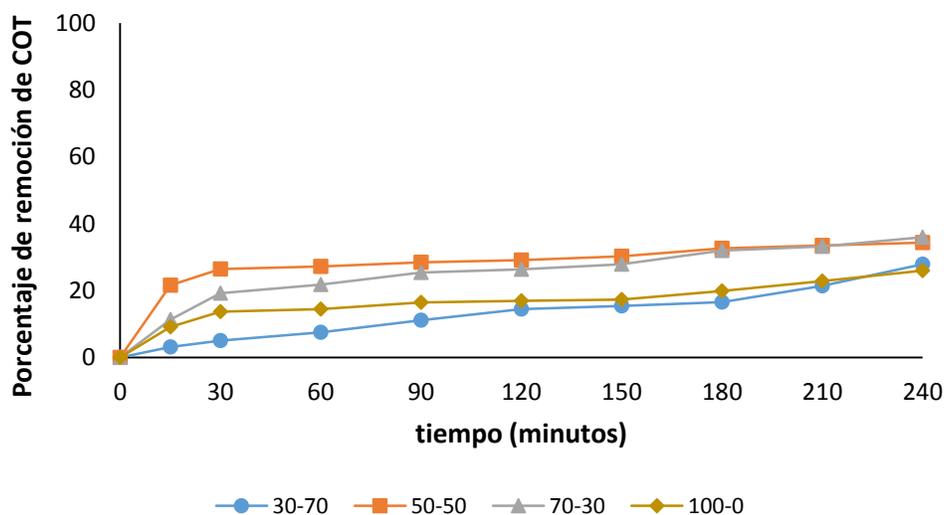
Sin embargo, en este tipo de procesos el grado de conversión es mayor a mayor concentración. En el experimento con la disolución digestato-agua 70-30, posiblemente existe una discrepancia en la tendencia debido a un error experimental como se observa en la Tabla 17.

*Tabla 17.* Porcentaje de remoción experimental de materia orgánica con base a la DQO de las disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones y pH 2.

<b>Disolución</b>	<b>% de remoción experimental DQO</b>
30-70 digestato-agua	89
50-50 digestato-agua	89
70-30 digestato-agua	72
100-0 digestato-agua	92

### 3.4.2 COT

En la Gráfica 7 se observa para todos los resultados a distintas concentraciones una tendencia parecida a los resultados que muestra la Gráfica 4 para el experimento a pH ácido.

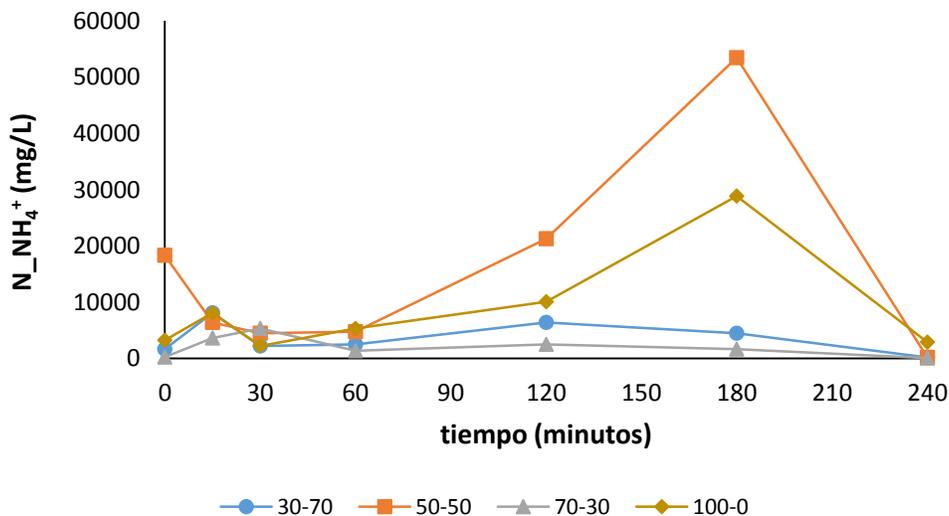


*Gráfica 7.* Porcentaje de remoción de COT a distintas concentraciones en disoluciones digestato-agua a pH 2.

La remoción mayor es para los casos de las disoluciones digestato-agua a concentración 70-30 y 50-50 con remociones del 36 % y 34 % respectivamente y las remociones menores para los casos de las disoluciones digestato-agua 30-70 y 100-0 con remociones de 28 % y 26 % respectivamente. En todos los casos se observa una pendiente constante en los intervalos entre 30 y 150 minutos, después de los 150 minutos se observa un cambio en la pendiente lo que puede indicar la presencia de compuestos orgánicos estables durante este tiempo y que después cedieron a la oxidación.

### 3.4.3 N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

En la gráfica 8 se observa como en el medio de reacción los compuestos nitrogenados (moléculas grandes) poco a poco se van oxidando liberando amonio, este se acumula en el medio hasta el tiempo donde se observa un máximo en la concentración de amonio a los 15 minutos para la disolución 30-70 digestato agua, a los 180 minutos para la disolución 50-50 digestato-agua, a los 30 minutos para la disolución 70-30 digestato agua y a los 180 minutos para el digestato crudo, momento en el que este empieza a oxidarse porque ya no existen otras especies y reacciona con las especies de “cloro activo”, siendo esta la etapa que determina la rapidez en el mecanismo de reacción de oxidación vía cloro activo de los compuestos nitrogenados.

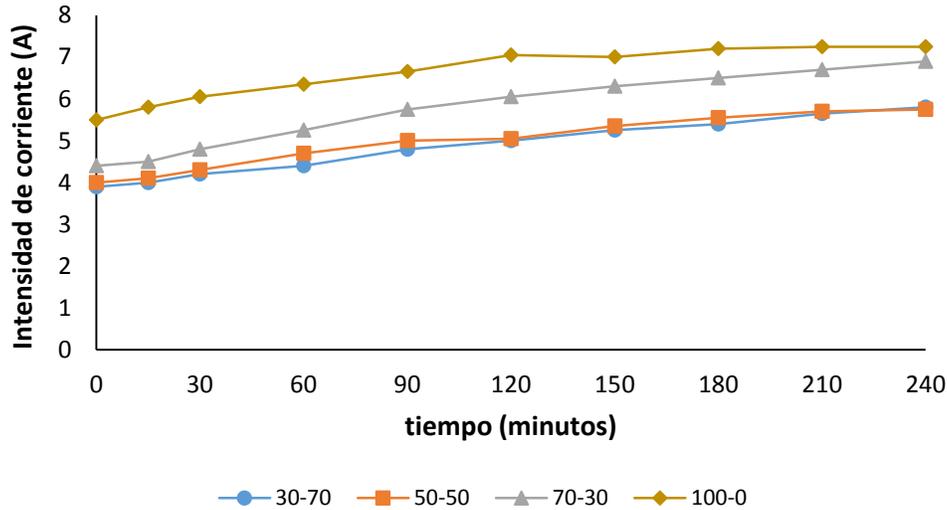


Gráfica 8. Evolución del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a distintas concentraciones en disoluciones digestato-agua a pH 2.

Además se evaluaron otros 2 parámetros la intensidad de corriente y el consumo específico energético con la finalidad de conocer el consumo energético durante la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos en las disoluciones de digestato-agua.

### 3.4.4 Intensidad de corriente

En la Gráfica 9 se observa que durante los experimentos la corriente aumentó respecto al tiempo.



*Gráfica 9.* Intensidad de corriente a distintas concentraciones de disoluciones digestato-agua a pH 2.

La corriente aumentó en todos los casos después de cuatro horas, 32 % en la disolución 30-70 digestato-agua, 30 % en la disolución digestato-agua 50-50, 36 % en la disolución 70-30 digestato-agua y 24 % en el digestato crudo; lo que indica que las disoluciones adquirieron un carácter más conductor durante la reacción lo que se debe a la disminución en la cantidad de compuestos orgánicos presentes en el medio que tienen naturaleza aislante y al aumento en la temperatura de las disoluciones de entre 10 y 15 °C de inicio a fin de la reacción, lo cual también incrementa la corriente que se mide en la fuente de poder. Aunque en el digestato crudo no hubo un gran aumento en la intensidad de corriente se obtiene la mayor remoción de materia orgánica con base a la DQO como se puede ver en la Gráfica 9, haciendo el proceso una opción viable para el tratamiento del digestato.

### 3.4.5 Consumo específico de energía

Se calculó el consumo específico de energía de acuerdo a la ecuación 1 de la sección 1.7.4

En las Tablas 18 y 19 se observa que el consumo específico de energía aumentó conforme transcurrió la reacción, siendo menor el consumo para el caso con la disolución digestato-agua 30-70 donde el valor final es 0.232 kWh/m<sup>3</sup>. También se puede ver que el consumo de específico de energía aumentó conforme aumentó la concentración en las disoluciones digestato-agua, para la disolución digestato-agua 50-50 y 70-30 el valor final (consumo global de energía) es 0.276 kWh/m<sup>3</sup> y para el digestato crudo el valor final es 0.29 kWh/m<sup>3</sup>.

**Tabla 18.** Costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía base en disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones pH 2.

<b>Cargo por kWh energía de base</b>				
	<b>30-70</b>	<b>50-50</b>	<b>70-30</b>	<b>100-0</b>
<b>tiempo (min)</b>	<b>\$ costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>)</b>			
<b>0</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>15</b>	0.0098	0.0102	0.0110	0.0141
<b>30</b>	0.0205	0.0217	0.0234	0.0295
<b>60</b>	0.0429	0.0488	0.0512	0.0620
<b>90</b>	0.0703	0.0805	0.0842	0.0973
<b>120</b>	0.0976	0.1132	0.1181	0.1376
<b>150</b>	0.1281	0.1488	0.1537	0.1707
<b>180</b>	0.1581	0.1859	0.1903	0.2108
<b>210</b>	0.1929	0.2271	0.2288	0.2476
<b>240</b>	0.2264	0.2693	0.2693	0.2830

Los costos calculados (para 1 m<sup>3</sup> de efluente) con la tarifa en alta tensión (industrial) del mes de agosto del año 2014 de la comisión federal de electricidad CFE por cargos fijos H-SF tipo cargo por kW hora de energía base con un costo de \$0.9757 en la zona central del país y cargo por kW hora de energía punta con un costo de \$2.3843 en la zona central del país.

**Tabla 19.** Costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>) en pesos mexicanos (\$) cargo por kW hora de energía de punta en disoluciones digestato-agua a distintas concentraciones pH 2.

<b>Cargo por kWh energía de punta</b>				
	<b>30-70</b>	<b>50-50</b>	<b>70-30</b>	<b>100-0</b>
<b>tiempo (min)</b>	<b>\$ costo del consumo específico de energía (kWh/m<sup>3</sup>)</b>			
<b>0</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>15</b>	0.0238	0.0250	0.0268	0.0346
<b>30</b>	0.0501	0.0531	0.0572	0.0721
<b>60</b>	0.1049	0.1192	0.1252	0.1514
<b>90</b>	0.1717	0.1967	0.2056	0.2378
<b>120</b>	0.2384	0.2766	0.2885	0.3362
<b>150</b>	0.3129	0.3636	0.3755	0.4173
<b>180</b>	0.3863	0.4542	0.4649	0.5150
<b>210</b>	0.4715	0.5549	0.5591	0.6050
<b>240</b>	0.5532	0.6581	0.6581	0.6914

## CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

- Al aplicar el tratamiento electroquímico de la oxidación anódica utilizando un ánodo DSA de titanio recubierto con una mezcla de óxidos de estaño, antimonio y rutenio en el digestato proveniente del proceso de digestión anaerobia del tratamiento de FORSU, se disminuyó la concentración de contaminantes.
- A pH ácido se logró la mayor remoción de compuestos orgánicos en el digestato. Esto se atribuye a que a condiciones ácidas el electrodo promueve de manera simultánea la generación de las especies oxidantes: radicales hidroxilo HO· y cloro activo.

Al diluir el digestato (a pesar de haber mayor cantidad de agua disponible y por lo tanto mayores posibilidades de generación de radicales hidroxilo, experimentalmente) no se observó un aumento en la remoción de compuestos orgánicos, por lo tanto se concluye que el grado de conversión es proporcional a la concentración del digestato.

- El mecanismo secundario de la oxidación electroquímica vía cloro activo es independiente de la concentración de amonio y linealmente dependiente de la densidad de corriente y la concentración de cloro en el medio. La etapa determinante en la rapidez de reacción de oxidación vía cloro activo es la reacción de las especies de “cloro activo” (cloro, hipoclorito y ácido hipocloroso) con el amonio.
- Los resultados obtenidos indican flexibilidad en el uso del proceso electroquímico de la oxidación anódica, ya que es posible adecuarlo a las necesidades particulares de disposición de un efluente sin agregarle sustancias químicas adicionales excepto un electrolito, únicamente con el fin de aumentar la conductividad del medio. Debido a que durante la oxidación anódica el agua se “activa” sobre la superficie del ánodo, ésta proporciona las especies reactivas (radicales hidroxilo), además de generar

oxidantes clorados a partir del NaCl usado como electrolito, los cuales degradan los compuestos orgánicos.

- En el aspecto económico es una tecnología con un costo de inversión alto, debido a los materiales de soporte y recubrimiento del ánodo. Aunque con un costo de operación que depende de la calidad final requerida y esta a su vez depende de la concentración inicial de contaminantes (de acuerdo a los resultados obtenidos la oxidación de estos es proporcional a su concentración) y de esto depende el requerimiento de NaCl y el tiempo de reacción que influye directamente en el costo de la energía eléctrica. Si se desea implementar este tipo de tecnología a escala industrial es necesario evaluar cuidadosamente las variables antes mencionadas con la finalidad de obtener la mayor relación costo/beneficio.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Ainia (Centro de Tecnologías Limpias). (2011). La digestión anaerobia de subproductos ganaderos. *JORNADA CTL*, 11-17.
- 2) Andoni Urrutikoetxea J., Gallego J., Ratia J. y Abengózar P. (1994) Adición de cloro para la eliminación de espumas debidas al microorganismo filamentoso tipo 1683. Artículos técnicos, Revista Tecnología de Agua, agosto, 127, México/España.
- 3) BESEL, S.A. (Departamento de Energía) (2007, octubre). Biomasa: Digestores anaerobios. *IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía)*, 5, 5-24.
- 4) Bejan D., Graham T., Nigel J. y Bunce C. (2013) Chemical methods for remediation of ammonia in poultry rearing facilities: A review. *Biosyst. Eng.* 115, 230-243.
- 5) Bockris J.O'M., Reddy, A.K.N.. (2003). Electroquímica moderna. España: Reverté S.A..
- 6) Brooks A. M. (1999) Breakpoint Chlorination as an Alternate Means of Ammonia-Nitrogen Removal at a Water Reclamation Plant, Tesis de maestría, Virginia Polytechnic Institute and State University, Falls Church, Virginia.
- 7) Catells X., Campos E. y Flotats, X. (2012). *PROCESOS BIOLÓGICOS: La digestión anaerobia y el compostaje*. Madrid, Ediciones de Santos, 420-438.
- 8) Chen K., Lei H., Li Y., Li H., Zhang X. y Yao C. (2011) Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated with electric field. *Process. Saf Environ.* 89, 327-333.
- 9) Ciríaco L., Santos D., Pacheco M.J. y Lopes A. (2011) Anodic Oxidation of organic pollutants on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode. *J. Appl. Electrochem.* 41, 577-587.
- 10) Comninellis Ch., O. Simond y Schaller V. (1997) Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta.* 42, 2009-2012.

- 11) Composición y poder calorífico del gas natural. (2014) Recuperado el 3 de septiembre de 2014, de <http://www.powermaster.com.mx/guia-tecnica/combustibles/>
- 12) De Battisti A., Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M. y Lodi G. (2000) Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate II. Role of Active Chlorine Mediation. *J. Electrochem. Soc.* 147, 592-596.
- 13) Degremont (1991). *Water Treatment Handbook*. Paris: Lavoisier Publishing.
- 14) Domenech X., Jardim W. y Litter M. (2004) Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes en Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sanchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT.
- 15) Durán A., Casas D. Rojas U., Vazquez G., Roa M. y Alcántara R. (2014) *Fundamentos de Digestión Anaerobia de Residuos Sólidos Orgánicos Urbanos*. México, UNAM, 33-38.
- 16) Feng Y., Liu J. y Ding H. (2010) Preparation, analysis and behaviors of Ti-based SnO<sub>2</sub> electrode and the function of rare earth doping in aqueous waste treatment. *EN Electrochemistry for the environment*, (Christos C., Guohua Ch. eds.). Springer Science Business Media, New York, United States, 325-352.
- 17) Forero J.E., Ortiz O.P. y Ríos F. (2005) Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F*. 3, 97-109.
- 18) Hernlem B. (2005) Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA in a recycled batch cell. *Water Res.* 39, 2245-2252.
- 19) Hoigné J. y Bader H. (1977) Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes. *Ozone Scienc. and Engineer.* 1, 73-85.
- 20) Hoigné J. y Bader H. (1983) Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. *Water Research.* 17, 173-183.
- 21) Ihara I., Umetsu K., Kanamura K. y Watanabe T. (2005) Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure. *Bioresource. Technol.* 97, 1360-1364.

- 22) Kapalka A., Fóti G. y Comninellis Ch. (2008) Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 38, 7-16.
- 23) Katsounaros I., Dortsiou M., Polatides C., Preston S., Kypraios T. y Kyriacou G. (2012) Reaction pathways in the electrochemical reduction of nitrate on tin. *Electrochim. Acta.* 71, 270-276.
- 24) Koderá F., Umeda M. y Yamada A. (2008) Kinetic parameters for anodic oxidation of hypochlorite ion on Pt and Pt oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochim. Acta.* 53, 7961-7966.
- 25) Kreysa G. y Wendt H. (1999). *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other.* Springer.
- 26) Li S., Bejan D., McDowell M.S. y Nigel J. (2008) Mixed first and zero order kinetics in electrooxidation of sulfamethoxazole at boron-doped diamond (BDD) anode. *J. Appl. Electrochem.* 38, 151-159.
- 27) Li M., Fenga C., Zhang Z., Chenb R., Xue Q., Gaoc C. y Sugiura N. (2010) Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box–Behnken design. *Electrochim. Acta.* 56, 265–270.
- 28) Massaccesi L., Sordi A., Micale C., Cucina M., Zadra C., Di Maria F. y Gigliotti G. (2013) Chemical characterisation of percolata and digestate during the hybrid solid anaerobic digestion batch process. *Process. Biochem.* 48, 1361-1367.
- 29) Möller K. y Müller T. (2012) Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Eng. Life Sci.* 12, 242-257.
- 30) Panizza M., Kapalka A. Comninellis Ch. (2008) Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim. Acta.* 53, 2289-2295.
- 31) Polcaro A.M., Vacca A., Mascia M., Palma S y Rodríguez R. J. (2009) Electrochemical treatment of water with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chloride. *J. Appl. Electrochem.* 39, 2083-2092

- 32) Poyatos J. M., Munio M. M., Almecija M. C., Torres J.C., Hontoria E. y Osorio F. (2010) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, Soil Pollut.* 205, 187–204.
- 33) Rajeshwar K. e Ibanez J. (1997). *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement*. Elsevier Science & Technology Books.
- 34) Rehl T. y Müller J. (2011) Life cycle assessment of biogás digestate processing technologies. *Resour. Conserv. Recy.* 56, 92-104.
- 35) Sanz J., Lombraña J.-I. y Luis A. (2013) Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad LXX.* 561,25-33.
- 36) Schulz W., Heitmann S., Hartmann D., Jahn K., Manske S., Ehlers B., Erjawetz S., Havran T., Risse S., Schnober M., Rabiger M. y Schluter M. (2007) *Verwertung von Wärmeüberschüssen bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Bremen: Bremer Energie Institut. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. ,355.
- 37) Scialdone O., Randazzo S., Galia A. y Silvestri G. (2009) Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in presence of NaCl. *Water Res.* 43, 2260-2272.
- 38) Sun C. y Chou C. (1999) Kinetics of anodic oxidation of nitrite ion using in situ electrogenerated HClO in a NaCl aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (12), 4545-4551.
- 39) Szpyrkowics L., Kaul S., Neti R. y Satyanarayan S. (2005) Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Res.* 39, 1601-1613.
- 40) Tomcsány L. y De Bastiti A. (1996) Identification of the absorbed intermediate of the electrooxidation of chloride by the cv technique. *Electrochim. Acta* 41, 2917-2919.
- 41) Trasatti S. (2009) *Oxygen Evolution*. Elsevier B.V. , 49-55.
- 42) Trinidad P., Walsh F. y Gilroy D. (1998) Conversion Expressions for Electrochemical Reactors wich Operate under Mass Transport Controlled

- Reaction Conditions, Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. *Int. J. Engng.* 14, 431-441.
- 43) Velazquez M. del C. (2006) Organismos filamentosos y su relación con la degradación de materia orgánica y nutrientes bajo condiciones específicas de operación. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México.
- 44) Vetter H. y Burger S. (2006) Energetische Optimierung der Klarschlammaufbereitung. Bern, Switzerland: Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm Elektrizität. ,71
- 45) Walsh F., Trinidad P. y Gilroy D. (2005) Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions, Part II: Batch Reactor, PFR and CSTR. *Int. J. Engng.* 21, 431-441.
- 46) Yuan H., Zhu N. y Song L. (2010) Conditioning of sewage sludge with electrolysis: Effectiveness and optimizing study to improve dewaterability. *Bioresour. Technol.* 101, 4285-4290.
- 47) Zhu X., Tong M., Shi S., Zhao H. y Ni J. (2008) Essential explanation of the strong mineralization performance of boron doped diamond electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4914-4920.