



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – RESIDUOS SÓLIDOS

PRE-TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LODO RESIDUAL: EFECTOS EN
LA SOLUBILIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA Y LA DISTRIBUCIÓN DE
TAMAÑO DE PARTÍCULA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
SILVIA ESTHELA CÁZARES MORENO

TUTOR PRINCIPAL
Dr. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA, IINGEN
COMITÉ TUTOR
Dra. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA
DEL AGUA, IMTA
Dra. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA
Dr. ULISES DURÁN HINOJOSA, INSTITUTO DE INGENIERÍA, IINGEN
M. en C. PATRICIA ROMERO MARES, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATEMÁTICAS APLICADAS Y EN SISTEMAS, IIMAS

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Dra. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
Secretario: Dra. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
1^{er}. Vocal: Dr. ULISES DURÁN HINOJOSA
2^{do}. Vocal: M. en C. PATRICIA ROMERO MARES
3^{er}. Vocal: Dr. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INGENIERÍA

TUTOR DE TESIS:

Dr. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ

FIRMA

Este trabajo fue realizado en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería Ambiental de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015.

No. De Certificado CMX C SGC 155 2017 válido en el periodo del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	3
2. JUSTIFICACIÓN	5
3. HIPÓTESIS	6
4. OBJETIVOS	6
5. ALCANCES Y LIMITACIONES	7
6. ESTADO DEL ARTE	8
6.1 MANEJO DE LODOS RESIDUALES MUNICIPALES	8
6.2 ESTABILIZACIÓN DE LODOS	9
6.3 USO DE LODOS ACTIVADOS PARA GENERAR ENERGÍA	15
6.4 PRINCIPALES FACTORES LIMITANTES DE LA GENERACIÓN DE METANO A PARTIR DE LA DA DE LODOS ACTIVADOS	17
6.5 PRE-TRATAMIENTO DE LODO RESIDUAL	22
6.6 PRE-TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO	27
7. METODOLOGÍA	36
7.1 MUESTREO DE LODOS Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	36
7.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	39
7.3 PROPUESTA DE ANÁLISIS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA	39
7.4 NÚMERO CRÍTICO DE PAINE	43
7.5 FACTOR DE RUPTURA	43
7.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM)	44
7.7 COMPARACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	44
7.8 PRE-TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO	45
7.9 LIMPIEZA DE CELDA	48
7.10 POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO	48
7.11 DISEÑO EXPERIMENTAL	50
7.12 BALANCE ENERGÉTICO	51
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
8.1 PROPUESTA DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA	54
8.2 EFECTO DE LA RECIRCULACIÓN SOBRE LA SOLUBILIZACIÓN DEL LODO Y LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA	58
8.2.1 Muestreo de lodos	58
8.2.2 <i>Seguimiento de electrooxidación, limpieza y caracterización general</i>	58
8.2.3 <i>Cálculo del número mínimo de partículas para análisis de distribución de tamaño de partículas</i>	60
8.2.4 <i>Distribución de tamaño de partícula en las muestras</i>	60

8.2.5	<i>Análisis de las imágenes obtenidas por medio de SEM</i>	64
8.2.6	<i>Comparación del análisis de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes con la difracción láser</i>	65
8.3	PRE-TRATAMIENTO DE ELECTROOXIDACIÓN A 3, 4 Y 5 L MIN⁻¹ Y PRODUCCIÓN DE METANO	67
8.3.1	Muestreos de lodo activado.....	67
8.3.2	<i>Seguimiento del diferencial de potencial durante los pre-tratamientos</i>	68
8.3.3	<i>Parámetros fisicoquímicos</i>	68
8.3.4	<i>Solubilización del lodo (DQO, carbohidratos y proteínas)</i>	70
8.3.5	<i>Ácidos grasos volátiles</i>	72
8.3.6	<i>Análisis de distribución de tamaño de partícula</i>	76
8.3.7	<i>Ajuste de alcalinidad inicial del lodo residual</i>	79
8.3.8	<i>Pruebas de producción bioquímica de metano (PBM)</i>	79
8.3.9	<i>Promedio general de producción de metano y composición del biogás</i>	81
8.3.10	<i>Alcalinidad al finalizar las pruebas PBM</i>	82
8.3.11	<i>Remoción de SV</i>	83
8.3.12	<i>Remoción de materia orgánica medida como DQO</i>	85
8.4	ANÁLISIS DE LAS MEJORES CONDICIONES DE FLUJO DURANTE EL PRE-TRATAMIENTO DE ELECTROOXIDACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE METANO	86
8.4.1	<i>Solubilización del lodo y su relación con la producción de metano</i>	89
8.4.2	<i>Concentración de AGVs y su relación con la producción de metano</i>	89
8.4.3	<i>Análisis de tamaño de partícula y su relación con la producción de metano</i>	92
8.5	BALANCE ENERGÉTICO	93
9.	CONCLUSIONES	95
10.	RECOMENDACIONES	97
11.	REFERENCIAS	98
12.	ANEXOS	108
	Anexo 1 Curvas de AGVs, proteínas y carbohidratos utilizadas en este trabajo de investigación	108
	Anexo 2 Cinética de inóculo anaerobio para producción máxima y endógena de metano.....	110
	Anexo 3 Matriz de datos para realizar el diseño de experimentos por parcelas divididas (Notación al final de la tabla)	111
	Anexo 4 Scripts de R para Estadística Básica para el análisis de los datos durante las pruebas preliminares de tamaño de partícula	114
	Anexo 5 Resultado de tamaño de partícula por difracción láser (MasterSizer2000).....	121
	Anexo 6 Script de R de diseño de experimentos con modelo de parcelas divididas	124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6.1 Tipos de lodos producidos durante el tratamiento de aguas y sus características	8
Tabla 6.2 Generación de lodos por diversos procesos de tratamiento de aguas residuales y sequedad de los mismos.....	9
Tabla 6.3 Ventajas y desventajas de los principales procesos de estabilización de lodos residuales....	14
Tabla 6.4 Características físico-químicas y microbiológicas de lodos activados.....	15
Tabla 6.5 PTAR generadoras de biogás en México	17
Tabla 6.6 Procesos de pre-tratamiento y principales efectos en la digestión anaerobia.....	32
Tabla 7.1 Condiciones generales del análisis de tamaño de partícula en el equipo Mastersizer 2000 Malvern Instrument	44
Tabla 7.2 Características principales de la celda electroquímica	45
Tabla 7.3 Parámetros de seguimiento a analizar en lodo crudo y lodo con pre-tratamiento electroquímico.....	47
Tabla 8.1 Ejemplo de percentiles de área de lodo crudo y pre-tratado	55
Tabla 8.2. pH y conductividad antes y después de la limpieza de celda	59
Tabla 8.3 Promedio de resultados de caracterización del lodo crudo, recirculado y pre-tratado	59
Tabla 8.4 Promedios de resultados de DQO total y soluble y grado de solubilización del total de lotes de lodo residual	60
Tabla 8.5 Resultados promedio del análisis de tamaño de partícula del total de lotes de lodo residual en diámetro equivalente (μm)	61
Tabla 8.6 Factor de rompimiento de cada muestra por lote de lodo residual	64
Tabla 8.7 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de difracción láser en el lote de lodo residual 3	65
Tabla 8.8 Características generales del lodo recién muestreados.....	67
Tabla 8.9 Características generales del lodo al término de los pre-tratamientos de electrooxidación ..	67
Tabla 8.10 Características generales de LC, LP3, LP4 y LP5 en lote de lodo residual 1	69
Tabla 8.11 Características generales de LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 2	69
Tabla 8.12 Características generales de LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 3	69
Tabla 8.13 DQOt, DQOs y GS en LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo 1.....	70
Tabla 8.14 DQOt, DQOs y GS en LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo 2.....	70
Tabla 8.15 DQOt, DQOs y GS en LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo 3.....	71
Tabla 8.16 Contenido de proteínas y carbohidratos LC, LP3, LP4 y LP5 y su aumento respecto al LC en el lote de lodo residual 1.....	72
Tabla 8.17 Contenido de proteínas y carbohidratos LC, LP3, LP4 y LP5 y su aumento respecto al LC en el lote de lodo residual 2.....	72
Tabla 8.18 Contenido de proteínas y carbohidratos LC, LP3, LP4 y LP5 y su aumento respecto al LC en el lote de lodo residual 3.....	72
Tabla 8.19 Contenido de ácidos grasos volátiles LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 1 ...	73
Tabla 8.20 Contenido de ácidos grasos volátiles LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 2 ...	73
Tabla 8.21 Contenido de ácidos grasos volátiles LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 3 ...	74
Tabla 8.22 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes en el lote de lodo residual 1	78
Tabla 8.23 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes en el lote de lodo residual 2	78

Tabla 8.24 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes en el lote de lodo residual 3	78
Tabla 8.25 Alcalinidad del lodo previo a la digestión anaerobia	79
Tabla 8.26 Resultados de producción de metano de cada tipo de lodo	81
Tabla 8.27 Sólidos volátiles del sustrato al inicio y al término de la digestión anaerobia y remoción en el lote de lodo residual 1	84
Tabla 8.28 Sólidos volátiles del sustrato al inicio y al término de la digestión anaerobia y remoción en el lote de lodo residual 2	84
Tabla 8.29 Sólidos volátiles del sustrato al inicio y al término de la digestión anaerobia y remoción en el lote de lodo residual 3	85
Tabla 8.30 Relación <i>ST-SV</i> de lodo activado por lote	85
Tabla 8.31 Remoción de materia orgánica medida como DQOt en la DA del lote de lodo residual 1 .	86
Tabla 8.32 Remoción de materia orgánica medida como DQOt en la DA del lote de lodo residual 2 .	86
Tabla 8.33 Remoción de materia orgánica medida como DQOt en la DA del lote de lodo residual 3 .	86
Tabla 8.34 Resultados ANOVA.....	87
Tabla 8.35 Resultados de la prueba S-N-K	87
Tabla 8.36 Balance energético general.....	94
Tabla 8.37. Energía generada utilizable como energía eléctrica y térmica	94
Tabla 12.1 Ecuación de la recta y R^2 de las curvas de ácidos grasos volátiles	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.1 Reacciones bioquímicas generales en la DA de lodo residual (van Lier et al., 2008).....	12
Figura 6.2 Procesamiento del lodo para DA en una PTAR (Appels et al. 2008).....	16
Figura 6.3 Grado de solubilización vs aumento en la producción de metano reportada por diversos autores	35
Figura 7.1 Procedimiento de muestreo en la PTAR Cerro de la Estrella.....	36
Figura 7.2 Mapa de ubicación de la PTAR Cerro de la Estrella	37
Figura 7.3 Diagrama de plantar general. PTAR Cerro de la Estrella (Perez-Rodriguez 2019)	38
Figura 7.4 Diagramas de flujo de a) pre-tratamiento para prueba de recirculación y b) recirculación para prueba de efecto de distribución de tamaño de partícula.....	39
Figura 7.5 Diagrama de flujo. Pasos a seguir dentro del análisis de imágenes.....	42
Figura 7.6 imágenes en cada paso del procesamiento: imagen capturada (a), imagen a escala de grises (b), imagen filtrada por mediana (c) imagen ecualizada (d), imagen binaria (e), imagen binaria después de filtro de tamaño (f).....	42
Figura 7.7 Diagrama de flujo del sistema y proceso de recopilación de las características de los objetos identificados	43
Figura 7.8 Diagrama de flujo del pre-tratamiento electroquímico.....	46
Figura 7.9 Arreglo del sistema de pre-tratamiento de DA en este trabajo de investigación	46
Figura 7.10 Preparación de muestras para pruebas PBM.....	48
Figura 8.1 Imágenes al microscopio (10x). ^(a) Lodo crudo, ^(b) Lodo pre-tratado, ^(c) Lodo recirculado .	54
Figura 8.2 Análisis de las imágenes en el software.....	55
Figura 8.3 Vista del análisis por imagen de lodo crudo	55
Figura 8.4 Vista del análisis por imágenes de lodo pre-tratado	56
Figura 8.5 Histograma de frecuencias relativas de tamaños de partícula en las muestras de lodo crudo, recirculado y pre-tratado por electrooxidación	57
Figura 8.6 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante el proceso de electrooxidación.....	58
Figura 8.7 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante la limpieza de la celda.....	59
Figura 8.8 Box plot de la distribución del tamaño de partícula a) Lote de lodo residual 1 b) Lote de lodo residual 2, c) Lote de lodo residual 3 y c) Lote de lodo residual 4	63
Figura 8.9 Caracterización morfológica del lodo a) crudo, b) recirculado y c) pre-tratado.....	65
Figura 8.10 Comparación de la distribución de probabilidad del conjunto de datos de tamaño de partícula por medio de imágenes (azul) con la distribución de las partículas dada por el equipo de difracción láser MasterSizer 2000 (rojo) en el lodo crudo del lote de lodo residual 3.....	66
Figura 8.11 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante el proceso de electrooxidación en los tres lotes de lodo de los tres flujos	68
Figura 8.12 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante las limpiezas de la celda electroquímica	69
Figura 8.13. AGVs totales expresado en DQO	74
Figura 8.14 Porcentaje del contenido de ácidos grasos volátiles en el lote de lodo residual 1	75
Figura 8.15 Porcentaje del contenido de ácidos grasos volátiles en el lote de lodo residual 2	75
Figura 8.16 Porcentaje del contenido de ácidos grasos volátiles en el lote de lodo residual 3	75
Figura 8.17 Prueba de PBM del lote de lodo residual 1.....	80
Figura 8.18 Prueba de PBM del lote de lodo residual 2.....	80
Figura 8.19 Prueba de PBM del lote de lodo residual 3.....	80

Figura 8.20	Producción promedio de metano	82
Figura 8.21	Composición promedio de biogás.....	82
Figura 8.22	Alcalinidad inicial y final en la DA en el lote de lodo residual 1	83
Figura 8.23	Alcalinidad inicial y final en la DA en el lote de lodo residual 2	83
Figura 8.24	Alcalinidad inicial y final en la DA en el lote de lodo residual 3	83
Figura 8.25	Gráfica de interacción entre muestras de lodo a través del tiempo de digestión anaerobia	88
Figura 8.26	Resultados promedio de a) GS, b) aumento de carbohidratos, c) aumento de proteínas y d) concentración de ácidos acético y propiónico	91
Figura 8.27	Resultados promedio de a) percentil 90 y b) dispersión en la distribución de tamaño de partícula en el promedio de los lotes de lodo residual	92
Figura 12.1	Curvas de calibración de AGVs por cromatografía.....	108
Figura 12.2	Curva estándar de proteínas por espectrofotometría.....	108
Figura 12.3	Curva estándar de carbohidratos por espectrofotometría en el lote de lodo residual 1....	109
Figura 12.4	Curva estándar de carbohidratos por espectrofotometría en el lote de lodo residual 2....	109
Figura 12.5	Curva estándar de carbohidratos por espectrofotometría en el lote de lodo residual 3....	109
Figura 12.6	Cinética de inóculo anaerobio para producción máxima y endógena de metano	110

DEDICATORIA

A mis padres, la Ing. María Silvia Moreno Trejo y el MVZ Gustavo Cázares Hernández por todo su apoyo a lo largo de mi vida, así como a mi hermana y Lic. en Geología Alexandra Daniela Cázares Moreno. No somos una familia modelo, pero nos cuidamos y apoyamos siempre. ♥

A Juan, con él a lo largo de este tiempo ha compartido conmigo los mejores momentos y me ha sido mi guía en los momentos de penumbra (sobre todo de manera literal). Al igual que a su familia, por todo su apoyo y atenciones. ♥

A mi tío Enrique y mi tía Mella que siempre está al pendiente de mi bienestar y me apoyan muchísimo, aunque no lo visite muy seguido. ♥

A mis amigos Abi Medina, Abi Mendivil, Miriam, Diego Coronado, Amanda, Alicia, Chairez, Fidel y Diego Barraza, los que no veo más de tres veces al año o no he visto desde que entré a la maestría pero que siempre están allí, a un mensaje o llamada de distancia. Al igual que a sus familias, que son familia para mi y siempre tengo lugar en su mesa. ♥

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a al Instituto de Ingeniería por la formación académica integral y de alta calidad recibida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. José Antonio Barrios, por abrirme las puertas del Instituto de Ingeniería de la UNAM, permitirme pertenecer a su grupo de trabajo, por el apoyo brindado y por compartirme sus conocimientos.

Al laboratorio de Ingeniería ambiental, en especial a la Mtra. Diana García, al Dr. Daniel de los Cobos, al Ing. Roberto Briones, a la Mtra. Soledad Lucario y a la Dra. Susana Saval por el apoyo técnico y la capacitación en el manejo del equipo.

A la Ing. Cristina Aráoz por su orientación y apoyo brindado.

A los miembros de mi comité tutor integrado por el Dr. Georgina Fernández Villagómez, a la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, al Dr. Ulises Durán Hinojosa y a la Mtra. Patricia Romero Mares por su tiempo y comentarios para el enriquecimiento del presente trabajo.

A la Dra. Catalina Maya Rendón, al M.I.E. Gustavo Adolfo Rodrigo Velásquez Rodríguez y a la M.I.A Mónica Pérez Rodríguez, sus consejos y apoyo durante mi estancia en el instituto.

A la M. en C. Margarita Elizabeth Cisneros Ortiz por su apoyo y asesoramiento en el uso y de equipos de laboratorio.

A Uriel y Ricardo por todo su apoyo en el laboratorio, a mis compañeros y amigos Chel, Mell, Andy, Nancy, Meli, Nico, Adrián, Andrea, Laura, Lalo y Diego por su amistad, apoyo y momentos compartidos.

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de agua residual genera como uno de sus subproductos a los lodos residuales, los cuales concentran gran parte de los contaminantes removidos del agua (Metcalf & Eddy 2014). Con el aumento en el volumen de agua residual tratada alrededor del mundo, el rápido incremento en la generación de lodos es inevitable (Bougrier *et al.* 2006; Liu *et al.* 2018; Manahan 2007; Yu *et al.* 2013). Debido a los posibles impactos a factores ambientales, de salud pública, económicos, sociales y legales, el tratamiento y eliminación del exceso de lodo representa un punto crucial para las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) (Fdz-Polanco *et al.* 2008). Así, con el fin de minimizar estos problemas, la reducción del volumen del lodo producido es un factor clave (Appels *et al.* 2008; Bougrier *et al.* 2006). En México, al cierre de 2016 el registro de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación fue de 2,536 instalaciones, con una capacidad instalada de $180.57 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y un caudal tratado de $121 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, lo que representa una cobertura del 58.3% en el total de aguas residuales captadas en los sistemas de alcantarillado en México (CONAGUA 2017a).

De los constituyentes removidos por el tratamiento, el lodo es por mucho el que tiene más volumen, y su procesamiento y disposición es quizás el problema más complejo y costoso a enfrentar en la ingeniería ambiental dentro del campo del tratamiento de agua (Liu, 2003; Metcalf & Eddy, 2014). De manera general, se considera que el tratamiento de lodos para su posterior disposición tiene un costo de hasta el 50% del costo total de operación de una PTAR (Jiménez, 2002; Yu *et al.* 2013).

En este sentido, uno de los procesos utilizados ampliamente para el tratamiento y estabilización de lodos residuales es la digestión anaerobia (DA) (Ak *et al.* 2013; Bougrier *et al.* 2006; Fdz-Polanco *et al.* 2008; Mata-Álvarez *et al.* 2000). Este proceso permite la reducción del volumen de lodos de un 40 a un 50% del volumen, además de producir metano (hasta $220 \text{ ml CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{sustrato}}$), un gas con alto valor calorífico por lo cual se considera que tiene un gran potencial como fuente de energía renovable (Appels *et al.* 2008; Bougrier *et al.* 2006; Mata-Álvarez *et al.* 2000; Sapkaite *et al.* 2017).

La DA consta de cuatro etapas principales que son: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En éstas, se considera a la hidrólisis de la materia orgánica suspendida como el paso limitante del proceso (Fdz-Polanco *et al.* 2008). Por ello, al mejorar la etapa de hidrólisis, los sustratos sólidos son más accesibles para los microorganismos anaerobios, acelerando la digestión, aumentando el volumen de biogás producido y disminuyendo la cantidad de lodo a reusar o disponer (Fdz-Polanco *et al.* 2008). Con el propósito de mejorar la hidrólisis, se ha propuesto someter el lodo a un pre-tratamiento que modifique sus características fisicoquímicas, y mejore la degradación de la materia orgánica con el consecuente incremento en la producción de metano (Cesaro & Belgiorno 2014; Yu *et al.* 2013). Estos pre-tratamientos favorecen la hidrólisis, y por ende mejorando la etapa de

acidogénesis del lodo, con lo que incrementa la concentración y producen más ácidos grasos volátiles (AGVs), a su vez que reducen el tamaño de partícula, entre otros aspectos (Yu *et al.* 2013). De manera general, los pre-tratamientos pueden ser químicos, físicos, biológicos o una combinación de éstos (Appels *et al.* 2008). De ellos, la electrooxidación ha demostrado incrementar el potencial de generación de metano aun cuando no se han identificado los principales efectos de este pre-tratamiento en las propiedades y características del lodo.

Con base en la información anterior, este trabajo propone a la electrooxidación como pre-tratamiento de lodo y su posterior DA. Evaluar los parámetros de: solubilización de DQO, carbohidratos y proteínas, concentración de ácidos grasos volátiles y la reducción en el tamaño de partícula, los cuales tienen influencia en el proceso.

2. JUSTIFICACIÓN

La sustentabilidad de la población depende del uso de todos aquellos residuos que pueden ser útiles en algún proceso (Huang *et al.* 2016). La gestión de lodos residuales en formas económicas y ambientalmente aceptables se ha convertido en uno de los temas más importantes en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales (de Leon-Condes *et al.* 2016). Por este motivo, el proceso de DA de lodos de PTAR, provenientes de tratamientos biológicos, como los lodos activados, es una excelente opción (Barrios *et al.* 2017; Van Loosdrecht & Brdjanovic 2014) debido a que se obtienen como productos un sustrato sólido o semisólido rico en materia orgánica, apto como mejorador de suelo y fertilizante, así como la obtención de biogás con un alto porcentaje de metano (Barrios *et al.* 2017). Este último tiene un importante potencial como fuente de energía alterna. No obstante, el proceso de DA de lodos activados se ve limitado por factores como la hidrólisis y el tamaño de partícula (Appels *et al.* 2008) y solamente degrada entre 20 y 50% de la materia orgánica presente en el lodo (Tyagi *et al.* 2014). Por ello, se han propuesto diferentes pre-tratamientos físicos, químicos, mecánicos, biológicos o térmicos para mejorar el proceso (Carrère *et al.* 2010; Doğan & Sanin 2009). En este trabajo se propone un pre-tratamiento de electrooxidación para modificar las características de los lodos activados, para obtener una mayor cantidad de metano dado que es considerado como una fuente de energía en la sociedad actual por su generación en grandes cantidades en áreas urbanas (Barrios *et al.* 2017).

3. HIPÓTESIS

El pre-tratamiento electroquímico del lodo activado de purga modifica la concentración de ácidos grasos volátiles, la reducción del tamaño de partícula y la solubilidad de sustancias poliméricas extracelulares, lo cual incrementa la producción de metano en un proceso de digestión anaerobia.

4. OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el efecto del flujo de alimentación de lodos activados del pretratamiento por electrooxidación en la distribución del tamaño de partícula, el contenido de ácidos grasos volátiles y la solubilización de la DQO, carbohidratos y proteínas identificando el factor más importante en la obtención de la mayor producción de metano.

Objetivos específicos

1. Proponer una técnica de análisis de la distribución de tamaño de partícula en lodo residual a partir del procesamiento de imágenes con un programa de cómputo.
2. Precisar la condición de flujo óptima en la cual ocurra la mayor solubilización de la materia orgánica, después de las pruebas de pre-tratamiento electroquímico a lodo activado de purga (WAS) operando en condiciones de densidad de corriente y tiempo de pre-tratamiento constante.
3. Determinar los efectos del pre-tratamiento de electrooxidación en la distribución de tamaño de partícula a los flujos analizados.
4. Decretar el flujo del lodo óptimo durante el pre-tratamiento de electrooxidación entre los analizados obteniendo la mayor producción de metano.
5. Analizar el efecto de las características fisicoquímicas analizadas (tamaño de partícula, ácidos grasos volátiles y sustancias poliméricas extracelulares) sobre la producción de metano en un proceso de digestión anaerobia-determinando el más importante.
6. Determinar la factibilidad energética del pre-tratamiento electroquímico por medio de un balance de la energía que se necesita para el pre-tratamiento y la que se genera con el metano obtenido.

5. ALCANCES Y LIMITACIONES

- Se identificará el efecto flujo del fluido de alimentación del lodo en el pre-tratamiento por electrooxidación sobre la solubilización de DQO y sustancias poliméricas extracelulares la disminución en el tamaño de partícula y el aumento en la concentración de ácidos grasos volátiles y en el lodo residual.
- No se correlacionará el aumento de la solubilización de la materia orgánica (DQO, carbohidratos, proteínas y AGVs), ni la disminución del tamaño de partícula con el aumento en la producción de metano.
- Las variables a medir, que no sean las que se relacionarán con el aumento en la producción de metano, serán variables de control de la electrooxidación y/o digestión anaerobia.
- Se analizará la factibilidad de utilizar una metodología alternativa propuesta de determinación de tamaño de partícula, comparándola con la técnica más utilizada para este fin.

6. ESTADO DEL ARTE

6.1 Manejo de lodos residuales municipales

Tipos de lodos

El lodo residual es un subproducto que se genera como resultado del tratamiento de aguas residuales (Anjum *et al.*, 2016). El lodo está compuesto generalmente de desechos humanos, basura molida y particulada, residuos orgánicos, cieno y material particulado inorgánico procedente de la escorrentía del agua de tormentas y desechos orgánicos e inorgánicos de fuentes comerciales e industriales (Manahan, 2007). Estos lodos pueden ser primarios, secundarios o químicos, dependiendo del proceso que los genera (Manahan, 2007). Típicamente contienen de 0.25 a 12% de sólidos totales (ST) por peso, dependiendo de la operación y del proceso usado (Metcalf & Eddy 2014). La **Tabla 6.1** se presenta las principales características de los lodos en función de su tipo.

Tabla 6.1 Tipos de lodos producidos durante el tratamiento de aguas y sus características

Tipo de lodo	Características
Lodo primario	Lodo residual separado al inicio del tren de tratamiento, es decir, es el lodo proveniente del tanque de sedimentación primaria. Este lodo se caracteriza por ser, en la mayoría de los casos, de apariencia gris y viscosa. Contiene una humedad de entre el 95 al 97%. El lodo primario puede ser fácilmente digerido bajo las condiciones de operación adecuadas ya que está formado principalmente de sólidos orgánicos altamente putrescibles.
Lodo secundario	También conocido como lodo orgánico o biomasa, es el proveniente de los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales como lodos activados, de filtros percoladores o de reactores biológicos rotatorios. Están constituidos principalmente por materia orgánica de células bacterianas, y contienen un porcentaje de humedad de entre el 98 y el 99%. En el caso del lodo activado, su color puede ser indicador de la operación del sistema, ya que si el lodo es oscuro, puede estar acercándose a una condición séptica, mientras que si el color es más claro que lo normal, es posible que haya una disminución de la actividad con una tendencia a que los sólidos se asienten lentamente.
Lodo de precipitación química	Proviene de la precipitación química derivada de la adición de productos químicos, como sales metálicas (hierro o aluminio) o cal, durante la eliminación de sólidos del agua residual. En la mayoría de los casos es de color oscuro, aunque su superficie puede ser roja si contiene mucho hierro. El lodo con cal es color marrón grisáceo. El olor del lodo químico en general es penetrante, pero no es tan fuerte como el del lodo primario. Mientras el lodo químico es un poco viscoso, el hidróxido de hierro o aluminio lo vuelven gelatinoso. En el caso de que el lodo quede en el tanque, este se descompone de manera similar al lodo primario, pero en una tasa menor. Algunos gases pueden desprenderse y la densidad del lodo aumenta por el largo tiempo de residencia en almacenamiento.

(Appels *et al.* 2008; Liu 2003; Manahan, 2007; Metcalf & Eddy 2014)

Generación de lodos

De acuerdo con Metcalf & Eddy (2014), el tratamiento del agua residual genera cantidades variables de lodo que dependen de la calidad del agua residual, del tipo de proceso que los genera y de las condiciones de operación de los mismos (**Tabla 6.2**). A pesar de que los lodos activados representan alrededor de una tercera parte de los sólidos que se generan en un proceso de tratamiento convencional (primario + secundario), la DA de los mismos representa mayor dificultad que la de los lodos primarios, al estar constituidos principalmente por biomasa (Parkin & Owen 1989).

6.2 Estabilización de lodos

De manera general, la calidad de los lodos está íntimamente ligada a la calidad de las descargas que son tratadas en las PTAR. Sin embargo, puede destacarse que contienen cantidades importantes de materia orgánica, así como de microorganismos patógenos y parásitos que requieren ser inactivados para reducir el riesgo a la salud o al ambiente derivado de su posterior aprovechamiento o disposición. Por esta razón, los lodos deben ser sometidos a un proceso de estabilización (físico, químico o biológico) que reduzca su contenido microbiológico, así como la atracción de vectores para evitar la diseminación de agentes infecciosos (Jiménez, 2002; NOM-004-SEMARNAT 2002; Weiner & Matthews 2003). Los principales procesos de estabilización de lodos se describen a continuación (**Tabla 6.2**).

Tabla 6.2 Generación de lodos por diversos procesos de tratamiento de aguas residuales y sequedad de los mismos

Proceso	Generación de lodos, kg ST10 ⁻³ m ³		
	Intervalo	Valor típico	ST %
Sedimentación primaria	108 – 168	150	4.0 – 10.0
Lodos activados:	72 – 96	84	0.5 – 1.5
Filtro percolador	60 – 96	72	1.0 – 3.0
Remoción de fósforo mediante la adición de cal			
• Bajas dosis	241 – 398	301	2.0 – 8.0
• Altas dosis	602 – 1325	795	4.0 – 16.0

Estabilización alcalina

La estabilización alcalina es un proceso químico mediante el que se añade una dosis suficiente de cal viva (óxido de calcio CaO) o cal hidratada (hidróxido de calcio Ca(OH)₂) o equivalentes, a la masa de lodos para elevar el pH hasta 12 unidades o más con un tiempo de contacto adecuado para inactivar o destruir patógenos (Jiménez, 2002; Manahan, 2007; NOM-004-SEMARNAT 2002; Weiner & Matthews 2003). Este procedimiento puede llevarse a cabo antes o después del proceso de eliminación de humedad en el lodo (Jiménez,

2002). La dosis de compuesto químico depende del tipo de lodo, principalmente del contenido de ST, y debe definirse por experimentación (Jiménez, 2002)

Digestión aerobia

Se refiere a la transformación bioquímica de la materia orgánica presente en los lodos, que es transformada en bióxido de carbono y agua por los microorganismos en presencia de oxígeno (Manahan, 2007; NOM-004-SEMARNAT 2002). El lodo se deposita en tanques o reactores por un tiempo largo y los sólidos concentrados forman a ser parte de la respiración endógena, en la que el sustrato solo es obtenido por la destrucción de otros organismos viables, con lo que los ST son reducidos (Weiner & Matthews 2003).

Producción de composta

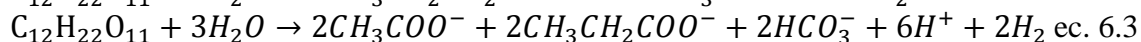
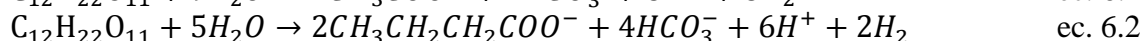
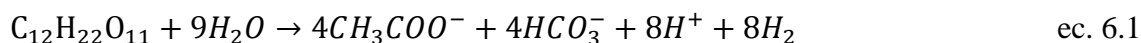
Se trata de mantener lodos por un mínimo de 5 días a 40°C y por 4 horas de este periodo con temperaturas mayores a 55°C en pilas estáticas u otros métodos de composteo conveniente (Jiménez, 2002). El compostaje puede ser a nivel doméstico e industrial. Lo importante en este proceso es mantener las condiciones aerobias en toda la composta, un ambiente heterogéneo en el cual los gradientes de temperatura y humedad se conserven estables, con la formación de numerosos micronichos anaerobios, particularmente durante las dos fases de degradación intensiva cuando el consumo de oxígeno por los microorganismos es alto. El reto en el compostaje es que el contenido de oxígeno en los poros no sea menor al 5% del volumen total de la materia orgánica tratada, con el objetivo de evitar un estado anaerobio prolongado (Bertrand *et al.* 2011).

Digestión anaerobia

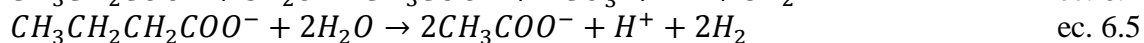
La DA se define como un proceso de conversión biológica de la materia orgánica contenida en los lodos residuales, sin un aceptor de electrón externo. El proceso requiere de condiciones anaerobias estrictas (potencial óxido reducción < -200 mV) para llevarse a cabo (Appels *et al.* 2008). El carbón orgánico es convertido por medio de oxidaciones y reducciones subsecuentes hasta el estado más oxidado (CO₂ 25-30%) y reducido (CH₄, 65-70%) (Angelidaki & Sanders 2004; NOM-004-SEMARNAT 2002). En este proceso se logra destruir algunos agentes portadores de enfermedades, como los organismos patógenos aerobios (Manahan 2007). Además, reduce la masa y el volumen del lodo e idealmente da lugar a la formación de humus estabilizado y un gas rico en metano (Jiménez, 2002; Manahan, 2007). Así mismo, tiene la capacidad de reducir considerablemente los sólidos finales, así como de destruir parcialmente los microorganismos patógenos en los lodos (Anjum, *et al.*, 2016). Por estas razones, es el proceso de estabilización de lodos más empleado a nivel mundial, ya que 70% de los lodos son tratados de esta manera (Tyagi & Lo 2011).

De manera general, el proceso se lleva a cabo en cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Appels *et al.* 2008; Mshandete *et al.* 2006; Yang *et al.*, 2015) (**Figura 6.1**)

- **Hidrólisis.** En el paso de hidrólisis los sólidos insolubles son transformados a monómeros solubles, se degradan tanto la materia orgánica como los compuestos de alto peso molecular, esto, gracias a las exoenzimas generadas por las bacterias acidogénicas. Las proteínas son hidrolizadas a amino ácidos, los polisacáridos a azúcares simples y los lípidos a ácidos grasos de cadena larga, dejando estos compuestos disponibles para la siguiente etapa (Appels *et al.* 2008; van Lier *et al.* 2008; Mshandete *et al.* 2006).
- **Acidogénesis.** Con la formación de sustancias orgánicas solubles empieza la segunda etapa, la acidogénesis, donde los monómeros solubles producidos en la etapa anterior son convertidos a ácidos grasos volátiles (AGVs) y alcoholes gracias a las enzimas excretadas por las bacterias acidogénicas. En este paso participan bacterias fermentativas o acidogénicas, además se produce amoníaco (NH₃), CO₂ y ácido sulfhídrico (H₂S) así como otros subproductos (Appels *et al.* 2008; de Mes *et al.* 2003; Mshandete *et al.* 2006). van Lier *et al.* (2008) presenta las siguientes ecuaciones durante la etapa de hidrólisis (**ecuación 6.1, 6.2 y 6.3**), las cuales empiezan con sacarosa y generan diferentes cantidades de AGVs, HCO₃⁻, H₂, H⁺.



- **Acetogénesis.** Es la tercera etapa, donde los ácidos orgánicos grandes y alcoholes producidos por la acidogénesis son transformados por bacterias acetogénicas principalmente en ácido acético, además de CO₂ y H₂ (Appels *et al.* 2008). Los sustratos más importantes de esta etapa son el propionato (C₂H₅COO⁻) y el butirato (C₄H₇O₂), ya que son intermediarios clave en el proceso de DA (**ecuaciones 6.4 y 6.5** respectivamente) (van Lier *et al.* 2008).



- **Metanogénesis.** Es el paso final del proceso, en la cual el metano puede producirse de por dos diferentes grupos de bacterias y arqueas metanógenas. El primer grupo llamado acetotrófico, el cual se conforma de dos diferentes metanógenos (*Methanosarcina spec* y *Methanosaeta spec.*), desdobla el acetato en CH₄ y CO₂ (**ecuación 6.6**). El segundo grupo, llamado hidrogenotrófico, utiliza al hidrógeno como donador de electrones y el CO₂ como aceptor para producir el CH₄ (**ecuación 6.7**)



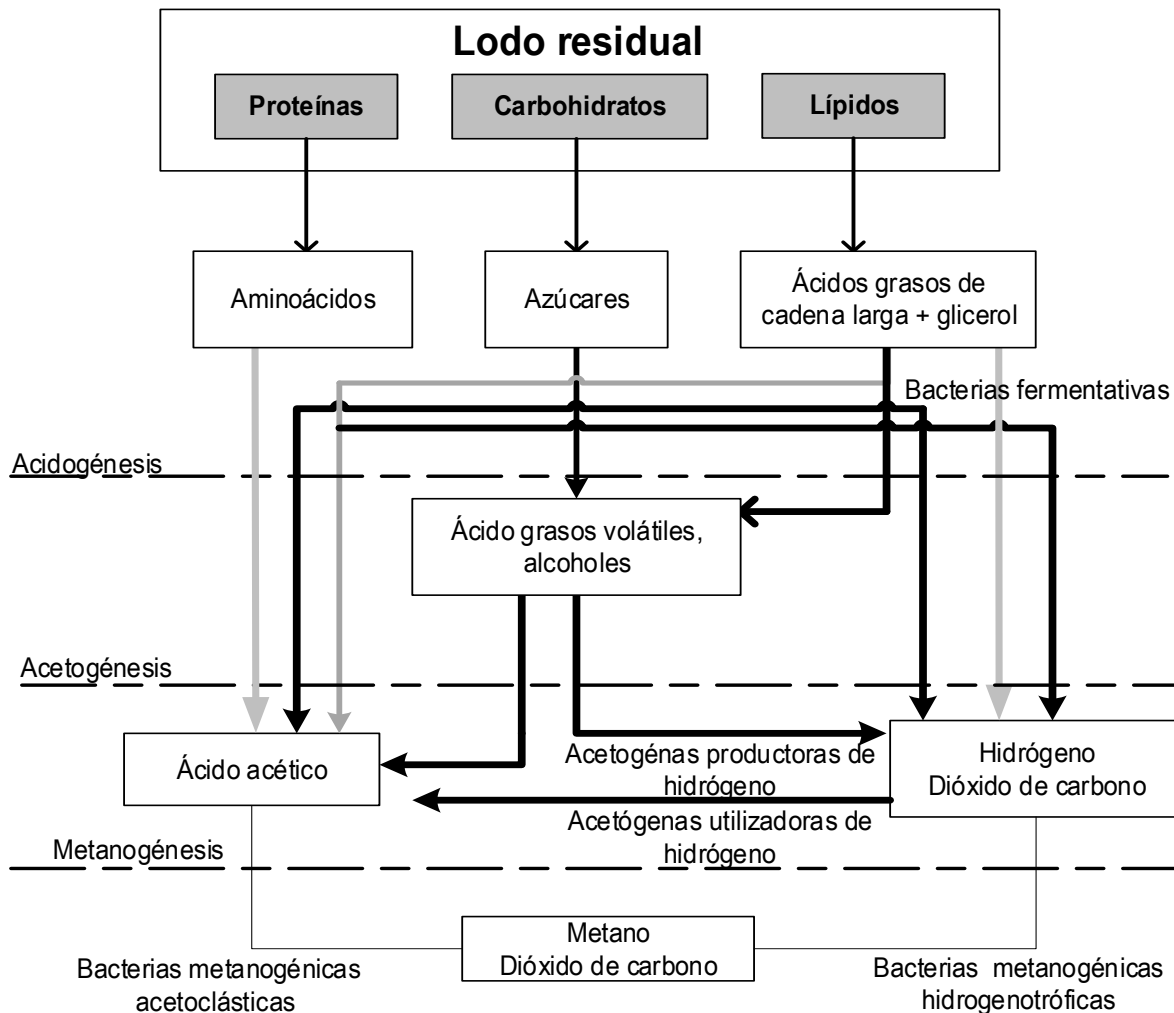


Figura 6.1 Reacciones bioquímicas generales en la DA de lodo residual (van Lier *et al.*, 2008)

Temperatura y pH

El éxito de la DA se basa en mantener las variaciones en las condiciones ambientales lo mínimas posible. Es decir, mantener estables las condiciones anaerobias, de pH y temperatura ya que un digestor puede acidificarse cuando la formación de CH_4 se ve inhibida por alguna razón (Weiner & Matthews 2003). Dependiendo de la temperatura del proceso, ya sea termófila o mesófila es el grupo de metanógenas que va a predominar. Weiner & Matthews (2003) mencionan que bajo condiciones termofílicas el proceso es más rápido y la producción de metano es mayor, pero estas condiciones son más difíciles de mantener y es mucho más costoso, por lo que las condiciones mesófilas pueden ser más apropiadas para llevar a cabo el proceso.

La temperatura tiene un efecto importante en las propiedades físico-químicas de los componentes presentes en el sustrato. Esta tiene influencia en la tasa de crecimiento y el metabolismo de los microorganismos y por lo tanto en la dinámica de población en el reactor

anaerobio. Las principales consideraciones son las siguientes: las bacterias acetotróficas metanógenas son las más sensibles al incremento de la temperatura, mientras que la degradación del propionato y el butirato también es sensible a temperaturas mayores a 70°C. (Appels *et al.* 2008), indican que un grupo activo productor de metano opera en óptimas condiciones a 35°C (condiciones mesofílicas), pero al incrementar la temperatura a 45°C (condiciones termofílicas) es el segundo grupo de bacterias en que predomina (Weiner & Matthews 2003).

Cada grupo participante en la DA tiene su pH óptimo. El sistema de pH en la fase gaseosa está controlado por la concentración de CO₂, mientras que en la fase líquida por la de los radicales de bicarbonato (HCO₃⁻) (Weiner & Matthews 2003). Uno de los principales responsables de los cambios de pH en la DA son las bacterias formadoras de ácido las cuales no dejan de producirlos; también los AGVs producidos durante la etapa de acidogénesis pueden acidificar el medio (Appels *et al.* 2008).

Cada proceso de estabilización cuenta con sus ventajas y desventajas, dependiendo de las características del lodo, de los fines de uso o disposición a los que se someterán y de las posibilidades económicas destinadas a cumplir el objetivo. Estos pros y contras están descritos en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.3 Ventajas y desventajas de los principales procesos de estabilización de lodos residuales

PROCESO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Digestión anaerobia	<p>Buena reducción de SV (40% a 60%).</p> <p>Los costos de operación pueden ser bajos si se utiliza el CH₄.</p> <p>Amplia aplicación y por lo tanto experiencia.</p> <p>Los sólidos obtenidos son apropiados para uso agrícola.</p> <p>Reducción de la masa total.</p> <p>Bajos requerimientos netos de energía.</p>	<p>Requiere que los operadores sean experimentados.</p> <p>Pueden formarse espumas.</p> <p>Los organismos metanógenos pueden crecer lentamente en “digestores ácidos”.</p> <p>Se recobra lentamente después de un colapso.</p> <p>Sobrenadante con alto contenido de DQO, DBO, SST, NH₃.</p> <p>La limpieza es difícil.</p> <p>Pueden generar olores desagradables.</p> <p>Alto costo inicial.</p> <p>Incrustación potencial de minerales.</p> <p>Medidas de seguridad por la producción de gas inflamable.</p>
Digestión aerobia	<p>Bajo costo inicial, particularmente para plantas pequeñas.</p> <p>El sobrenadante es de mejor calidad que el anaerobio.</p> <p>Control operacional simple.</p> <p>Amplia aplicación.</p> <p>Bajo potencial de producción de olores con diseño y operación apropiados.</p> <p>Reduce la masa total.</p>	<p>Alto costo de energía.</p> <p>Generalmente, menor reducción de SSV que en anaerobia.</p> <p>pH más bajo y alcalinidad reducida</p> <p>Se pueden formar espumas.</p> <p>Potencial dispersión de patógenos por formación de aerosoles.</p> <p>El lodo es típicamente difícil de desaguar mecánicamente.</p> <p>Las bajas temperaturas afectan adversamente la eficiencia.</p>
Estabilización con cal	<p>Bajo costo.</p> <p>Fácil operación.</p> <p>Bueno como método emergente de estabilización.</p> <p>Alta eficiencia en reducción de patógenos.</p> <p>El biosólido puede ser aplicado en suelos</p>	<p>Incrementa la masa de sólidos, por lo que incrementa los costos de transporte</p>

Jiménez 2002

6.3 Uso de lodos activados para generar energía

El sistema de tratamiento biológico por lodos activados es el más usado alrededor del mundo, ya que aproximadamente el 90% de las aguas residuales municipales son tratadas por este sistema (Liu, 2003). De manera particular, en México, este proceso es el segundo más utilizado para tratar el agua residual municipal. Hasta el año 2016 se contabilizaron en operación un total de 732 plantas de lodos activados, con un caudal tratado de $69 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, lo que corresponde aproximadamente al 56% del total del agua residual municipal tratado (CONAGUA, 2017b). El lodo activado está compuesto principalmente de agua, materia orgánica, células microbianas y sustancias poliméricas extracelulares (principalmente carbohidratos y proteínas) (Liu *et al.* 2016). Por esta razón, puede ser usado para generar energía en forma de biogás a partir de la DA. La composición típica del biogás generado por DA es: metano, dióxido de carbono, oxígeno, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, etano, propano, halógenos y siloxanos. De los considerados como impurezas son el sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS_2) y los siloxanos como octametilciclotetrasiloxano (D_4) y decametilciclopentasiloxano (D_5) (Bak *et al.* 2019).

Sin embargo, de acuerdo con algunos autores (Tyagi *et al.* 2014), la AD degrada únicamente entre el 20 y el 50% de la materia orgánica presente debido a que es necesario hidrolizar la materia orgánica presente en el lodo. A pesar de ello el lodo obtenido por este proceso puede ser usado como mejorador de suelos o como fertilizante agrícola (Anjum *et al.*, 2016; Bougrier *et al.* 2006).

Generalmente, los lodos activados contienen un alto grado de humedad, así como una gran cantidad de materia orgánica expresada como SV (**Tabla 6.4**). Así mismo, contienen ácidos grasos volátiles que pueden ser empleados directamente en la DA para la producción de metano.

Tabla 6.4 Características físico-químicas y microbiológicas de lodos activados

PARÁMETRO	VALOR
pH	6.5 ± 0.2
Turbiedad (NTU)	110 ± 20
ST%	0.83 – 1.31
SV%	59 - 88
Carbón orgánico total (COT)	$11\ 000 \pm 84$
Demanda química de oxígeno soluble (DQOs) (mgL^{-1})	60.7 ± 4
Ácidos grasos volátiles (mgL^{-1} como HAc)	1,100 – 1,700
Tamaño de partícula (μm)	$d_{10} (17 \pm 0)$ $d_{50} (47 \pm 1)$ $d_{90} (121 \pm 3)$

(Metcalf & Eddy 2014; Tyagi & Lo 2012)

En la actualidad, la DA es una tecnología ampliamente usada, y a causa del creciente requerimiento en la producción de energía renovable y ecológicamente amigable, esta opción se ha vuelto más atractiva y es cada vez más considerada como alternativa entre los tomadores de decisiones (Ak *et al.* 2013; Angelidaki *et al.* 2009; Mshandete *et al.* 2006). Es un proceso bioquímico versátil, capaz de convertir casi todo tipo de materia orgánica biodegradable bajo condiciones anaerobias en un biogás rico en energía que consiste en 60 a 70% de metano (Appels *et al.* 2008; Mshandete *et al.* 2006). Esto se logra con la degradación bioquímica y conversión de polímeros, en un ambiente en el cual consorcios de poblaciones microbianas crecen armoniosamente (Mshandete *et al.* 2006) (**Figura 6.2**).

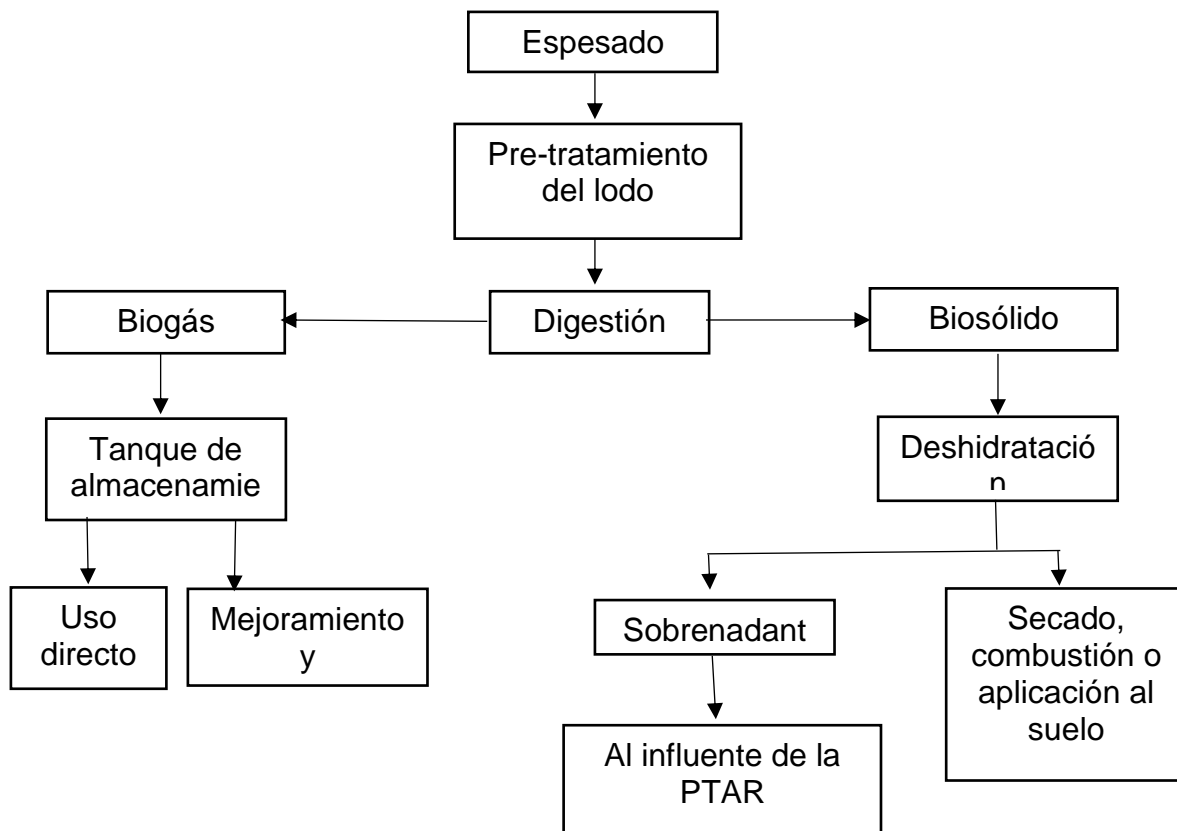


Figura 6.2 Procesamiento del lodo para DA en una PTAR (Appels *et al.* 2008)

En PTAR modernas, y a partir de cierta capacidad (400 L s^{-1}) es esencial integrar un sistema de DA de lodos residuales, para transformar la materia orgánica en biogás que contiene más del 60% de metano (CH_4) (Anjum *et al.* 2016). El metano es prácticamente insoluble, tiene un potencial de calentamiento global de 21-56 veces más alto que el dióxido de carbono (CO_2) y se estima que contribuye del 18-21% del calentamiento global (Angelidaki & Sanders 2004; Mshandete *et al.* 2006). No obstante, el IPCC (2006) establece que cuando se tratan los lodos residuales en un proceso de DA y se quema el biogás resultante, las emisiones de metano y óxido nítrico son muy pequeñas por lo que no se requiere estimarlas.

En México, se encuentran en operación 16 PTARs, las cuales estabilizan el lodo residual por medio de DA, sin embargo, solo 6 utilizan este biogás con el fin de recuperación de energía y una en pruebas de generación (**Tabla 6.5**) (Mantilla-Morales 2016). Esto debido a la necesidad de operadores especializados y equipo de calentamiento y mezclado, reactores de volúmenes grandes, el mantenimiento es complicado debido a que los procesos son cerrados.

Tabla 6.5 PTAR generadoras de biogás en México

PTAR	Estado	Uso de biogás
La Paz	BCS	Quemador
Villa Álvarez	COL	Generación de energía eléctrica
Chihuahua norte	CHIH	Quemador
Chihuahua sur	CHIH	Quemador
Juárez Norte-Sur Principal	CHIH	Quemador/pruebas de generación
Purísima del Rincón	COAH	Generación de energía eléctrica
León	GTO	Generador de energía eléctrico y quemador
Atotonilco	GTO	Generación de energía eléctrica
Agua Prieta	HGO	Generación de energía eléctrica
El Ahogado	JAL	Generación de energía eléctrica
SEAPAL Norte II	JAL	Generación de energía eléctrica
Norte	JAL	Quemador
San Pedro Mártir	NL	Quemador
Tanque Tenorio	QRO	Generación de energía eléctrica
Hermosillo	SLP	Quemador
	SON	En pruebas de operación

(Mantilla-Morales 2016)

Es sabido que la producción de metano por DA depende de ciertos factores específicos para llevarse a cabo, con el objetivo de lograr los mejores resultados. De acuerdo con Carlsson *et al.* (2012) estos factores son: el tamaño de partícula, la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos, así como la presencia de compuestos refractarios, entre otros.

6.4 Principales factores limitantes de la generación de metano a partir de la DA de lodos activados

Hidrólisis de la materia orgánica particulada y de las células

En el tratamiento biológico de lodos activados la hidrólisis es el primer paso, donde macromoléculas orgánicas (carbohidratos, proteínas y lípidos) se degradan hasta compuestos más sencillos, los cuales estarán disponibles para que las bacterias y arqueas metanogénicas puedan usarlos como alimento (Anjum *et al.*, 2016). Los estudios de DA de materiales orgánicos, para la producción de biogás, consideran a ésta como la etapa limitante en el proceso (Anjum *et al.*, 2016; Fdz-Polanco *et al.* 2008; Yu *et al.* 2013). Por lo tanto, el punto clave de la desintegración del lodo es facilitar la disponibilidad de materia orgánica intracelular mediante la ruptura de la pared celular (Anjum *et al.*, 2016). Se ha propuesto la solubilización de materia orgánica como un indicador de la hidrólisis ya que ésta representa

la transferencia de la fracción orgánica particulada del lodo (sólidos después de la centrifugación) a fracción soluble (sobrenadante después de la centrifugación) (Bougrier *et al.* 2006; Sapkaite *et al.* 2017). Para calcular este parámetro se utiliza en análisis de carbohidratos y proteínas por el gran porcentaje que representan a diferencia de los lípidos (Ren *et al.* 2018).

Grado de solubilización

El grado de solubilización indica la fracción de demanda química de oxígeno total (DQOt) que se encuentra de forma soluble (DQOs) y disponible para los microorganismos que producen metano. Por lo anterior, el incremento en la DQOs puede ser expresado con el grado de solubilización (Yu *et al.* 2013). Los mecanismos para la solubilización de lodo en diversas tecnologías de pre-tratamiento son la disrupción de la pared celular de bacterias, la solubilización de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) o la combinación de ambos (Yu *et al.* 2013). Debe mencionarse que algunos autores como Sapkaite *et al.* (2017) afirman que el grado de solubilización no siempre es un indicador de la producción de metano, ya que no existe una relación directa entre estos dos parámetros, puesto que el grado de solubilización puede indicar la formación de compuestos solubles, pero no biodegradables.

De acuerdo con (Appels *et al.* 2010) el grado de solubilización se calcula de la siguiente manera (**ecuación 6.8**).

$$GS = \frac{DQOs - DQOs_0}{DQOt_0} \times 100 \quad \text{ec. 6.8}$$

Donde:

GS representa el grado de solubilización (%)

DQOs es la DQO soluble en el lodo tratado ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)

DQOs₀ es la DQO soluble en el lodo al que se le ha aplicado un pre-tratamiento ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)

DQOt₀ es la demanda química de oxígeno total en el lodo sin pre-tratamiento ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula en la producción de metano por DA ha sido documentado por varios autores como un factor relevante, con una relación inversamente proporcional a la cantidad de CH₄ producido (Li *et al.* 2016; Martínez *et al.* 2017; Mshandete *et al.* 2006; Ormaechea *et al.* 2018; Santos *et al.* 2015; Yu *et al.* 2013). Lo anterior debido a que las partículas grandes tienen relativamente un área superficial pequeña que impida que los microorganismos no degraden la materia orgánica por lo que el incremento del área accesible en las partículas del sustrato permite la liberación de sustancias inorgánicas a la fase líquida y el acceso de las enzimas carbohidrolíticas durante de la DA, lo que facilita la degradación a metano y CO₂ durante el proceso de DA (Mshandete *et al.* 2006; Ormaechea *et al.* 2018). Por lo tanto,

mientras más pequeñas sean las dimensiones de las partículas, más influye de manera positiva en la solubilización del material sólido, ya que aumenta el área de contacto con los microorganismos de la degradación e incrementa la actividad microbiana (Mshandete *et al.* 2006; Santos *et al.* 2015; Yu *et al.* 2013). Por este motivo, el análisis de los cambios en el tamaño de partícula puede ser usado para medir la eficiencia de diferentes métodos de pre-tratamiento (Martínez *et al.* 2017). En los pre-tratamientos de lodo, el incremento en el área de contacto significa una exposición y rompimiento de las proteínas, lo que resulta en un incremento del amoníaco a través de una reacción hidrolítica, además de células bacterianas hidrolizadas, las cuales liberan su nitrógeno orgánico intracelular lo que de manera subsecuente se transforma en amoníaco (Li *et al.* 2016). También, el aumento en el área de superficie específica en el lodo está asociado con la destrucción de los flóculos en el lodo (Martínez *et al.* 2017). La proporción de proteínas y carbohidratos solubles en la DQO_s tienen una relación directa con un menor tamaño de partícula, mientras más pequeño sea el tamaño de partícula, el contenido de estos será mayor (Li *et al.* 2016).

La composición en las especies microbiológicas en una matriz de lodos activados también puede informar sobre un posible mal funcionamiento de la parte biológica de la planta de tratamiento de aguas residuales. El uso seguro de lodos residuales deshidratados, por ejemplo, para la aplicación agrícola de áreas degradadas, también depende de la presencia de metales pesados y organismos patógenos (Curds, 1973 y Klimowicz, 1983). Estas propiedades están notablemente relacionadas con la morfología de los flóculos o partículas de los lodos, así como con sus diámetros, pueden ser determinados a través de diversos métodos tradicionales, entre los cuales los de mayor aplicación a nivel internacional se basan en el cambio de resistencia eléctrica, el bloqueo de la luz y los fraccionamientos de flujo de campo, la sedimentación y el método de difracción láser (Bieganowski *et al.* 2012; Wang *et al.* 2009).

Este último permite llevar a cabo la medición del diámetro de las partículas (Bieganowski *et al.* 2012); sin embargo, esta técnica tiene sus desventajas, tales como el uso de equipos de difracción láser diferentes, unidades de reporte de cada equipo, así como métodos distintos lo que produce resultados difícilmente comparables, en los diferentes trabajos, debido a que el tamaño de las partículas de lodo activado no es un valor real y a que los flóculos del lodo activado son propensos a la fragmentación por el manejo de la muestra dentro del equipo, es necesaria una estandarización de las condiciones de la medición, (Bieganowski *et al.* 2012). Además, la inversión en los equipos e incluso el costo de las determinaciones pueden resultar considerables.

Por su parte, la microscopía se ha empleado durante décadas como método para dimensionar y contar las partículas de diversas matrices y tiene la ventaja de permitir que las partículas individuales sean vistas, escrutadas y analizadas con diversos aumentos. En el campo del análisis de tamaño de partícula, investigaciones en lodo activado enfocadas en el monitoreo

del tamaño de partícula durante el tren de tratamiento de aguas residuales a través del análisis de las imágenes digitales microscópicas ha sido reportada. Su objetivo es realizar un monitoreo *in situ* para estudiar, optimizar y controlar que el proceso sea rápido y confiable para la formación de flóculos y con ello evitar problemas de sedimentación causados por la acumulación de flóculos de lodo (Koivuranta *et al.*, 2013). Otras ventajas incluyen que el tratamiento de la muestra sólo requiere de su dilución y que permite visualizar y caracterizar de manera óptica los flóculos en una forma bidimensional, así como analizar un alto contenido de partículas en un periodo de tiempo menor que al enviarlo a un laboratorio externo donde la muestra puede quedar en una larga lista de espera (Koivuranta *et al.* 2013).

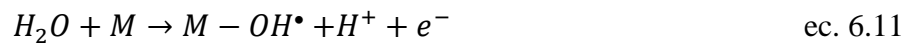
Con el fin de llevar a cabo la captura de las imágenes microscópicas de la muestra, se han puesto a prueba la adición de una dilución de lodo en placas de agar o en preparaciones, ya que esto elimina los problemas de profundidad del campo (Molina *et al.* 2016). Sin embargo, es difícil aceptar que este enfoque no cambie los flóculos debido a su naturaleza delicada y es probable que la compresión del deslizamiento de la cubierta cambie considerablemente.

Se usan diversos procesadores de imágenes, capaces de calcular estadísticas de valores de área pixel de selecciones definidas por el usuario, además de medir la distancia y el ángulo, admiten funciones de procesamiento de imágenes estándar, como la manipulación de contraste, la nitidez, el suavizado, la detección de bordas y el filtrado de mediana lo cual pueden ser una opción para la determinación del tamaño de partícula. Algunos ejemplos de su aplicación son: ImageJ (Kumara *et al.*, 2016), Image Tool (Molina *et al.* 2016; Souza & Menegalli 2011), MOFI (Koivuranta *et al.* 2013), IPACS, TUCIPS, FragScan, CIAS, GoldSize, WipFrag, Split-Desktop, PowerSieve and Fragalyst (Yaghoobi *et al.* 2019); las cuales permiten obtener una base de datos de las partículas detectadas que permita su identificación y posterior análisis a través de distintas operaciones las cuales pueden incluir separar los objetos de las imágenes por medio de una binarización de las mismas.

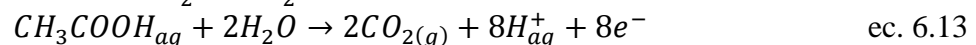
Concentración de ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos volátiles (AGVs) son sustratos de carbono críticos para producir energía en forma de biogás durante la DA y han sido producidos en diversos estudios, con la finalidad de utilizarlos además como fuente de energía, para la remoción biológica de nitrógeno y fósforo de diversos efluentes (Liu *et al.* 2018). Los AGVs durante la DA son principalmente generados de compuestos orgánicos pequeños en la etapa de acidogénesis. Este grupo está conformado por los ácidos: acético, propiónico, n-butírico, iso-butírico, n-valérico, iso-valérico y n-caproico (Anderson & Yang 1992). En las etapas consecutivas de acidogénesis y metanogénesis, las cadenas más largas de ácidos grasos volátiles (C₃ a C₇) son degradados gradualmente por los microorganismos a ácido acético, el cual es convertido principalmente a metano por la vía acetyl-CoA “Wood-Ljungdal” (Appels *et al.* 2011; Ding *et al.* 2017), por ello, una baja concentración de AGVs limita la producción de metano. Por el contrario, una alta concentración de estos puede provocar la acidificación del digestor (Yu *et al.*, 2013). La

hidrólisis, antes mencionada como la etapa limitante de la digestión, favorece la producción de ácido acético y propiónico por ser los más simples en esta etapa, y se ve favorecida a un pH de entre 2.25 y 11 unidades. Para ser más específico, en función del tipo de ácidos producidos durante esta etapa, la fermentación se clasifica en: fermentación de tipo etanol, de tipo ácido mixto, de tipo ácido propiónico y de ácido butírico, y se espera que se produzcan dentro del rango de pH de 4.0-4.5, 4.5-5.0, 5.0-5.5 y 5.5-6.5 respectivamente (Kuruti *et al.* 2017; Yu *et al.* 2013; Zheng *et al.*, 2010). Por el contrario, las bacterias acidógenas, que se encargan de producir estos ácidos no pueden sobrevivir a unidades de pH menores a 3 ni mayores a 12 (Liu *et al.* 2012). En cuanto a la etapa de acidogénesis las moléculas degradadas favorecen la producción del conjunto de AGVs (Kuruti *et al.* 2017; Yu *et al.* 2013). Durante el pre-tratamiento de electrooxidación los compuestos ácidos presentes en el lodo, los cuales son la causa de un medio ácido, pueden ser oxidados en el ánodo del electrodo (**ecuación 6.9**), el agua se adsorbe disociativamente en el electrodo, seguido de una descarga de hidrógeno (**ecuación 6.10**) y resultando en la formación de radicales hidroxilo unidos químicamente a la superficie del ánodo (**ecuación. 6.11**) donde la M representa el electrodo (Comminellis & Chen 2010).



Estos procesos llamados mineralización electroquímica (**ecuación 6.12**) ocurren a diferencias de potencial bajas, por lo que pueden controlarse con una diferencia de potencial alta, esto con el fin de evitar la oxidación excesiva de los ácidos grasos volátiles (AGVs), como, por ejemplo, el ácido acético a CO₂ (**ecuación 6.13**) y lograr la producción de radicales que reaccionen solubilizando otros compuestos y logrando una alta concentración de estos ácidos para una mejor producción de metano en la DA (Ding *et al.* 2017; Song *et al.* 2010).



Diversos autores (Appels *et al.* 2011; Choi *et al.* 2018; Han *et al.* 2017) han documentado aumento en los AGVs después de los pre-tratamientos, lo que relacionan a un favorable aumento en la producción de metano durante la digestión anaerobia. Los diversos pre-tratamientos proveen al lodo diferentes características para la producción de metano más favorable, entre ellas están el promover la hidrólisis de las SPEs a compuestos orgánicos de bajo peso molecular y AGVs, especialmente ácido acético, por lo que se facilita la producción de biogás en la fase metanogénica durante la DA (Ding *et al.* 2017; Song *et al.* 2010).

6.5 Pre-tratamiento de lodo residual

El objetivo principal del pre-tratamiento de lodos residuales en la producción de energía, es mejorar la producción del metano, con la modificación de las características del lodo (Bougrier *et al.* 2006). Esto puede lograrse con la desintegración del lodo, es decir, la ruptura de la pared celular microbiana o lisis celular, llevando a la liberación de compuestos orgánicos extracelulares e intracelulares (Anjum *et al.* 2016; Bougrier *et al.* 2006). A continuación se describen diferentes procesos de pre-tratamiento.

Trituración

Mshandete *et al.* (2006) analizó la producción de metano a diferentes tamaños de partícula en la DA de fibra de sisal, con 24 biorreactores de prueba y 3 de control y en un rango de pH de entre 7.5-8.4. Su trabajo demostró que la reducción del tamaño de partícula tiene un efecto significativo en la degradabilidad del sustrato. El rendimiento de metano varió con el tamaño de partícula y un tamaño de partícula de 2 mm incrementó la producción de metano de $0.018 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1}$ a $0.22 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1}$, es decir, en un 23% aproximadamente.

Hidrólisis térmica

La hidrólisis térmica en lodos residuales es un pre-tratamiento robusto el cual no requiere de un sistema de operación muy sofisticado y que deja mejoras significativas en la DA, con un incremento en la producción de metano de 70%, operando en un amplio rango de condiciones (Sapkaite *et al.* 2017). Tiene influencia principalmente en la solubilización de las sustancias poliméricas extracelulares y la lisis celular, ya que las células se rompen por la diferencia de presión interna causada por la elevación de temperatura, así como en la reducción de sólidos volátiles (SV), cuando se trabaja a una temperatura superior a los 100°C (Bougrier *et al.* 2006; Sapkaite *et al.* 2017; Tyagi & Lo 2012). A mayor temperatura de pre-tratamiento, los tiempos de reacción se reducen, en este sentido se pueden combinar y elegir las mejores condiciones para lograr un menor consumo de energía, obteniendo resultados similares. No obstante Sapkaite *et al.* (2017) afirma la posible formación de compuestos melanoideos como consecuencia del tratamiento térmico, los cuales son inhibidores de las bacterias.

En un reciente estudio del pre-tratamiento de hidrólisis térmica de lodos realizado por Sapkaite *et al.* (2017), donde las variables del proceso, además de la temperatura fueron el tiempo de retención y un número de descompresiones repentinas durante el tratamiento. En este trabajo, máximo grado de solubilización obtenida, no coincidió con la mayor producción de metano. Se alcanzó un grado de solubilización del 37% de la DQOt, así como un aumento en la producción de metano del 72% a una temperatura de 150°C , un tiempo de retención de 30 min y una descompresión repentina. De acuerdo con los autores, los efectos de esta última mostraron ser despreciables, mientras que los de la temperatura y tiempo de retención tuvieron un mayor efecto. En este experimento la producción de metano pasó de 220 a 362

ml CH₄ VS⁻¹_{sustrato} a una temperatura de 163°C, un tiempo de retención de 35 minutos y una descompresión repentina.

Choi *et al.* (2018) pusieron a prueba el pre-tratamiento térmico en el que se modifican los parámetros de temperatura y tiempo de retención hidráulica (TRH). En este estudio, las mejores condiciones resultaron ser una temperatura de 180°C y un TRH de 76 minutos. Con estas condiciones el aumento en la producción de metano alcanzado fue 41%. Además, la degradación de SPE y productos microbianos solubles (SMP) se debió a la capacidad de transformar sustancias de alto peso molecular a moléculas de bajo peso, las cuales son fácilmente biodegradables. Esto resultó en el incremento de las partículas menores a 1kDa y 1kDa-10kDa, así como un decremento en las partículas mayores a 10kDa (0.45 μm). Altos valores de absorbancia ultravioleta específica (SUVA) indican una baja o nula biodegradabilidad de la materia orgánica, como los llamados melanoides, SPMs y sustancias húmicas. Estos valores decrecieron después del pre-tratamiento lo que indica una mayor biodegradabilidad de la materia orgánica y su efectividad en la degradación de sustancias de alto peso molecular.

Han *et al.* (2017) probaron la efectividad de la hidrólisis térmica a diferentes temperaturas y tiempos de retención. Los resultados del análisis arrojaron que las condiciones óptimas para este pre-tratamiento son 165°C durante 50 minutos. Este trabajo tuvo especial enfoque en el efecto del pre-tratamiento sobre la digestión anaerobia. En su discusión de resultados acerca del pre-tratamiento se define que los compuestos orgánicos, que podrían transformarse en biogás durante la DA de alta tasa de sólidos, se transfirieron principalmente al hidrolizado (producto de la hidrólisis). Las proteínas y los carbohidratos, que eran los componentes orgánicos principales del hidrolizado, se solubilizaron debido al proceso de pre-tratamiento térmico, se aumentó la concentración de proteínas solubles hasta en un 1,080%, así como la concentración en los carbohidratos solubles en 1,460%. Los AGVs representaron solo el 9.4% del hidrolizado, pero se aumentó en 1,580% su concentración comparado con el lodo sin pre-tratamiento. En cuanto al nitrógeno soluble, el aumento fue del 4,080%, además, más de la mitad (54.23%) del nitrógeno orgánico particulado presente en forma de nitrógeno disuelto, y 22.13% de nitrógeno disuelto, se convirtieron en nitrógeno amoniacal. Este también se puede hidrolizar a partir de material proteínico en la DA. Por otra parte, la conversión de fósforo soluble a particulado fue de 30.52%. El fósforo disuelto se transformó principalmente en fosfato (79.84%) con la lisis de bacterias que acumulan fósforo. Se observó poco cambio para el sulfuro (0.38%). Con este pre-tratamiento se logró un incremento de 153% en la producción de metano en la DA mesofílica.

Microondas

El pre-tratamiento de lodo residual por microondas, se basa en su desintegración por calentamiento por microondas (Anjum *et al.* 2016). Generalmente este pre-tratamiento se

estudia a dos temperaturas: (1) alta ($> 100^{\circ}\text{C}$), bajo condiciones de presión normales de entrada y (2) a temperaturas bajas ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) y presiones altas (Tyagi & Lo 2012).

Biológico

El pre-tratamiento biológico es aquel en donde se hace uso de microorganismos o enzimas. En este tipo de proceso se ha comprobado que la solubilización del lodo por enzimas endógenas es efectiva, pero su capacidad de desintegración del lodo es limitada, ya que no causa lisis celular significativa (Yu *et al.* 2013). En un estudio realizado por Yu *et al.* (2013), se demostró que el pre-tratamiento con enzimas endógenas favorece la hidrólisis y la acidificación del lodo residual municipal, además de que cambia la composición de AGV's. Se determinaron los efectos de la amilasa y la proteasa endógena, así como una combinación de ambas, sobre la mejora en la eficiencia de la DA. El tratamiento con amilasa resultó el más prometedor en términos del incremento de la demanda química de oxígeno soluble (ΔDQOs : 78.2%) y de ácidos grasos volátiles (ΔAGVs : 129.6%). No obstante, la combinación de estas enzimas resultó mejor en términos del incremento de biogás, con un 23.1%, comparado con el control, después de 11 días, a 37°C . También se mostró una relación directa entre el grado de solubilización del lodo con el tiempo de incubación, ya que las oportunidades de interacción entre el sustrato, las enzimas y los microorganismos aumentan. De igual manera se observó una reducción del tamaño de partícula promedio de 87.4 a 65.8 μm (**Tabla 1.6**). A pesar del incremento en la solubilización, se cree que esta no fue causada por la conversión directa de manera particulada a soluble. Esto puede deberse a que la enzima actuó contra sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que tienen un papel en la agregación de lodo. La reducción en el tamaño de partícula impuso cierta solubilización de material sólido y aumentó el área superficial de flóculo. Posteriormente aumentó el área de superficie disponible para el contacto con las bacterias responsables de la degradación.

Ozonación

El ozono es un fuerte oxidante y ha sido extensamente usado para el tratamiento de lodos provenientes de lodos activados. El proceso consiste en la dosificación de ozono en el lodo crudo, en el cual sus compuestos pueden ser oxidados por dos vías, una indirecta y una directa. En el mecanismo indirecto se producen radicales hidroxilo altamente reactivos (OH^{\bullet}) que reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en el medio y el directo consiste en que la molécula de ozono (O_3) es un electrófilo selectivo que reacciona muy rápido con aminas, fenoles y compuestos alifáticos de doble cadena (Ak *et al.* 2013).

Ak *et al.* (2013) realizó un trabajo experimental en donde se probaron 3 dosis de ozono (0.66, 1.33 y 2.65 $\text{mg O}_3\text{g SST}^{-1}$), así como un control. Se comprobó la efectividad de este pre-tratamiento en la solubilización de materia orgánica particulada con la reducción de los SST, siendo más significativa con el aumento en la dosis. Los radicales producto de las dosificaciones de ozono oxidan tanto la materia orgánica soluble, como particulada a altas dosis (2.65 $\text{O}_3\text{ mg gSST}^{-1}$), las cuales degradan altas concentraciones de materia orgánica

soluble (como SSV), por lo que baja el rendimiento en la producción de metano por DA. Ello, comprueba su alta capacidad oxidante. Los resultados para el incremento en la producción de metano a una dosis de 0.66 mg g^{-1} de ST fue de 33% y a una de 1.33 mg g^{-1} ST del 200%.

En un experimento realizado por Bougrier *et al.* (2006) fueron utilizadas diferentes dosis de ozono (0.1 a $0.16 \text{ g O}_3 \text{ g ST}^{-1}$) como pre-tratamiento de lodos. El estudio determinó una dosis límite de ozono de $0.15 \text{ g O}_3 \text{ g ST}^{-1}$, donde el lodo tiene una mayor producción de metano en la DA, ya que dosis más altas hacen decrecer esta producción. La modificación en la solubilización de la DQO se mostró baja (20%), así como la degradabilidad de la materia orgánica. Este proceso se comparó, además, con la efectividad del ultrasonido y el tratamiento térmico. El pre-tratamiento por ultrasonido (a una energía específica de entre $6,250$ y $9,350 \text{ kJ kg ST}^{-1}$) tuvo una baja solubilización (20%) pero una biodegradabilidad alta, mientras que el pre-tratamiento térmico (170 y 190°C) resultó en una alta solubilidad (50%) y alta biodegradabilidad. En cuanto al pH, este decreció con la ozonificación y el tratamiento térmico, lo cual indica la degradación de lípidos para la posterior producción de compuestos ácidos como AGVs, y se comprueba que estos tratamientos modifican los compuestos orgánicos. Con respecto a la modificación de la distribución de tamaño de partícula, antes del pre-tratamiento ésta tenía un tamaño de $36.3 \mu\text{m}$ de diámetro, mientras que en el tratamiento de ultrasonido fue de 9.6 y en el de ozonación 32.6 . lo que demostró que el ultrasonido rompe agregados, flóculos y células. En cuanto al pre-tratamiento térmico el tamaño de partícula aumentó, lo que puede deberse a la aglomeración de partículas. Lo que, según el autor, podría sugerir que el incremento de temperatura permite la creación de enlaces químicos.

Químico

Appels *et al.* (2011) investigó los efectos del ácido paracético al 15% como pre-tratamiento de lodo antes de la DA. En él, relaciona el incremento en la concentración de AGVs (2,000%) con la oxidación parcial de la materia orgánica a AGVs con la fuerza oxidativa del ácido paracético usando dosis bajas. Además, estas concentraciones bajas evitan la inhibición de los microorganismos anaerobios por una alta concentración de ácidos grasos volátiles. De igual manera, observó un aumento del 90% en la solubilización de la DQO. Como resultado, en la DA se obtuvo un incremento en la producción de metano del 21%.

Micro-aireación

Recientemente se han publicado artículos de nuevos pre-tratamientos que han probado mejorar el proceso de DA. Montalvo *et al.* (2018) probaron un pre-tratamiento de micro-aeración con 0.35 vvm (volúmenes de aire por volumen de líquido por minuto) durante 48 horas con una temperatura de 35°C en el que como resultados se obtiene un incremento de más del 200% en la producción de metano, una mejora en la hidrólisis, la cual se ve reflejada en el aumento de la DQOs en un 78%, un aumento de las proteínas solubles en 525%, el

aumento de azúcares totales en 200% y la reducción de STV y SSV en un 19 y 20% respectivamente. Esto último refleja la reducción en el contenido de materia orgánica. Además, el pH se incrementó ligeramente durante el pre-tratamiento, lo que atribuyen al incremento de nitrógeno amoniacal causado por la ruptura de compuestos orgánicos complejos como aminoácidos y proteínas. En la parte de la DA el proceso incluía cenizas y desechos de mina por lo que el incremento en la producción de metano es co-atribuido a la presencia de algunos metales que pudieron contribuir a mejorar el proceso anaerobio.

Hidrólisis biológica

El pre-tratamiento de hidrólisis biológica consiste en poner el lodo residual en un recipiente hermético a una temperatura de entre 35 a 70°C durante un tiempo determinado y en constante agitación, con el fin de liberar los compuestos intracelulares de los microorganismos presentes en el lodo por medio de la despolimerización de SPEs de los microorganismos hidrolíticos (Ding *et al.* 2017; Guo *et al.* 2014) Ding *et al.* (2017) pusieron a prueba el pre-tratamiento biológico por 3 días, en el cual las variables fueron la agitación y temperatura. El conjunto de variables que resultaron más favorables fueron: 100 rpm a 42°C durante. Estas condiciones tuvieron como resultado un incremento en la producción de CH₄ del 13% a los 10 días de DA. Además, se observó un importante incremento en la concentración de los siguientes AGVs el cual fue significativo cuando el pre-tratamiento biológico se aplicó hasta por 6 días: ácido acético (1,800%), ácido propiónico (1,150%), ácido isobutírico (6,300%), ácido butírico (780%), ácido isovalérico (1,500%), ácido valérico (180%); en contraste, se notó una disminución en los siguientes AGVs: ácido isocaproico (-16%), ácido hexanoico (68%), ácido n-heptanoico (87%), aunque estos no son significativos en la concentración de AGVs totales, ya que se encuentran en el orden del 10% o menos. A pesar de este incremento en la concentración total de ácidos grasos volátiles, no se observó una reducción en el pH, esto gracias a que también la alcalinidad se elevó de manera importante (380%), lo que mantuvo el pH en niveles adecuados para la DA. Los autores concluyen que la hidrólisis de las SPEs a AGVs promueve una mayor producción de biogás en la fase metanogénica durante la DA.

Ultrasonido

Li *et al.* (2016) aplicaron dos pre-tratamientos de ultrasonido de baja frecuencia (1.04 y 1.3 W ml⁻¹) en lodos activados; el primero solo consistía en el ultrasonido y el segundo además del ultrasonido se aplicaba un tratamiento de ozonación. Entre los cambios reportados más destacados está la presencia de ADN en el sobrenadante del lodo después del pre-tratamiento, lo que indica que la turbulencia generada por los fenómenos de presión y cavitación. liberan el contenido de las células contenidas en el lodo. Se reflejó un significativo incremento en la DQOs desde la primera etapa del pre-tratamiento, lo que sugiere que una mayor densidad de energía en un tiempo corto es más eficiente en la degradación del lodo. Así mismo, se reportó una reducción de tamaño de partícula promedio en un 82% en diferentes tipos de lodo. Los autores concluyeron que, independientemente de las fuerzas de unión de partículas en

diferentes tipos de muestras, los flóculos y gránulos se desintegrarían completamente una vez que la energía de ultrasonido fuera suficiente para superar tales fuerzas de unión.

Electrooxidación

De acuerdo con *Burgos-Castillo et al.* (2018), el pre-tratamiento de electrooxidación ha demostrado ser más efectivo en lo que respecta a la solubilización de materia orgánica. En este pre-tratamiento se ha reportado el uso de diversos materiales como electrodos: Ti/RuO₂ (*Yuan et al.* 2016) Pt/Ti (*Nava et al.* 2008) y BDD (*Barrios et al.* 2016; *Pérez-Rodríguez et al.* 2019) aluminio (*Smoczyński et al.* 2014) hierro (*Fernández et al.* 2017).

Burgos-Castillo et al. (2018) llevaron a cabo una recuperación de fósforo y metales en lodo residual anaerobio al que se le aplicó tanto un tratamiento Fenton y de electrooxidación con electrodo BDD, en la que se determinó que el carbono orgánico total (COT) de la fase líquida de la suspensión incrementó de 180.7 ± 6.2 a 196.0 ± 5.6 mg de C l⁻¹ después de un pre-tratamiento Fenton. Este aumento del 8,5% de los compuestos orgánicos confirma la liberación de ácidos húmicos y fúlvicos solubles debido a la oxidación de la materia orgánica adsorbida en la fracción sólida de los lodos y en cuanto al lodo pre-tratado con electrooxidación, este aumentó 13%, a lo que se atribuye el gran poder de oxidación de este electrodo para mineralizar la materia orgánica.

Veluchamy et al. (2017) probaron el tratamiento de la electro-hidrólisis con el fin de mejorar la producción de metano en el proceso de DA. Para ello se hicieron pasar diferentes dosis de corriente (voltaje) en diferentes lapsos de tiempo, a través de una mezcla de agua destilada y desecho de pulpa de papel utilizando electrodos de grafito, mientras la mezcla era agitada constantemente a 300 rpm. En esta investigación los AGVs aumentaron de 510 a 880 mg L⁻¹, es decir, 72%, esto con un voltaje de 15 unidades durante 15 minutos. Además, en este experimento el amperaje aumentó 0.005 amperes, lo cual se atribuye a que a voltajes más altos hay mayor energía disponible para causar una solubilización rápida de la materia orgánica. Por lo tanto, la resistencia se ve disminuida conforme avanza el tiempo del pre-tratamiento, esto es debido a la hidrólisis de los polímeros a monómeros solubles simples.

6.6 Pre-tratamiento electroquímico

La ingeniería electroquímica surgió en la segunda mitad del siglo XX como resultado de la interacción de la Ingeniería Química con la Electroquímica y con la Ciencia de los Materiales. Es una disciplina científica y tecnológica que tiene como objeto de estudio el diseño y la operación de los equipos y procesos en los que se produce interconversión entre energía química y eléctrica. Se utiliza en la industria cloroalcalina, autorrefinado de metales, en la producción de medicamentos, polímeros, aluminio, en la electrosíntesis orgánica y la hidrometalurgia, etc. Además, se utilizan en las nuevas técnicas de producción de energía como celdas de combustible, baterías, baterías de flujo redox y almacenamiento de energía.

Desde hace aproximadamente una década se ha visto interés en el uso de la electroquímica como un tratamiento en materia principalmente de aguas residuales y tratamiento de lodos (Burgos-Castillo *et al.* 2018).

En este pre-tratamiento de electrooxidación, la acción principal de los iones $\bullet\text{OH}$ generados es la desintegración de sustancias poliméricas extracelulares (SPEs) contenidos en la fracción sólida del lodo residual, con la subsecuente liberación de los compuestos que la integran. De hecho, la oxidación de SPEs que produce una fase sólida más porosa y menos densa se sustenta en la mejora de su capacidad de deshidratación después del tratamiento con Fenton convencional, como se indicó anteriormente, ya que el agua absorbida se libera más fácilmente del lodo menos compacto resultante (Burgos-Castillo *et al.* 2018).

Ventajas de los tratamientos electroquímicos en la ingeniería ambiental (Burgos-Castillo *et al.* 2018):

- No se utilizan reactivos químicos, dado que el electrón es el único “reactivo” intercambiado. Como consecuencia se evita el transporte y la manipulación de compuestos altamente oxidantes y aumentan las condiciones de seguridad laborales. Además, la degradación del agente oxidante no genera ningún tipo de residuos, como sucede en otras tecnologías de remediación.
- Los procesos electroquímicos se suelen desarrollar a presión atmosférica y a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Por tanto, el ahorro en los materiales de construcción de los procesos es evidente, siendo la inversión muy inferior a la requerida en sistemas tales como la incineración o la oxidación supercrítica.
- El equipo que se requiere para el tratamiento es muy sencillo, en comparación con el que se utiliza en otras técnicas de remediación como, por ejemplo, la ozonización. El componente central de este equipo es un reactor electroquímico, en el que el agua, a tratar entra en contacto con dos electrodos, entre los que se establece una diferencia de potencial que provoca la movilidad de electrones y las correspondientes reacciones de oxidación en uno de los electrodos y de reducción en el otro. La sencillez del equipo y la facilidad de medida de las variables involucradas en los procesos hacen que estos procesos sean fácilmente automatizables.
- El control del potencial puede permitir un tratamiento selectivo de determinadas especies más fácilmente oxidables o reducibles. Lo cual tenga una ventaja importante respecto a otras tecnologías ambientales, en las que la selectividad es prácticamente nula.

Se pueden llevar a cabo reacciones que necesitan diferentes cantidades de energía, la cual puede ser modificada ajustando adecuadamente el potencial de celda. La corriente eléctrica

puede ser usada como agente oxidante (en el ánodo de la celda) y reductor (en el cátodo). El reactivo es la red eléctrica por lo que la hace fácilmente disponible. No es necesario almacenarlo ni inventariarlo, y se dispone de él justo en la medida que se necesita.

En el proceso electroquímico se genera un campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo, que actúa como fuerza impulsora en la migración de iones entre ambos sistemas. El proceso físico-químico de electrólisis incluye a los procesos reactivos que ocurren sobre la superficie de los ánodos y los cátodos que se han posicionado en el seno de la disolución de electrolito. Los más importantes son la oxidación del agua sobre la superficie anódica y la reducción del agua o la electrodeposición de metales sobre la catódica.

La electrólisis es una tecnología electroquímica mediante la que se provoca un cambio químico en un líquido por intervención de la energía eléctrica. La energía eléctrica se introduce mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre los elementos conductores (electrodos) sumergidos en el líquido. El líquido en el que se provoca la reacción química debe ser conductor y contener sustancias capaces de oxidarse o reducirse. La diferencia de potencial genera un paso neto de corriente eléctrica (electrones) entre los electrodos, con la consiguiente oxidación de algunas especies en la superficie de uno de los electrodos (ánodo) y la reducción de otras en el otro (cátodo).

El pre-tratamiento de electrooxidación consiste en suministrar al sustrato cierta intensidad de corriente eléctrica en un periodo de tiempo. Un reactor electroquímico se constituye de dos electrodos que se encuentran conectados a una fuente de alimentación, lo cual provoca un transporte de electrones desde el ánodo hasta el cátodo. El electrodo denominado cátodo es el encargado de llevar a cabo en su superficie la reducción, mientras que en el ánodo se presenta la oxidación. Con la finalidad de que exista dentro de la celda un balance de cargas es necesario el transporte de carga, por lo que es importante que en la disolución existan iones: aniones y cationes. El pre-tratamiento electroquímico mejora la biodegradabilidad del lodo al ser capaz de descomponer las macromoléculas orgánicas en moléculas pequeñas. Sin embargo, una mineralización completa o una degradación parcial de los contaminantes orgánicos dependen en gran medida de los materiales del ánodo y de la potencia (densidad de corriente) suministrada, es decir, mientras más energía se suministre, la efectividad en la descomposición y solubilización será mayor (Song et al. 2010a). La principal ventaja de esta tecnología se encuentra en que no se necesita agregar ningún tipo de reactivo y el único consumo es la energía eléctrica (Comninellis & Chen 2010).

Se ha reportado que este pre-tratamiento incrementa la concentración de DQOs, aunado a la ruptura de las células y la liberación del material intracelular, lo cual incrementa la producción de metano y disminuye el tiempo de digestión (Barrios *et al.* 2017). En la práctica, la transferencia de masa tiene un papel decisivo en el rendimiento de los equipos (Pérez-Rodríguez *et al.* 2019). La mejora en la eficiencia en reactores electroquímicos

requiere aumentar el coeficiente de transferencia de masa y también lograr una distribución de transferencia de masa más uniforme a lo largo del reactor.

El rendimiento y la eficiencia de los procesos electroquímicos dependen en gran medida de los fenómenos con la hidráulica de la celda y el transporte de masa. Algunos de los fenómenos implicados en el comportamiento del reactor electroquímico son (Barrera-Díaz *et al.* 2014):

- Hidráulica, que describe la distribución de fluido dentro de la celda, sus desviaciones y el efecto de caídas de presión.
- Transporte de masa, que describe el transporte de las especies electroactivas a la superficie del electrodo.
- La distribución de corriente y potencial, asociada con la selectividad de reacciones electroquímicas y, por lo tanto, con la eficiencia de corriente.
- Migración de las especies electroactivas de la superficie del electrodo al medio (lodo).

Electrodos de diamante dopado con boro

Este tipo de electrodos de nueva generación están formados por la deposición de una capa de diamante sobre un sustrato que normalmente suele ser silicio para que con ello se vea favorecido el flujo de corriente hacia el electrodo y a su vez servir como soporte mecánico (Comninellis & Chen 2010). La alta estabilidad electroquímica hace del diamante un material electródico altamente competitivo comparado en cuanto a características y rendimiento con recubrimientos de óxidos de plomo y de estaño, los cuales fácilmente suelen sufrir de ataques químicos debido a los componentes de las aguas residuales (en este caso de los lodos) y en ocasiones liberan compuestos de alta toxicidad en el agua tratada (Chen 2004). Por último, el diamante presenta una amplia ventana electroquímica en medios acuosos la cual se encuentra en el intervalo de -1.35 a +2.3V (Barrera-Díaz *et al.* 2014). Esta característica probablemente es la más importante que tienen estos electrodos, dado que posibilita alcanzar rendimientos eléctricos muy elevados y desarrollar procesos que con otros electrodos se verían enmascarados por la oxidación del agua (Chen 2004).

La electrooxidación de lodos de purga con electrodos de diamante dopado con boro demostró solubilizar parcialmente la materia orgánica de este tipo de subproductos (Barrios *et al.* 2017). De acuerdo con ese trabajo, al tener un mayor porcentaje de ST se requiere una mayor densidad de corriente para lograr la solubilización. En contraste, mayores densidades de corriente a bajas concentraciones de sólidos indican una oxidación parcial de la materia orgánica y en consecuencia un menor potencial de producción de metano.

En un experimento realizado por Barrios *et al.* (2017) se probaron tres intensidades de corriente (14.3, 21.4, 28.6 mA cm⁻²) en una celda electroquímica, durante 30 minutos. Usaron

electrodos de diamante dopado con boro de forma circular con un diámetro de 100 mm y un área superficial de 70 cm² y una separación entre electrodos de 9 mm. Se usó un reactor semi batch, que contaba con un agitador el cual se programó a una velocidad suficiente para mantener al lodo homogéneo y que además no rompiera los flóculos en la mezcla y evitar la separación en fases (líquido-sólido) (100 rpm) y a una temperatura de 25°C. A una concentración de ST del 3% de ST y aplicando una densidad de corriente de 28.6 mAcm⁻² se logró un grado de solubilización del 2.8% y un incremento en la producción de metano de hasta el 80%. Las mediciones de ácidos grasos volátiles presentes en las pruebas de digestión mostraron que el pre-tratamiento por electrooxidación no ocasiona su acumulación por lo que la digestión ocurre de manera estable.

La **Tabla 6.6** presenta un resumen de algunos procesos de pre-tratamiento y los principales efectos reportados en los lodos. En la cual se presentan cuáles son los parámetros que se modifican después de pre-tratamiento, entre estos están la concentración de AGVs, una disminución de la distribución del tamaño de partícula, la solubilización de la DQO y la producción de metano.

Tabla 6.6 Procesos de pre-tratamiento y principales efectos en la digestión anaerobia

Pre-tratamiento	Efectos del pre-tratamiento	Concentración de AGVs, mgL ⁻¹	Grado de solubilización, %	L-N CH ₄ kg ⁻¹ SV _{iniciales}	Referencia
Adición de enzimas hidrolíticas endógenas (amilasa + proteasa)	Reducción del tamaño de partícula de 87.4 a 65.8 µm	De 133 a 1,719	11.07	De 10 a 13	Yu <i>et al.</i> 2013
Trituración de fibra de sisal	Reducción en el tamaño de partícula a 2 mm	< 10 mgL ⁻¹	NR	De 1.76 ⁻⁴ a 2.16 ⁻⁴	Mshandete <i>et al.</i> 2006
Ozonificación (1.33 mg Gsst⁻¹)	Aumento en la DQOs Disminución en los SST	NR	NR	ND	Ak <i>et al.</i> 2013
Ultrasonido	Reducción de SV de 14.4 gL ⁻¹ a 11-12 gL ⁻¹ (17%) Disminución de la viscosidad y del tamaño de partícula 36.3 a 9.6 µm (70%)	NR	20	De 221 a 325 L CH ₄ kg ⁻¹ COD	Bougrier <i>et al.</i> 2006
Ozonificación	Reducción de sólidos SV de 14.4 gL ⁻¹ a 9-10 gL ⁻¹ (30%) Disminución de la viscosidad	El medio se acidificó a 5.8	20	221-272 L CH ₄ kg ⁻¹ COD	
Térmico	Reducción de SV de 14.4 gL ⁻¹ a 7 gL ⁻¹ (51%) Disminución de la viscosidad	El medio se acidificó a 5.8	50	221-333 L CH ₄ kg ⁻¹ COD	
Térmico, a presión, y con descompresión	Aumento de la DQOs medido como grado de solubilización (37%)	NR	37	De 220 a 378	Sapkaite <i>et al.</i> 2017
Electrooxidación	Aumento de la DQOs (19%)	NR	2.8	63 a 115	Barrios <i>et al.</i> 2017

NR: No reportado

Pre-tratamiento	Efectos del pre-tratamiento	Concentración de AGVs, mgL⁻¹	Grado de solubilización, %	L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{iniciales}	Referencia
Ácido paracético	Aumento en los AGVs (2,000%) Aumento en la solubilización de la DQO (90%)	De 328 a 6,600	NR	De 147 a 178	Appels <i>et al.</i> 2011
Micro aireación con adición de cenizas	Mejora en la hidrólisis Aumento de la DQOs (78%) Aumento de proteínas solubles (525%) Aumento de azúcares totales (200%) Reducción de STV (19%) Reducción de SSV (29%)	NR	15	De 59 a 120	Montalvo <i>et al.</i> 2018
Micro aireación con adición de metales	Mejora en la hidrólisis: Aumento de la DQOs (78%) Aumento de proteínas solubles (525%) Aumento de azúcares totales (200%) Reducción de STV (19%) Reducción de SSV (29%)	NR	15	De 59 a 106	
Hidrólisis térmica	Rompe partículas y componentes microbianos Sustracción componentes celulares Incremento de las proteínas solubles (40%) Incremento de los carbohidratos solubles (235%)	De 800 a 8,200	30	De 194.5 a 273.2 L CH ₄ kg COD	Choi <i>et al.</i> 2018

NR: No reportado

Pre-tratamiento	Efectos del pre-tratamiento	Concentración de AGVs, mgL ⁻¹	Grado de solubilización, %	L-N CH ₄ kg ⁻¹ SV _{iniciales}	Referencia
Biológico	Reducción de SSV en el licor mezclado 40% Decremento en SPE de 167.2 a 121.7 g kg ⁻¹ (27%)	133,520 a 1,376,310	68	171-193 L CH ₄ Kg ⁻¹ COD	Ding <i>et al.</i> 2017
Hidrólisis térmica	Reducción de SSV (43%) Aumento en las proteínas solubles (1080%) Aumento en los carbohidratos solubles (1460%) Aumento en los AGVs (1580%) Aumento en el nitrógeno soluble (4,080%) Aumento de sulfuro disuelto (190%)	De 250 a 4,210	45	70-180 L CH ₄ kg ⁻¹ COD	Han <i>et al.</i> 2017
Ultrasonido	Reducción del tamaño de partícula promedio (73%) Aumentos de la DQOs (12.58%) Incremento en la concentración de amonio (%)	NR	42	NR	Li <i>et al.</i> 2016
Ultrasonido Ozonación	Reducción promedio de tamaño de partícula (82%)	NR	40	NR	
Microondas	Aumento de área superficial específica de las partículas (46%) Aumento en el COT (110%)	NR	NR	De 226 a 324	Martínez <i>et al.</i> 2017

NR: No reportado

Como se ha mencionado y descrito a lo largo del tema, diversos autores han propuesto al grado de solubilización como un factor que tiene una relación directa con el aumento en la producción de metano. Sin embargo, cuando se comparan los grados de solubilización y la producción de metano reportada en diferentes trabajos, puede observarse una relación de puntos que tienen cierta tendencia en el caso de algunos puntos, pero no se observa una correlación significativa entre ellos ($R^2=0.068$), como se puede apreciar en la **Figura 1.4**. Por ello, en este trabajo se analizarán los parámetros en los que los autores identifican una relación directa con la producción de metano, como son tamaño de partícula, ácidos grasos volátiles y solubilización de sustancias poliméricas extracelulares.

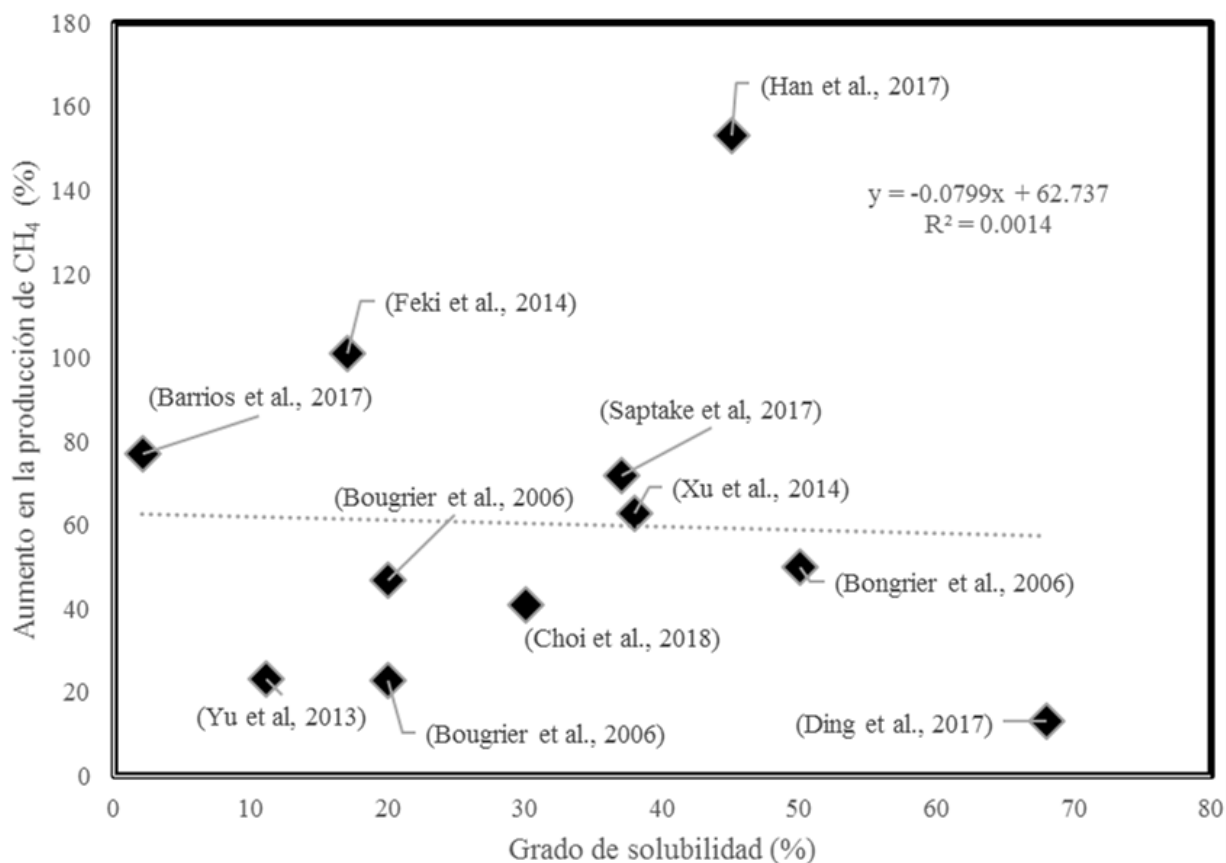


Figura 6.3 Grado de solubilización vs aumento en la producción de metano reportada por diversos autores

7. METODOLOGÍA

7.1 Muestreo de lodos y preparación de la muestra

El lodo empleado provino de la PTAR Cerro de la Estrella, ubicada en la Delegación Iztapalapa, al Oriente de la Ciudad de México (**Figura 7.2**). Dicha PTAR inició operaciones en 1971, tiene una capacidad de tratamiento de $3,000 \text{ L s}^{-1}$, y el agua tratada se utiliza principalmente en el riego agrícola y para el llenado de canales de la zona chinampera de Xochimilco (CONAGUA 2015) (**Figura 7.3**). Además, se estima que tiene un potencial de energía eléctrica de $1\,898 \text{ kW-h d}^{-1}$ y una producción de metano de $12\,661 \text{ m}^3 \text{ de CH}_4 \text{ d}^{-1}$ (Mantilla-Morales 2016). Las muestras de lodo residual fueron tomadas directamente de la válvula de purga del sedimentador secundario en contenedores plásticos de 20 litros. Estos se dejaron sedimentar de 10 a 15 minutos y posteriormente el sobrenadante será retirado con ayuda de mangueras de hule (**Figura 7.1**). Este proceso se repitió hasta que no se observó sedimentación de los sólidos posterior a los 20 minutos. Finalmente, las muestras fueron trasladados al Laboratorio de Ingeniería Ambiental, ubicado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM (LIA-II).



Figura 7.1 Procedimiento de muestreo en la PTAR Cerro de la Estrella

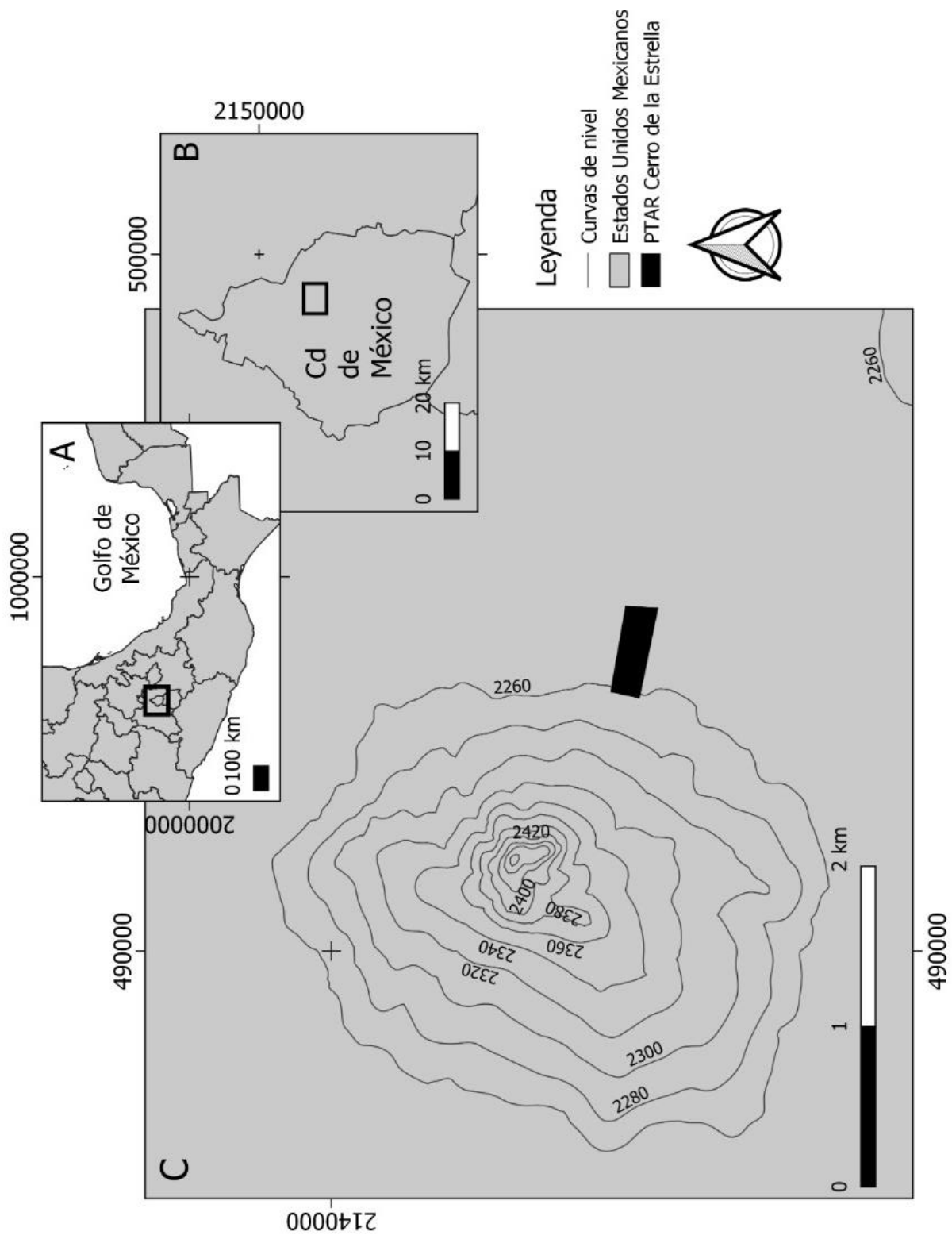


Figura 7.2 Mapa de ubicación de la PTAR Cerro de la Estrella

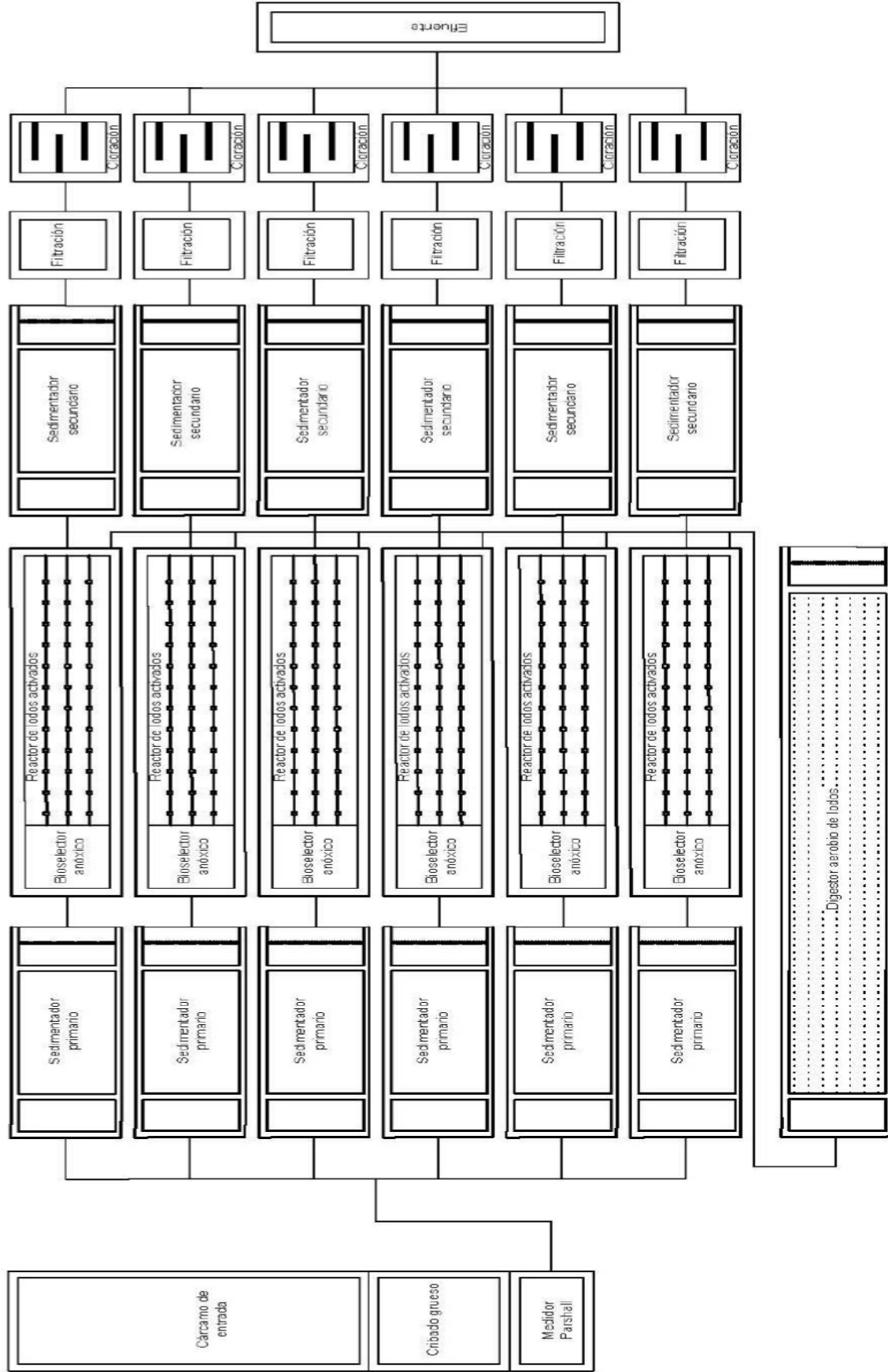


Figura 7.3 Diagrama de planar general. PTAR Cerro de la Estrella (Perez-Rodriguez 2019)

7.2 Preparación de la muestra

Las muestras de lodos se dejaron en almacenamiento temporal a una temperatura de 3°C. Al lodo se le dio un tiempo de dos horas en reposo para lograr mayor sedimentación de partículas y posteriormente el sobrenadante fue decantado y el lodo centrifugado a 1,400 g durante 20 minutos (Centrífuga marca Beckman Coulter, modelo Avanti J-26S XPI con un rotor JA-10). El lodo concentrado se ajustó a una concentración de 3% basado en estudios anteriores y se tamizó con el objetivo de eliminar material de gran tamaño presente en el lodo residual y así evitar el taponamiento de mangueras y de la celda; este tamizado se realizó con un tamiz de 0.3 mm (Barrios *et al.* 2017; Pérez-Rodríguez *et al.* 2019).

7.3 Propuesta de análisis de tamaño de partícula

Influencia de la recirculación en el cambio de la distribución de tamaño de partícula

Con el fin de identificar la influencia que el paso del lodo residual por el sistema de electrooxidación, es decir, mangueras, bombas, agitación etc., se incluyeron pruebas donde el lodo se hacía pasar por dicho sistema densidad de corriente a flujo de 5 L min⁻¹ como se muestra en el siguiente diagrama (Figura 7.4).

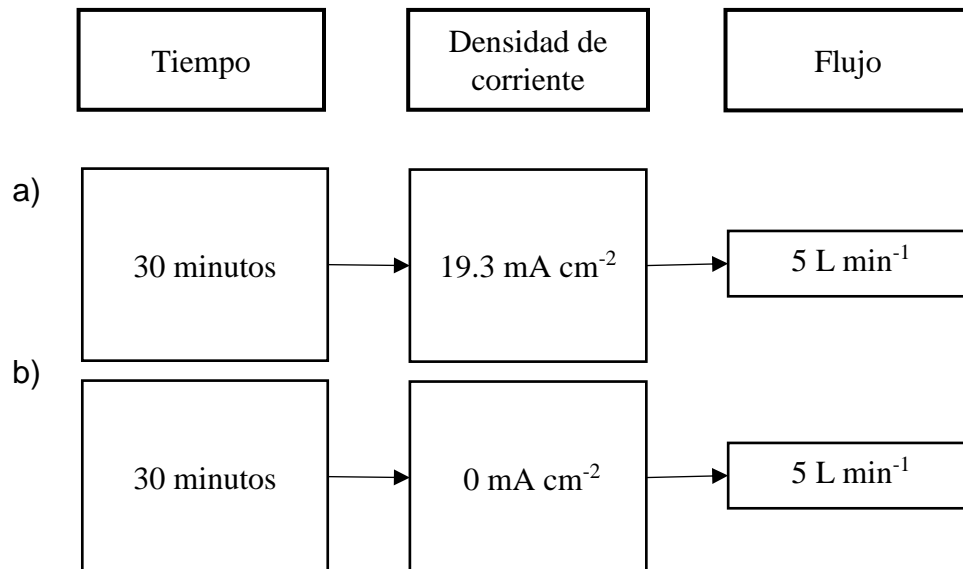


Figura 7.4 Diagramas de flujo de a) pre-tratamiento para prueba de recirculación y b) recirculación para prueba de efecto de distribución de tamaño de partícula

Para el análisis de tamaño de partícula se propuso una medición cualitativa basada en el procesamiento digital de imágenes obtenidas en el microscopio. Para ello, se empleó un programa de cómputo desarrollado en Matlab (MathWorks®) por el Grupo Tratamiento y Reúso del Instituto de Ingeniería de la UNAM, el cual analiza el número de partículas en una muestra diluida de lodo (crudo, recirculado o pre-tratado) a través de una segmentación de

objetos, clasificación por tamaños y cuantificación, incorporando diferentes herramientas de procesamiento de imágenes y algoritmos descritos más adelante, como es recomendado por diferentes autores (Avci & Varol, 2009; Belanche-Muñoz & Blanch, 2008; Dogantekin *et al.*, 2008; Perona & Malik, 1990).

Este sistema detecta las regiones de interés con base en los niveles de gris locales de la imagen, se identifican los objetos en función de su relación con el fondo de la imagen, para posteriormente comparar los píxeles considerados como partículas con una escala asignada a partir de una imagen de una escala micrométrica. Posteriormente los datos generados son agrupados y analizados estadísticamente con Matlab. Este proceso se explica a detalle a continuación y se muestra en forma de diagrama más adelante.

Pasos en la captura y el procesamiento de imágenes:

Captura de base de datos de imágenes

El análisis de imágenes es la manipulación de información dentro de una imagen para convertirla en una forma más útil, mientras que el análisis de imágenes digitales es la manipulación de imágenes digitales utilizando una computadora. El análisis de imágenes generalmente requiere el procesamiento de imágenes, que es la conversión de una imagen en otra (Jarvis *et al.*, 2005).

Para adquirir imágenes de las partículas de lodo se llevó a cabo una dilución con agua de 1:5 con un volumen total de 50 ml y posteriormente se agitó de una manera gentil para evitar el rompimiento de los flóculos. La dilución puede afectar el tamaño de las partículas por lo que la dilución debe ser la misma en todas las pruebas (Koivuranta *et al.* 2013). En un portaobjetos se colocó aproximadamente 1 ml de esta dilución y se cubrió con un cubreobjetos para proceder a la toma de fotografías.

Las imágenes fueron tomadas usando un microscopio óptico Carl Zeiss AxioLab A1 y una cámara de color U2-1480LE-C-HQ USB2 de la marca Development Systems. Para recopilar imágenes homogéneas, todas las fotografías se adquirieron con una resolución de 2560 x 1920 píxeles sin compresión y a su vez cada uno de los píxeles tiene una longitud por lado de 0.33156 μm . La **Figura 7.5** muestra el sistema y el proceso de adquisición de la imagen y la **Figura 7.6** un ejemplo de una imagen original capturada.

Conversión a escala de grises

Un primer paso fue realizar una conversión de modelo de color RGB a nivel de gris para cada imagen, esto, con el fin de facilitar la aplicación de los algoritmos de procesamiento digital.

Algoritmo de filtrado de la mediana

El filtrado de mediana es un proceso no lineal útil para reducir el ruido impulsional o de sal y pimienta. También es útil para preservar los bordes de una imagen al tiempo que reduce el ruido aleatorio (Koivuranta *et al.* 2013). En un filtro de mediana, una ventana de un tamaño de 5x5 píxeles se desliza a lo largo de la imagen, y el valor de la mediana de la intensidad de los píxeles dentro de la ventana se convierte en la intensidad de salida del píxel central que se procesa.

Ecualización del histograma

Este método incrementa el contraste global en muchas imágenes, especialmente cuando las informaciones relevantes de la imagen están representadas por valores de contraste cercanos. A través de este ajuste, las intensidades pueden ser mejor distribuidas en el histograma. Esto permite ganar un mayor contraste a las áreas de menor contraste local. La ecualización del histograma logra lo anterior al dispersar de manera efectiva los valores de intensidad más frecuentes. Este método es útil en imágenes con primero y segundo plano ambos brillosos u oscuros. Este cálculo no es computacionalmente intensivo.

Binarización por medio de umbral local

La umbralización de imágenes es una actividad común en muchas computadoras y aplicaciones gráficas. La meta de la umbralización es clasificar a los píxeles como “partícula” o “fondo”. La umbralización adaptativa es una forma de umbralización que toma en cuenta variaciones espaciales en iluminación y usa la intensidad media local alrededor de la vecindad del píxel (Bradley & Roth 2007). La idea principal en este algoritmo es que cada píxel es comparado con un promedio de los píxeles circundantes. Específicamente, una media móvil aproximada de los últimos píxeles vistos es calculada mientras se traslada una ventana a lo largo de la imagen. Si el valor para el píxel central es 10% menor que la media, entonces se toma como negro (fondo), de otra forma se toma como blanco (partícula).

Filtro de tamaño y manchas conectadas con el borde de la imagen

Se eliminan los objetos con un área por debajo del umbral, lo que no permite que falsas partículas creadas por el objetivo del microscopio o por burbujas de aire se tomen como partículas de lodo. Las manchas conectadas con el borde de la imagen también son eliminadas debido a la incertidumbre de no conocer al resto del *flóculo*, muchas estimaciones erróneas pueden afectar la distribución del tamaño de partícula.

La metodología utilizada empleó operaciones morfológicas como la erosión para eliminar las pequeñas partículas y verificar la conectividad de las manchas con los bordes de la imagen y de esta manera eliminar el ruido de partículas falsas ocasionada por el lente (**Figuras 7.5 y 7.6**).

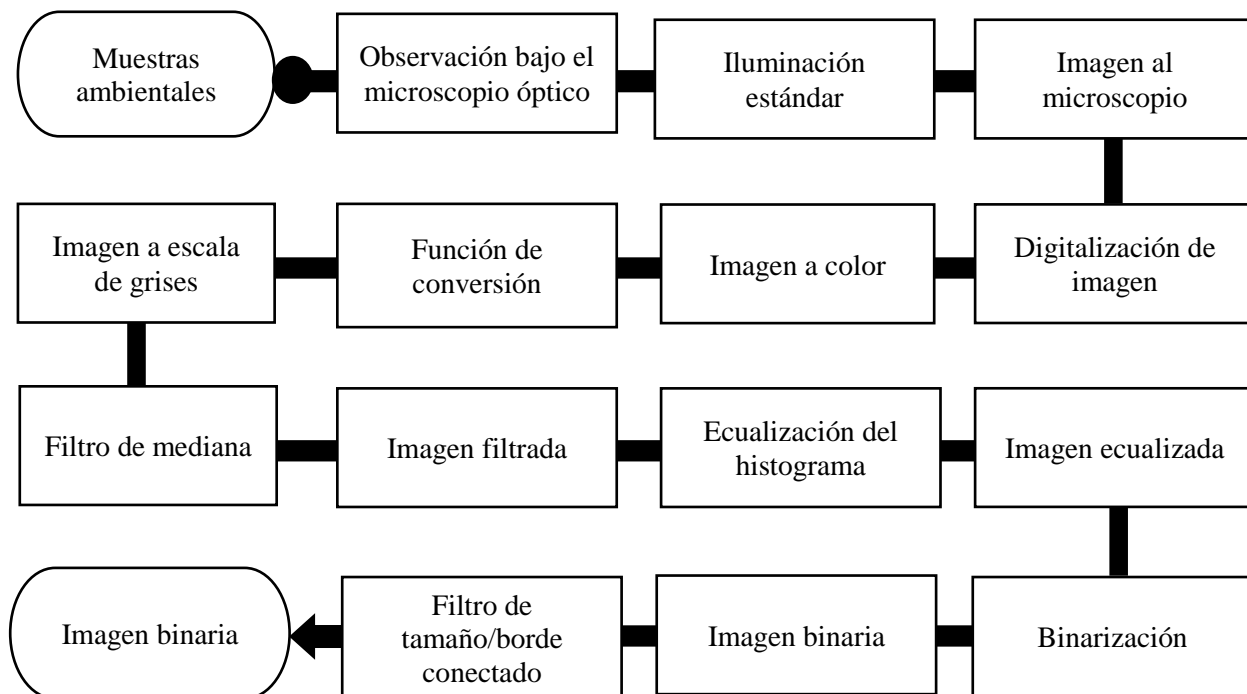


Figura 7.5 Diagrama de flujo. Pasos a seguir dentro del análisis de imágenes

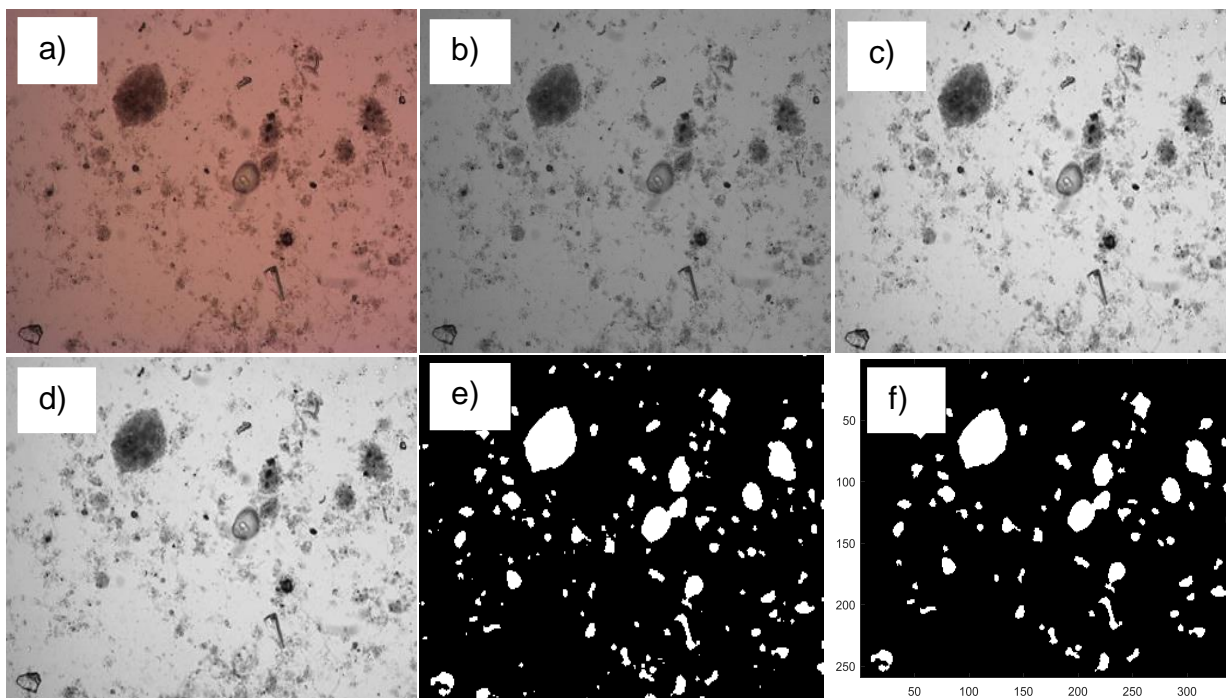


Figura 7.6 imágenes en cada paso del procesamiento: imagen capturada (a), imagen a escala de grises (b), imagen filtrada por mediana (c) imagen ecualizada (d), imagen binaria (e), imagen binaria después de filtro de tamaño (f).

Cálculo del área y diámetro equivalente

Las características usadas para determinar el tamaño de los flóculos fueron el área y diámetro equivalente (DE). Con estas características fue posible generar una base de datos donde los estadísticos para tamaño y rango pudieran ser calculados (**Figura 7.7**).

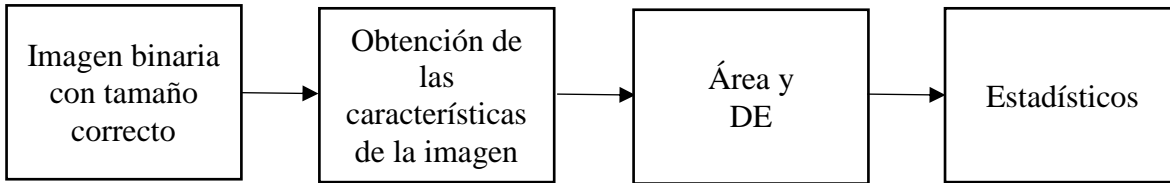


Figura 7.7 Diagrama de flujo del sistema y proceso de recopilación de las características de los objetos identificados

Calcula el número de partículas necesarias de una muestra, el cual se considera una muestra representativa del conjunto de datos (**ecuación 7.1**) (Souza & Menegalli 2011).

$$N_{crit} = e^{1.71 e^{(0.5 r)} (GSD_r - 0.83)} \quad \text{ec. 7.1}$$

Donde r representa a los intervalos de distribución base, siendo igual a 1 para el promedio numérico; 2 para diámetros equivalentes basados en área; y 3 para diámetros equivalentes basados en volumen; GSD_r es la desviación estándar geométrica (**ecuación 7.2**):

$$GSD_r = \left(\frac{d_{r,84}}{d_{r,16}} \right)^{1/2} \quad \text{ec. 7.2}$$

Donde $d_r, 84$ es el diámetro en r base donde se encuentra el 84% de la distribución de partículas, y $d_r, 16$ es el diámetro donde se detecta el 16% de la distribución de partículas.

7.5 Factor de ruptura

Con la finalidad de caracterizar la ruptura en el lodo se realizó el cálculo denominado factor de ruptura (Koivuranta *et al.* 2015; Wang *et al.* 2009). El cual se describe en la siguiente ecuación (**ecuación 7.3**):

$$\text{Factor de ruptura} = (\text{valor1}/\text{valor2}) * 100 \quad \text{ec. 7.3}$$

En donde el valor1 es la media del lodo posterior a una modificación, en este caso lodo recirculado a lodo pre-tratado, en términos de diámetro equivalente, valor2 es la media del lodo crudo en términos de diámetro equivalente. Por lo que un número menor indica una disminución mayor en la distribución de tamaño de partícula después del pre-tratamiento y viceversa.

7.6 Análisis de microscopía electrónica (SEM)

Se llevó a cabo una corrida con el flujo máximo y un tiempo de 30 minutos con un total de dos procesos, de los cuales solo a uno se le aplicó corriente eléctrica, lo anterior con el fin de ver las diferencias tanto del lodo crudo, en el pre-tratado por electrooxidación y el lodo que solo pasa por el sistema de bombas y celda (recirculado).

Los 3 tipos de lodo anteriores se prepararon poniendo una capa delgada de este primero en una membrana de filtración con tamaño de poro de 1 μm hasta formar una capa muy delgada de aproximadamente 1 mm de grosor. Posteriormente estas membranas se cortaron en muestras por triplicado de 0.5 cm^2 , las cuales fueron sumergidas en glutaraldehído al 3% durante 2 horas, concluido este tiempo las muestras fueron sumergidas en etanol a concentraciones de: 70, 80, 90 y 100 (etanol puro) durante 10 minutos, éste último paso se repitió dos veces, seguido por envolver las muestras en pequeñas bolsas de papel arroz, para finalmente ser almacenadas en etanol puro. Dichas muestras se llevaron a punto crítico, seguido de un recubrimiento con oro y analizadas en un microscopio electrónico de electrones (Kashi *et al.* 2014).

7.7 Comparación del método de análisis del tamaño de partícula

Para llevar a cabo la estandarización del método de tamaño de partícula, por medio de imágenes al microscopio, se hicieron 3 lotes de dos corridas con un tiempo de 30 minutos a un flujo de 5 L/min (flujo máximo) en las cuales a uno de ellos no se les aplicó corriente eléctrica, esto con el fin de cuantificar el impacto de la recirculación durante el proceso.

Los diferentes lodos se analizaron por medio de imágenes y además se enviaron a analizar por el método de difracción láser en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (U.S.A.I.I.) en un equipo Mastersizer 2000 Malvern Instrument (**Tabla 7.1**).

Tabla 7.1 Condiciones generales del análisis de tamaño de partícula en el equipo Mastersizer 2000 Malvern Instrument

Método 1:	Dispersión húmeda
Rango de medición:	0.02 a 2000 μm
Unidad de manejo de la muestra:	Hydro 20005
Modelo de análisis:	Propósitos generales
Agente dispersante:	Agua
Índice de difracción del dispersante:	1.33
Índice de difracción de las muestras:	1.52
Forma de las partículas:	Irregular
Velocidad de agitación:	2000 rpm
Tiempo de blanco:	10 s
Tiempo de medición:	10 s
Intervalo de oscurecimiento:	10-20%

7.8 Pre-tratamiento electroquímico

Se realizarán pruebas de pre-tratamiento electroquímico en una celda Diaclean® 106. Dicha celda está constituida por dos electrodos de diamante dopado con boro, los cuales consisten en una película de diamante dopado con boro, soportada sobre un sustrato de silicio con geometría circular, con una superficie activa de 70 cm² (WaterDiam, Switzerland), operando de manera semi-continua (**Tabla 7.2**).

Tabla 7.2 Características principales de la celda electroquímica

Característica	Valor
Densidad de corriente máxima	1 A cm ⁻²
Material de sustrato	Silicio
Diámetro externo del electrodo	100 mm
Superficie activa del electrodo	70 cm ²
Espesor de compartimiento entre electrodos	1 mm

Se empleará una fuente de poder marca BK Precision, modelo 9184, con una potencia (intensidad de corriente) de salida máxima de 2 A. El lodo será bombeado con una bomba marca Ismatec, modelo ISM1078, VC-280, de 1 canal, con una capacidad de flujo que va de 1.7 a 5,400 ml min⁻¹, con un controlador análogo de velocidad variable.

El lodo que se estará recirculando por la celda estará en un contenedor con agitación y control de temperatura, el cual consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio de 320 mm de altura, con un diámetro de 210 mm, equipado con un cilindro de doble efecto donde se coloca el agua para mantener la temperatura constante durante la experimentación por medio de baño María. La agitación a 300 rpm se realizará mediante un agitador con controlador marca Applikon, modelo ADI 1012. El controlador puede ser utilizado en reactores de 1 a 3 litros con medios de baja viscosidad en un rango de velocidad del agitador de 0 – 1,250 rpm. La temperatura será mantenida a 25°C a través de un calentador de circulación por inmersión marca Plystat modelo 12112-00 con un rango de temperatura de temperatura ambiente hasta 100°C.

Las condiciones de operación del pre-tratamiento electroquímico se basan en estudios previos (Pérez-Rodríguez *et al.* 2019). Donde fue definido que el mayor grado de solubilización de la materia orgánica se obtiene con un caudal de 4 L min⁻¹, una densidad de corriente de 9.13 mA cm⁻² y un tiempo de operación de 30 minutos. El flujo fue el parámetro que mayor influencia tiene sobre el grado de solubilización e interfiere con el proceso de transferencia de masa, pudiendo limitarlo, lo que inhibe la tasa de degradación electroquímica como consecuencia de una alta concentración de sólidos (Song *et al.* 2010a). Es por ello que en este trabajo se probarán 3 diferentes valores de flujo (3, 4 y 5 L min⁻¹) (**Figura 7.8**) con el propósito de determinar el efecto del flujo durante el pre-tratamiento de electrooxidación en la producción de metano por medio de DA cuyo arreglo se ilustra en la **Figura 7.9**.

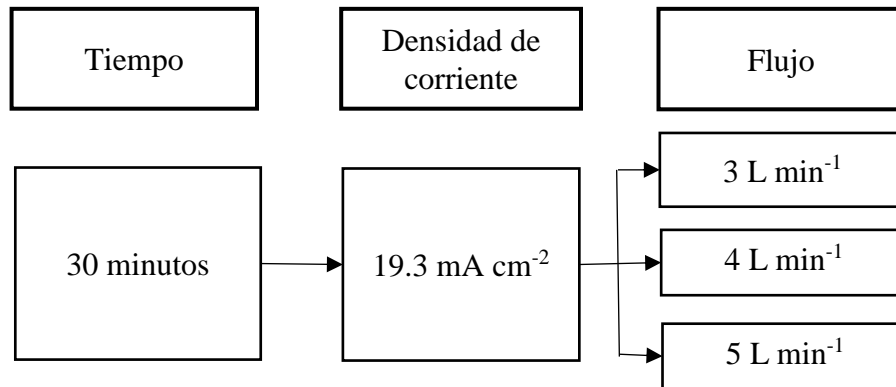


Figura 7.8 Diagrama de flujo del pre-tratamiento electroquímico

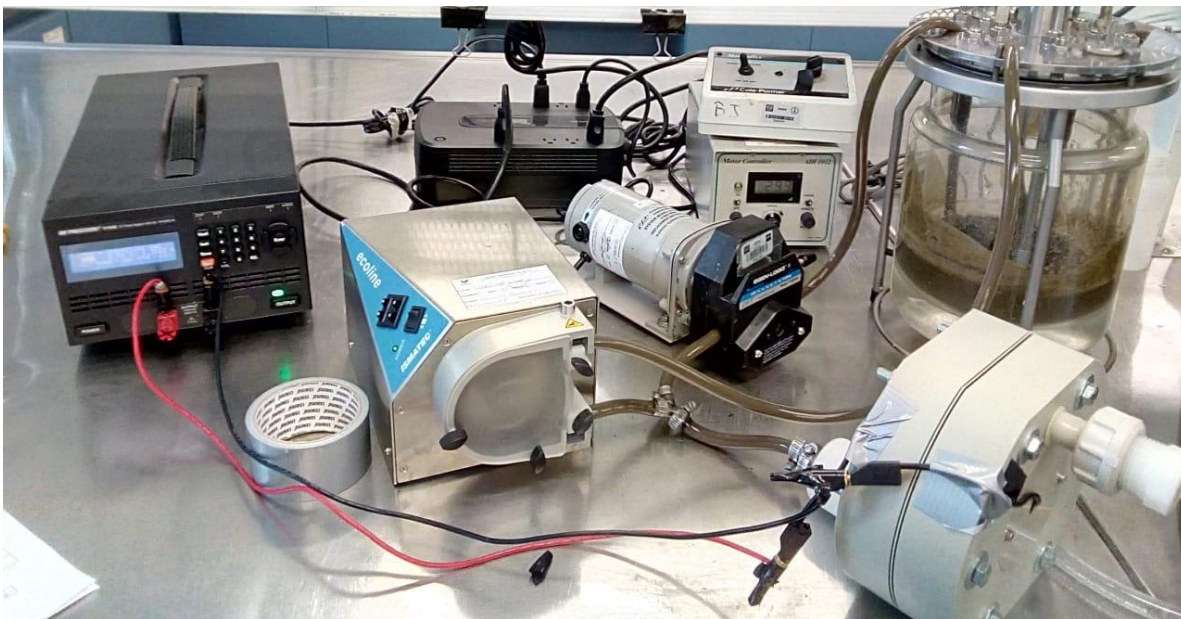


Figura 7.9 Arreglo del sistema de pre-tratamiento de DA en este trabajo de investigación

Los parámetros que fueron analizados antes y después del pre-tratamiento se muestran en la **Tabla 7.3**.

Tabla 7.3 Parámetros de seguimiento a analizar en lodo crudo y lodo con pre-tratamiento electroquímico

Parámetro	Técnica analítica/equipo	Justificación/ Observaciones
pH	Analizador multiparamétrico (Marca Thermo Scientific, Modelo Orion star A329)	Afecta la digestión anaerobia y la electrooxidación
Sólidos totales, %ST	2710. Standard Methods (APHA, 2005)	Indicador de la sequedad del lodo
Sólidos volátiles, %SV	2710. Standard Methods (APHA, 2005)	Indicador de la materia orgánica del lodo
Conductividad eléctrica, S cm⁻¹	Analizador multiparamétrico (Marca Thermo Scientific, Modelo Orion star A329)	Parámetro de control de la electrooxidación.
Demanda química de oxígeno, total (DQOt) mg de O₂ L⁻¹	5220. Standard Methods (APHA, 2005) / Espectrofotómetro UV-VIS DR 5000 (Programa 435),	Parámetro de control de la electrooxidación y de la digestión anaerobia.
Demanda química de oxígeno, soluble (DQOs) mg de O₂ L⁻¹	5220. Standard Methods (APHA, 2005) / Espectrofotómetro UV-VIS DR 5000 (Programa 435).	Parámetro de control de la electrooxidación y de la digestión anaerobia.
Ácidos grasos volátiles, mg L⁻¹ HAc (Anexo 1)	Cromatografía de gases CG-FID	Afecta la digestión anaerobia
Alcalinidad, mg CaCO₃ L⁻¹	Anderson & Yang (1992) / Titulación con H ₂ SO ₄	Afecta la digestión anaerobia
Distribución de tamaño de partícula	Programa de tamaño de partícula por medio de Imágenes	Afecta la digestión anaerobia
Carbohidratos, mg L⁻¹ (Anexo 1)	Antrona /Espectrofotómetro UV-VIS DR 5000, Centrífuga marca Beckman Coulter, modelo Avanti J-26S XPI con un rotor JA-10	Constituyen hasta el 11% de la SPEs
Proteínas, mgL⁻¹ (Anexo 1)	Lowry <i>et al.</i> (1951) /Espectrofotómetro UV-VIS DR 5000, Centrífuga marca Beckman Coulter, modelo Avanti J-26S XPI con un rotor JA-10	Constituyen hasta el 80% de las SPEs

7.9 Limpieza de celda

Después de cada prueba, la celda debe ser sometida a limpieza. Esto, con el fin de evitar que cualquier impureza quede absorbida en la superficie en la superficie de los electrodos después de cada pre-tratamiento. Para ello, se emplean lavados con un litro de solución de sulfato de sodio ($0.5\% \text{ ml V}^{-1}$) a un pH de 2 unidades ajustado con ácido sulfúrico y aplicando la corriente máxima (2 A equivalentes a 28.6 mA cm^{-2}) durante 30 minutos. Posteriormente se enjuaga con agua destilada durante 15 minutos (recirculando) y un enjuague final de igual manera con agua destilada (sin recirculación).

7.10 Potencial bioquímico de metano

Para el análisis del potencial bioquímico de metano (PBM) se utilizará la metodología descrita por Barrios *et al.* (2017), con una relación sustrato-microorganismo (S/X_0) de $0.5 \text{ g SV}_{\text{fed}} \text{ g}^{-1} \text{ SV}_{\text{biomasa}}$ (Holliger *et al.* 2016), temperatura mesofílica (35°C) y un tiempo de 15 días, ya que ha este tiempo se ha observado una producción máxima (Ding *et al.* 2017; Rojas & Espinosa 2012; Zhang *et al.* 2013; Appels *et al.* 2011). El equipo medidor de metano es de la marca Oxitop® Control OC 110, modelo AN-12. Este es un sistema de medición respirométrica para evaluar ensayos de degradación anaerobia bajo condiciones controladas. El equipo monitorea la producción de biogás a lo largo de las pruebas de DA en tiempo real y de manera precisa, puede realizar hasta 12 pruebas simultáneas y requiere pequeños volúmenes de sustrato (80 ml de muestra c/u) (**Figura 7.10**).



Figura 7.10 Preparación de muestras para pruebas PBM

El inóculo utilizado está acondicionado de manera anaerobia, este tiene una concentración de SV de 54 g L^{-1} y una capacidad máxima de producción de metano igual a $1\,537 \text{ L-N CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{inicial}}$ utilizando un sustrato fácilmente biodegradable (ácido acético), además de una producción de metano endógeno de $367.5 \text{ L-N CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{inicial}}$ (**Anexo 2**). Este último valor

se utilizó para restarlo a la producción obtenida de metano y así obtener la producción de metano neta.

La cantidad de metano y composición de biogás se analizó cada 24 horas por medio de cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (CG-TCD) con una muestra de biogás de 0.5 ml.

Factor de corrección:

El CG-TCD provee los valores de concentración en mmoles, por lo que, con el fin de adecuarlos a las unidades requeridas de L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial} se sigue el procedimiento mostrado a continuación.

El valor representativo total de biogás en la muestra se muestra en las ecuaciones 7.4-7.7.

$$V_{in\acute{o}culo} + V_{sustrato} = V_{fase\ l\acute{u}ida} \quad \text{ec. 7.4}$$

$$V_{botella} - V_{fase\ l\acute{u}ida} = V_{fase\ gaseosa} \quad \text{ec. 7.5}$$

$$\text{Factor de correcci3n} = \frac{V_{fase\ gaseosa}}{V_{muestra\ de\ gas}} \quad \text{ec. 7.6}$$

$$FC = \frac{V_{espacio\ de\ cabeza}}{V_{inyectado\ (0.5\ mL)}} \quad \text{ec. 7.7}$$

Para obtener los mililitros totales de metano se multiplicó el valor de moles captados por el factor de corrección calculado, mientras que la normalización de litros de metano a condiciones del sitio, se obtuvo con las ecuaciones 7.8 y 7.9.

Cuantificación de metano:

$$PBM = \frac{\left(\frac{molCH_4 * R * T}{P}\right) * FC}{SV_i} \quad \text{ec. 7.8}$$

$$PBM = \frac{V_{CH_4}}{SV_i} \quad \text{ec. 7.9}$$

Donde, mol CH₄ representa los moles de metano obtenidos por el cromatógrafo de gases empleado, R es la constante de gases ideales (0.0821 atm * L * °K mol⁻¹), T es la temperatura (310.15 °K, temperatura de la cinética), P es la presión en la ciudad universitaria (0.771 atm), FC es el factor de corrección y SV_i son los sólidos volátiles iniciales en kg.

Determinación de la remoción de SV y DQOt.

Con el fin de visualizar la eficiencia de remoción de material orgánico biodegradable se calcula las eficiencias de remoción de SV y DQOt. Estas se obtuvieron con las siguientes ecuaciones.

Eficiencia de remoción de SV:

$$E_{sv} = \left(\frac{SV_i - SV_f}{SV_i} \right) * 100 \quad \text{ec. 7.10}$$

Donde, E_{sv} representa la eficiencia de remoción de SV en unidades de porcentaje, SV_i los SV iniciales en gramos y SV_f los SV finales también en gramos.

Eficiencia de remoción de DQOt:

$$E_{DQOt} = \left(\frac{DQO_{ti} - DQO_{tf}}{DQO_{ti}} \right) * 100 \quad \text{ec. 7.11}$$

Donde, E_{DQOt} representa la eficiencia de remoción de DQOt en unidades de porcentaje, DQO_{ti} la demanda de oxígeno total inicial en mg de $O_2 L^{-1}$ y DQO_{sf} la demanda química de oxígeno total final también en gramos mg de $O_2 L^{-1}$.

7.11 Diseño experimental

Diseño completamente al azar en parcelas divididas

A partir de estudios previos, se ha observado que los cambios en las condiciones de flujo en los pre-tratamientos del lodo tienen un efecto sobre la producción de metano en un proceso de DA. Por ello, se aplicará un experimento que analice el efecto de los valores de flujo, anteriormente mencionados, sobre el pre-tratamiento electroquímico y establezca su relación con el aumento en la producción de metano. Con dicho objetivo, para este trabajo se propuso un experimento con diseño completamente al azar en parcelas divididas. Se considera como parcela grande al lodo residual al que se le aplica el pre-tratamiento electroquímico planteado. Mientras que la parcela pequeña es el comportamiento del lodo sometido a digestión anaerobia a través del tiempo. El objetivo fue determinar las relaciones de la variable independiente o factor (flujo con niveles blanco, 3, 4 y 5 $L \text{ min}^{-1}$), con la variable dependiente (producción de CH_4) cuyo modelo se muestra a continuación (**ecuación 7.12**):

$$y_{ijk} = \mu + T_i + B_j + (TB)_{ij} + D_K + (TD)_{ik} + \epsilon_{ijk} \quad \text{ec. 7.12}$$

$$i = 1,2,3,4; j = 1,2,3; k = 0 \dots 15$$

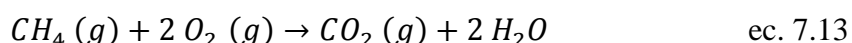
Donde y_{ijk} representa la producción de metano (en unidades de L-N de $CH_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{inicial}}$), en el tiempo k, bloque j y tratamiento i; μ es la media general (en unidades de L-N de $CH_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{inicial}}$), T_i representa el pre-tratamiento del lodo en cuanto al flujo (3, 4 y 5 $L \text{ min}^{-1}$) previo a la DA, B_j es el bloque que representa cada uno de los lotes de lodo muestreados (3 bloques en total) y es un factor aleatorio, $(TB)_{ij}$ representa el error de la parcela grande (también aleatoria), D_k representa el efecto del día k, $k=0, \dots, 15$, $(TD)_{ik}$ es la interacción entre el flujo y el tiempo y ϵ_{ijk} el error residual (**Anexo 3**).

Una vez que se prueban los efectos del modelo **7.12** y si hay diferencias significativas entre los pre-tratamientos, se aplicará una prueba de comparaciones múltiples, la prueba Student-Newman-Keuls (SNK) (Kuehl, 2001).

7.12 Balance energético

Entalpía de la ecuación química de combustión de metano

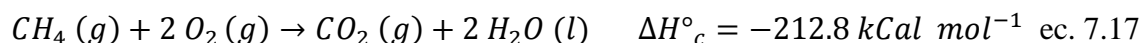
Para llevar a cabo el balance energético se tomó en cuenta la ecuación química de la combustión del metano (**ecuación 7.13**).



Las ecuaciones de reacciones de formación de CO_2 y H_2O con sus respectivas entalpías (ΔH) son las siguientes (**ecuaciones 7.14, 7.15 y 7.16**).



Invirtiendo la ecuación de la formación del metano (se le cambia el signo al calor de formación), multiplicando por 2 la ecuación de formación del agua, incluido su formación y sumándolas, se obtiene la ecuación de la reacción de combustión del metano con su valor de combustión (**ecuación 7.17**), obteniendo una ΔH :



Número de moles en un m^3 de un gas a condiciones estándar

Para condiciones estándar de acuerdo con la EPA (1998) (25°C y 1 atm de presión), el número de moles en un m^3 de cualquier gas es igual a 40.9, utilizando la ecuación de los gases ideales como se muestra en la siguiente ecuación (**ecuación 7.18**):

$$n = \frac{1 \text{ atm} * 1\,000 \text{ L}}{0.08205746 * 289.15^\circ\text{K}} \quad \text{ec. 7.18}$$

$$n = 40.9 \text{ mol m}^{-3}$$

Energía obtenida por cada m^3 de metano obtenido

Con los datos anteriores se obtuvo la energía en forma de calorías por m^3 de metano obtenido, la cual se muestra en la siguiente ecuación (**ecuación 7.19**):

$$212 \text{ kCal mol}^{-1} * 40.9 \text{ mol m}^{-3} = 8670.8 \text{ kCal m}^3 \text{ CH}_4 \quad \text{ec. 7.19}$$

Asimismo, tomando en cuenta que 1 kW-h = 860 kCal, los kW-h obtienen por cada m³ de metano producido se determina con la siguiente ecuación (**ecuación 7.20**).

$$\frac{8670.8 \text{ kCal m}^{-3} \text{ CH}_4}{860 \text{ kCal}} = 10.08 \text{ kW-h m}^{-3} \text{ CH}_4 \quad \text{ec. 7.20}$$

Por lo que a condiciones estándar de 25°C y 1 atm de presión, 1 m³ de metano equivale a 10.08 kW-h de acuerdo con la metodología planteada por Cano *et al.* (2015).

Energía consumida durante el proceso de pre-tratamiento y digestión anaerobia

Para la cuantificación del total de la energía que es consumida durante todo el sistema de pre-tratamiento y DA, se tomó en cuenta la sumatoria de la energía suministrada a la celda, así como la energía requerida para subir la temperatura del lodo durante los 15 días del proceso de DA (35°C).

La energía dirigida al lodo por medio de la celda por pre-tratamiento se obtuvo con la siguiente ecuación (**ecuación 7.21**):

$$\text{Energía suministrada por la celda (W-h L}^{-1}) = T * A * V_{\text{promedio}} / L \quad \text{ec. 7.21}$$

Donde, la energía suministrada por la celda de BDD tiene unidades de W-h L⁻¹, T representa el tiempo de pre-tratamiento (0.5 h), A es la intensidad de corriente aplicada al lodo residual (1.351 A), V_{promedio} se refiere al diferencial de potencial promedio aplicado, y L representa al volumen de lodo pre-tratado (1 L).

La energía utilizada para mezclar el lodo durante la DA se obtuvo gracias a los datos del equipo Oxitop, así como el promedio de y el promedio de los g de SV L⁻¹ del lodo, tal como se muestra a continuación (**ecuación 7.22**).

$$\text{Energía de mezclado} = \left(\frac{\text{Energía utilizada por el equipo } 0.12 \text{ W-h L}^{-1} \text{ d}^{-1}}{\text{g SV L}^{-1} \text{ en el lodo}} \right) * 15 \text{ d} \quad \text{ec. 7.22}$$

$$\text{Energía de mezclado} = 0.9 \text{ W-h L}^{-1}$$

Donde la energía utilizada por el equipo es de 0.12 W-h L⁻¹ d⁻¹ y para el valor de los SV_{iniciales en el lodo} se eligió el promedio del total de las muestras de lodo iniciales ya que estos valores no mostraron cambiar a través de los muestreos (20.9 ± 0.3 g SV L⁻¹ iniciales). Después se multiplica por el tiempo de DA (15 d). Por lo que, se tiene como resultado una

energía de mazclado suministrada total de $0.9 W - h L^{-1}$, éste se consideró un valor fijo para todos los pre-tratamientos y lotes de lodo muestreados.

Finalmente, la energía necesaria para mantener el lodo a $35^{\circ}C$ durante los 15 días de DA se calculó a partir del manual del equipo Oxitop y el promedio de los g de $SV L^{-1}$ del lodo, tal como se muestra a continuación (**ecuación 7.23**)

$$Energía\ térmica = \left(\frac{Energía\ utilizada\ por\ el\ equipo\ 0.25\ W-h\ L^{-1}d^{-1}}{g\ SV\ L^{-1}\ en\ el\ lodo} \right) * 15\ d \quad ec. 7.23$$

$$Energía\ térmica = 1.8\ W - h\ L^{-1}$$

Donde la energía utilizada por el equipo es de $0.25 W - h L^{-1}d^{-1}$ y para el valor de los $SV_{iniciales}$ en el lodo se eligió el promedio del total de las muestras de lodo iniciales ya que estos valores no mostraron cambiar a través de los muestreos ($20.9 \pm 0.3\ g\ SV\ L_{iniciales}^{-1}$). Después se multiplica por el tiempo de DA (15 d). Por lo que, se tiene como resultado una energía térmica suministrada total de $1.18 W - h L^{-1}$, éste se consideró un valor fijo para todos los pre-tratamientos y lotes de lodo residual.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Propuesta del método de análisis de distribución de tamaño de partícula

Para llevar a cabo la estandarización del proceso de análisis de tamaño de partícula en el lodo se utilizó el flujo máximo de bombeo (5 L min^{-1}), así como la corriente y el tiempo predeterminados para todos los experimentos y lotes de lodo residual.

Ajuste en el software de tamaño de partícula

En las imágenes obtenidas por microscopio (**Figuras 8.1**), se pudo observar que en el lodo crudo (**Figura 8.1a**) las partículas se ven más grandes y las imágenes más limpias de partículas más pequeñas alrededor, en comparación, con las imágenes de lodo pre-tratado (**Figura 8.1b**) y recirculado (**Figura 8.1c**) las cuales se observan con imágenes de menores dimensiones con el mismo lente y la imagen puede parecer más sucia y no tan uniforme como en la anterior. A simple vista se puede intuir que el lodo crudo tiene partículas de mayor dimensión en comparación con los otros dos. Sin embargo, la diferencia no es tan notable en los lodos recirculado y pre-tratado. Cabe resaltar que en todas las pruebas de análisis hechas se obtuvieron características similares a las mostradas en estas imágenes.

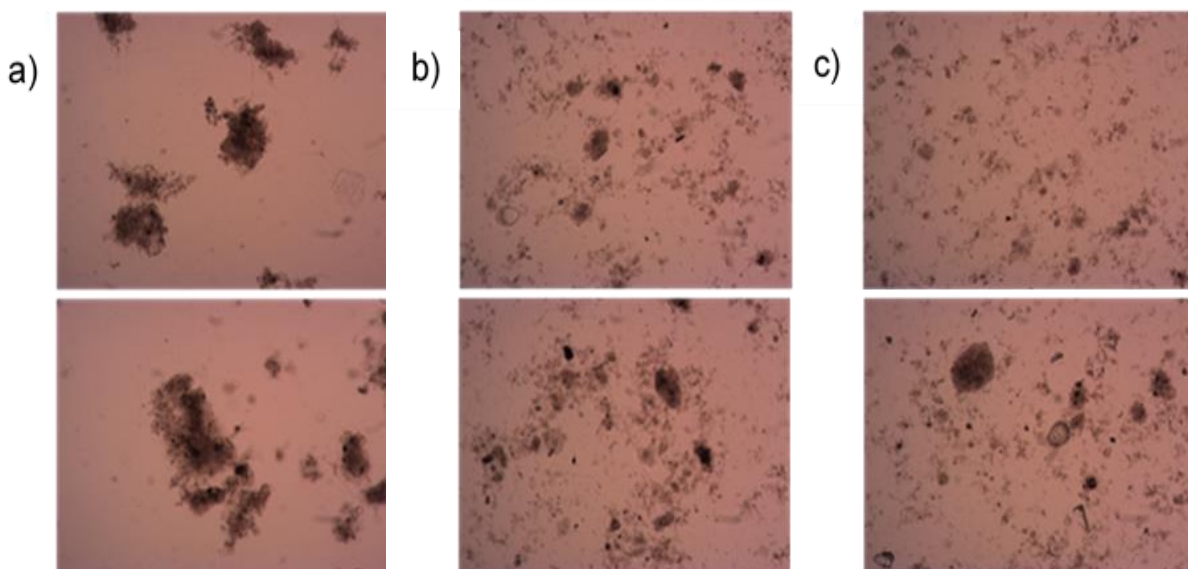


Figura 8.1 Imágenes al microscopio (10x). ^(a) Lodo crudo, ^(b) Lodo pre-tratado, ^(c) Lodo recirculado

Imágenes del lodo crudo y pre-tratado fueron observadas con la primera versión del software de tamaño de partícula creado por el Grupo de Tratamiento y Reúso (**Figura 8.2**) las cuales dieron como resultado características muy similares entre el lodo crudo y el pre-tratado, mostrando que el lodo pre-tratado era ligeramente mayor su tamaño de acuerdo con el percentil 75 como se muestra en la **Tabla 8.1**.

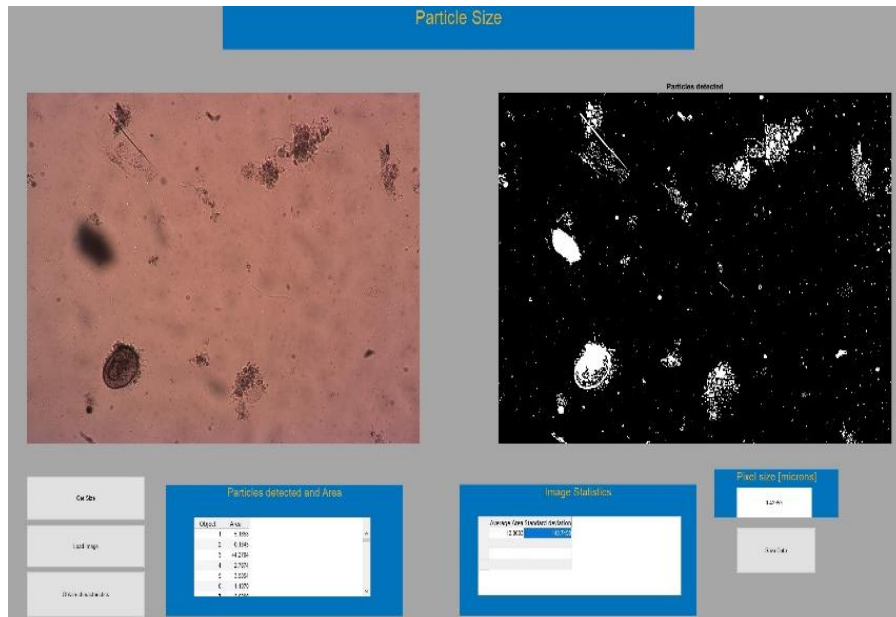


Figura 8.2 Análisis de las imágenes en el software

Tabla 8.1 Ejemplo de percentiles de área de lodo crudo y pre-tratado

	Percentil		
	25	50	75
Lodo crudo (μm^2)	0.659	1.758	6.266
Lodo pre-tratado (μm^2)	0.659	1.868	6.375

Esto podría deberse a que el software no es capaz de detectar partículas más pequeñas visibles en las imágenes presentadas, por lo que se decidió hacer un ajuste al software para hacer más sensible la detección de las partículas en la imagen y como resultado se obtuvo la **Figura 8.3** y **8.4**.

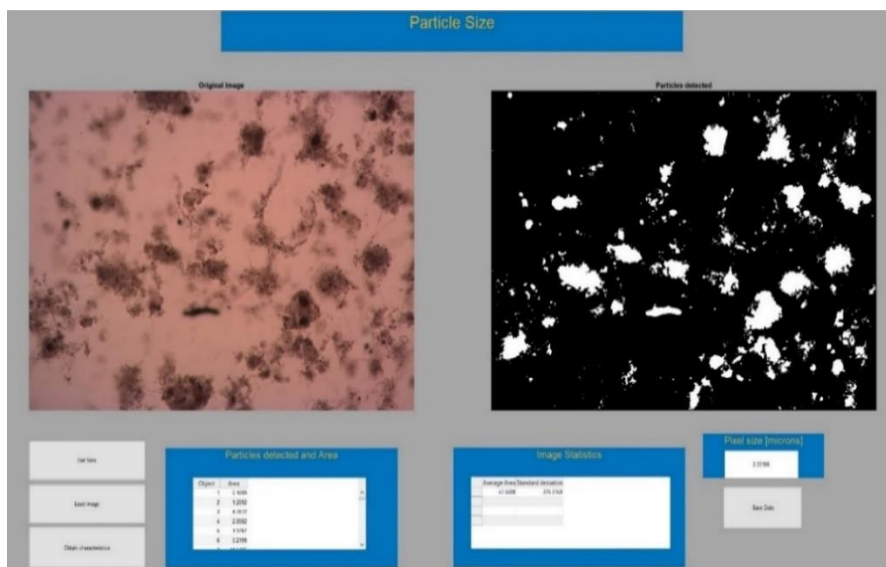


Figura 8.3 Vista del análisis por imagen de lodo crudo

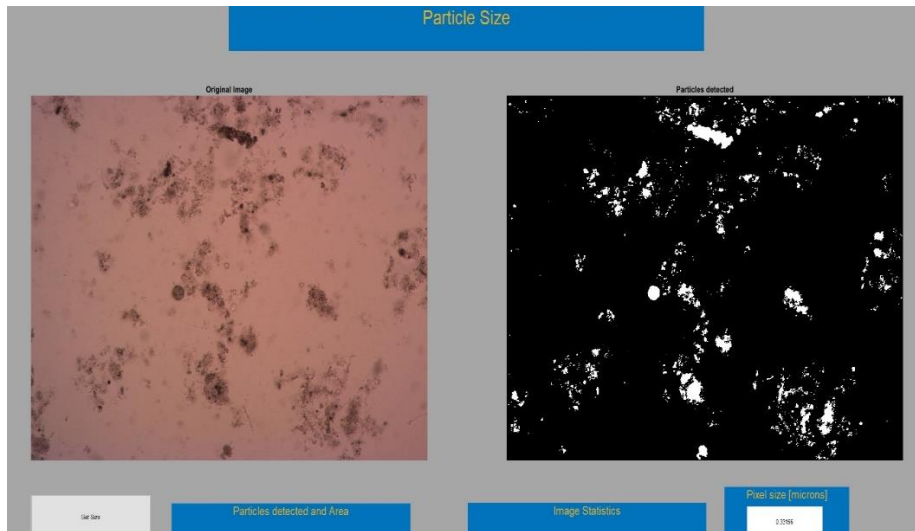


Figura 8.4 Vista del análisis por imágenes de lodo pre-tratado

Con este ajuste se obtuvo un resultado más cercano a lo que se debería considerar como una partícula en cada imagen. Esto se puede comprobar en el histograma (**Figura 8.5**), donde se observa una probabilidad más alta de encontrar partículas de hasta 6-13 μm en el lodo pre-tratado (barra amarilla), en partículas de 13-27 μm se encuentran un porcentaje mayor de partículas de lodo recirculado (barra naranja) combinada con lodo pre-tratado y a menor medida de crudo y a partir de partículas con un tamaño superior a los 36 μm solo se encuentran partículas de lodo crudo.

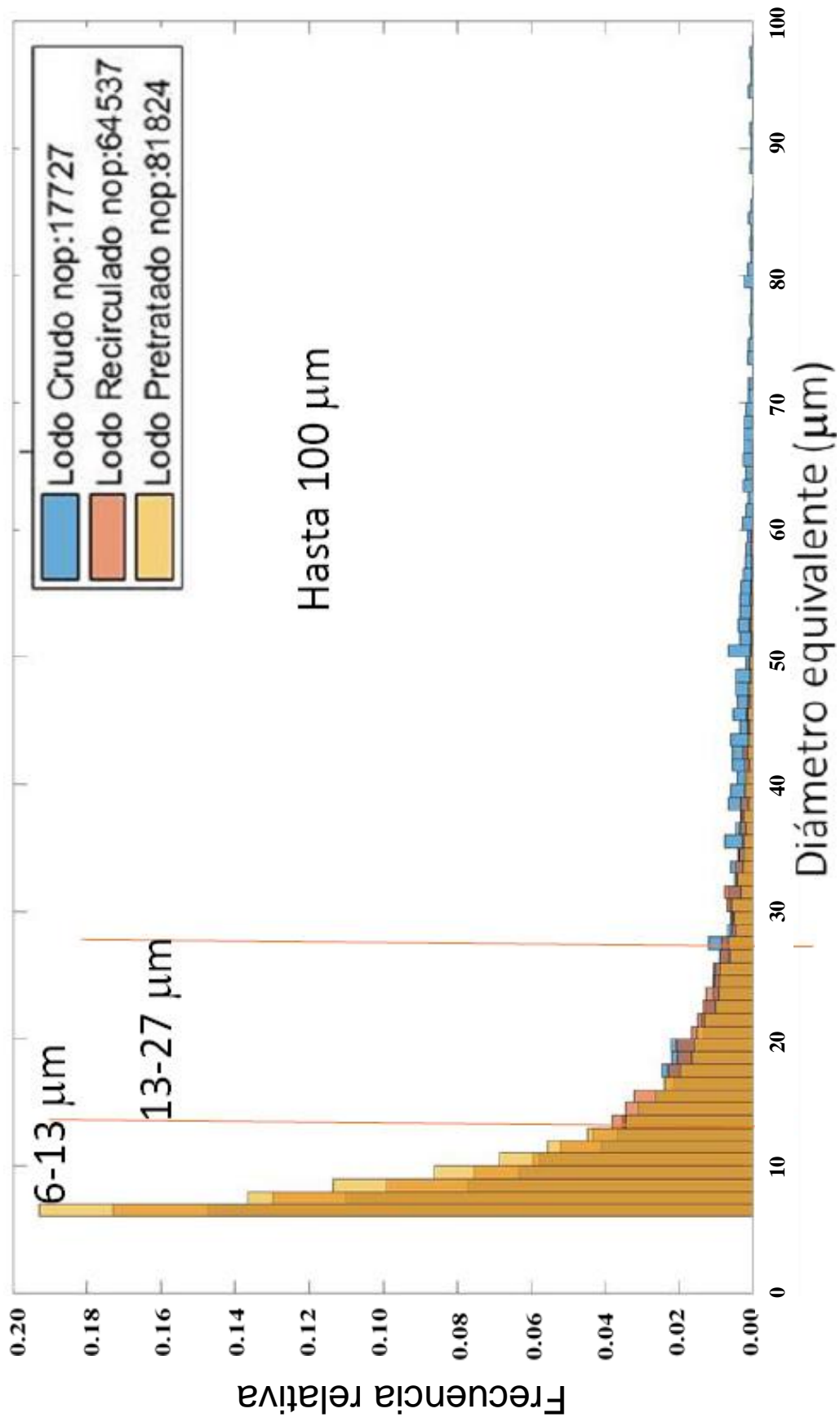


Figura 8.5 Histograma de frecuencias relativas de tamaños de partícula en las muestras de lodo crudo, recirculado y pre-tratado por electrooxidación

8.2 Efecto de la recirculación sobre la solubilización del lodo y la distribución de tamaño de partícula

8.2.1 Muestreo de lodos

Para la realización de este trabajo se llevaron a cabo un total de 4 muestreos de lodo residual secundario en la planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella. Las muestras fueron sedimentadas y decantadas, y posteriormente analizadas para determinar su calidad. Anterior al pre-tratamiento de recirculación y electrooxidación, las muestras fueron centrifugadas y ajustadas a una concentración de ST del 3%.

8.2.2 Seguimiento de electrooxidación, limpieza y caracterización general

Con el fin de observar el efecto de la recirculación sobre los cambios en la distribución de tamaño de partícula se emplearon 4 lotes de lodo residual. El lodo fue sometido a un pre-tratamiento de electrooxidación a 5 L min^{-1} y paralelamente se recircula el lodo residual por el sistema, pero sin aplicar corriente, lodo recirculado (LR). En las **Figuras 8.6 y 8.7** se presenta el seguimiento del diferencial de potencial de cada una de los pre-tratamientos realizadas durante la electrooxidación y durante la limpieza. El seguimiento del diferencial de potencial durante la electrooxidación de cada pre-tratamiento indicó que fue uniforme y descendente, así como en las limpiezas de la celda; esto se atribuye a que la resistencia durante el proceso disminuye conforme avanza el tiempo del pre-tratamiento, debido a la hidrólisis de los polímeros a monómeros solubles simples (Veluchamy *et al.* 2017). Además, debido a que los valores de diferencial de potencial tienen una baja desviación estándar equivalente a 0.45 V se puede concluir que la limpieza permitió remover las posibles impurezas de la superficie (Pérez-Rodríguez, 2019).

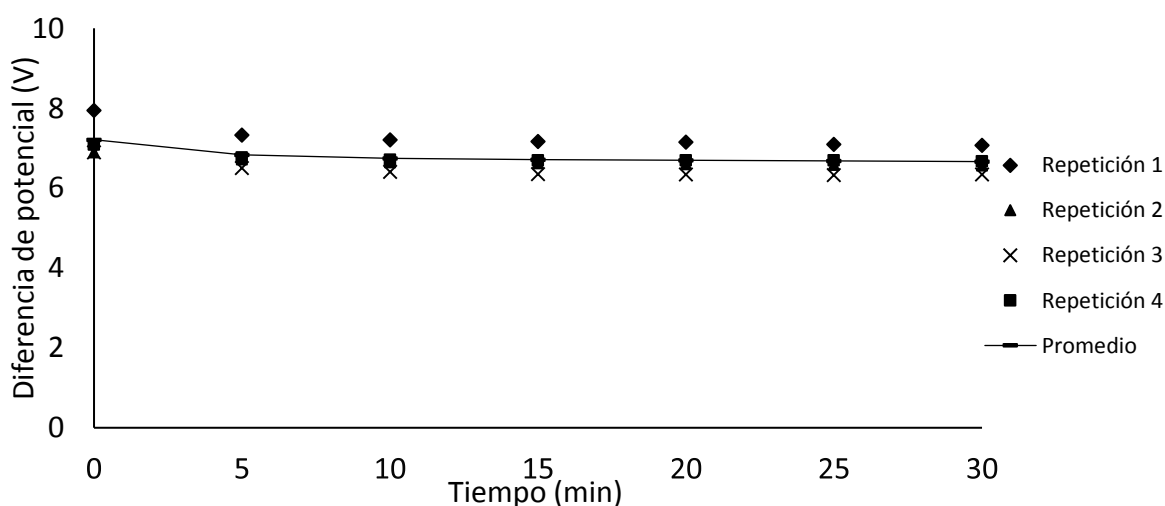


Figura 8.6 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante el proceso de electrooxidación

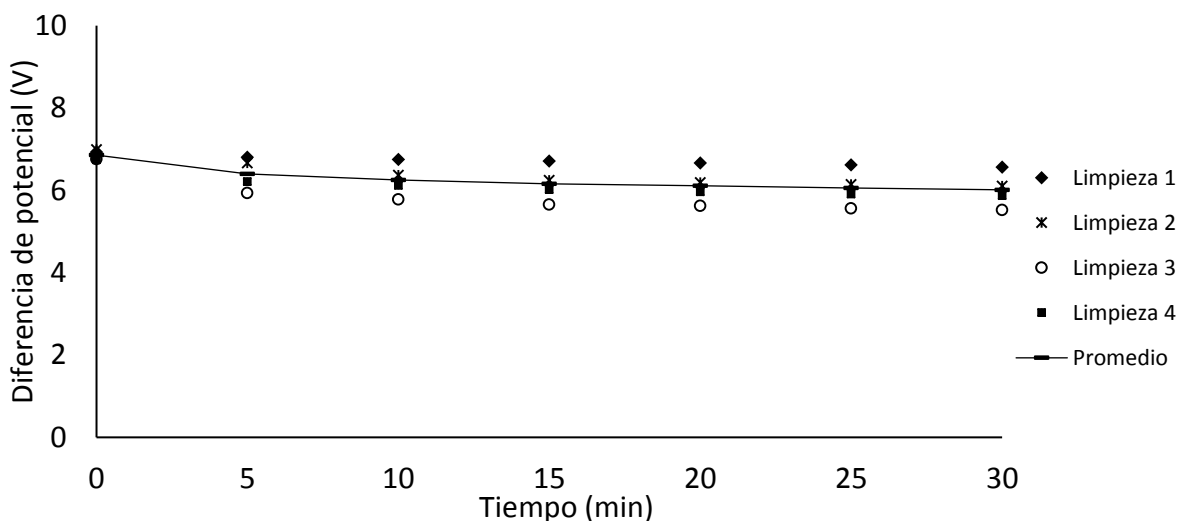


Figura 8.7 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante la limpieza de la celda

De igual manera se puede observar que en las limpiezas y cambio de polaridad hay una disminución de la conductividad después de cada limpieza, ya que se ha consumido electrolito de la solución de limpieza (**Tabla 8.2**). Los sólidos no presentaron cambios significativos, lo que se ha visto en investigaciones anteriores. En adición, se consumieron electrolitos como se esperaba tanto en los pre-tratamientos como en las limpiezas (**Tabla 8.3**).

Tabla 8.2. pH y conductividad antes y después de la limpieza de celda

pH		Conductividad (mS cm^{-1})	
Inicial	Final	Inicial	Final
2.01 ± 0.08	2.05 ± 0.1	10.6 ± 0.6	10.2 ± 0.6

*Promedio y desviación estándar a partir de datos obtenidos de los 4 lotes de lodo residual

Tabla 8.3 Promedio de resultados de caracterización del lodo crudo, recirculado y pre-tratado

	LC	LR	LP
pH	6.87 ± 0.17	6.95 ± 0.18	7.02 ± 0.16
Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	$1\ 504 \pm 115.54$	$1\ 597 \pm 177.43$	$1\ 565 \pm 232.87$
ST (g L^{-1})	30.2 ± 0.54	30.0 ± 1.06	30.2 ± 0.56
SV (g L^{-1})	20.5 ± 0.35	20.3 ± 0.79	20.5 ± 0.58
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20.6 ± 1.49	25.2 ± 2.69	25.4 ± 2.32

*Promedio y desviación estándar a partir de datos obtenidos de los 4 lotes de lodo residual

El promedio de los resultados del análisis de DQO total y soluble se muestran en la **Tabla 8.4**. En ésta, se puede observar que el grado de solubilización aumenta en el lodo pre-tratado en una mayor medida (1.18 ± 0.47) en comparación con el lodo recirculado (0.74 ± 0.32). Esto, se atribuye a la parte de DQO particulada que pasó a la parte soluble. Por otro lado, el

lodo recirculado, aunque no se le aplicó corriente cuenta con grado de solubilidad, lo cual se atribuye al efecto de las bombas, los rodamientos y la agitación sobre el lodo los cuales aumentan la temperatura hasta 28 o 29 °C; esto también puede resultar en la disminución del efecto sobre el lodo pre-tratado, el cual fue mucho menor de lo esperado. Otra explicación a este fenómeno es el tiempo de refrigeración del lodo antes de la prueba, ya que, aunque está a 3°C y la actividad biológica y química disminuyen, los flóculos se vuelven más débiles por lo que al momento del proceso se liberan más sustancias que contribuyen al aumento de la DQOs.

Tabla 8.4 Promedios de resultados de DQO total y soluble y grado de solubilización del total de lotes de lodo residual

	LC	LR	LP
DQOt (mg de O₂ L⁻¹)	28 280 ± 1 110	28 289 ± 542	26 628 ± 2 588
DQOs (mg de O₂ L⁻¹)	264 ± 41	590 ± 105	785 ± 140
GS (%)	-----	0.74 ± 0.32	1.18 ± 0.47

*Promedio y desviación estándar a partir de datos obtenidos de los 4 lotes de lodo residual

8.2.3 Cálculo del número mínimo de partículas para análisis de distribución de tamaño de partículas

Para este cálculo se utilizó el lote de lodo residual 3, ya que este fue el lote con la se estaba trabajando en ese momento, esta consiste en un conjunto de 60 imágenes de cada lodo, en la cual la muestra de lodo crudo contenía 22,319 flóculos de una muestra de lodo residual.

El resultado de este cálculo resultó en un $N_{crit} = 686.39$ calculado a partir de la muestra de lodo crudo y suponiendo que la distribución de partículas es Log-Normal, el número de partículas detectadas por la herramienta de procesamiento de imágenes (22,319) se considera representativo para poder describir el comportamiento estadístico de este fenómeno. El N_{crit} calculado en este estudio es cercano al valor dado por el estándar del Instituto británico de estándares (BSI, por sus siglas en inglés) para el conteo cuantitativo de microscopios, el cual sugiere un mínimo de 625 partículas para obtener una distribución de tamaño representativa (Koivuranta *et al.* 2015; Wu & Wheatley 2016).

Los resultados del tamaño de partícula comúnmente se reportan utilizando el diámetro equivalente, ya que esto permite a la partícula ser definida como una esfera o círculo de una manera equivalente a la partícula para ser comparada con otras (Jarvis *et al.*, 2005; Shanti & Pappa 2014). Teniendo en cuenta esto, los datos se adaptaron a este formato.

8.2.4 Distribución de tamaño de partícula en las muestras

Los estadísticos generales se presentan en la **Tabla 8.5**, en la cual se observa el valor límite de detección inferior de 0.99 µm, por lo que la desviación estándar se conserva como cero, al igual que el percentil 10, con un promedio de 1.18. Además, se puede concluir que el límite

máximo o superior de detección en este sistema, es el que cubre el total de píxeles en cada imagen (descrito anteriormente en la metodología) sin que toque las paredes de la misma.

Tanto los valores del percentil 10 (1.18 en todos los casos) hasta el percentil 25 (los valores van de 1.50 a 1.59) tienen una gran similitud en todos los casos lo que indica que las partículas pequeñas en todos los lodos tienen una distribución, muy similar y que las diferencias se muestran en estadísticos posteriores. Sin embargo, en los valores de la mediana, la media, los percentiles 75 y 90 y el valor máximo, donde la tendencia indica en la mayoría de los casos un lodo crudo con un valor de diámetro equivalente mayor, seguido por el lodo recirculado y finalmente con el diámetro equivalente menor el lodo pre-tratado se puede decir que estos procesos tienen un efecto en la disminución de tamaño de partícula.

Tabla 8.5 Resultados promedio del análisis de tamaño de partícula del total de lotes de lodo residual en diámetro equivalente (μm)

	LC	LR	LP
Mínimo	0.99 \pm 0.00	0.99 \pm 0.00	0.99 \pm 0.00
Percentil 10	1.18 \pm 0.00	1.18 \pm 0.00	1.18 \pm 0.00
Percentil 25	1.58 \pm 0.03	1.57 \pm 0.05	1.58 \pm 0.03
Mediana	2.47 \pm 0.04	2.49 \pm 0.07	2.48 \pm 0.07
Media	5.54 \pm 0.30	4.54 \pm 0.22	4.34 \pm 0.23
Percentil 75	4.63 \pm 0.04	4.67 \pm 0.20	4.62 \pm 0.23
Percentil 90	10.49 \pm 0.77	9.99 \pm 0.29	8.98 \pm 0.50
Máximo	185.8 \pm 21.3	139.8 \pm 32.8	104.4 \pm 12.1
Total de partículas	18 868. \pm 2 738	54 509 \pm 12 811	68 874 \pm 22 211

*Promedio y desviación estándar a partir de datos obtenidos de los 4 lotes de lodo residual

El blox plot (**Figura 8.8**) presenta las distribuciones del tamaño de las partículas de cada tipo de lodo a través del total de lotes de lodo residual utilizados. Primero, se puede observar que la mayor parte de los datos se consideran valores extremos, por lo que no entran en las cajas de barba y bigotes y superan el valor del número máximo dentro de una distribución normal. Estos datos extremos proporcionan la información más destacada de esta figura, ya que se observó una mayor cantidad de partículas más grandes en el LC, en todos los pre-tratamientos en cada una de los lotes de lodo, los cuales se ven disminuidos en mayor medida en el LP en comparación con el LR. Lo que propone, que además de los efectos de las fuerzas de choque sobre el tamaño de partícula durante el pre-tratamiento electroquímico, el paso de la corriente eléctrica en el lodo residual tiene un efecto extra en disminución del tamaño de las partículas.

Sin embargo, se presentaron variaciones que salen de lo esperado. Por ejemplo, en el LR del lote 1 se observa un valor que incluso es mayor al valor más grande del mismo lote, además de otros 6 que se notan claramente aislados. Esto, también es notable en los valores del LP de los lotes 1 y 3, que, aunque no hay valores que se aíslan como en el caso anterior si se observan de entre 5 y 8 partículas, de las miles captadas por este sistema, las cuales parecieran

aisladas del resto de los valores extremos. Esto se explica con el hecho de que el lodo residual es una mezcla heterogénea y contiene una gran diversidad de objetos y sus condiciones y composición pueden variar tanto entre lotes como entre muestras del mismo lote, ya que, el contenido tan variado de partículas de diferentes materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, por ejemplo, tejidos orgánicos, madera, microplásticos y otros materiales presentes en los lodos residuales, que son lo suficientemente pequeños para pasar el proceso de acondicionamiento del lodo y llegar hasta la toma de fotografías con microscopio.

Por último, la distribución de los valores dentro de las cajas de barba y bigotes en el box plot se muestran similares entre sí, lo que indica que las distribuciones entre cada tipo de lodo y entre cada lote, son comparables (Script en **Anexo 4**). Los valores máximos en las cajas de barba y bigotes en todos los lotes se mostraron similares con ligeras variaciones. Por ejemplo, en los lotes 1 y 3 el máximo de LC y LR son muy similares, mientras que el LP es notablemente más bajo. En el lote 2, este parámetro, tanto el LR como el LP se muestran ligeramente mayor al LC, mientras que en el lote 3 el LC el LP se muestran con valores más grandes en comparación con el LR, en cual muestra el valor máximo menor. Algo similar sucede en el resto de los parámetros (media, primer, segundo y tercer cuartil), lo cual puede estar condicionado por el resto de los valores que componen la distribución.

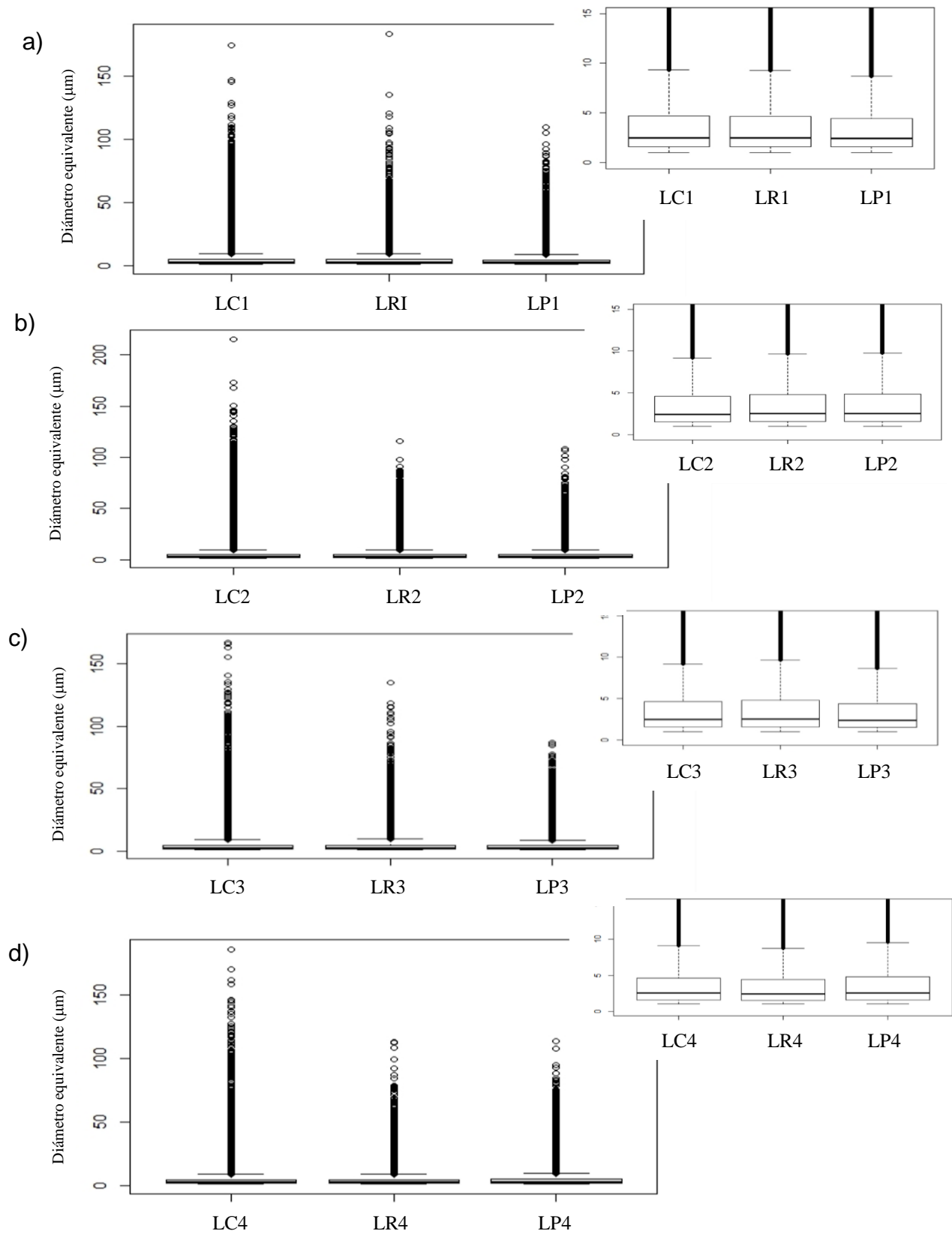


Figura 8.8 Box plot de la distribución del tamaño de partícula a) Lote de lodo residual 1 b) Lote de lodo residual 2, c) Lote de lodo residual 3 y c) Lote de lodo residual 4

Dentro de los textos de investigación científica referentes a la distribución de tamaño de partícula en diferentes sustratos se encuentra el llamado factor de rompimiento, cuya fórmula se encuentra en la metodología de este trabajo. El factor de rompimiento sugiere una relación entre la media del lodo crudo y la del lodo procesado, donde un factor de rompimiento menor indica un mayor rompimiento de los flóculos del lodo.

La **Tabla 8.6** representa los valores de factor de rompimiento en el lodo pre-tratado y recirculado a través de los 4 lotes. Donde, en el caso de los lotes 1 y 3, el lodo pre-tratado posee un mayor rompimiento de los flóculos comparado con el lodo recirculado. Sin embargo, en los lotes 2 y 4 ocurre lo opuesto, donde el lodo recirculado presenta un mayor rompimiento. Ello podría deberse a la identificación de partículas con valores extremos, las cuales ocasionan movimiento en la media. Por ello, se recomienda considerar la eliminación de estos datos, con el fin de obtener valores de factor de rompimiento de acuerdo con la distribución presentada por las partículas en los diferentes tipos de lodo.

Tabla 8.6 Factor de rompimiento de cada muestra por lote de lodo residual

	Factor de rompimiento	
	R	P
Lote de lodo residual 1	79.7	72.7
Lote de lodo residual 2	78.2	78.9
Lote de lodo residual 3	87.8	75.5
Lote de lodo residual 4	82.7	86.8

*Resultados a partir del promedio de datos obtenidos de los 4 lotes de lodo residual

8.2.5 *Análisis de las imágenes obtenidas por medio de SEM*

En la **Figura 8.9** se muestran las imágenes de cada uno de los lodos en el lote 4, obtenidas por análisis de microcopia electrónica (SEM por sus siglas en inglés). En ellas se puede observar a detalle la morfología del lodo deshidratado, esto debido a su previo procesamiento para lograr obtener las imágenes. El LC se observa con una superficie notablemente más rugosa que las otras dos imágenes, en la que se pueden observar diversos objetos y relieves por toda la imagen, lo que le provee de esa apariencia. Por otro lado, en la imagen del lodo recirculado la superficie se torna más lisa que la anterior en la que aún se observan gran cantidad de objetos. Sin embargo, en la última imagen, la perteneciente al lodo pre-tratado, los relieves se observan más tenues que en las otras dos imágenes, lo que le confiere una apariencia muy lisa además que los objetos en ella se observan muy reducidos. Con esto se puede decir que el sistema en sí tiene un efecto sobre el tamaño de partícula en el lodo, sin embargo, el paso de la densidad de corriente a través del lodo le da una apariencia mucho más homogénea, por lo que el pre-tratamiento de electrooxidación tiene un efecto por sí solo en la disminución del tamaño de partícula, así como en la uniformidad de las mismas.

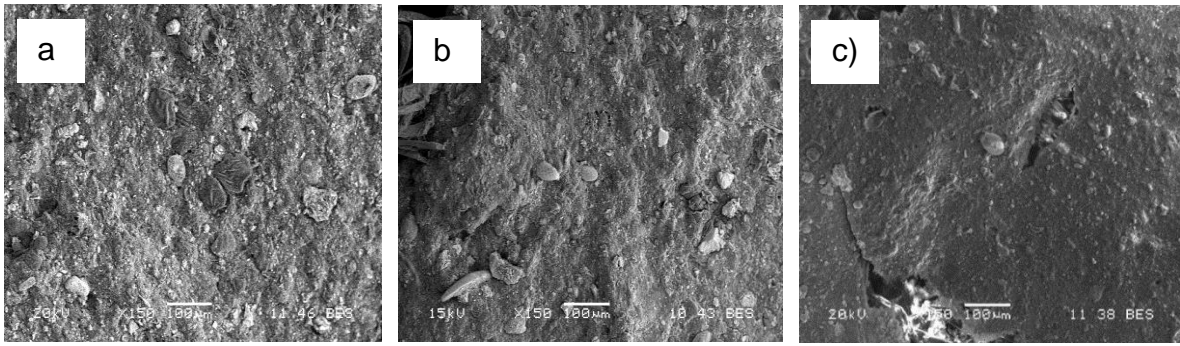


Figura 8.9 Caracterización morfológica del lodo a) crudo, b) reciclado y c) pre-tratado

8.2.6 Comparación del análisis de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes con la difracción láser

La **Tabla 8.7** muestra los resultados de distribución de tamaño de partícula obtenidos por medio de difracción láser en el lote 3. En ella, presentan los promedios del diámetro equivalente (μm) en los percentiles 10, 50 y 90 para cada una de las muestras de lodo. Ahí se observa una tendencia similar a la vista anteriormente en los resultados por medio del software de distribución de tamaño de partícula y una desviación estándar menor al 3%. No obstante, se aprecia una diferencia importante entre la magnitud de los valores entre los métodos de análisis de imágenes y la difracción láser, resultando estos últimos los más grandes. De acuerdo con Bieganowski *et al.* (2012) cada equipo aplica distintos métodos por lo que los resultados pueden variar. Además, la difracción con láser, no siempre se aplican a las muestras biológicas, ya que, el índice de refracción exacto de las partículas de biomasa a menudo no se conoce, y el usuario se enfrenta a la selección entre modelos de difracción desconocidos y complicados (Rønneest *et al.* 2012). Esto también puede deberse a la manera en que este método identifica el tamaño de las partículas, ya que para su medición, la partícula pasa a través de un láser y crea una sombra, tomando en cuenta los flóculos de lodo y dependiendo de la posición de la partícula al momento de pasar por éste (Jarvis *et al.*, 2005; Koivuranta *et al.* 2013, 2015). Finalmente, se toma esta lectura como el diámetro del flóculo, siendo este de forma esférica (Govoreanu *et al.* 2009).

Tabla 8.7 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de difracción láser en el lote de lodo residual 3

	Diámetro equivalente (μm)		
	P 10	P 50	P 90
LC	35.6 ± 1.2	117.9 ± 1.2	232.6 ± 2.2
LR	12.7 ± 0.3	43.7 ± 0.3	112.4 ± 0.1
LR	10.3 ± 0.3	32.6 ± 0.4	82.9 ± 0.4

La **Figura 8.10** muestra la comparación entre los resultados de la misma muestra de lodo activado con la técnica estándar de difracción láser utilizando un equipo MasterSizer 2000 y el programa presentado en este trabajo (**Resultados en Anexo 5**).

Se puede observar que la magnitud del rango es similar; sin embargo, se presenta un desplazamiento de magnitud. Esto significa que el programa ha estado subestimando el tamaño de las partículas.

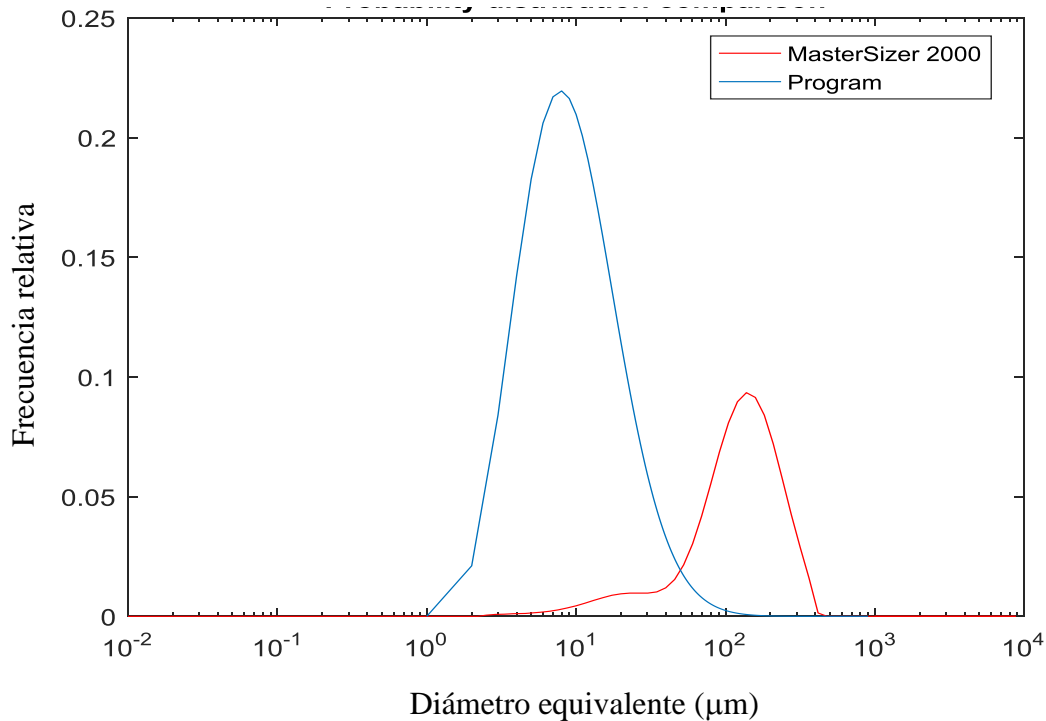


Figura 8.10 Comparación de la distribución de probabilidad del conjunto de datos de tamaño de partícula por medio de imágenes (azul) con la distribución de las partículas dada por el equipo de difracción láser MasterSizer 2000 (rojo) en el lodo crudo del lote de lodo residual 3

8.3 Pre-tratamiento de electrooxidación a 3, 4 y 5 L min⁻¹ y producción de metano

8.3.1 Muestras de lodo activado

Para la realización de este trabajo se llevaron a cabo un total de tres muestreos de lodo residual secundario en la planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella. Las muestras fueron sedimentadas y decantadas, y posteriormente analizadas para determinar su calidad (**Tabla 8.8**). El pH es cercano a la neutralidad (6.73, 6.74 y 6.99) el cual es un valor típico en este tipo de lodos residuales (Ruffino *et al.* 2015; Veluchamy *et al.* 2018; Yu *et al.* 2014). Se observa que la conductividad eléctrica varía entre 1 300 y 1 600 $\mu\text{S cm}^{-1}$, la cual se relaciona con el contenido de sodio o compuestos inorgánicos como aniones de cloruro, nitrato, sulfato y fosfato los cuales son relativamente buenos conductores, además de cationes como Mn^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} (Ortiz-Hernández *et al.* 1995). Una de las variables que se consideraron fue el cambio de lote de lodo por lo que las variaciones observadas a través de cada lote de lodo residual pueden deberse a esto. Finalmente, los ST están entre 9 y 12 g L⁻¹ de los cuales los SV superan el 60% del total, por lo que estos lodos se consideran con la calidad de lodos jóvenes y pueden ser utilizados para el objetivo de este trabajo, ya que cuentan con la cantidad de materia orgánica suficiente (Pérez-Rodríguez *et al.* 2019).

Tabla 8.8 Características generales del lodo recién muestreados

	Lotes de lodo residual muestreado		
	1	2	3
pH (unidades de pH)	6.73	6.74	6.99
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1 624	1 352	1 347
ST (g L⁻¹)	11.8 ± 0.19	10.4 ± 0.2	9.1 ± 0.1
SV (g L⁻¹)	8.5 ± 0.17	7.3 ± 0.1	5.4 ± 0.1
Sólidos fijos (SF) (g L⁻¹)	3.3 ± 0.36	3.1 ± 0.3	3.7 ± 0.0

Anterior al pre-tratamiento de electrooxidación, las muestras fueron centrifugadas y adecuadas a una concentración de ST del 3% (**Tabla 8.9**). Se puede observar que los valores de pH y conductividad eléctrica se mantienen, los ST se encuentran alrededor de 30 g L⁻¹ y por consiguiente los SV alrededor de 20 g L⁻¹.

Tabla 8.9 Características generales del lodo al término de los pre-tratamientos de electrooxidación

	Lotes de lodo acondicionado al 3%		
	1	2	3
pH (Unidades de pH)	6.73	6.74	6.99
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1 624	1 352	1 347
ST (g L⁻¹)	29.1 ± 0.03	30.7 ± 0.10	30.5 ± 0.07
SV (g L⁻¹)	20.6 ± 0.01	20.7 ± 0.08	20.9 ± 0.14
SF (g L⁻¹)	8.5 ± 0.04	10.0 ± 0.03	9.5 ± 0.09
Temperatura (°C)	21	18	21

8.3.2 Seguimiento del diferencial de potencial durante los pre-tratamientos

La **Figura 8.11** muestra el seguimiento del diferencial de potencial durante la electrooxidación de los pre-tratamientos a 3, 4 y 5 L min⁻¹ en los 3 lotes de lodo residual, los cuales se observan uniformes y de manera descendente. Esto se atribuye a que la resistencia durante el proceso disminuye, conforme avanza el tiempo del pre-tratamiento, debido a la hidrólisis de los polímeros a monómeros solubles simples (Veluchamy *et al.* 2017). Además, durante la limpieza (**Figura 8.12**) podemos observar que el diferencial de potencial se mantiene constante, lo cual de acuerdo con Indermuhle *et al.* (2013) y Martín de Vidales *et al.* (2015), significa que la superficie del electrodo de BDD no presenta deterioro o fenómenos de pasivación. El comportamiento inicial del diferencial de potencial se atribuye a la estabilización del proceso.

8.3.3 Parámetros fisicoquímicos

En la **Tabla 8.10**, **8.11** y **8.12** se muestran las características generales antes (LC) y después de cada pre-tratamiento a 3 (LP3), 4 (LP4) y 5 (LP5) L min⁻¹ en cada uno de los lotes. Se observa que el pH de cada tipo de lodo e incluso entre lotes, se mantiene cercano a la neutralidad. (6.70 - 7.07). Sin embargo, en el parámetro de conductividad eléctrica se observan diferencias tanto entre lotes como entre los tipos de lodo, cambio atribuido a la heterogeneidad del lodo durante cada muestreo. Finalmente, la temperatura no rebasa los 25°C ya que fue controlada durante el proceso para mantenerse a temperatura ambiente, evitando un factor adicional en el pre-tratamiento.

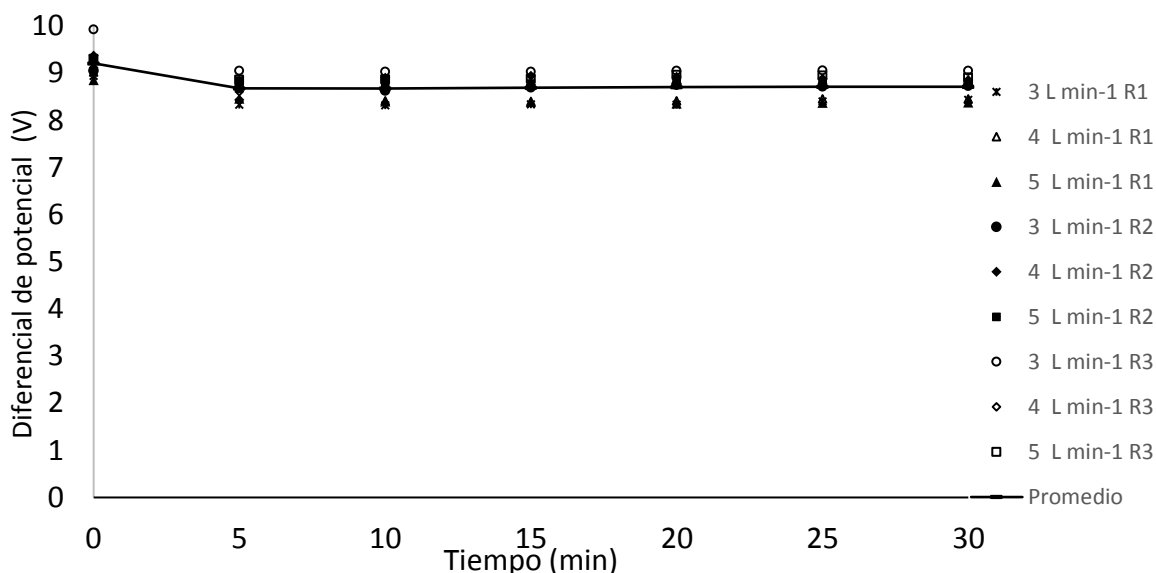


Figura 8.11 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante el proceso de electrooxidación en los tres lotes de lodo de los tres flujos

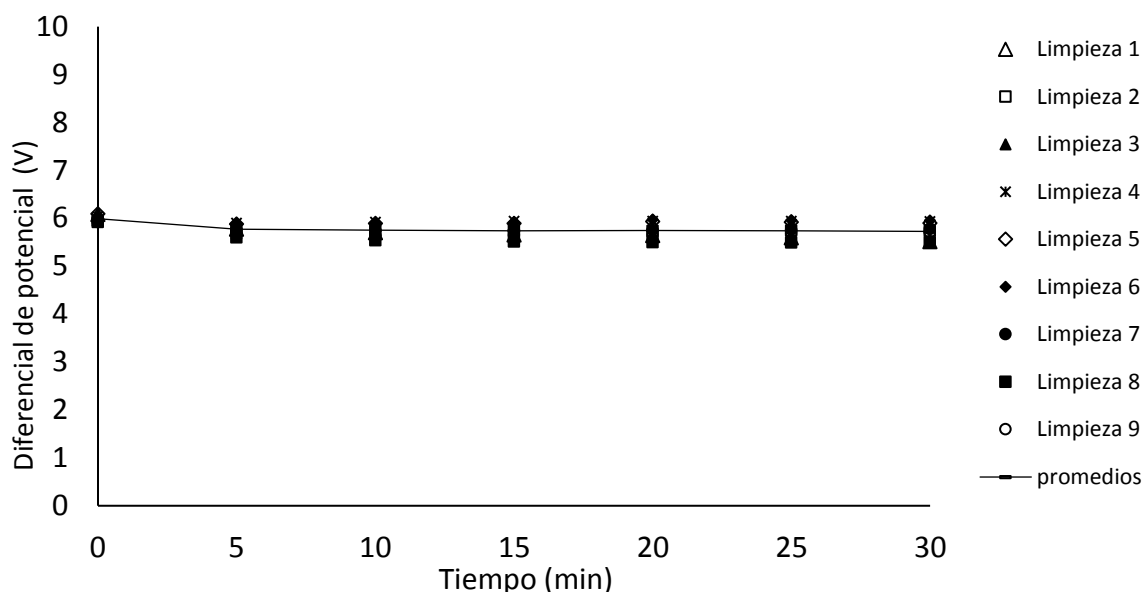


Figura 8.12 Seguimiento del diferencial de potencial (V) durante las limpiezas de la celda electroquímica

Tabla 8.10 Características generales de LC, LP3, LP4 y LP5 en lote de lodo residual 1

	LC	LP3	LP4	LP5
pH	6.73	6.72	6.72	6.78
Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1 624	1 580	1 622	1 503
ST (g L^{-1})	29.1 ± 0.03	29.1 ± 0.14	29.2 ± 0.08	29.0 ± 0.06
SV (g L^{-1})	20.6 ± 0.01	21.1 ± 0.03	21.2 ± 0.15	21.0 ± 0.12
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	21.0	22.7	21.2	23.2

Tabla 8.11 Características generales de LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 2

	LC	LP3	LP4	LP5
pH	6.74	6.66	6.77	6.70
Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1 352	1 287	1 239	1 389
ST (g L^{-1})	30.7 ± 0.10	30.1 ± 0.11	30.6 ± 0.02	31.0 ± 0.29
SV (g L^{-1})	20.7 ± 0.08	20.4 ± 0.15	20.6 ± 0.27	20.9 ± 0.09
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	18.0	18.5	18.5	21.5

Tabla 8.12 Características generales de LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 3

	LC	LP3	LP4	LP5
pH	6.99	7.07	7.02	6.9
Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1 347	1 189	1 474	1 373
ST (g L^{-1})	30.5 ± 0.07	30.1 ± 0.10	30.0 ± 0.05	30.0 ± 0.03
SV (g L^{-1})	21.0 ± 0.14	21.7 ± 0.14	20.7 ± 0.02	21.0 ± 0.19
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	18.0	21.5	22.1	21.6

8.3.4 Solubilización del lodo (DQO, carbohidratos y proteínas)

La electrooxidación con electrodos de diamante dopado con boro ha demostrado solubilizar parcialmente la materia orgánica en los lodos residuales, incrementando la concentración de DQOs, aunado a la ruptura de las células y la consecuente liberación del material intracelular, lo cual incrementa la producción de metano y disminuye el tiempo de digestión (Barrios *et al.* 2017). Además, los compuestos orgánicos biodegradables presentes en el lodo residual pueden ser degradados, gracias a la oxidación directa, (por la transferencia directa de electrones al ánodo), e indirecta (reacción química con especies electrogeneradas a partir de la descarga de agua en el ánodo, como los radicales hidroxilo ($\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$), ozono (O_2/O_3), peroxidisulfato ($\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$), dióxido de cloro ($\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-$), cloro (Cl^-/Cl^2) y oxígeno ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$)) (Martínez-Huitle & Andrade 2011; Pérez-Rodríguez *et al.* 2019; Veluchamy *et al.* 2018; Yu *et al.* 2014; Yuan *et al.* 2016).

Las **Tablas 8.13, 8.14 y 8.15** muestran los valores de DQOt, DQOs y GS en los 3 lotes de lodo residual analizados, en las que se observa, una disminución de la DQOt, así como el aumento en la DQOs respecto al LC y en consecuencia el aumento del GS, lo cual implica que parte de la DQO particulada ha pasado a la parte soluble (Bougrier *et al.* 2006; Sapkaite *et al.* 2017). En todos los lotes de lodo residual, el LP3 presenta un valor menor de GS, seguido por el LP4, teniendo el LP5 el valor más alto, es decir, el lodo con el mayor GS corresponde al pre-tratamiento con el mayor flujo. Esto se debe a que un mayor caudal promueve la turbulencia al interior de la celda y favorece la transferencia de masa sobre la superficie del electrodo (Pereira *et al.* 2012).

Tabla 8.13 DQOt, DQOs y GS en LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo 1

	DQOt (mg de $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$)	DQOs (mg de $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$)	GS (%)
LC	36 558 ± 873	181 ± 0.8	-----
LP3	34 794 ± 862	636 ± 23.6	1.25
LP4	34 783 ± 256	698 ± 8.5	1.41
LP5	33 480 ± 2 170	771 ± 1.6	1.61

Tabla 8.14 DQOt, DQOs y GS en LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo 2

	DQOt (mg de $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$)	DQOs (mg de $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$)	GS (%)
LC	34 085.5 ± 85.5	112 ± 1.9	-----
LP3	33 170.5 ± 420.1	331 ± 9.4	0.64
LP4	33 129.1 ± 342.7	356 ± 1.5	0.72
LP5	33 401.7 ± 309.2	463 ± 23.6	1.03

Tabla 8.15 DQOt, DQOs y GS en LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo 3

	DQOt (mg de O ₂ L ⁻¹)	DQOs (mg de O ₂ L ⁻¹)	GS (%)
LC	33 244 ± 262	134 ± 1.4	-----
LP3	31 994 ± 460	472 ± 10.8	1.01
LP4	33 225 ± 59	600 ± 9.9	1.40
LP5	32 898 ± 125	661 ± 3.5	1.58

Otra observación relevante en los resultados, es el hecho que la DQOt del LC es mayor en el lote del lodo 1 y menor en los lotes restantes (2 y 3), factor atribuido nuevamente a la heterogeneidad del lodo. Así mismo, se observa que los mayores valores de GS comparando entre lotes le pertenecen al lote 1 (1.25, 1.41 y 1.61 % respectivamente) ya que la diferencia entre los lodos pre-tratados y el crudo, la DQOs es más grande que en el resto de los lotes (455, 517 y 590 mg de O₂ L⁻¹). Estas observaciones pueden deberse a las condiciones de la PTAR al momento del muestreo y a las características del agua residual de acuerdo con la época del año.

Las **Tablas 8.16, 8.17 y 8.18** muestran que la concentración de proteínas y carbohidratos en la fase soluble del LP5 con respecto al LC es mayor en todos los lotes, lo cual coincide con el GS observado anteriormente.

En el LC, a través de los 3 lotes, se puede observar que, en la primera, el contenido de proteínas y carbohidratos es mayor que en el resto (77 ± 2 y 20 ± 3.6 mg L⁻¹ respetivamente), siguiendo con el lote 2 (57 ± 1.5 y 18 ± 1 mg L⁻¹ respetivamente) y el de menores concentraciones resulta el lote 3 (46.6 ± 2.6 y 13 ± 1 mg L⁻¹) respetivamente. Lo cual se le puede atribuir a la heterogeneidad de lodo residual.

Todos los pre-tratamientos a través de los lotes demostraron aumentar la concentración soluble de carbohidratos y proteínas. El LP5 fue el que obtuvo el mayor aumento de estos en todos los lotes. También, se observa que en los LP3 y LP4 sale a relucir un aumento bastante similar en el contenido de carbohidratos en los 3 lotes, sin embargo, esto no sucede en el contenido de proteínas, ya que se puede detectar una tendencia gradual entre los flujos de menor a mayor. En la literatura se reporta que el aumento en la concentración de carbohidratos y proteínas después del pre-tratamiento con electrooxidación está asociado a los mecanismos para la solubilización de lodo residual anteriormente explicados, ya que gracias a la disrupción de la pared celular de microorganismos, aumenta la solubilización de la DQO y se liberan las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) contenidas en ellos (Yu *et al.* 2013).

Tabla 8.16 Contenido de proteínas y carbohidratos LC, LP3, LP4 y LP5 y su aumento respecto al LC en el lote de lodo residual 1

	Proteínas (mg L⁻¹)	Aumento (mg L⁻¹)	Carbohidratos (mg L⁻¹)	Aumento (mg L⁻¹)
LC	77 ± 2.0	-----	20 ± 3.6	-----
LP3	168 ± 5.1	90.60	44 ± 3.1	23.48
LP4	201 ± 8.7	124.15	44 ± 1.0	23.91
LP5	247 ± 6.3	169.90	52 ± 0.1	31.91

Tabla 8.17 Contenido de proteínas y carbohidratos LC, LP3, LP4 y LP5 y su aumento respecto al LC en el lote de lodo residual 2

	Proteínas (mg L⁻¹)	Aumento (mg L⁻¹)	Carbohidratos (mg L⁻¹)	Aumento (mg L⁻¹)
LC	57 ± 1.5	-----	18 ± 1.0	-----
LP3	135 ± 2.0	77.66	38 ± 5.5	20.40
LP4	175 ± 2.2	118.13	41 ± 1.3	22.64
LP5	247 ± 19.0	189.88	52 ± 5.0	33.93

Tabla 8.18 Contenido de proteínas y carbohidratos LC, LP3, LP4 y LP5 y su aumento respecto al LC en el lote de lodo residual 3

	Proteínas (mg L⁻¹)	Aumento (mg L⁻¹)	Carbohidratos (mg L⁻¹)	Aumento (mg L⁻¹)
LC	47 ± 2.6	-----	13 ± 1.0	-----
LP3	134 ± 0.7	88.77	45 ± 2.8	32.14
LP4	163 ± 1.6	117.46	46 ± 4.5	33.51
LP5	233 ± 1.0	187.62	57 ± 0.4	43.67

8.3.5 Ácidos grasos volátiles

Se analizó la concentración de AGVs presentes en las 4 condiciones de lodo y en cada lote de lodo residual (**Tablas 8.19, 8.20 y 8.21**). Ya que se reporta que durante el pre-tratamiento de electrooxidación los AGVs en el lodo, pueden formarse gracias a los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Comninellis & Chen 2010) y al control de los procesos de mineralización electroquímica con el fin de evitar la oxidación excesiva de los ácidos grasos volátiles, por ejemplo, la oxidación del ácido acético a CO_2 , así como, lograr la producción de radicales que reaccionen solubilizando otros compuestos (Ding *et al.* 2017; Song *et al.* 2010). También se ha reportado que el incremento de los AGVs puede deberse a la descomposición de compuestos aromáticos presentes en el lodo residual (Cui *et al.* 2009).

En los resultados, se apreció que la concentración de ácido acético es mayor en el LP4 en todos los lotes. Además, los ácidos: butírico, isovalérico y valérico presentan una concentración mayor en el LP3 en todas las corridas. También, en los lotes 1 y 2, la concentración del ácido propiónico es mayor en el LP4, mientras en que el lote 3 la

concentración mayor la tiene el LP3. Finalmente, el ácido isobutírico tiene una concentración mayor en el LP3 en los lotes 1 y 3, mientras que, en la tercera, la mayor concentración la posee el LP4. En resumen, el flujo más bajo (LP3) resulta en una mayor concentración de ácidos más complejos, el LP4 tiene una mayor concentración de ácidos menos complejos al igual que el LP5. Lo cual se relaciona al flujo durante el pre-tratamiento y cómo éste repercute en el desempeño del proceso de la transferencia de masa (Pereira *et al.* 2012; Song *et al.* 2010). Donde, con un flujo más alto ocurre una mayor degradación a AGVs complejos a ácido acético y por consecuencia con un flujo menor el contenido de AGVs complejos es mayor ya que la materia orgánica se degrada a AGVs complejos, pero sin llegar a ácido acético por una menor capacidad de transferencia de masa.

Los resultados anteriormente mencionados concuerdan con los resultados mostrados en la **Figura 8.13**, la cual presenta el contenido total de AGVs expresado en DQO (mg de O₂ L⁻¹). En ella se observó un contenido notablemente mayor en el LP3, ya que los ácidos más complejos aportan una mayor cantidad de DQO.

Tabla 8.19 Contenido de ácidos grasos volátiles LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 1

	LC	LP3	LP4	LP5
Ácido acético (mg L ⁻¹)	128.9 ± 6.3	139.1 ± 12.0	237.5 ± 7.6	176.0 ± 10.2
Ácido propiónico (mg L ⁻¹)	69.8 ± 9.2	105.8 ± 5.0	141.5 ± 13.2	110.4 ± 6.8
Ácido isobutírico (mg L ⁻¹)	100.9 ± 9.6	165.5 ± 26.6	69.4 ± 6.6	64.4 ± 0.3
Ácido butírico (mg L ⁻¹)	76.3 ± 1.5	118.6 ± 20.4	82.1 ± 1.2	75.8 ± 2.2
Ácido isovalérico (mg L ⁻¹)	61.9 ± 0.5	108.9 ± 3.8	62.9 ± 1.5	59.4 ± 0.8
Ácido valérico (mg L ⁻¹)	56.9 ± 2.8	137.2 ± 7.5	44.3 ± 4.4	36.2 ± 3.6

*El promedio y la desviación estándar con base en dos mediciones

Tabla 8.20 Contenido de ácidos grasos volátiles LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 2

	LC	LP3	LP4	LP5
Ácido acético (mg L ⁻¹)	103.8 ± 10.0	173.4 ± 2.8	184.8 ± 3.1	189.8 ± 11.2
Ácido propiónico (mg L ⁻¹)	65.6 ± 6.0	110.8 ± 0.6	183.3 ± 11.7	114.4 ± 6.4
Ácido isobutírico (mg L ⁻¹)	65.3 ± 2.7	75.8 ± 2.4	63.7 ± 0.8	65.7 ± 0.8
Ácido butírico (mg L ⁻¹)	84.2 ± 9.5	120.2 ± 4.1	83.2 ± 7.7	74.6 ± 2.1
Ácido isovalérico (mg L ⁻¹)	55.5 ± 6.0	75.6 ± 6.4	62.0 ± 3.4	54.5 ± 2.1
Ácido valérico (mg L ⁻¹)	52.7 ± 5.1	63.6 ± 6.3	46.8 ± 6.9	38.1 ± 1.7

*El promedio y la desviación estándar con base en dos mediciones

Tabla 8.21 Contenido de ácidos grasos volátiles LC, LP3, LP4 y LP5 en el lote de lodo residual 3

	LC	LP3	LP4	LP5
Ácido acético (mg L ⁻¹)	207.9 ± 3.8	251.9 ± 19.9	271.6 ± 30.0	212.6 ± 8.3
Ácido propiónico (mg L ⁻¹)	192.2 ± 0.9	273.0 ± 27.9	239.3 ± 25.4	174.5 ± 8.4
Ácido isobutírico (mg L ⁻¹)	90.9 ± 5.8	95.4 ± 10.5	515.1 ± 63.6	75.5 ± 5.4
Ácido butírico (mg L ⁻¹)	99.1 ± 4.2	118.6 ± 2.2	101.9 ± 14.2	89.7 ± 6.2
Ácido isovalérico (mg L ⁻¹)	80.0 ± 6.5	94.5 ± 0.8	83.0 ± 6.6	70.8 ± 5.9
Ácido valérico (mg L ⁻¹)	53.6 ± 5.2	86.0 ± 1.7	68.5 ± 6.4	58.8 ± 4.7

*El promedio y la desviación estándar con base en dos mediciones

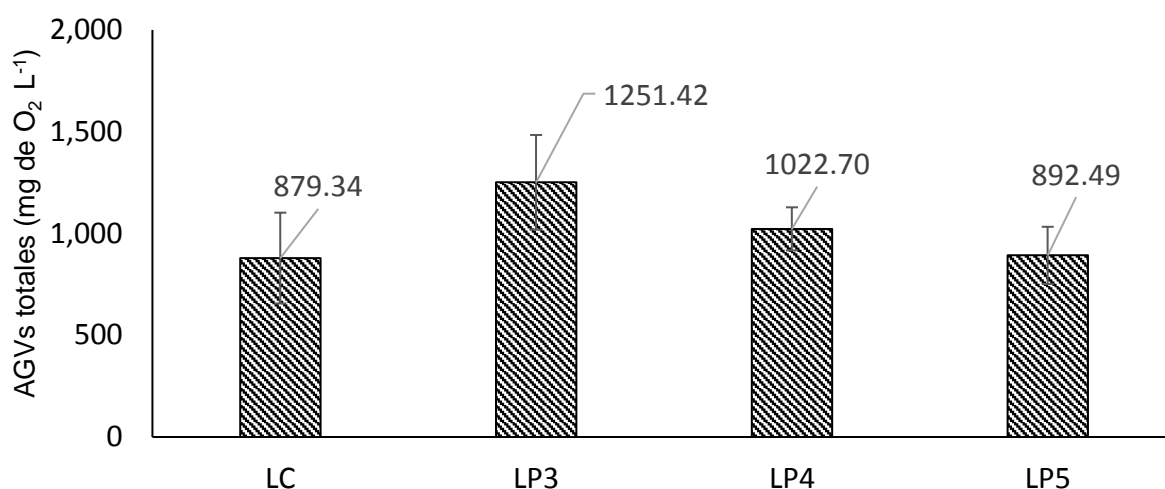


Figura 8.13. AGVs totales expresado en DQO

Las **Figuras 8.14, 8.15 y 8.16** representan el contenido de AGVs en porcentaje, en estas se puede apreciar la distribución de su composición dentro de las diferentes muestras de lodo. De manera general, se aprecia un mayor contenido de los ácidos acético y propiónico sobre los restantes y de cadena más larga (Ding et al. 2017). En el primer lote, la concentración de ácido acético en el LP4 es de aproximadamente 37% y junto con el ácido propiónico constituyen cerca del 60% del total, mientras que en el segundo lote la composición del LP4 y LP5 tienen una composición muy similar constituyendo cerca del 57%. Finalmente, en el lote 3 la constitución de los LC, LP3 Y LP5 es muy similar, constituyendo los ácidos acético y propiónico cerca del 55% del total y siendo el ácido isobutírico en el LP4 aproximadamente el 40% del total.

En lodo residual, Ding *et al.* (2017) reportan una mayor proporción de ácido acético, tal como se encontró en este trabajo, con un valor de 41.47 mg L⁻¹ (34.3% del contenido total), sin embargo en este trabajo se reportan valores mucho mayores de este en las 3 repeticiones, también Liu *et al.* (2018) reportó el ácido acético como la mayor concentración de AGVs en porcentajes similares.

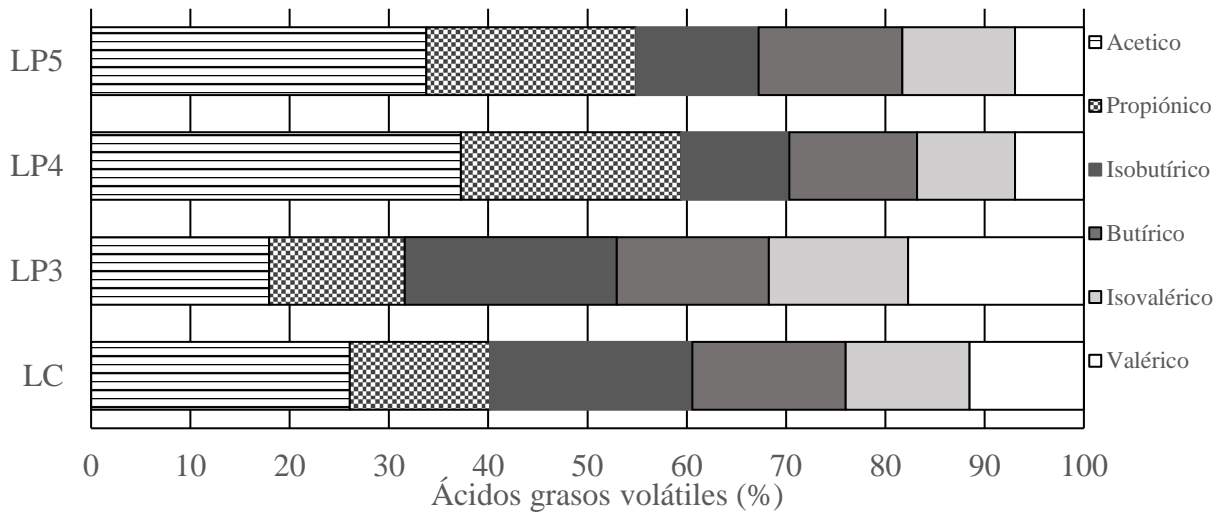


Figura 8.14 Porcentaje del contenido de ácidos grasos volátiles en el lote de lodo residual 1

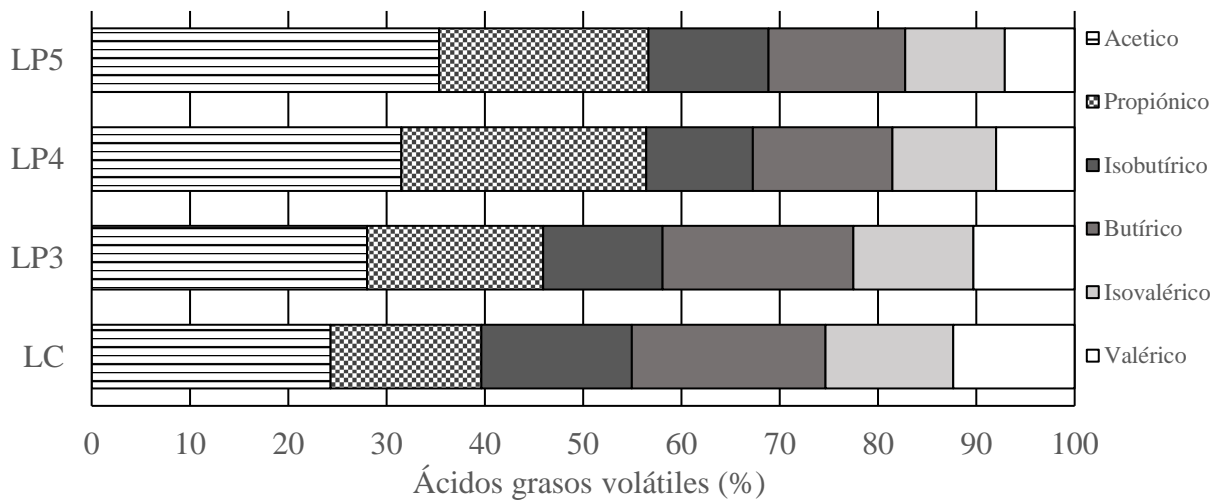


Figura 8.15 Porcentaje del contenido de ácidos grasos volátiles en el lote de lodo residual 2

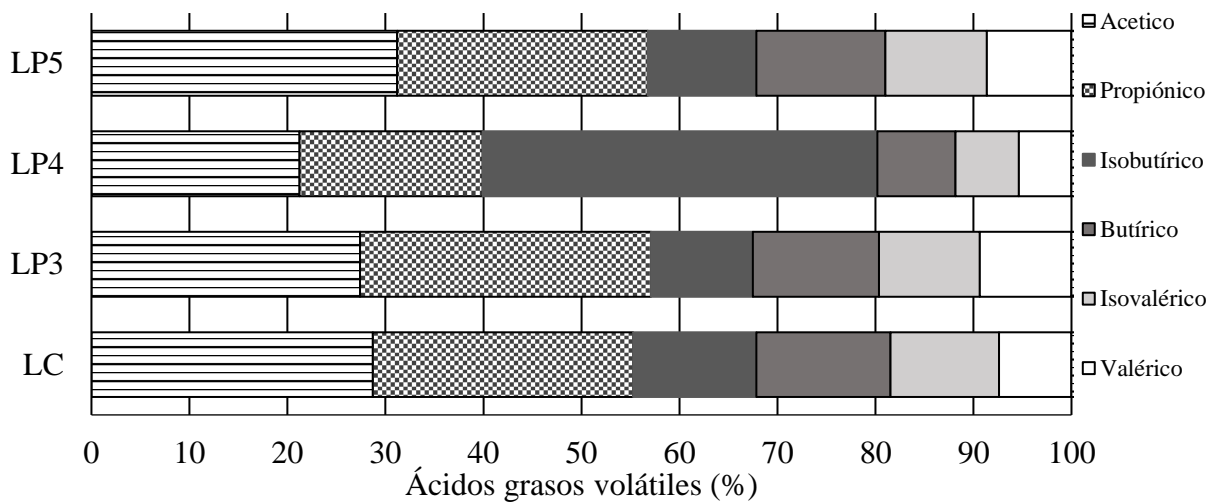


Figura 8.16 Porcentaje del contenido de ácidos grasos volátiles en el lote de lodo residual 3

8.3.6 *Análisis de distribución de tamaño de partícula*

El análisis de distribución de tamaño de partícula en lodos por medio de imágenes permite visualizar los flóculos de manera óptica y bidimensional, obtener una base de datos con cada una de las partículas detectadas por el programa, analizar un alto contenido de partículas en un periodo de tiempo menor que al enviarlo a un laboratorio externo, ya que las muestras de lodo pueden degradarse rápidamente y proporcionar un sesgo en las mediciones, por lo que deben medirse muestras frescas como en el caso del método de imágenes, ya que sólo es necesaria una dilución para llevarse a cabo (Bieganowski *et al.* 2012; Koivuranta *et al.* 2013).

Con un total de 60 imágenes se identificaron las partículas para analizar su distribución de tamaño para este trabajo de investigación. Estos resultados se presentan en las **Tablas 8.22, 8.23 y 8.24** donde se tienen el número total de partículas identificadas por muestra, la media, los percentiles 25, 50, 75 y 90, la dispersión, el rango y el factor de ruptura, todos expresados en términos de diámetro equivalente. De manera general, en ellas, se observa que el LC, con alrededor de 21 000 partículas identificadas en los tres lotes de lodo, contiene una cantidad menor de partículas respecto a los lodos sometidos al pre-tratamiento de electrooxidación, ya que como se observó anteriormente en las fotografías de lodo pre-tratado las partículas parecen más pequeñas y en mayor cantidad con respecto al LC, por lo que puede concluirse una fractura de los flóculos por medio del pre-tratamiento de electrooxidación. Además, los lotes de lodo 1 y 2 lucieron similares respecto al total de partículas identificadas en los 4 tipos de lodo, siendo entre 37 000 y 45 000 partículas la mayor cantidad de partículas identificadas en los lodos pre-tratados. Sin embargo, en el lote 3, a pesar de que la cantidad de partículas en el LC resultó similar a los lotes de lodo 1 y 2, en los lodos pre-tratados se identificaron entre 100 000 y 160 000 partículas. Esto, indica una variabilidad en las características del LC en el lote 3, la cual que provocó un mayor rompimiento de las partículas durante el pre-tratamiento respecto a los lotes 1 y 2, lo que puede deberse flóculos más débiles y por lo tanto propensos a fracturarse más. Esto, es igualmente notable en las demás propiedades mostradas en las tablas (media y percentiles 25, 50, 75 y 90) en las que los valores del lote de lodo 3 fueron notablemente menores, indicando que este lote contiene más partículas, las cuales son más pequeñas en comparación con el lote 1 y 2. Estos valores se describen mejor más adelante.

De manera particular se observó que la media en los lotes 1 y 3 se observa una disminución en todos los pre-tratamientos respecto al LC, especialmente en el lote 1 el valor de la media más pequeño resulta ser el LP4 y en la 3 el valor más pequeño le pertenece al LP5. Estos resultados concuerdan con de solubilización de DQO carbohidratos y proteínas, donde el LP5 resulta en un mayor contenido de estos, lo cual como se ha mencionó anteriormente está relacionado con la reducción del tamaño de partícula. Sin embargo, en el lote 2, todas las medias de los pre-tratamientos son mayores a la media del LC, esto puede deberse, a los valores extremos en los datos de tamaño de partícula que pueden mover el valor de la media.

Además, que se relaciona con el hecho de que, al trabajar con lotes de lodos diferentes en cada lote, la composición y propiedades pueden variar en gran medida.

Los valores en los percentiles a lo largo del análisis de los lotes, no se muestran concluyentes en cuanto a determinar la mejor condición para la disminución de tamaño de partícula, las diferencias en tamaño no son notables entre los lodos crudos y los sometidos a pre-tratamiento, con excepción del percentil 90. En este sentido, en el lote 1 el LC (16.07 μm) es mayor que en el caso de los lodos sometidos a pre-tratamiento, resultado el LP4 (12.79 μm) el de menor valor. Continuando con el lote 2 las diferencias entre estos valores no son significativas. Sin embargo, en el lote 3 el LC (9.55 μm) es mayor que en el caso de los lodos sometidos a pre-tratamiento, resultado el LP5 (7.21 μm) el de menor valor. Comparando estos resultados con otros trabajos. Neyens *et al.* (2004) utilizando la difracción láser reportan en términos de DE, una reducción en el promedio del tamaño de partícula y en percentil 60 de 107 a 92 μm y de 170 a 161 respectivamente cuando se le aplica un pre-tratamiento con peróxido, aunado a la capacidad de los radicales hidrógeno para degradar las SPEs por medio de una reacción de óxido-reducción por lo que se considera a este método como un método de pre-tratamiento avanzado de lodo prometedor. Sin embargo, esta disminución fue mucho mayor después de un pre-tratamiento térmico 107 a 66 μm y de 167 aunado al rompimiento causado por el H_2SO_4 agregado. Además, Wu & Wheatley (2016) reportaron alrededor de un 80% de partículas menores a 10 μm de diámetro equivalente en sus datos crudos, sin embargo ellos sugieren eliminar las partículas menores a 50 μm con el fin de comparar sus resultados con los de un equipo de difracción láser, sin embargo en este trabajo no se tomó en cuenta esto por dos razones, la primera referente a que el número de partículas mayores a lo sugerido representan menos del 1 por ciento del total de partículas, así como por el hecho de que lo que interesa en este trabajo de investigación es el análisis de la disminución del tamaño de partícula promedio.

La dispersión indica lo concentrados o separados que están los datos de distribución de tamaño de partícula entre sí y respecto a la media, la cual está representada en la tabla como desviación media absoluta. En los resultados se observa que los 3 lotes el LC tiene una dispersión mayor de datos respecto a los lodos pre-tratados. Así mismo, la menor dispersión la tiene el LP4 en el primer lote y el LP5 en el segundo y tercer lote. Esto, muestra que durante el pre-tratamiento de electrooxidación, las partículas grandes del LC se fracturan en partículas más pequeñas disminuyendo así la dispersión de los datos, siendo influida por el flujo aplicado, el cual mientras más rápido causa más turbulencia y una mayor fractura de partículas, sin embargo, como se puede notar no siempre el flujo máximo resulta en una mejor dispersión, lo cual puede ser atribuido a la heterogeneidad del lodo.

Finalmente, el factor de ruptura, el cual se ha mencionado anteriormente en este trabajo, muestra una tendencia similar al percentil 90 y la desviación media absoluta. Este, compara las medias del tamaño de las partículas antes y después de un proceso y provee un valor comparable entre pre-tratamientos (Koivuranta *et al.* 2013, 2015). De manera teórica se puede

suponer que, a un flujo mayor, las fuerzas hidrodinámicas del sistema tendrán como consecuencia un rompimiento mayor de las partículas, comparándolo con los de menor flujo.

Esto, se ve reflejado de manera clara en el lote 3, donde el LP5 resultó en un rompimiento mayor. Sin embargo, en el lote 1 se observó un mayor rompimiento en el LP4, no siendo este el que tuvo una mayor fuerza hidromecánica durante el pre-tratamiento. Además, en el lote 2 se observaron valores del factor de rompimiento por arriba del 100 en la totalidad de lodos pre-tratados, lo cual indica que las medias del total de las muestras de lodo sometido al pre-tratamiento son mayores que la media del LC. Ello, puede deberse tanto a la heterogeneidad del lodo como al hecho de trabajar con distintos lotes, lo cual le confiere al lodo características muy variables, especialmente en la cantidad y el tamaño de las partículas que este contiene. Por lo cual, partículas estadísticamente extremas, en especial partículas muy grandes pueden alterar la posición de la media, la cual es necesaria para el cálculo de este factor.

Tabla 8.22 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes en el lote de lodo residual 1

	Número de partículas	Media	Percentiles (μm)				Desviación media absoluta	Rango	Factor de ruptura
			25	50	75	90			
LC	21 830	6.18	1.12	2.40	6.04	16.07	6.19	256.76	-
LP3	32 227	5.74	1.30	2.54	6.07	14.21	5.31	144.12	92.79
LP4	37 490	5.31	1.30	2.59	6.04	12.79	4.66	138.63	85.89
LP5	33 614	5.78	1.12	2.51	6.59	15.09	5.43	121.34	93.41

Tabla 8.23 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes en el lote de lodo residual 2

	Número de partículas	Media	Percentiles (μm)				Desviación media absoluta	Rango	Factor de ruptura
			25	50	75	90			
LC	21 678	5.20	0.84	1.87	4.99	14.53	5.34	180.37	-
LP3	28 824	5.82	1.35	2.75	6.68	14.40	5.18	168.08	111.83
LP4	41 436	5.64	1.35	2.72	6.42	14.15	4.98	132.74	108.47
LP5	45 311	5.35	1.30	2.65	6.27	13.40	4.64	114.91	102.78

Tabla 8.24 Resultados de distribución de tamaño de partícula por medio de imágenes en el lote de lodo residual 3

	Número de partículas	Media	Percentiles (μm)				Desviación media absoluta	Rango	Factor de ruptura
			25	50	75	90			
LC	21 427	4.85	1.18	2.05	3.96	9.55	4.74	174.03	-
LP3	104 543	3.63	1.30	2.12	3.94	7.75	2.74	146.95	74.75
LP4	152 487	3.68	1.30	2.21	4.10	7.80	2.71	98.34	75.79
LP5	164 063	3.39	1.24	2.05	3.74	7.21	2.48	147.63	69.90

8.3.7 Ajuste de alcalinidad inicial del lodo residual

Previo a la prueba PBM se analiza el contenido de alcalinidad en las diferentes muestras de lodo. Estos resultados se presentan en la **Tabla 8.25** donde se puede observar que la alcalinidad posee valores entre 20 y 120 mg CaCO₃ L⁻¹ en todas las muestras de lodo.

Dichos valores de alcalinidad corresponden a las concentraciones equivalentes de carbonato de calcio, los cuales en este caso resultan ser bajos para mantener una capacidad amortiguadora suficiente para contrarrestar el aumento de la concentración de AGVs durante la etapa de acidogénesis en la DA. Los valores recomendados de alcalinidad deben estar entre 1,000 a 1,500 mg CaCO₃ L⁻¹ y mantener un pH entre 6.5 y 7.5 unidades de acuerdo con (Anderson & Yang 1992; de Mes *et al.* 2003). Por lo tanto, la alcalinidad en cada una de las muestras de lodos, se ajustó a 1,000 mg CaCO₃ L⁻¹ utilizando bicarbonato de sodio.

Tabla 8.25 Alcalinidad del lodo previo a la digestión anaerobia

	Alcalinidad (mg CaCO ₃ L ⁻¹)			
	LC	LP3	LP4	LP5
Lote de lodo residual 1	134	101	81	132
Lote de lodo residual 2	111	121	117	133
Lote de lodo residual 3	120	82	117	182

8.3.8 Pruebas de producción bioquímica de metano (PBM)

Las **Figuras 8.17, 8.18 y 8.19** muestran la producción de metano (en unidades de L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}) a través del tiempo del proceso de DA (15 días). Es importante mencionar que los valores de estas gráficas corresponden al metano neto, es decir el producido en cada una de las cinéticas menos el metano endógeno, lo cual se mencionó en la metodología. La producción de metano máxima en el lote 1 se obtuvo en el octavo día de DA, sin embargo, en los lotes 2 y 3 esta producción resultó el doceavo día.

De manera particular, en la prueba de PBM del lote 1 (**Figura 8.17**), se observa que la producción de metano comienza el día 1 y continúa aumentando hasta el día de producción máxima, donde se aprecia que la mayor producción de metano pertenece al LP4 (373 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}), seguido por el LP5 (315 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}), y finalmente el LC y LP3 (256 y 251 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial} respectivamente).

En la prueba PBM del lote 2 (**Figura 8.18**) se observa que la producción comenzó a notarse a partir del cuarto día sólo en el LP4. Y continúa aumentando hasta alcanzar su producción máxima el doceavo día de DA. Donde se aprecia que la mayor producción de metano pertenece al LP4 (321 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}), seguido por el lodo al LP3 (220 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}), y finalmente el lodo al LC y LP5 (183 y 178 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial} respectivamente).

Finalmente, en la prueba PBM del lote 3 (**Figura 8.19**) podemos observar que dicha producción comenzó a notarse desde el segundo día. Este día la mayor producción la tuvo el LP4, como se ha visto en los lotes anteriores. Y continúa aumentando hasta alcanzar su producción máxima en la que se aprecia que la mayor producción pertenece al LP4 (316 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}), seguido por los lodos LP5 y LP3 (256 y 254 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial}), y finalmente el LC (205 L-N CH₄ kg⁻¹ SV_{inicial} respectivamente).

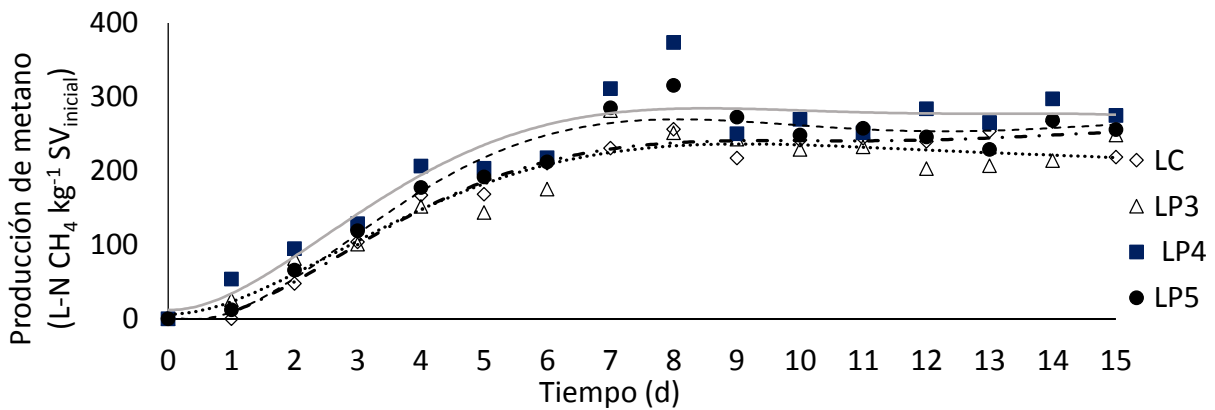


Figura 8.17 Prueba de PBM del lote de lodo residual 1

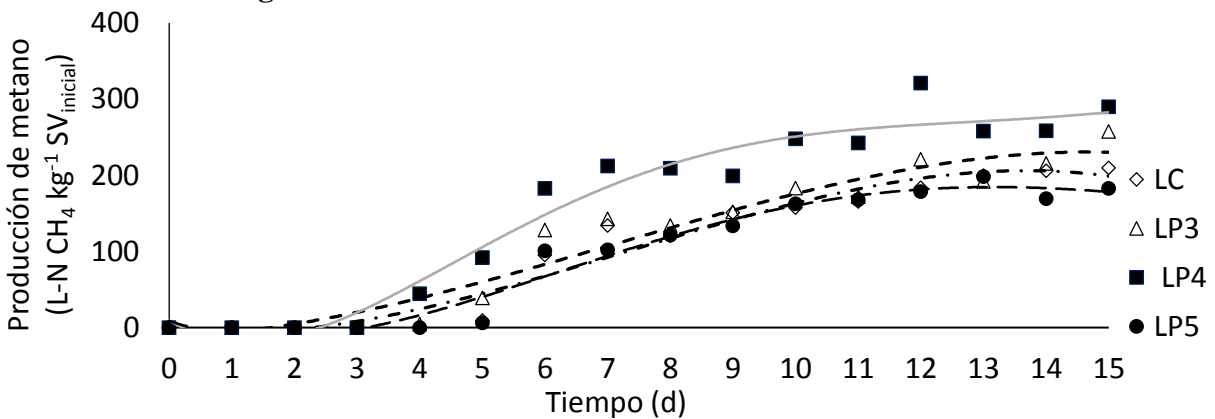


Figura 8.18 Prueba de PBM del lote de lodo residual 2

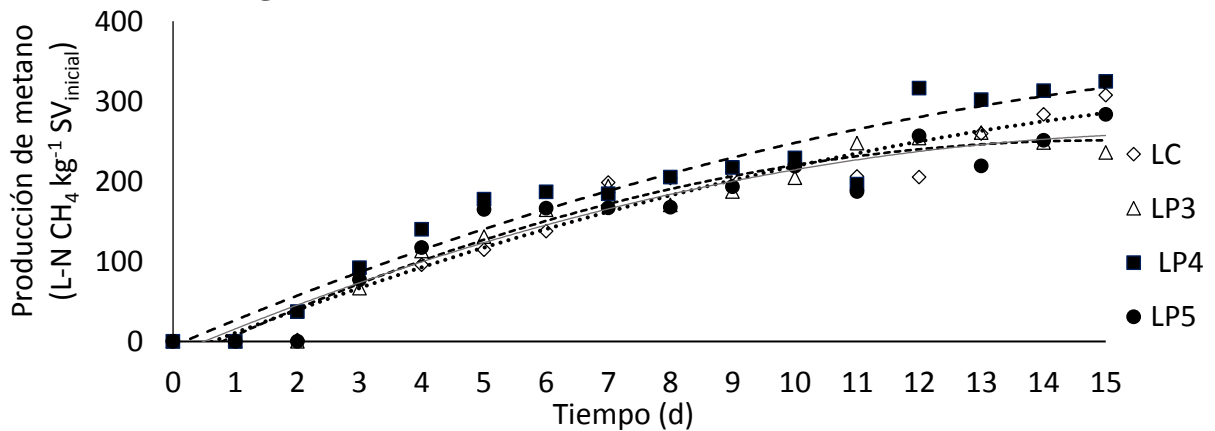


Figura 8.19 Prueba de PBM del lote de lodo residual 3

Rendimiento y producción máxima de metano

Para lograr una producción máxima de metano se necesitan hasta 40 días de DA y un pre-tratamiento de lodo por medio de electrooxidación puede lograr una reducción en el tiempo de digestión, ya que favorece la etapa de hidrólisis, dejando la materia orgánica disponible (Barrios *et al.* 2017; Tyagi *et al.* 2014). La **Tabla 8.26** se muestran los resultados de las producciones máximas de metano en cada lote, en los días máximos como se explicó anteriormente. De la misma forma, esta tabla muestra el rango de aumento de metano de cada tipo de lodo, calculado como el porcentaje entre el mayor y menor aumento para cada tipo de lodo con respecto al lodo crudo. Estos datos expresan un aumento en LP4 que va del 45 al 75%, el cual resulta significativamente mayor que los obtenidos por LP3 y LP5, de 0 a 23% y 0 a 25% respectivamente.

Tabla 8.26 Resultados de producción de metano de cada tipo de lodo

	Producción de metano (L-N CH ₄ kg ⁻¹ SV _{inicial})			Rango de aumento (%)
	Lote de lodo residual 1	Lote de lodo residual 2	Lote de lodo residual 3	
LC	256.3 ± 3.4	183.5 ± 0.9	205.2 ± 2.4	-----
LP3	251.3 ± 0.6	220.8 ± 1.1	254.1 ± 8.7	0-23
LP4	373.3 ± 1.3	321.1 ± 14.2	316.3 ± 14.7	45-75
LP5	315.4 ± 9.8	178.6 ± 0.6	256.9 ± 8.6	0-25

*El promedio y la desviación estándar con base en dos mediciones

8.3.9 Promedio general de producción de metano y composición del biogás

La **Figura 8.20** muestra los promedios del metano producido en los diferentes tipos de lodo de los 3 lotes. En ella se observa una mayor producción en el LP4 resultando en un aumento aproximado del 52% respecto al LC y una producción similar entre LP3 y LP5 los cuales son ligeramente más altos que el LC. Estos datos corresponden con el análisis previo del rango de producción de metano, además, se muestra que la producción de LP4 y LP5 por la desviación estándar es muy similar, lo cual no corresponde con el análisis anterior (de la **Tabla 8.26**). Utilizando electrodos de Ti y RuO₂⁻, Ye *et al.* 2016 realizaron un pre-tratamiento electroquímico con una duración de reacción de 30 minutos y voltaje de electrólisis de 20 V y 30 minutos, en el cual obtuvieron alrededor de un 20% de aumento en la producción de metano en comparación con el LC (179 a 206 L CH₄ kg⁻¹ SV_{iniciales} en lodo crudo y lodo pre-tratado respectivamente). Por lo que la producción de metano en el LP4 resulta mayor que en dicho trabajo.

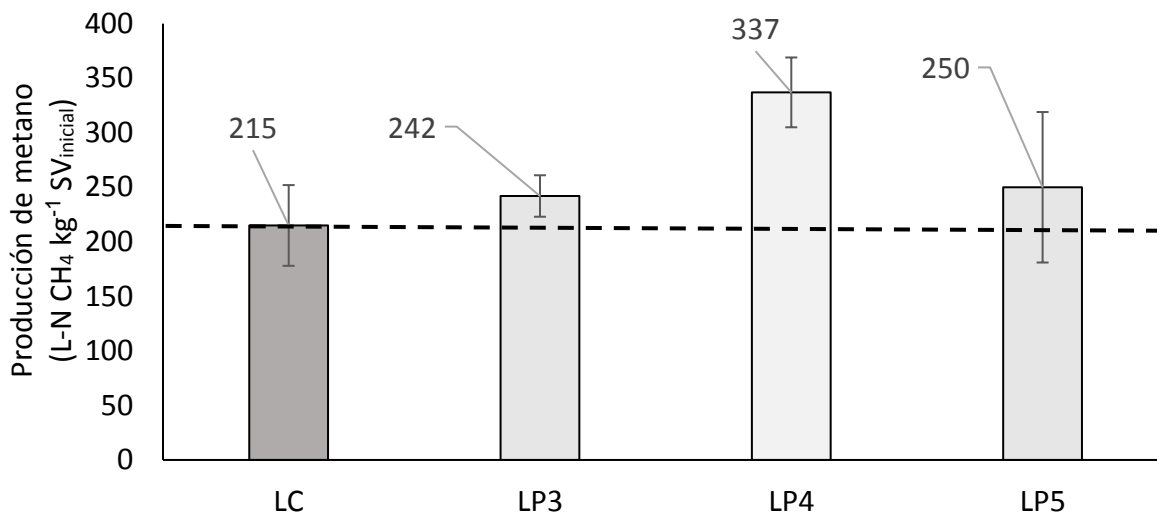


Figura 8.20 Producción promedio de metano

La composición del biogás CH₄-CO₂ se mantiene a través del total de lotes de lodo y pre-tratamientos siendo en promedio 60% de contenido de metano y 40% de CO₂, lo que coincide con lo reportado por Tyagi & Lo (2016) (60-70% de CH₄ y 30-40% de CO₂) (**Figura 8.21**).

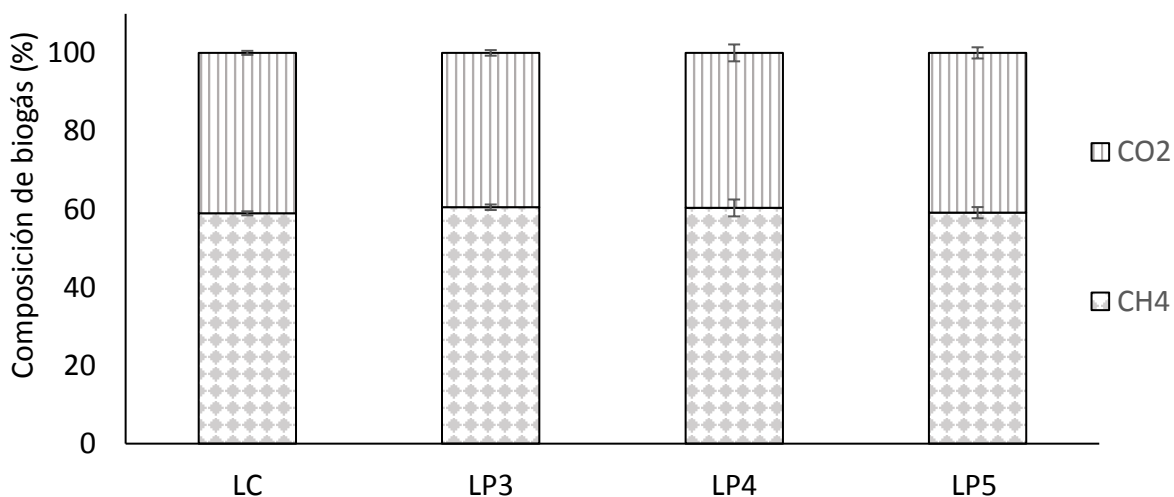


Figura 8.21 Composición promedio de biogás

8.3.10 Alcalinidad al finalizar las pruebas PBM

Al término de las pruebas se analizó la alcalinidad en cada una de las muestras de lodo residual con el fin de monitorear las condiciones de salida del lodo después de la DA, ya que este parámetro es de importancia para saber si el lodo contenía la alcalinidad suficiente como carbonatos equivalentes para evitar una acidificación por la acumulación de AGV's en la etapa de acidogénesis. En las **Figuras 8.22, 8.23 y 8.24** se puede observar que la alcalinidad subió y se mantuvo entre valores de 2 000 a 3 000 mg CaCO₃ L⁻¹, esto indica un proceso de digestión estable y con una alcalinidad suficiente para favorecer la metanogénesis (Anderson & Yang 1992).

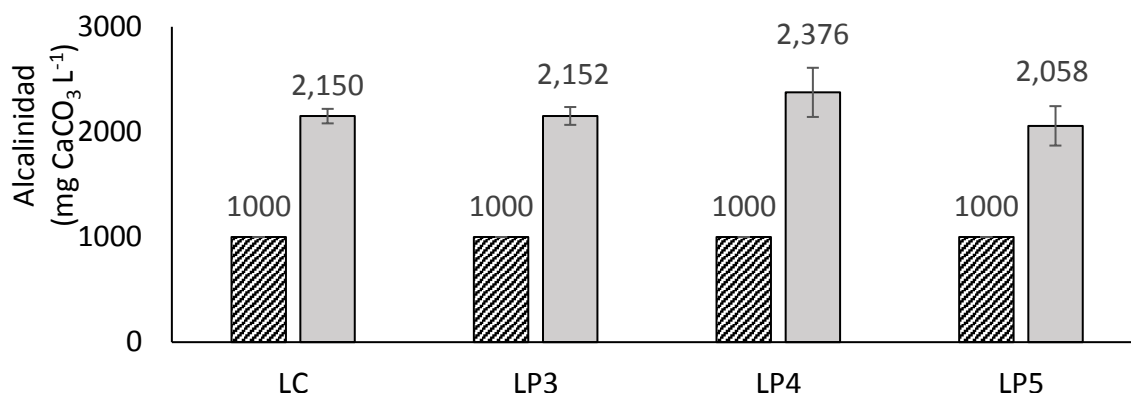


Figura 8.22 Alcalinidad inicial y final en la DA en el lote de lodo residual 1

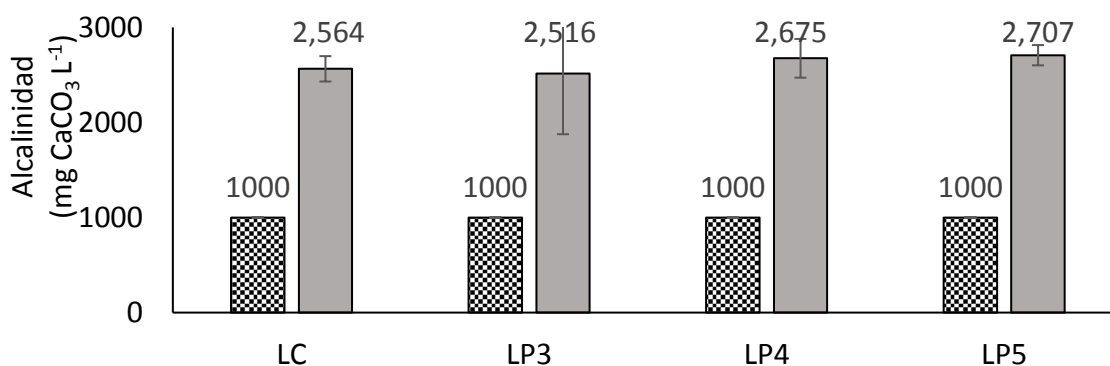


Figura 8.23 Alcalinidad inicial y final en la DA en el lote de lodo residual 2

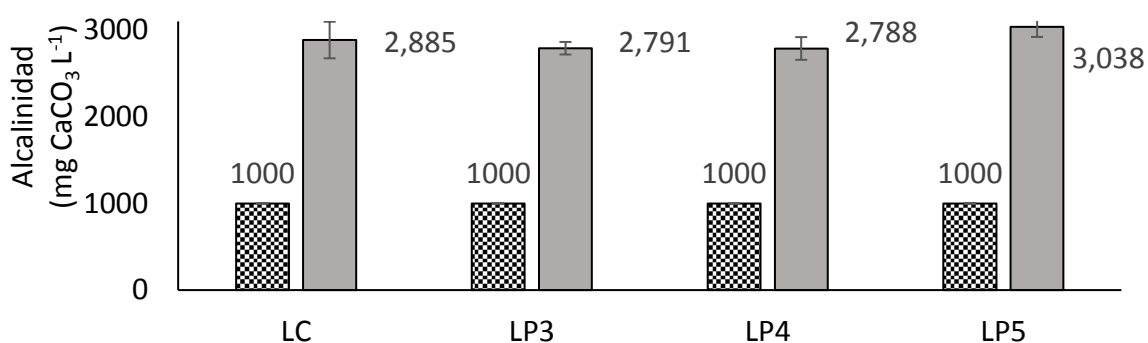


Figura 8.24 Alcalinidad inicial y final en la DA en el lote de lodo residual 3

8.3.11 Remoción de SV

Al término de la DA se analizó el contenido de SV remanentes en el lodo, con el objetivo de calcular el porcentaje de material orgánico removido durante este proceso. Estos datos se muestran en las **Tablas 8.27, 8.28 y 8.29**, en las cuales se tiene los SV del lodo residual al inicio de la cinética ($SV_{inicial}$), los SV al finalizar la DA (SV_{final}), así como el resultado del cálculo de remoción expresado en porcentaje. En estas se observa que en los lotes 1 y 3 (**Tabla 8.27 y 8.29**) la remoción de SV en el LC (72.3 ± 2.53 % y 90.9 ± 0.88 , respectivamente) es menor que en los lodos sometidos a pre-tratamiento por electrooxidación, teniendo estos últimos una remoción de SV muy similar entre sí. También,

se puede observar que el lote 3 presenta porcentajes de remoción muy elevados (**Tabla 8.29**), con respecto a los lotes 1 y 2 y con respecto a las referenciadas en la literatura. Ding *et al.* (2017) reporta que el porcentaje máximo de remoción por medio de pre-tratamiento es de un 60%, sin embargo, en este trabajo se reportan valores de hasta 90%, pero el cálculo de remoción se realizó sin considerar los sólidos del inóculo.

En contraste, los valores obtenidos en los lotes 1 y 2 aunque no llegan a ser del 90-95%, siguen siendo valores altos comparados con la referencia, lo cual es un indicador de que el proceso de DA se llevó a cabo de manera adecuada, resultando en una remoción de sólidos orgánicos considerablemente alta, lo que es de importancia ya que, las mejoras en la eliminación de SV se relacionan con el biogás producido, así como con la formación de productos intermedios (Neumann *et al.* 2016). Ello implica que el pre-tratamiento de electrooxidación de lodos activados mejora la remoción de sólidos, debido a que facilitan la etapa de hidrólisis, incrementando la materia orgánica disponible y fácilmente biodegradable (Barrios *et al.* 2017; Pérez-Rodríguez *et al.* 2019).

La **Tabla 8.30** muestra la relación ST-SV antes y después a través del total de los lotes de lodo en este trabajo, en esta la relación entre los SV y los ST inicial disminuye significativamente al realizar la DA, Sin embargo, debido a las variaciones en los lotes de los lodos activados no se observa una diferencia significativa entre los resultados de cada lote, por lo que estos resultados no son concluyentes en cuanto a la obtención de una mayor remoción de SV.

Tabla 8.27 Sólidos volátiles del sustrato al inicio y al término de la digestión anaerobia y remoción en el lote de lodo residual 1

	SV_{inicial} (g L⁻¹)	SV_{final} (g L⁻¹)	Remoción de SV (%)
LC	20.6 ± 0.01	5.7 ± 0.52	72.3 ± 2.53
LP3	21.1 ± 0.03	4.1 ± 0.13	80.5 ± 0.60
LP4	21.2 ± 0.15	4.3 ± 0.22	79.9 ± 1.21
LP5	21.0 ± 0.12	4.6 ± 0.13	78.3 ± 0.75

Tabla 8.28 Sólidos volátiles del sustrato al inicio y al término de la digestión anaerobia y remoción en el lote de lodo residual 2

	SV_{inicial} (g L⁻¹)	SV_{final} (g L⁻¹)	Remoción de SV (%)
LC	20.7 ± 0.08	5.2 ± 0.75	75.1 ± 3.76
LP3	20.4 ± 0.15	6.1 ± 0.51	70.0 ± 2.22
LP4	20.6 ± 0.27	6.2 ± 1.72	69.7 ± 8.87
LP5	20.9 ± 0.09	5.3 ± 0.59	74.7 ± 2.68

Tabla 8.29 Sólidos volátiles del sustrato al inicio y al término de la digestión anaerobia y remoción en el lote de lodo residual 3

	SV _{inicial} (g L ⁻¹)	SV _{final} (g L ⁻¹)	Remoción de SV (%)
LC	21.0 ± 0.14	1.9 ± 0.20	90.9 ± 0.88
LP3	21.7 ± 0.14	1.6 ± 0.08	93.3 ± 0.35
LP4	20.7 ± 0.02	0.9 ± 0.25	95.6 ± 1.20
LP5	21.0 ± 0.19	1.0 ± 0.98	95.2 ± 4.67

Tabla 8.30 Relación ST-SV de lodo activado por lote

	Lote de lodo residual 1		Lote de lodo residual 2		Lote de lodo residual 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
LC	70.7	24.8	67.4	29.4	68.8	9.9
LP3	72.5	18.5	67.4	33.0	68.8	7.9
LP4	72.5	19.3	67.4	32.7	68.8	4.9
LP5	72.3	20.2	67.4	30.1	68.8	5.5

8.3.12 Remoción de materia orgánica medida como DQO

Una manera de monitorear el desempeño de la DA es determinar la remoción de la DQOt, ya que esta representa la materia orgánica en forma de DQO susceptible de oxidarse y consumida durante la DA. Este cálculo se realiza tomando en cuenta la DQOt al inicio de la DA (DQOt inicial) y la remanente después de esta (DQOt final).

Las **Tablas 8.31, 8.32 y 8.33** muestran los resultados de remoción de la materia orgánica medida como DQOt, donde se aprecia en el lote 1 una mayor remoción en el LC en comparación con los lodos pre-tratados, mostrando estos últimos, remociones muy pequeñas. Por otro lado, en el lote 2, todos los lodos muestran remociones de alrededor del 15%, con excepción del LP5, el cual obtuvo la menor remoción ($12.1 \pm 0.08\%$). Por último, en el lote 3, obtuvo el mayor porcentaje de remoción, en la cual, la remoción de materia orgánica menor la obtuvo el LC ($11.9 \pm 0.16\%$) y la mayor fue del LP5 ($31.0 \pm 2.93\%$). Estas variaciones están directamente relacionadas con el cambio en los lotes de lodo utilizados en este trabajo, ya que las propiedades y características cada lote tiene pueden variar en el contenido de materia orgánica, así como su resistencia a la degradación,

La remoción de materia orgánica en la muestra no presenta un comportamiento específico, lo cual puede deberse a que, por el alto contenido de materia orgánica en el lodo residual, es necesaria la realización de diluciones grandes de la muestra, con el fin de obtener una medición de la DQOt dentro de los límites de la técnica de análisis utilizada ($20 - 2\,000 \text{ mg L}^{-1}$), esto puede provocar variaciones y errores en su análisis. Además, después de la DA, la muestra cambia a pequeños flóculos endurecidos, lo que no permitía tener una muestra homogénea.

Tabla 8.31 Remoción de materia orgánica medida como DQOt en la DA del lote de lodo residual 1

	DQOt inicial (mg de O₂ L⁻¹)	DQOt final (mg de O₂ L⁻¹)	Remoción de DQOt (%)
LC	36 558 ± 873	32 054 ± 81	12.3 ± 2.4
LP3	34 794 ± 962	33 740 ± 151	3.0 ± 2.8
LP4	34 783 ± 256	32 927 ± 2 468	5.4 ± 6.4
LP5	33 480 ± 2 170	31 507 ± 1 819	5.9 ± 0.7

Tabla 8.32 Remoción de materia orgánica medida como DQOt en la DA del lote de lodo residual 2

	DQOt inicial (mg de O₂ L⁻¹)	DQOt final (mg de O₂ L⁻¹)	Remoción de DQOt (%)
LC	34 085 ± 85	28 846 ± 78	15.4 ± 0.1
LP3	33 170 ± 240	27 977 ± 415	15.6 ± 2.3
LP4	33 129 ± 342	28 310 ± 691	14.6 ± 1.2
LP5	33 401 ± 309	29 358 ± 244	12.1 ± 0.1

Tabla 8.33 Remoción de materia orgánica medida como DQOt en la DA del lote de lodo residual 3

	DQOt inicial (mg de O₂ L⁻¹)	DQOt final (mg de O₂ L⁻¹)	Remoción de DQOt (%)
LC	33 244 ± 262	29 301 ± 200	11.9 ± 0.2
LP3	31 994 ± 460	24 169 ± 833	24.4 ± 3.7
LP4	33 225 ± 59	24 801 ± 1 636	25.4 ± 5.1
LP5	32 898 ± 125	22 366 ± 879	31.0 ± 2.9

8.4 Análisis de las mejores condiciones de flujo durante el pre-tratamiento de electrooxidación en la producción de metano

A partir del diseño de experimentos mencionado anteriormente se procedió a realizar un ANOVA (**Tabla 8.34**). En este, se observa que no hay interacción entre el pre-tratamiento y el tiempo de digestión ($P = 0.99$), lo que implica que los lodos pre-tratados y el lodo crudo se comportan igual a lo largo del tiempo, por lo que no interaccionan entre sí. Sin embargo, se observa un efecto significativo del factor tiempo ($P < 2e-16$) lo que significa que hay diferencias de la producción de CH₄ en promedio a lo largo del tiempo de la cinética, es decir, el CH₄ aumenta a través del tiempo de DA como parte de un buen funcionamiento de esta.

Uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación fue determinar el efecto del pre-tratamiento a diferentes condiciones de flujo (3, 4 y 5 L min⁻¹) en la producción de metano, por lo que de acuerdo con el análisis ANOVA se tiene que, las condiciones de flujo utilizadas durante el pre-tratamiento de electrooxidación son significativas ($P = 0.008$), por

lo tanto se concluye que el flujo durante el pre-tratamiento de electrooxidación tiene un efecto sobre la producción de metano (Pérez-Rodríguez *et al.* 2019) (Script en **Anexo 6**).

Tabla 8.34 Resultados ANOVA

	Df	Sum Sq	Promedio	F value	P (>F)
			Sq		
Pre-tratamiento	3	61 465	20 488	10.5073	0.00839**
Bloque	2	177 719	88 860	68.9616	<2e-16***
Tiempo (d)	15	1 465 245	97 683	75.8092	<2e-16***
Pre-tratamiento:bloque	6	11 699	1 950	1.5133	0.17947
Pre-tratamiento:Tiempo(d)	45	29 725	661	0.5126	0.99397
Residual	120	154 624	1 289	-	-

Significado de los códigos: 0 *** 0.001 ** 0.05. 0.1 1

Por motivo de la nula interacción pre-tratamiento-tiempo(día) mostrado en el anterior análisis ANOVA se optó por un análisis global por medio de la prueba de S-N-K (**Tabla 8.35**). Este se obtuvo por medio de los promedios de cada uno de los lodos a través de todos los días de DA. Los resultados arrojan que el LP4 representa el valor mayor promedio desde el primer día siendo significativamente diferente al resto de lodos.

Tabla 8.35 Resultados de la prueba S-N-K

Pre-tratamiento	Medias		
LP4	187.16		
LP5	148.97	a	b
LP3	148.09	a	b
LC	141.91	a	

La **Figura 8.25** presenta los resultados promedio de la producción de metano a través del tiempo. En ella se observa que desde el día 1 hay una ventaja del pre-tratamiento con flujo de 4 L min⁻¹ (LP4) sobre los demás y esto se mantiene hasta el final de la cinética, resultando en una producción notablemente mayor que el resto de las muestras en el día 12. Lo cual, coincide con lo reportado por Ye *et al.* (2016) quienes reportaron que el pre-tratamiento de electrooxidación puede producir una mayor cantidad de metano en menos tiempo, y por ende disminuye la energía utilizada para llevar a cabo la DA del lodo.

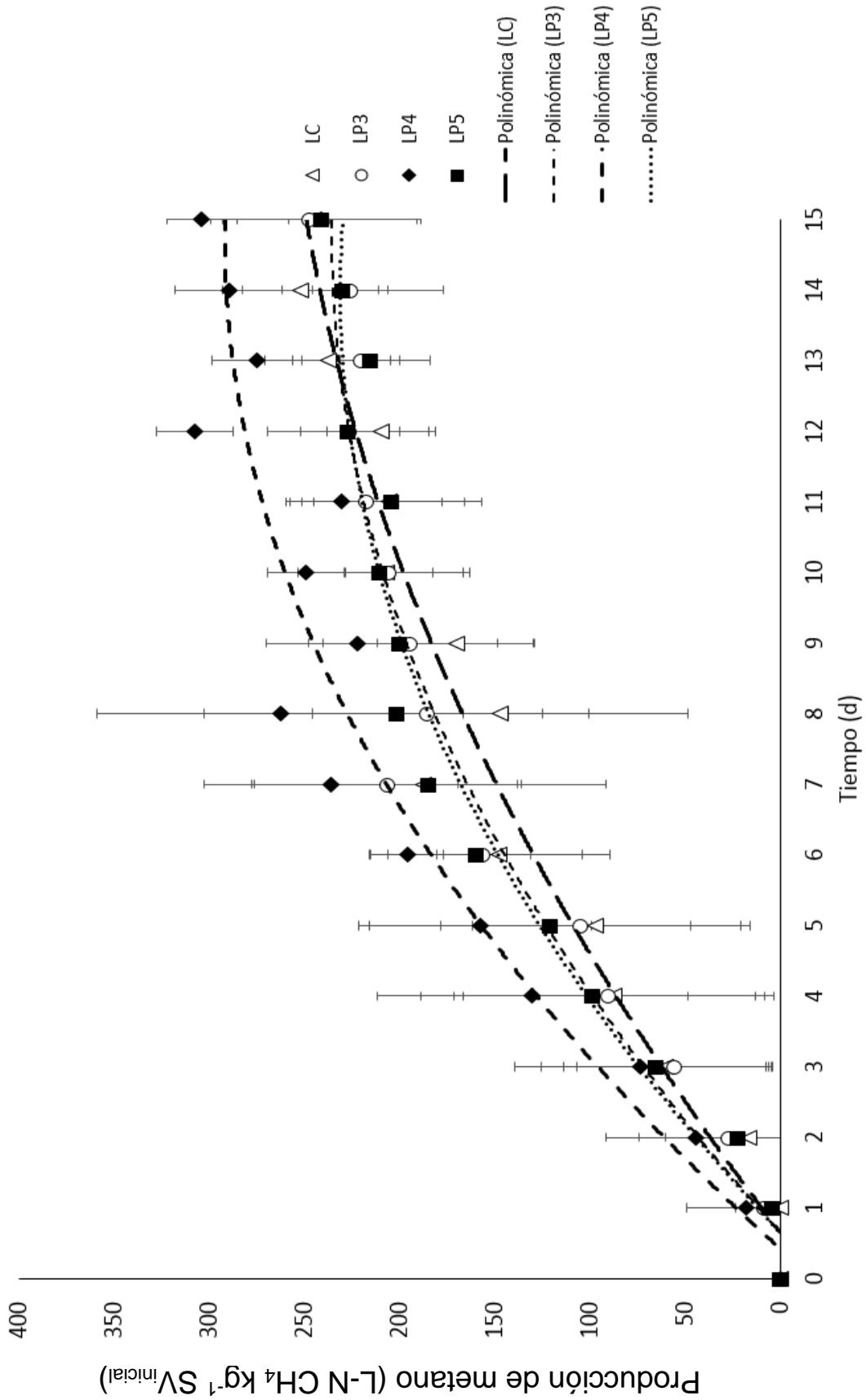


Figura 8.25 Gráfica de interacción entre muestras de lodo a través del tiempo de digestión anaerobia

En este trabajo de investigación se ha analizado la concentración de sólidos, así como la solubilización de materia orgánica en forma de DQO, carbohidratos y proteínas, y en conjunto con el análisis de variación de flujo nos permite entender la forma en que la electrooxidación mejora la DA comprobado que el flujo durante el pre-tratamiento de electrooxidación influye en el desempeño de éste en la producción de metano. Sin embargo, la identificación del factor de mayor importancia entre los factores analizados se describe a continuación.

8.4.1 Solubilización del lodo y su relación con la producción de metano

Con base en la literatura consultada, el grado de solubilización permite definir un valor a la degradación en la fase acuosa de los diversos componentes utilizados para la producción de metano, a partir de lodo activado después de un pre-tratamiento (Appels *et al.* 2010; Yu *et al.* 2013). Sin embargo, los resultados promedio de este trabajo experimental, el LP4 obtuvo la mayor producción de metano, no siendo este el que obtuvo la mayor solubilización de materia orgánica (**Figura 8.26 a, b y c**). De acuerdo con Neumann *et al.* (2016) y Sapkaite *et al.* (2017) el grado de solubilización no siempre es un indicador de la producción de metano, ya que no existe una relación directa entre estos dos parámetros, puesto que el grado de solubilización puede indicar la formación de compuestos solubles, pero no biodegradables. En cuanto a la concentración de carbohidratos y proteínas, para que éstas puedan ser degradadas es necesaria la presencia de las enzimas carboxilasas y proteasas, las cuales dejarán disponibles, para las etapas consecutivas de la digestión anaerobia, a los compuestos que las conforman (Brémond *et al.* 2018). Otro factor importante es que las SPEs restantes pueden no ser de cadena corta, lo cual dificulta la degradación de estos (Ding *et al.* 2017; Song *et al.* 2010). Además, se ha reportado que la solubilización de proteínas podría causar acumulación de ion amonio en concentraciones inhibitorias para la producción de metano, sin embargo no se midió el amonio para confirmar esto (Brémond *et al.* 2018).

8.4.2 Concentración de AGVs y su relación con la producción de metano

Como se mencionó anteriormente, los AGVs juegan un papel crítico en la producción de energía durante la DA (Liu *et al.* 2018; Yu *et al.* 2013). Donde, en las etapas de acidogénesis, estos compuestos son producidos a partir de las macromoléculas biodegradables disponibles en el lodo residual, en la siguiente etapa (acetogénesis) estas son convertidas a acetato, hidrógeno y CO₂, y para el caso de lodos residuales en la última etapa se produce el metano, principalmente los metanógenos acetotróficos (Appels *et al.* 2011; Choi *et al.* 2018; Ding *et al.* 2017; Kuruti *et al.* 2017; Li *et al.* 2017; Yu *et al.* 2013) Además, de acuerdo con la literatura, el 70% de la producción total de metano se origina del acetato como principal precursor y el resto se origina principalmente de H₂ y CO₂ (van Lier *et al.* 2008).

Los aumentos promedio de AGVs en cada condición de pre-tratamiento se muestran en la **Figura 8.26d**. En ella que observa que el LP4 posee las concentraciones más altas de los ácidos acético y propiónico, mientras que el LC resulta en la menor concentración. Estos resultados concuerdan con los resultados mostrados en la producción de metano, donde el

LP4 obtuvo la mayor producción y el LC la menor. Ya que de acuerdo con diversos autores (Ding *et al.* 2017; Song *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2014; Zhang *et al.* 2013; Buyukkamaci & Filibeli 2004) una mayor hidrólisis genera una mayor cantidad de AGVs y por lo tanto promueve una mayor producción de biogás, especialmente los ácidos acético y propiónico, ya que el ácido acético como el ácido menos complejo, participa de manera directa en la fase metanogénica heterótrofa, mientras que el propiónico es el segundo ácido menos complejo y más fácilmente degradable, por lo que pueden tomarse como un indicador del desempeño.

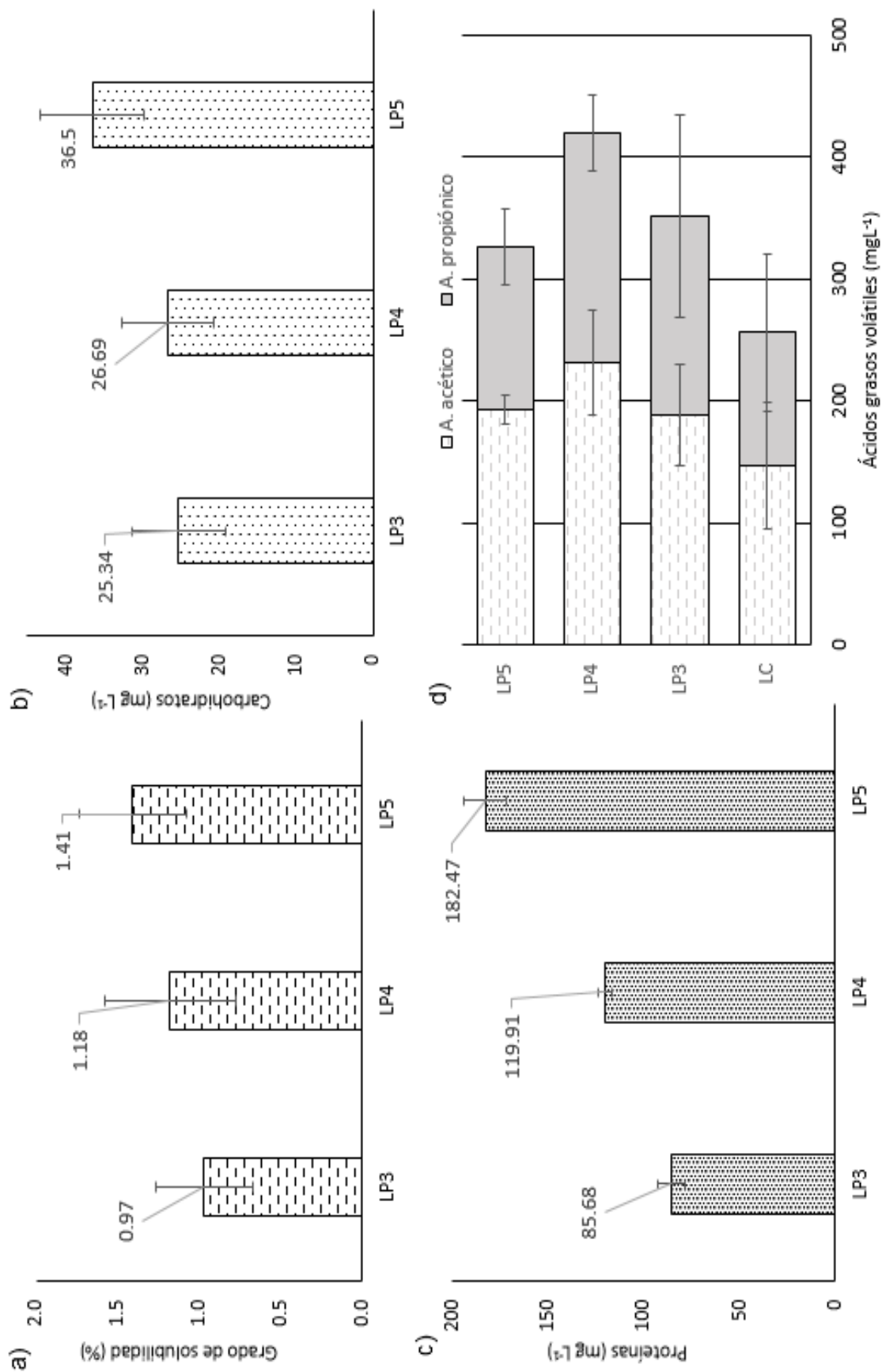


Figura 8.26 Resultados promedio de a) GS, b) aumento de carbohidratos, c) aumento de proteínas y d) concentración de ácidos acético y propiónico

8.4.3 Análisis de tamaño de partícula y su relación con la producción de metano

El análisis de la reducción de la distribución de tamaño de partícula ha sido el factor más comúnmente usado para describir el incremento de área superficial resultado del pre-tratamiento (Carlsson *et al.* 2012),

La **Figura 8.27** expone los resultados promedio de **a)** percentil 90 y **b)** la dispersión del total de réplicas del análisis de distribución de tamaño de partícula. En esta se observan ligeras pero notables modificaciones después de los pre-tratamientos en el percentil 90. Sin embargo, en el parámetro de desviación media absoluta se aprecia mejor la diferencia, como se expuso anteriormente en la primera parte de este trabajo. El lodo crudo posee una dispersión mayor (5.4 ± 0.7), seguido por el LP3 (4.4 ± 1.5), el LP5 (4.1 ± 1.2) y finalmente el LP4 (4.1 ± 1.5). Esto indica un rompimiento de las partículas más grandes existentes en el lodo crudo, gracias a la exposición de este en el sistema de pre-tratamiento, ya que, durante un pre-tratamiento, las fuerzas de choque dentro del sistema, así como un mayor número de partículas, provocan que más partículas estén en contacto con las fuerzas de corte hidromecánicas, lo que puede provocar una mejor desintegración al chocar las partículas, y resulta en partículas más pequeñas (Appels *et al.* 2012).

Por lo general, el éxito o fracaso de la etapa de hidrólisis depende del área superficial disponible en las partículas (van Lier *et al.* 2008). Además, esta se ha relacionado con la proporción de proteínas y carbohidratos solubles en la DQOs, ya que tienen una relación directa con un menor tamaño de partícula, es decir, mientras más pequeño sea el tamaño de partícula, el contenido de estos será mayor (Li *et al.* 2016).

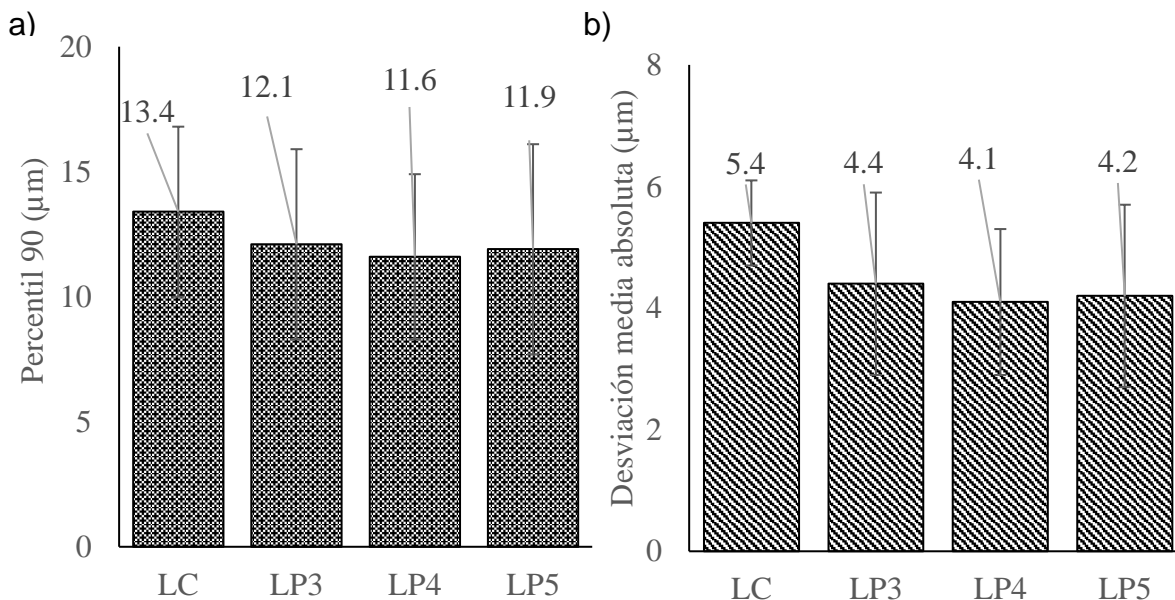


Figura 8.27 Resultados promedio de a) percentil 90 y b) dispersión en la distribución de tamaño de partícula en el promedio de los lotes de lodo residual

8.5 Balance energético

Al considerar la aplicación de un pre-tratamiento que tiene como finalidad el incremento de la producción de metano en lodos activados por medio de digestión anaerobia, se debe analizar el beneficio energético. En este sentido, aunque el pre-tratamiento electroquímico incrementa la producción de metano, el proceso requiere energía en equipos como bombas, mezclador y la celda electroquímica, así como la energía necesaria para el proceso de digestión anaerobia. Rojas & Espinosa (2012) reporta que la implementación de un sistema de digestión anaerobia reduce hasta un 24% el volumen de lodos residuales y produce un 25% adicional de energía, resultando en una reducción del 30% en el costo anual de manejo y disposición de lodos residuales y que como parte de la viabilidad económica para la instalación de un sistema de digestión anaeróbica se debe considerar que la producción mínima por hora de CH_4 debe ser de 5 m^3 (Mantilla-Morales 2016).

La **Tabla 8.36** presenta el balance de energía correspondiente tanto del lodo crudo, así como de cada pre-tratamiento con las siguientes consideraciones: el volumen de biogás generado es el promedio del biogás obtenido en cada uno de los lotes y la energía utilizada en el pre-tratamiento es la sumatoria de la energía suministrada a la celda, así como la energía requerida para subir la temperatura del lodo durante el proceso de digestión anaerobia (35°C) durante 15 días tal como está descrito en la metodología de este trabajo. En ella, se observa que la mayor producción de energía fue la generada por el lodo pre-tratado a 4 L min^{-1} ($71.32 \pm 6.7 \text{ W-h L}^{-1}$), lo cual resulta conveniente en término de ahorro de energía, mientras la producción menor resultó la del lodo crudo ($45.51 \pm 7.9 \text{ W-h L}^{-1}$). Además, la energía utilizada por el sistema en los diferentes lodos no tiene una diferencia significativa, esto ya que no se tomó en cuenta la energía utilizada por las bombas, así como la agitación del sistema de pre-tratamiento. Esto debido a que las condiciones de las bombas pueden variar de un estudio a otro. Debido a esto, la energía neta, es decir, la diferencia entre la energía generada por el metano y la utilizada por el sistema, se conserva con esta tendencia, siendo la producción neta de metano del lodo a 4 L min^{-1} la mayor ($59.74 \pm 6.8 \text{ W-h L}^{-1}$), sin embargo, ahora la producción de energía que corresponde al lodo crudo y pre-tratado a 3 y 5 L min^{-1} (39.84 ± 7.9 , 39.84 ± 3.9 y $41.39 \pm 14.7 \text{ W-h L}^{-1}$ respectivamente), fue muy similar.

Para concretar este balance, se tiene la energía generada teniendo a la obtenida con el lodo crudo cómo la línea base. En ella se puede observar que con los lodos pre-tratados a flujo de 3 y 5 L min^{-1} se obtiene un balance negativo o cercano a 0 (-0.21 ± 5.8 y $1.55 \pm 7.5 \text{ W-h L}^{-1}$ respectivamente), es decir, la energía neta obtenida a estos flujos es menor que la obtenida con el lodo que no fue sometido por el pre-tratamiento de electrooxidación. Sin embargo, el pre-tratamiento a 4 L min^{-1} resultó con un balance positivo, es decir, que además la energía generada por el lodo en sí mismo, gracias a la electrooxidación se puede obtener un 55.8% más de energía ($19.89 \pm 2.9 \text{ W-h L}^{-1}$) descontando la energía que se necesita para llevar a cabo el proceso.

Tabla 8.36 Balance energético general

	Energía (W-h L ⁻¹)			Balance con respecto al lodo crudo
	Generada por la producción de metano	Utilizada por el sistema	Energía neta	
LC	45.51 ± 7.9	1.89 ± 0.01	43.62 ± 7.9	-----
LP3	51.24 ± 3.9	7.83 ± 0.2	43.42 ± 3.9	-0.21 ± 5.8
LP4	71.32 ± 6.7	7.80 ± 0.1	63.52 ± 6.8	19.89 ± 2.9
LP5	52.98 ± 14.5	7.81 ± 0.2	45.17 ± 14.7	1.55 ± 7.5

Contrastando con trabajos anteriores, Barrios *et al.* (2017) reportaron un balance energético, en el cual se toma en cuenta la energía utilizada por la celda durante el pre-tratamiento de electrooxidación y la energía producida por el metano durante 21 días. Esta muestra fue concentrada al 3%, pre-tratada a una intensidad de corriente de 28.6 mA cm⁻² durante 30 minutos y digerida con una relación S/Xo de 0.15 g de sustrato/g de SV de inóculo. Ello resultó en una energía neta del lodo crudo de 4.92 W-h L⁻¹ y para el lodo pre-tratado de -1.41 W-h L⁻¹. Es decir, que la energía generada por el lodo pre-tratado fue menor a la utilizada por la celda durante la electrooxidación, por lo que se gasta más energía de la que se genera.

Por lo general, la eficiencia de la energía neta producida se ve afectada al convertirla a energía utilizable, por lo se suele utilizar un eficiencia para convertir la energía eléctrica 35% y para térmica de 65% (EPA 2007; McCarty *et al.* 2011). De manera teórica a 25°C, 1 m³ de CH₄ equivale a una energía de 10.10 kW-h, por consiguiente 1 m³ de CH₄ equivale a 3.5 kW-h de energía eléctrica, y a 5.6 kW-h de energía térmica (equivalente a 4, 816 kCal). Con base en lo anterior, la energía que se puede utilizar para estos fines queda plasmada en la **Tabla 8.37**, donde para el flujo a 4 L min⁻¹ se tiene una energía eléctrica neta de 20.91 ± 2.4 W-h L⁻¹ y una energía térmica de 38.83 ± 4.4 W-h L⁻¹. Por lo tanto, en este caso el balance energético es positivo, ya que la energía calorífica generada por el lodo pre-tratado es mayor que la energía eléctrica utilizada por la celda durante la electrooxidación.

Tabla 8.37. Energía generada utilizable como energía eléctrica y térmica

	Energía (W-h L ⁻¹)	
	Energía eléctrica	Energía térmica
LC	15.27 ± 2.8	28.35 ± 5.1
LP3	15.20 ± 1.4	28.22 ± 2.5
LP4	22.23 ± 2.4	41.28 ± 4.4
LP5	15.81 ± 5.1	29.36 ± 9.5

9. CONCLUSIONES

Con respecto al análisis de partículas sólidas del lodo, y basado en el cálculo del número crítico ($N_{crit} = 686$), el número de partículas identificadas en todos los análisis de este trabajo fue suficiente para describir su comportamiento estadístico. Además, El N_{crit} calculado en este estudio es cercano al valor dado por el estándar del Instituto británico de estándares (BSI, por sus siglas en inglés) para el conteo cuantitativo de microscopios, el cual sugiere un mínimo de 625 partículas para obtener una distribución de tamaño representativa.

La representación gráfica de la distribución de las partículas, así como las imágenes de microscopía electrónica de barrido demostraron que, además de las fuerzas dentro del sistema de pre-tratamiento, el paso de la corriente eléctrica por el lodo residual durante el pre-tratamiento de electrooxidación tiene un efecto sobre la disminución del tamaño de partícula.

Las técnicas de análisis de tamaño de partícula evaluadas en este trabajo de investigación demostraron una gran similitud en cuanto a la distribución del tamaño de las partículas, así como una tendencia cuando se compara el lodo crudo con los lodos pre-tratados. Sin embargo, la magnitud del tamaño de las partículas analizadas por medio de difracción láser mostró una magnitud mayor que el de los datos obtenidos por medio de imágenes, debido a las características propias de cada tipo de análisis.

El pre-tratamiento de electrooxidación a un flujo de 5 L min^{-1} incrementó la solubilización de materia orgánica expresada como DQO, carbohidratos y proteínas. Este flujo favoreció la transferencia de masa a la superficie del electrodo en la cual se lleva a cabo la generación de radicales $\text{OH}\cdot$. Sin embargo, el lodo pre-tratado a un flujo menor (3 L min^{-1}) tuvo un contenido total de AGVs mayor expresado como DQO, compuesto principalmente por ácidos de 4 y 5 carbonos, lo que no necesariamente resulta en un incremento en la producción de metano.

Las fuerzas de choque dentro de la celda de electrooxidación provocaron la desintegración de las partículas al chocar entre ellas lo que resulta en partículas más pequeñas. Ello está influenciado de manera directa por el flujo durante el pre-tratamiento, por lo que un flujo más alto puede provocar una distribución de tamaño de partícula menor.

El flujo durante el pre-tratamiento de electrooxidación tiene un efecto en la producción de metano. Como resulta un flujo de 4 L min^{-1} , corresponde con la mayor producción de metano, aumentando en un promedio del 52%.

La concentración de ácido acético y propiónico en el lodo después del pre-tratamiento de electrooxidación es el factor de mayor importancia. Se tiene una tendencia similar con la

producción de metano, ya que estos sustratos participan de manera directa en las últimas dos etapas de la digestión anaerobia.

El pre-tratamiento de electrooxidación con un flujo de 4 L min^{-1} obtuvo la mayor cantidad de energía (64 W-h L^{-1}), resultando en un aumento de la energía obtenida del 56% respecto al lodo sin pre-tratamiento.

De los tres flujos probados se concluye que, con el objetivo de obtener un mayor rendimiento de metano, el flujo de 4 L min^{-1} es el mejor.

Debido a lo expuesto anteriormente se acepta la hipótesis planteada. La cual cita “El pre-tratamiento electroquímico del lodo activado de purga modifica la concentración de ácidos grasos volátiles, la reducción del tamaño de partícula y la solubilidad de sustancias poliméricas extracelulares, lo cual incrementa la producción de metano en un proceso de digestión anaerobia”.

10. RECOMENDACIONES

Sobre limitaciones en este trabajo

- El uso de diferentes lotes de lodo para el pre-tratamiento electroquímico resultó en una variabilidad notable en las propiedades del lodo. En especial en el contenido de materia orgánica soluble, la naturaleza las partículas grandes encontradas en el lodo (materiales inorgánicos, como plástico y orgánicos como madera, etc.), así como la consistencia de los flóculos que conforman el lodo. Por ello, para evitar variabilidad se recomienda, en la medida de lo posible, el uso de un solo lote de lodo para el total de las repeticiones. Sin embargo, para lograrlo se necesita la disponibilidad de material y equipo necesario para llevar a cabo el total de repeticiones necesarias al mismo tiempo, con el fin de evitar la degradación del lodo, lo que puede resultar complicado y consumir una cantidad importante de tiempo y fuerza de trabajo.
- Otra limitación importante fue lo difícilmente manipulable que resulta el lodo residual después de la digestión anaerobia, ya que, al estar compuesto por flóculos o grumos muy difíciles de disolver con el fin de lograr una mezcla homogénea, necesaria para la realización del análisis de DQOt, esta resulta poco confiable y con muchas variaciones. En consecuencia, el análisis de remoción de materia orgánica puede resultar engañoso.

Para un sistema de pre-tratamiento de lodos residuales para la producción de metano

- Dentro de un sistema de pre-tratamiento es posible la adaptación de partes móviles o fijas (e.g. mezclador estático) las cuales no necesariamente consumen energía y tienen como finalidad generar o facilitar la ruptura de los flóculos que componen el lodo, y así, mejorar la producción de metano.

Para posteriores trabajos de investigación

- De acuerdo con el resultado de este trabajo de investigación, el cual concluye que el lodo pre-tratado a 4 L min^{-1} produce una mayor cantidad de metano a causa de una mayor solubilización de ácidos acético y propiónico. Por lo que, en trabajos posteriores se recomienda un análisis más profundo del efecto del pre-tratamiento de electrooxidación sobre la solubilización de estos ácidos, así como el efecto de estos ácidos en la digestión anaerobia.
- Con el objetivo de facilitar y agilizar el proceso de pre-tratamiento de lodos residuales en trabajos de investigación futuros, se recomienda trabajar en el montaje fijo del sistema de pre-tratamiento de electrooxidación. Ya que futuros usuarios tendrían una guía en la colocación de los equipos por lo que se reduciría el tiempo de montaje y esfuerzo innecesario.

11. REFERENCIAS

- Ak, M. S., Muz, M., Komesli, O. T., & Gökçay, C. F. 2013. "Enhancement of Bio-Gas Production and Xenobiotics Degradation during Anaerobic Sludge Digestion by Ozone Treated Feed Sludge." *Chemical Engineering Journal* 230: 499–505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.113>
- Anderson, G. K., & G. Yang. 1992. "Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration." *Water Environment Research* 64(1): 53–59. <http://dx.doi.org/10.2175/WER.64.1.8>
- Angelidaki, I., Borzacconi, L., Kalyuzhnyi, S., Guwy, A. J., van Lier, J. B., Alves, M. Bolzonella, D., Campos, J. L., & Jenicek, P. 2009. "Defining the Biomethane Potential (BMP) of Solid Organic Wastes and Energy Crops: A Proposed Protocol for Batch Assays." *Water Science and Technology* 59(5): 927–34. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Angelidaki, I., & Sanders, W. 2004. "Assessment of the Anaerobic Biodegradability of Macropollutants . Rev Environ Sci Bio / Tech." *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3: 117–29. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- Anjum, M., Al-Makishah, N. H., & Barakat M. A. 2016. "Wastewater Sludge Stabilization Using Pre-Treatment Methods." *Process Safety and Environmental Protection* 102: 615–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.022>
- APHA (2005) Standard Methods for the examination of water and waste water American Public Health Association. 874pp.
- Appels, L., Van der Bruggen, B., Dewil, R., Degrève, J., & Van Impe, J. 2010. "Influence of Low Temperature Thermal Pre-Treatment on Sludge Solubilisation, Heavy Metal Release and Anaerobic Digestion." *Bioresource Technology* 101(15): 5743–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.068>.
- Appels, L., Assche, A. V., Willems, K., Degrève, J., Impe, J. V., & Dewil, R. 2011. "Peracetic Acid Oxidation as an Alternative Pre-Treatment for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge." *Bioresource Technology* 102(5): 4124–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.070>.
- Appels, L., Houtmeyers, S., Van Mechelen, F., Degrève, J., Van Impe, J., & Dewil, R. 2012. "Effects of Ultrasonic Pre-Treatment on Sludge Characteristics and Anaerobic Digestion." *Water Science and Technology* 66(11): 2284–90. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2012.415>
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. 2008. "Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge." *Progress in Energy and Combustion Science* 34(6): 755–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Avci, D., & Varol, A. 2009. "An Expert Diagnosis System for Classification of Human Parasite Eggs Based on Multi-Class SVM." *Expert Systems with Applications* 36(1): 43–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2007.09.012>.
- Bak, C., Lee, J., Kim, Y., Kim, W., & Lim, C. 2019. "Removal of Sulfur Compounds and Siloxanes by Physical and Chemical Sorption." *Separation and Purification Technology* 209(March 2018): 542–49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.080>.
- Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F J., Natividad, R., & Rodrigo, M A. 2014. "Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents." *Journal of the Mexican Chemical Society* 58(3): 256–75. <http://dx.doi.org/>

- Barrios, J. A., Duran, U., Cano, A., Cisneros-Ortiz, M., & Hernández, S. 2017. "Sludge Electrooxidation as Pre-Treatment for Anaerobic Digestion." *Water Science and Technology* 75(4): 775–81. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2016.555>
- Barrios, J. A., Cano, A., Becerril, J. E. & Jiménez B. 2016. "Influence of Solids on the Removal of Emerging Pollutants in Electrooxidation of Municipal Sludge with Boron-Doped Diamond Electrodes." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 776: 148–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.018>.
- Belanche-Muñoz, L., & Blanch, A. R. 2008. "Machine Learning Methods for Microbial Source Tracking." *Environmental Modelling and Software* 23(6): 741–50.
- Bertrand, P., Jean-claude C., Lebaron, P., & Matheron, R. 2011. *Environmental Microbiology: Fundamentals and Applications: Microbial Ecology*. <http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9118-2>.
- Bieganowski, A., Montusiewicz, A., Chomczyńska, M., Łagód, G., Ryzak, M., & Sochan, A. 2012. "Measurement of Activated Sludge Particle Diameters Using Laser Diffraction Method / Pomiary Średnicy Cząstek Osadu Czynnego Za Pomocą Metody Dyfrakcji Laserowej." *Ecological Chemistry and Engineering S* 19(4): 597–608. <http://dx.doi.org/10.2478/v10216-011-0042-7>
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P., & Carrère, H. 2006. "Effect of Ultrasonic, Thermal and Ozone Pre-Treatments on Waste Activated Sludge Solubilisation and Anaerobic Biodegradability." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45(8): 711–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.005>
- BSI (British Standards Institution) (1963) BS3406: Methods for determination of particle size distribution. BSI, London.
- Bradley, D., & Roth, G. 2007. "Adaptive Thresholding Using the Integral Image." *Journal of Graphics Tools* 12(2): 13–21. <http://dx.doi.org/10.1080/2151237x.2007.10129236>
- Brémond, U., de Buyer, R., Steyer, J. P., Bernet, N., & Carrere, H. 2018. "Biological Pretreatments of Biomass for Improving Biogas Production: An Overview from Lab Scale to Full-Scale." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90(April): 583–604. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.103>
- Burgos-Castillo, R., Sillanpää, M., Brillas, E., & Sirés, I. 2018. "Removal of Metals and Phosphorus Recovery from Urban Anaerobically Digested Sludge by Electro-Fenton Treatment." *Science of the Total Environment* 644: 173–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.337>.
- Buyukkamaci, N., & Filibeli, A. 2004. "Volatile Fatty Acid Formation in an Anaerobic Hybrid Reactor." *Process Biochemistry* 39(11): 1491–94. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00295-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00295-4)
- Cano, R., Pérez-Elvira, S. I. & Fdz-Polanco, F. 2015. "Energy Feasibility Study of Sludge Pretreatments: A Review." *Applied Energy* 149: 176–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.132>.
- Carlsson, M. Anders L., & Morgan-Sagastume, F. 2012. "The Effects of Substrate Pre-Treatment on Anaerobic Digestion Systems: A Review." *Waste Management* 32(9): 1634–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.016>.
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Ferrer, I. 2010. "Pretreatment Methods to Improve Sludge Anaerobic Degradability: A Review." *Journal of Hazardous Materials* 183(1–3): 1–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Cesaro, A., & Vincenzo B. 2014. "Pretreatment Methods to Improve Anaerobic

- Biodegradability of Organic Municipal Solid Waste Fractions.” *Chemical Engineering Journal* 240: 24–37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.055>.
- Chen, G. 2004. “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment.” *Separation and Purification Technology* 38(1): 11–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Choi, J. Sun-kee, H., & Chae-young, L. 2018. “Sludge By Thermal Hydrolysis Pretreatment.” *Bioresource Technology* 259(December 2017): 207–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.123>.
- Choi, J. Sun-kee, H., & Chae-young, L. 2018. “Enhancement of Methane Production in Anaerobic Digestion of Sewage Sludge by Thermal Hydrolysis Pretreatment.” *Bioresource Technology* 259(February): 207–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.123>.
- Comninellis, C., & Guohua C. 2010. *Electrochemistry for the Environment Electrochemistry for the Environment*.
- CONAGUA. 2015. *Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales En Operación*. Mexico city.
- CONAGUA. 2017a. Estadísticas del agua en México. Edición 2017. México.
- CONAGUA. 2017b. Situación del subsector agua potable, alcantarillado y saneamiento edición 2017. México.
- Cui, Y., Li, X, Y., & Chen, G. 2009. “Electrochemical Degradation of Bisphenol A on Different Anodes.” *Water Research* 43(7): 1968–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.026>.
- Ding, H. H., Chang, S., & Liu, Y. 2017. “Biological Hydrolysis Pretreatment on Secondary Sludge: Enhancement of Anaerobic Digestion and Mechanism Study.” *Bioresource Technology* 244(June): 989–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.064>
- Doğan, I., & Sanin, F. D. 2009. “Alkaline Solubilization and Microwave Irradiation as a Combined Sludge Disintegration and Minimization Method.” *Water Research* 43(8): 2139–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.023>
- Dogantekin, E., Yilmaz, M., Dogantekin, A., Avci, E., & Sengur, A. 2008. “A Robust Technique Based on Invariant Moments - ANFIS for Recognition of Human Parasite Eggs in Microscopic Images.” *Expert Systems with Applications* 35(3): 728–38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2007.07.020>
- EPA. (1998). Refence conditions. National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, 40 CFR—Protection of the Environment, Chapter I, Part 50, Section 50.3, 1998 National Ambient Air Standards. (US) Government Publishing Office <https://www.govinfo.gov/app/details/CFR-2016-title40-vol2/CFR-2016-title40-vol2-sec50-3/summary>
- EPA. (2007). Opportunities for and benefits of combined heat and power at wastewater treatment facilities. (US) Government Publishing Office. EPA-430-R-07-003; U.S. Environmental Protection Agency: Washington DC, 2007; p 42.
- Fdz-Polanco, F., Velazquez, R., Perez-Elvira, S. I., Casas, C., del Barrio, D., Cantero, F. J., Fdz-Polanco, M., Rodriguez, P., Panizo, L., Serrat, J., & Rouge, P. 2008. “Continuous Thermal Hydrolysis and Energy Integration in Sludge Anaerobic Digestion Plants.” *Water Science and Technology* 57(8): 1221–26. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2008.072>
- Fernandes, A., Jesus, T., Silva, R., Pacheco, M. J., Ciríaco, L., & Lopes, A. 2017. “Effluents from Anaerobic Digestion of Organic Wastes: Treatment by Chemical and Electrochemical Processes.” *Water, Air, and Soil Pollution* 228(11): 1–8. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-017-3620-1>

- Govoreanu, R., Saveyn, H., Van Der Meeren, P., Nopens, I. & Vanrolleghem, P. A. 2009. "A Methodological Approach for Direct Quantification of the Activated Sludge Floc Size Distribution by Using Different Techniques." *Water Science and Technology* 60(7): 1857–67. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2009.535>
- Guo, L., Lu, M., Li, Q., Zhang, J., Zong, Y., & She, Z. 2014. "Three-Dimensional Fluorescence Excitation-Emission Matrix (EEM) Spectroscopy with Regional Integration Analysis for Assessing Waste Sludge Hydrolysis Treated with Multi-Enzyme and Thermophilic Bacteria." *Bioresource Technology* 171: 22–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.025>
- Han, Y., Zhuo, Y., Peng, D., Yao, Q., Li, H., & Qu, Q. 2017. "Influence of Thermal Hydrolysis Pretreatment on Organic Transformation Characteristics of High Solid Anaerobic Digestion." *Bioresource Technology* 244(June): 836–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.166>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., De Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J. C., De Lacroix, H. F., Ghasimi, D., S.M. Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I. S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J. V., Paterson, M., Paus, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Pfund, F. R., Strömberg, S., Torrijos, M., Van Eekert, M., Van Lier, J., Wedwitschka, H., & Wierinck, I. 2016. "Towards a Standardization of Biomethane Potential Tests." *Water Science and Technology* 74(11): 2515–22. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- Huang, X., Qu, Y., Cid, C. A., Finke, C., Hoffmann, M. R., Lim, K., & Jiang, S. C. 2016. "Electrochemical Disinfection of Toilet Wastewater Using Wastewater Electrolysis Cell." *Water Research* 92(February): 164–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.040>
- Indermuhle, C, Martín de Vidales, M, J., Sáez, C., Robles, J., Cañizares, P., García-Reyes, J, F., Molina-Díaz, A., Comninellis, C., & Rodrigo, M, A. 2013. "Degradation of Caffeine by Conductive Diamond Electrochemical Oxidation." *Chemosphere* 93(9): 1720–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.047>
- Jarvis, P. Jefferson, B. Gregory, J. & Parsons, S. A.. 2005. "A Review of Floc Strength and Breakage." *Water Research* 39(14): 3121–37. [10.1016/j.watres.2005.05.022](http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.022)
- Jarvis, P., Bruce, J., & Parsons, S. A. 2005. "Measuring Floc Structural Characteristics." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 4(1–2): 1–18. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-005-7092-1>
- Jiménez, B. 2002. *La Contaminación Ambiental En México. Causas, Efectos y Tecnología Apropiable*. Primera ed. ed. Grupo Noruega Editores. LIMUSA, S.A. de C.V.
- Kashi, A, M., Tahermanesh, K., Chaichian, S., Joghataei, M, T., & Fateme, M. 2014. "How to Prepare Biological Samples and Live." *Galen Medical Journal* 3(2): 63–80.
- Koivuranta, E., Keskitalo, J., Haapala, A., Stoor, T., Sarén, M., & Niinimäki, J. 2013. "Optical Monitoring of Activated Sludge Flocs in Bulking and Non-Bulking Conditions." *Environmental Technology (United Kingdom)* 34(5): 679–86. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2012.710410>
- Kuehl, R, O. (2001). *Diseño de experimentos. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*. México: Thomson Editores.
- Kumara, J. J., Kimitoshi, H., & Keita, O. 2016. "Image Analysis Techniques on Evaluation

- of Particle Size Distribution of Gravel.” *International Journal of Geomate* 3(1): 290–97. <http://dx.doi.org/10.21660/2012.5.1261>
- Kuruti, K., Nakkasunchi, S., Begum, S., Juntupally, S., Arelli, V., & Anupoju, G. R. 2017 “Rapid Generation of Volatile Fatty Acids (VFA) through Anaerobic Acidification of Livestock Organic Waste at Low Hydraulic Residence Time (HRT).” *Bioresource Technology* 238: 188–93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.005>.
- de Leon-Condes, C., Barrera-Díaz, C., Barrios, J., Becerril, E., & Reyes-Pérez, H. 2016. “A Coupled Ozonation–Electrooxidation Treatment for Removal of Bisphenol A, Nonylphenol and Triclosan from Wastewater Sludge.” *International Journal of Environmental Science and Technology* 14(4): 707–16. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-016-1178-x>
- Li, X., Han, B., Zhao, Y., Zhang, L., & Peng, Y. 2017. “Volatile Fatty Acid Accumulation by Alkaline Control Strategy in Anaerobic Fermentation of Primary Sludge.” *Environmental Engineering Science* 34(10): 703–10. <http://dx.doi.org/10.1089/ees.2016.0399>
- Li, X., Peng, Y., He, Y., Jia, F., Wang, S., & Guo, S. 2016. “Applying Low Frequency Ultrasound on Different Biological Nitrogen Activated Sludge Types: An Analysis of Particle Size Reduction, Soluble Chemical Oxygen Demand (SCOD) and Ammonia Release.” *International Biodeterioration and Biodegradation* 112: 42–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.025>.
- Liu, H., Wang, J., Liu, X., Fu, B., Chen, J., & Yu, H. Q. 2012. “Acidogenic Fermentation of Proteinaceous Sewage Sludge: Effect of PH.” *Water Research* 46(3): 799–807. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.047>
- Liu, H., Han, P., Liu, H., Zhou, G., Fu, B., & Zheng, Z. 2018. “Full-Scale Production of VFAs from Sewage Sludge by Anaerobic Alkaline Fermentation to Improve Biological Nutrients Removal in Domestic Wastewater.” *Bioresource Technology* 260(March): 105–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.105>
- Liu, J., Yu, D., Zhang, J., Yang, M., Wang, Y., Wei, Y., & Tong, J. 2016. “Rheological Properties of Sewage Sludge during Enhanced Anaerobic Digestion with Microwave-H₂O₂ Pretreatment.” *Water Research* 98: 98–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.073>.
- Liu, Y. 2003. “Chemically Reduced Excess Sludge Production in the Activated Sludge Process.” *Chemosphere* 50(1): 1–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00551-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00551-9)
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Randall, R. J., & Farr, A. L. 1951. “The Folin by Oliver. Analytical Biochemistry 217(2): 220–30. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003269784711122>.
- Manahan S. E. 2007. *Introducción a La Química Ambiental*. 1st ed. ed. María del Carmen Durán Domínguez de la Bazúa. Ciudad de México: Reverte Ediciones S.A. DE C.V.
- Mantilla-Morales, Gabriela. 2016. “Revisión y Actualización Del Potencial de Biomasa Para Generación de Energía Eléctrica a Partir de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Presentado En El Inventario Nacional de Energías Renovables (INERE).” (Tratamiento de aguas): 121. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/261712/2017_1303_INFORME_FINAL_IMTA-SENER.pdf.
- Martín de Vidales, M, J., Millán, M., Sáez, C., Pérez, J, F.,Rodrigo, M, A., & Cañizares, P. 2015. “Conductive Diamond Electrochemical Oxidation of Caffeine-Intensified Biologically Treated Urban Wastewater.” *Chemosphere* 136: 281–88. <http://dx.doi.org/>

- 10.1016/j.chemosphere.2015.05.077
- Martínez-Huitle, C. A., & Andrade, L. S. 2011. "Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances." *Química Nova* 34(5): 850–58. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000500021>
- Martínez, E. J., Gil, M. V., Rosas, J. G., Moreno, R., Mateos, R., Morán, A., & Gómez, X. 2017. "Application of Thermal Analysis for Evaluating the Digestion of Microwave Pre-Treated Sewage Sludge." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127(2): 1209–19. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5460-4>
- Mata-Álvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. 2000. "Anaerobic Digestion of Organic Solid Wastes . An Overview of Research Achievements and Perspectives." 74: 3–16. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- McCarty, Perry L., Jaeho Bae, and Jeonghwan Kim. 2011. "Domestic Wastewater Treatment as a Net Energy Producer-Can This Be Achieved?" *Environmental Science and Technology* 45(17): 7100–7106.
- de Mes, T.Z.D., Stams, A.J.M., Reith, J.H., & Zeeman1, G. 2003. "Methane Production by Anaerobic Digestion of Wastewater and Solid Wastes." In *Bio-Methane & Bio-Hydrogen: Status and Perspectives of Biological Methane and Hydrogen Production Petten : Dutch Biological Hydrogen Foundation, The Hague, The Netherlands: Dutch Biological Hydrogen Foundation - NOVEM*, 58–102. http://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&CSC=Y&NEWS=N&PAGE=fulltext&D=med1&AN=4552658%5Cnhttp://bf4dv7zn3u.search.serialssolutions.com.myaccess.library.utoronto.ca/?url_ver=Z39.88-2004&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:journal&rft_id=info:sid/Ovid:med1&rft.
- Metcalf & Eddy. 2014. *Wastewater Engineering. Treatment and resource recovery*. Quinta edición. Estados Unidos de América: McGraw Hill.
- Molina, C. F., Montoya, R. D. V., Pisa, J. H., Machado, W. D., & Quaiá, E. A. 2016. "Estudios Preliminares de La Evolución de Los Lodos de Un Reactor Anaeróbico Trabajando Con Vinaza." *Revista Industrial y Agrícola de Tucumán* 93(1): 31–37.
- Montalvo, S., Vielma, S., Borja, R., Huiliñir, C., & Guerrero, L. 2018. "Increase in Biogas Production in Anaerobic Sludge Digestion by Combining Aerobic Hydrolysis and Addition of Metallic Wastes." *Renewable Energy* 123: 541–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.004>
- Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A. K., Rubindamayugi, M. S.T., & Mattiasson, B. 2006. "Effect of Particle Size on Biogas Yield from Sisal Fibre Waste." *Renewable Energy* 31(14): 2385–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>
- Nava, J. L., Butrón, E., & González, I. 2008. "Importance of Hydrodynamic Conditions on the Electrochemical Incineration of Cresols , Índigo Textile Dye and Vinasses Present in Industrial Wastewater Using a Filter-Press- Type FM01-LC Reactor with BDD Electrodes." *J. Environ. Eng. Manage* 18(3): 221–30.
- Neumann, P., S. Pesante, M. Venegas, & G. Vidal. 2016. "Developments in Pre-Treatment Methods to Improve Anaerobic Digestion of Sewage Sludge." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 15(2): 173–211. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-016-9396-8>
- NOM-004-SEMARNAT. 2002. "NORMA Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental .- Lodos y Biosólidos.- Especificaciones y Límites Máximos Permisibles de Contaminantes Para Su Aprovechamiento y Disposición Final." *La cuenca de los ríos Grijalva y Usumacinta*: 18–61.

- <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/402/cuencas.html>.
- Ormaechea, P., Fernández-Nava, Y., Negral, L., Rodríguez-Iglesias, J., Castrillón, L., Megido, L., Marañón, E., & Suárez-Peña, B. 2018. "Enhancement of Biogas Production from Cattle Manure Pretreated and/or Co-Digested at Pilot-Plant Scale. Characterization by SEM." *Renewable Energy* 126: 897–904. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.022>
- Ortíz-Hernández, M. L., Gutiérrez-Ruiz, M. E., & Sánchez-Salinas, E. (1995). Propuesta de manejo de los lodos residuales de la planta de tratamiento de la ciudad industrial del valle de Cuernavaca, Estado de Morelos, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 11(2), 105–115.
- Parkin, G. F., & William, F. O. 1989. "Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges." *Journal of Environmental Engineering* 112(5): 867–920. [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(1986\)112:5\(867\)](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(1986)112:5(867))
- Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. 2012. "Electrochemical Degradation of Bisphenol A Using a Flow Reactor with a Boron-Doped Diamond Anode." *Chemical Engineering Journal* 198–199: 282–88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.057>
- Pérez-Rodríguez M. 2019. Electrooxidación de lodos secundarios como pre-tratamiento para su digestión anaerobia (tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad de México, México.
- Pérez-Rodríguez, M., Cano, A., Durán, U & Barrios, J. A. 2019. "Solubilization of Organic Matter by Electrochemical Treatment of Sludge: Influence of Operating Conditions." *Journal of Environmental Management* 236(October 2018): 317–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.105>
- Perona, P., & Malik, J. 1990. "Scale-Space and Edge Detection Using Anisotropic Diffusion." *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 12(7): 629–39. <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=56205>.
- Pilli, S., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. 2016. "Anaerobic Digestion of Ultrasonicated Sludge at Different Solids Concentrations - Computation of Mass-Energy Balance and Greenhouse Gas Emissions." *Journal of Environmental Management* 166: 374–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.041>
- R Core Team (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <http://www.R-project.org>
- Ren, X., Chen, Y., Gao, M., Zhao, Y., Guo, L., Shao, M., & She, Z. 2018 "The Influence of Fe²⁺, Fe³⁺ and Magnet Powder (Fe₃O₄) on Aerobic Granulation and Their Mechanisms." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164 (February): 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.072>.
- Rojas-Remis, R., & Mendoza-Espinosa, L. G. 2012. "Utilización de Biosólidos Para La Recuperación Energética En México." *Producción + Limpia Journal* 7(2): 74–94.
- Rønnest, N. P., Stocks, S. M., Lantz A. E., & Gernaey, K. V. 2012. "Comparison of Laser Diffraction and Image Analysis for Measurement of Streptomyces Coelicolor Cell Clumps and Pellets." *Biotechnology Letters Journal* 34(8): 1465–73. <http://dx.doi.org/10.1007/s10529-012-0936-1>
- Ruelas-Villegas, T. P. (2004). Un Estudio del FEW, PCE, PFE y errors en comparaciones particulares en procedimientos de comparación múltiple. Colección de tesis digitales. Universidad de las Américas Puebla, Cholula, Puebla. URL: http://caterina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/meii/ruelas_v_tp/capitulo2.pdf

- Ruffino, B., Campo, G., Genon, G., Lorenzi, E., Novarino, D., Scibilia, G. & Zanetti. 2015. "Improvement of Anaerobic Digestion of Sewage Sludge in a Wastewater Treatment Plant by Means of Mechanical and Thermal Pre-Treatments: Performance." *Bioresource Technology* journal. 175: 298–308. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241401493X>.
- Ren, X., Chen, Y., Gao, M., Zhao, Y., Guo, L., Shao, M., & She, Z. "The Influence of Fe²⁺, Fe³⁺ and Magnet Powder (Fe₃O₄) on Aerobic Granulation and Their Mechanisms." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164(February): 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.072>.
- Rojas, R., Remis, L., & Mendoza-Espinosa, G. 2012. "Utilización de Biosólidos Para La Recuperación Energética En México." 7(2): 74–94. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552012000200006&lng=en&tlng=es.
- Santos, E. V. D., Sáez, C., Martínez-Huitile, C. A., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. 2015. "The Role of Particle Size on the Conductive Diamond Electrochemical Oxidation of Soil-Washing Effluent Polluted with Atrazine." *Electrochemistry Communications* 55: 26–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2015.03.003>.
- Sapkaite, I., Barrado, E., Fdz-Polanco, F., & Pérez-Elvira, S. I. 2017. "Optimization of a Thermal Hydrolysis Process for Sludge Pre-Treatment." *Journal of Environmental Management* 192: 25–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.043>
- Shanti, C., Porpatham, R., & Pappa, N. 2014. "Image Analysis for Particle Size Distribution - IJET14-06-03-015.Pdf." *International Journal of Engineering and Technology (IJET)* 6(3): 1340–45. <http://www.enggjournals.com/ijet/docs/IJET14-06-03-015.pdf>.
- Smoczyński, L., Ratnaweera, H., Kosobucka, M., Kvaal, K., & Smoczyński, M. 2014. "Image Analysis of Sludge Aggregates Obtained at Preliminary Treatment of Sewage." *Water Science and Technology* 70(6): 1048–55. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2014.332>
- Song, L. J., Zhu, N. W., Yuan, H. P., Hong, Y., & Ding, J. 2010. "Enhancement of Waste Activated Sludge Aerobic Digestion by Electrochemical Pre-Treatment." *Water Research* 44(15): 4371–78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.052>.
- Stoor, T., Niinimäki, J., Suopajärvi, T., Koivuranta, E., & Hattuniemi, J. 2015. "Use of Optical Monitoring to Assess the Breakage of Activated Sludge Flocs." *Particulate Science and Technology* 33(4): 412–17. <http://dx.doi.org/10.1080/02726351.2014.990656>
- Souza, D. O.C., & Menegalli, F. C. 2011. "Image Analysis: Statistical Study of Particle Size Distribution and Shape Characterization." *Powder Technology* 214(1): 57–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.07.035>.
- Tyagi, V. K., & Lo, S. L. 2016. "Energy and Resource Recovery From Sludge: Full-Scale Experiences." In *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*, , 221–44.
- Tyagi, V. K., & Lo, S. L. 2011. "Application of Physico-Chemical Pretreatment Methods to Enhance the Sludge Disintegration and Subsequent Anaerobic Digestion: An up to Date Review." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 10(3): 215–42. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-011-9244-9>
- Tyagi, V. K., & Lo, S. L. 2012. "Enhancement in Mesophilic Aerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Chemically Assisted Thermal Pretreatment Method." *Bioresource Technology* 119: 105–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.134>.
- Tyagi, V. K., Lo, S. L., Appels, L., & Dewil, R. 2014. "Ultrasonic Treatment of Waste

- Sludge: A Review on Mechanisms and Applications.” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44(11): 1220–88. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2013.763587>
- van Lier, J. B., Mahmoud, N., & Zeeman, G. 2008. “Anaerobic Wastewater Treatment.” In *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, , 401–42. <http://dx.doi.org/10.1021/es00154a002>
- Van Loosdrecht, M. C. M. & Brdjanovic, D. 2014. “Anticipating the next Century of Wastewater Treatment.” *Science* 344(6191): 1452–53. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1255183>
- Veluchamy, C., Raju, V. W., & Kalamdhad, A. S. 2017. “Prerequisite – An Electrohydrolysis Pretreatment for Anaerobic Digestion of Lignocellulose Waste Material.” *Bioresource Technology* 235: 274–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.137>.
- Veluchamy, C., Raju, V. W., & Kalamdhad, A. S. 2018. “Electrohydrolysis Pretreatment for Enhanced Methane Production from Lignocellulose Waste Pulp and Paper Mill Sludge and Its Kinetics.” *Bioresource Technology* 252(November 2017): 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.093>.
- Wang, P., Wang, H., Qiu, Y., Ren, L., & Jiang, B. 2018. “Microbial Characteristics in Anaerobic Digestion Process of Food Waste for Methane Production—A Review.” *Bioresource Technology* 248: 29–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.152>
- Wang, Y., Gao, B. Y., Xu, X., M., Xu, W. Y., & Xu, G. Y. “Characterization of Floc Size, Strength and Structure in Various Aluminum Coagulants Treatment.” *Journal of Colloid and Interface Science* 332(2): 354–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.002>
- Weiner R, F, & A Matthews R. 2003. *Environmental Engineering*. 4th ed. ed. Copyright © Elsevier Science. USA.
- Wong-González, E. 2010. “¿Después de Un Análisis de Variancia? ¿Qué? Ejemplos En Ciencia de Alimentos.” *Agronomía Mesoamericana* 21(2): 349. <http://dx.doi.org/10.15517/am.v21i2.4899>
- Wu, J., & A. Wheatley. 2016. “Assessing Activated Sludge Morphology by Laser and Image Analysis.” *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Water Management* 163(3): 139–45. <http://dx.doi.org/10.1680/wama.2010.163.3.139>
- Wu, N. C., Chen, K., Sun, W. H., & Wang, J. Q. 2019. “Correlation between Particle Size and Porosity of Fe-Based Amorphous Coating.” *Surface Engineering* 35(1): 37–45. <http://dx.doi.org/10.1080/02670844.2018.1447782>
- Yaghoobi, H., Mansouri, H., Ebrahimi-Farsangi, M. A., & Nezamabadi-Pour, H. 2019. “Determining the Fragmented Rock Size Distribution Using Textural Feature Extraction of Images.” *Powder Technology* 342: 630–41. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.10.006>.
- Yang, G., Zhang, G., & Wang, H. 2015. “Current State of Sludge Production, Management, Treatment and Disposal in China.” *Water Research* 78: 60–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.002>
- Ye, C. Yuan, H. Dai, X. Lou, Z. & Zhu, N. 2016. Electrochemical pretreatment of waste activated sludge: effect of process conditions on sludge disintegration degree and methane production. *Environmental Technology*. 130: 2995-2944. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1170209>
- Yu, B., Xu, J., Yuan, H., Lou, Z., Lin, J., & Zhu, N. 2014. “Enhancement of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Electrochemical Pretreatment.” *Fuel* 130: 279–

85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.031>
- Yu, S., Zhang, G., Li, J., Zhao, Z., & Kang, X. 2013. "Effect of Endogenous Hydrolytic Enzymes Pretreatment on the Anaerobic Digestion of Sludge." *Bioresource Technology* 146: 758–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.087>.
- Yuan, H., Yu, B., Cheng, P., Zhu, N., Yin, C., & Ying, L. 2016. "Pilot-Scale Study of Enhanced Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Electrochemical and Sodium Hypochlorite Combination Pretreatment." *International Biodeterioration and Biodegradation* 110: 227–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.001>
- Zhang, C., Haijia S., Jan B., & Tianwei T. 2014. "Reviewing the Anaerobic Digestion of Food Waste for Biogas Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38: 383–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>.
- Zhang, C., Su, H., & Tan, T. 2013. "Batch and Semi-Continuous Anaerobic Digestion of Food Waste in a Dual Solid-Liquid System." *Bioresource Technology* 145: 10–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.030>
- Zheng, X. Chen, Y., & Liu, C. 2010. "Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation Liquid as Carbon Source for Biological Nutrients Removal in Anaerobic Followed by Alternating Aerobic-Anoxic Sequencing Batch Reactors." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18(3): 478–85. [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60246-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60246-7)

12. ANEXOS

Anexo 1 Curvas de AGVs, proteínas y carbohidratos utilizadas en este trabajo de investigación

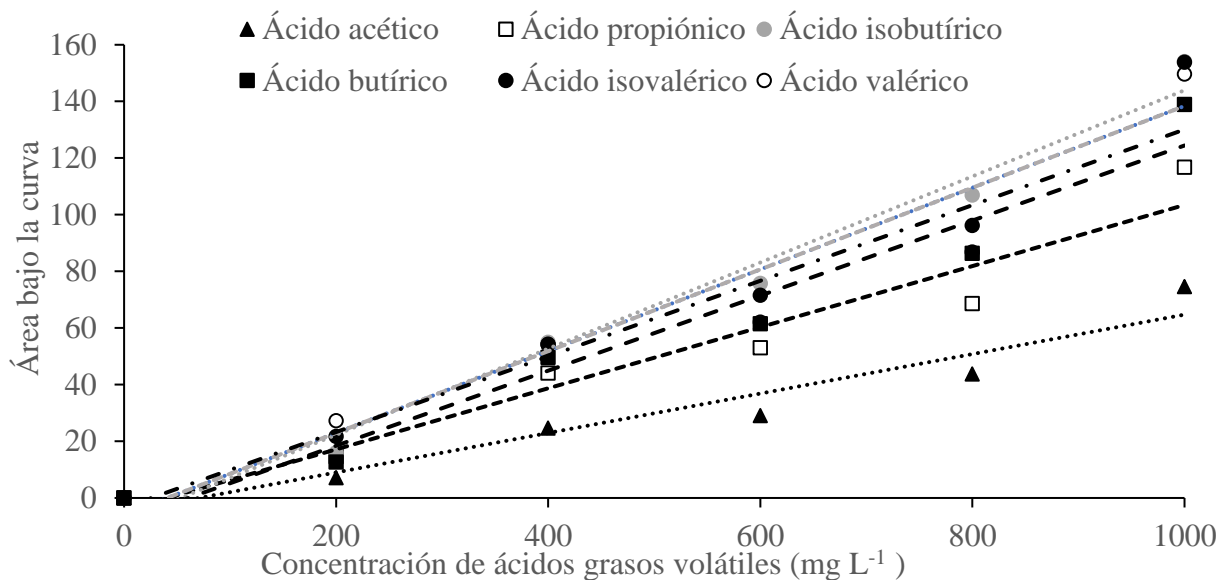


Figura 12.1 Curvas de calibración de AGVs por cromatografía

Tabla 12.1 Ecuación de la recta y R² de las curvas de ácidos grasos volátiles

	Ecuación de la recta	R²
Ácido acético	$y = 0.0697x - 4.9269$	R ² = 0.9345
Ácido propiónico	$y = 0.1078x - 4.404$	R ² = 0.9464
Ácido isobutírico	$y = 0.152x - 8.0873$	R ² = 0.9810
Ácido butírico	$y = 0.1325x - 8.0413$	R ² = 0.9562
Ácido isovalérico	$y = 0.1443x - 5.8802$	R ² = 0.9643
Ácido valérico	$y = 0.1335x - 3.4359$	R ² = 0.9315

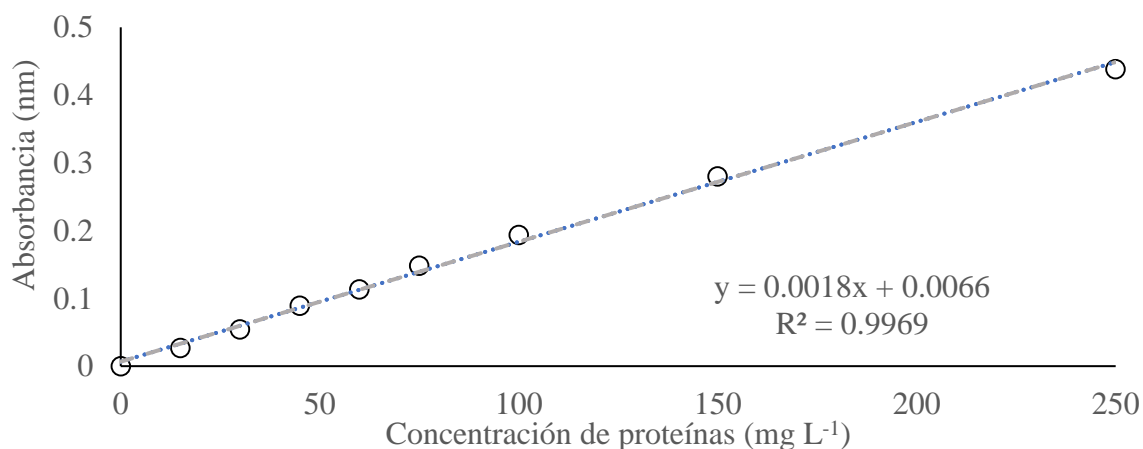


Figura 12.2 Curva estándar de proteínas por espectrofotometría

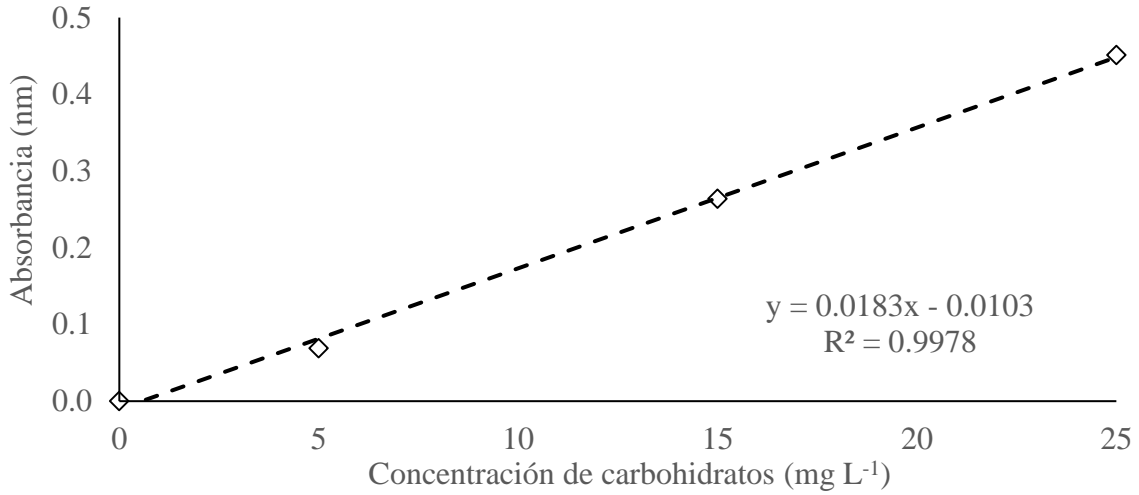


Figura 12.3 Curva estándar de carbohidratos por espectrofotometría en el lote de lodo residual 1

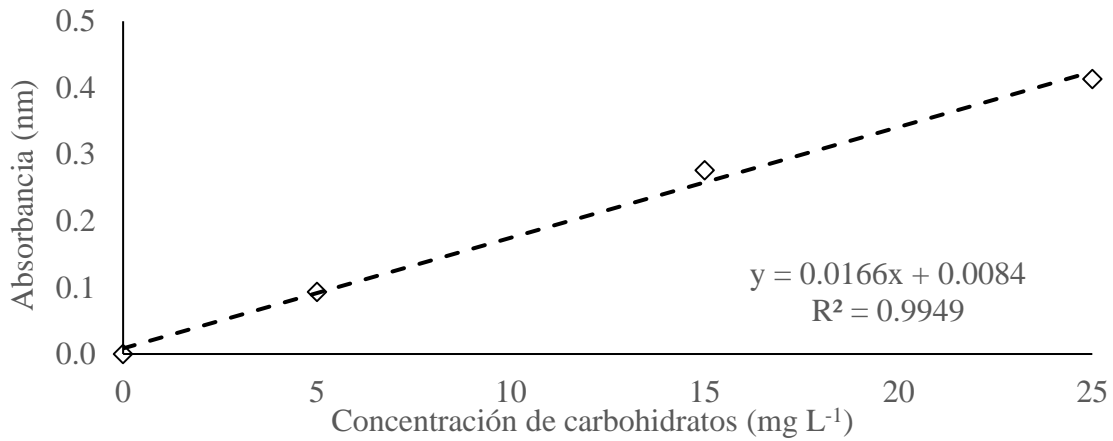


Figura 12.4 Curva estándar de carbohidratos por espectrofotometría en el lote de lodo residual 2

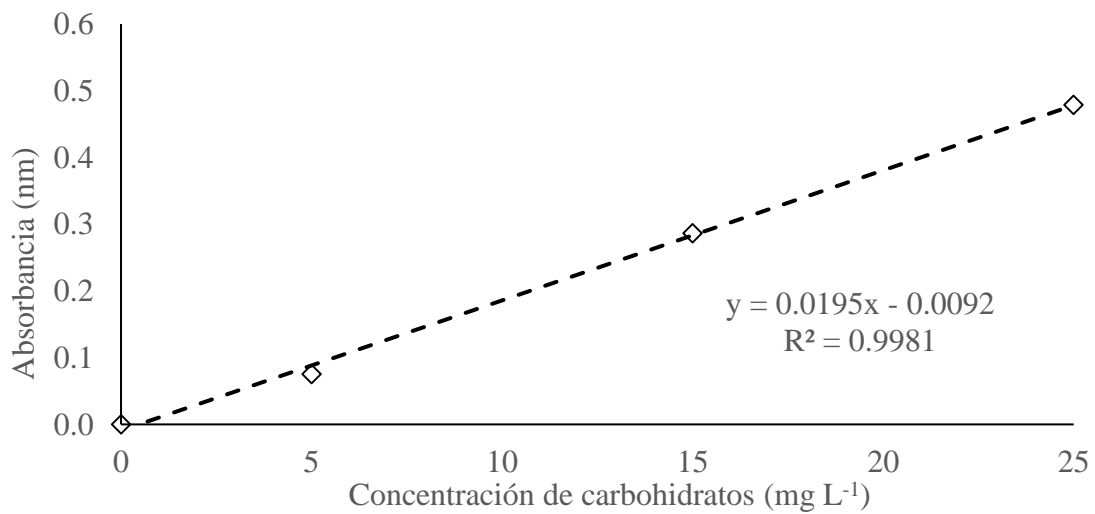


Figura 12.5 Curva estándar de carbohidratos por espectrofotometría en el lote de lodo residual 3

Anexo 2 Cinética de inóculo anaerobio para producción máxima y endógena de metano

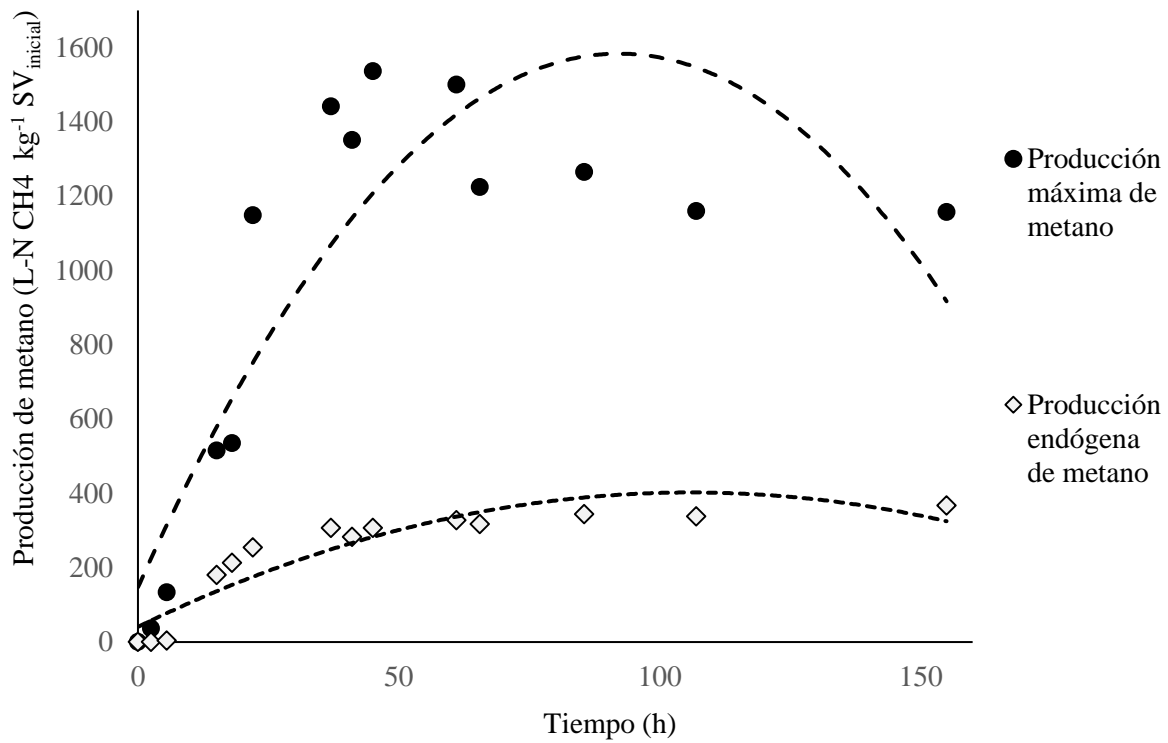


Figura 12.6 Cinética de inóculo anaerobio para producción máxima y endógena de metano

Anexo 3 Matriz de datos para realizar el diseño de experimentos por parcelas divididas
(Notación al final de la tabla)

Tipo de lodo	Bloque	Día	Condición
LC	1	0	1
LC	1	1	1
LC	1	2	1
LC	1	3	1
LC	1	4	1
LC	1	5	1
LC	1	6	1
LC	1	7	1
LC	1	8	1
LC	1	9	1
LC	1	10	1
LC	1	11	1
LC	1	12	1
LC	1	13	1
LC	1	14	1
LC	1	15	1
LP3	1	0	2
LP3	1	1	2
LP3	1	2	2
LP3	1	3	2
LP3	1	4	2
LP3	1	5	2
LP3	1	6	2
LP3	1	7	2
LP3	1	8	2
LP3	1	9	2
LP3	1	10	2
LP3	1	11	2
LP3	1	12	2
LP3	1	13	2
LP3	1	14	2
LP3	1	15	2
LP4	1	0	3
LP4	1	1	3
LP4	1	2	3
LP4	1	3	3
LP4	1	4	3
LP4	1	5	3

Tipo de lodo	Bloque	Día	Condición
LP4	1	6	3
LP4	1	7	3
LP4	1	8	3
LP4	1	9	3
LP4	1	10	3
LP4	1	11	3
LP4	1	12	3
LP4	1	13	3
LP4	1	14	3
LP4	1	15	3
LP5	1	0	4
LP5	1	1	4
LP5	1	2	4
LP5	1	3	4
LP5	1	4	4
LP5	1	5	4
LP5	1	6	4
LP5	1	7	4
LP5	1	8	4
LP5	1	9	4
LP5	1	10	4
LP5	1	11	4
LP5	1	12	4
LP5	1	13	4
LP5	1	14	4
LP5	1	15	4
LC	2	0	1
LC	2	1	1
LC	2	2	1
LC	2	3	1
LC	2	4	1
LC	2	5	1
LC	2	6	1
LC	2	7	1
LC	2	8	1
LC	2	9	1
LC	2	10	1
LC	2	11	1

Tipo de lodo	Bloque	Día	Condición
LC	2	12	1
LC	2	13	1
LC	2	14	1
LC	2	15	1
LP3	2	0	2
LP3	2	1	2
LP3	2	2	2
LP3	2	3	2
LP3	2	4	2
LP3	2	5	2
LP3	2	6	2
LP3	2	7	2
LP3	2	8	2
LP3	2	9	2
LP3	2	10	2
LP3	2	11	2
LP3	2	12	2
LP3	2	13	2
LP3	2	14	2
LP3	2	15	2
LP4	2	0	3
LP4	2	1	3
LP4	2	2	3
LP4	2	3	3
LP4	2	4	3
LP4	2	5	3
LP4	2	6	3
LP4	2	7	3
LP4	2	8	3
LP4	2	9	3
LP4	2	10	3
LP4	2	11	3
LP4	2	12	3
LP4	2	13	3
LP4	2	14	3
LP4	2	15	3
LP5	2	0	4
LP5	2	1	4
LP5	2	2	4
LP5	2	3	4
LP5	2	4	4

Tipo de lodo	Bloque	Día	Condición
LP5	2	5	4
LP5	2	6	4
LP5	2	7	4
LP5	2	8	4
LP5	2	9	4
LP5	2	10	4
LP5	2	11	4
LP5	2	12	4
LP5	2	13	4
LP5	2	14	4
LP5	2	15	4
LC	3	0	1
LC	3	1	1
LC	3	2	1
LC	3	3	1
LC	3	4	1
LC	3	5	1
LC	3	6	1
LC	3	7	1
LC	3	8	1
LC	3	9	1
LC	3	10	1
LC	3	11	1
LC	3	12	1
LC	3	13	1
LC	3	14	1
LC	3	15	1
LP3	3	0	2
LP3	3	1	2
LP3	3	2	2
LP3	3	3	2
LP3	3	4	2
LP3	3	5	2
LP3	3	6	2
LP3	3	7	2
LP3	3	8	2
LP3	3	9	2
LP3	3	10	2
LP3	3	11	2
LP3	3	12	2
LP3	3	13	2

Tipo de lodo	Bloque	Día	Condición
LP3	3	14	2
LP3	3	15	2
LP4	3	0	3
LP4	3	1	3
LP4	3	2	3
LP4	3	3	3
LP4	3	4	3
LP4	3	5	3
LP4	3	6	3
LP4	3	7	3
LP4	3	8	3
LP4	3	9	3
LP4	3	10	3
LP4	3	11	3
LP4	3	12	3
LP4	3	13	3
LP4	3	14	3
LP4	3	15	3
LP5	3	0	4
LP5	3	1	4
LP5	3	2	4
LP5	3	3	4
LP5	3	4	4
LP5	3	5	4
LP5	3	6	4
LP5	3	7	4
LP5	3	8	4
LP5	3	9	4
LP5	3	10	4
LP5	3	11	4
LP5	3	12	4
LP5	3	13	4
LP5	3	14	4
LP5	3	15	4

Notación

Parcela grande: Y (Producción de metano en L-N $\text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{SV}_{\text{inicial}}$)

Condición 1: Sin pre-tratamiento

Condición 2: Pre-tratamiento de electrooxidación con flujo de 3 L min^{-1}

Condición 3: Pre-tratamiento de electrooxidación con flujo de 4 L min^{-1}

Condición 5: Pre-tratamiento de electrooxidación con flujo de 5 L min^{-1}

Anexo 4 Scripts de R para Estadística Básica para el análisis de los datos durante las pruebas preliminares de tamaño de partícula

2.1 Boxplots de R para estadísticos de tamaño de partícula y gráficas de bigotes.

Boxplots.R

/Tue Nov 20 15:22:03 2018/

```
##### BOXPLOT #####

## Leemos los datos obtenidos en crudo

muestra <- read.csv ("Particulas.csv", header = TRUE)

dim(muestra)|

## [1] 122057 19|

|names(muestra)|

## [1] "LC1" "LC2" "LC3" "LC4" "LC5" "LC6" "LC7" "LR1" "LR2" "LR3" "LR4"
## [12] "LR7" "LP1" "LP2" "LP3" "LP4" "LP5" "LP6" "LP7"|

|#Tratamiento 1#

trat1<-muestra[,c(1,8,13)]
dim(trat1)|

## [1] 122057 3|

|summary(trat1)|

## LC1 LR1 LP1
## Min. : 0.99 Min. : 0.9898 Min. : 0.9898
## 1st Qu.: 1.63 1st Qu.: 1.5873 1st Qu.: 1.5425
## Median : 2.56 Median : 2.4533 Median : 2.3364
## Mean : 4.88 Mean : 4.0559 Mean : 3.7188
## 3rd Qu.: 4.83 3rd Qu.: 4.3469 3rd Qu.: 4.0120
## Max. :136.85 Max. :162.0120 Max. :106.1508
## NA's :80278 NA's :1258|

|str(trat1)|

## 'data.frame': 122057 obs. of 3 variables:
## $ LC1: num 0.99 2.31 2.85 4.25 1.3 ...
## $ LR1: num 1.54 14.38 5.1 1.59 19.37 ...
## $ LP1: num 3.28 1.24 4.15 1.71 1.63 ...|

|quantile(trat1$LC1, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|
```

```

##      10%      50%      90%
## 1.183074 2.564843 10.038713|

|quantile(trat1$LR1, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##      10%      50%      90%
## 1.183074 2.453274 8.293337|

|quantile(trat1$LP1, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##      10%      50%      90%
## 1.183074 2.336383 7.426085|

|boxplot(trat1,main="Tratamiento 1", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat1, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 1", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

#Tratamiento 2#

trat2<-muestra[,c(2,9,14)]
dim(trat2)

## [1] 122057    3|

|summary(trat2)|

##      LC2      LR2      LP2
## Min. : 0.99 Min. : 0.99 Min. : 0.99
## 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.59
## Median : 2.48 Median : 2.48 Median : 2.45
## Mean : 5.72 Mean : 4.56 Mean : 4.16
## 3rd Qu.: 4.69 3rd Qu.: 4.66 3rd Qu.: 4.44
## Max. :174.40 Max. :183.75 Max. :109.48
## NA's :104330 NA's :57520 NA's :40233|

|str(trat2)|

## 'data.frame': 122057 obs. of 3 variables:
## $ LC2: num 10.88 15.24 15 1.71 23.43 ...
## $ LR2: num 1.94 1.83 1.12 2.34 1.59 ...
## $ LP2: num 2.54 2.08 4.39 1.54 8.11 ...|

|quantile(trat2$LC2, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##      10%      50%      90%
## 1.183074 2.481636 11.560269|

|quantile(trat2$LR2, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

```

```

## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.481636 9.748700|

|quantile(trat2$LP2, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.453274 8.612907|

|boxplot(trat2,main="Tratamiento 2", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat2, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 2", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

|#Tratamiento 3#

trat3<-muestra[,c(3,10,15)]
dim(trat3)|

## [1] 122057 3|

|summary(trat3)|

## LC3 LR3 LP3
## Min. : 0.99 Min. : 0.99 Min. : 0.99
## 1st Qu.: 1.54 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.59
## Median : 2.42 Median : 2.54 Median : 2.54
## Mean : 5.82 Mean : 4.55 Mean : 4.59
## 3rd Qu.: 4.60 3rd Qu.: 4.82 3rd Qu.: 4.85
## Max. :215.61 Max. :115.77 Max. :107.97
## NA's :102525 NA's :55513 NA's :63865|

|str(trat3)|

## 'data.frame': 122057 obs. of 3 variables:
## $ LC3: num 2.45 3.06 5.21 3.85 6.49 ...
## $ LR3: num 1.06 3.47 3.13 1.18 2.72 ...
## $ LP3: num 3.11 19.46 1.06 2.99 1.18 ...|

|quantile(trat3$LC3, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.424580 10.568498|

|quantile(trat3$LR3, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.537410 9.727140|

|quantile(trat3$LP3, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

## 10% 50% 90%

```

```

## 1.183074 2.537410 9.989795|

|boxplot(trat3,main="Tratamiento 3", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat3, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 3", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

|#Tratamiento 4#

trat4<-muestra[,c(4,11,16)]
dim(trat4)|

## [1] 122057   3|

|summary(trat4)|

##   LC4      LR4      LP4
## Min. : 0.99 Min. : 0.99 Min. : 0.990
## 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.543
## Median : 2.48 Median : 2.54 Median : 2.396
## Mean   : 5.47 Mean   : 4.80 Mean   : 4.130
## 3rd Qu.: 4.63 3rd Qu.: 4.82 3rd Qu.: 4.395
## Max.   :167.26 Max.   :135.17 Max.   :86.731
## NA's   :99738 NA's   :77233 NA's   :29631|

|str(trat4)|

## 'data.frame':  122057 obs. of  3 variables:
## $ LC4: num  2.05 14.44 2.18 1.06 4.36 ...
## $ LR4: num  1.06 1.4 2.77 6.08 4.47 ...
## $ LP4: num  2.45 19.13 27.42 4.54 6.54 ...|

|quantile(trat4$LC4, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##   10%   50%   90%
## 1.183074 2.481636 9.927955|

|quantile(trat4$LR4, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##   10%   50%   90%
## 1.183074 2.537410 10.245719|

|quantile(trat4$LP4, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##   10%   50%   90%
## 1.183074 2.395542 8.805757|

|boxplot(trat4,main="Tratamiento 4", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat4, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 4", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

```

```

|#Tratamiento 5#

trat5<-muestra[,c(5,17)]
dim(trat5)

## [1] 122057  2|

|summary(trat5)|

##   LC5      LP5
## Min. : 0.99 Min. : 0.99
## 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.54
## Median : 2.54 Median : 2.42
## Mean   : 6.17 Mean   : 4.42
## 3rd Qu.: 4.92 3rd Qu.: 4.54
## Max.   :177.65 Max.   :141.17
## NA's   :106163 NA's   :79926|

|str(trat5)|

## 'data.frame':  122057 obs. of  2 variables:
## $ LC5: num  46.97 17.99 1.3 2.82 1.24 ...
## $ LP5: num  5.38 3.68 2.21 1.83 2.08 ...|

|quantile(trat5$LC5, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##   10%   50%   90%
## 1.183074 2.537410 11.555427|

|quantile(trat5$LP5, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

##   10%   50%   90%
## 1.183074 2.424580 9.232524|

|boxplot(trat5,main="Tratamiento 5", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat5, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 5", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

|#Tratamiento 6#

trat6<-muestra[,c(6,18)]
dim(trat6)

## [1] 122057  2|

|summary(trat6)|

##   LC6      LP6
## Min. : 0.99 Min. : 0.99

```



```

## 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.59
## Median : 2.48 Median : 2.54
## Mean : 5.59 Mean : 4.94
## 3rd Qu.: 4.61 3rd Qu.: 4.76
## Max. :171.70 Max. :141.45
## NA's :106810 NA's :84085|

|str(trat6)|

## 'data.frame': 122057 obs. of 2 variables:
## $ LC6: num 37.11 2.24 1.75 2.92 49.44 ...
## $ LP6: num 4.99 9.3 0.99 1.71 3.39 ...|

|quantile(trat6$LC6, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.481636 10.435220|

|quantile(trat6$LP6, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.537410 9.669411|

|boxplot(trat6,main="Tratamiento 6", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat6, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 6", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

|#Tratamiento 7#

trat7<-muestra[,c(7,12,19)]
dim(trat7)|

## [1] 122057 3|

|summary(trat7)|

## LC7 LR7 LP7
## Min. : 0.99 Min. : 0.99 Min. : 0.99
## 1st Qu.: 1.59 1st Qu.: 1.50 1st Qu.: 1.59
## Median : 2.51 Median : 2.40 Median : 2.54
## Mean : 5.15 Mean : 4.26 Mean : 4.47
## 3rd Qu.: 4.60 3rd Qu.: 4.39 3rd Qu.: 4.78
## Max. :185.99 Max. :112.67 Max. :113.79
## NA's :100196 NA's :58155 NA's :55508|

|str(trat7)|

## 'data.frame': 122057 obs. of 3 variables:
## $ LC7: num 1.45 2.75 0.99 1.71 8.62 ...
## $ LR7: num 5.26 3.78 0.99 1.75 1.45 ...

```

```

## $ LP7: num 1.24 2.85 1.5 1.06 42.68 ...|

|quantile(trat7$LC7, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

|## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.509678 9.523560|

|quantile(trat7$LR7, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

|## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.395542 8.962515|

|quantile(trat7$LP7, na.rm=TRUE, probs=c(0.1, 0.5, 0.90))|

|## 10% 50% 90%
## 1.183074 2.537410 9.633156|

|boxplot(trat7,main="Tratamiento 7", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro equivalente (mm)")|

|boxplot(trat7, ylim=c(0,15),main="Tratamiento 7", xlab="Tipo de Lodo", ylab="Diámetro
equivalente (mm)")|

```

Anexo 5 Resultado de tamaño de partícula por difracción láser (MasterSizer2000)



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN Y A LA
INDUSTRIA

TAMAÑO DE PARTÍCULA
INFORME DE SERVICIO ANALÍTICO
FR-USAII-FQ-GN-022 REV.05



U.S.A.I.I.

Informe: 472 - 474

SILVIA ESTHELA CÁZARES MORENO
INSTITUTO DE INGENIERIA, UNAM
EDIFICIO 5, CUBICULO 419, EXT. 8685

De acuerdo con su petición de análisis de tres muestras, le presentamos a continuación el reporte de los resultados obtenidos mediante la técnica de distribución de tamaño de partícula por difracción láser.

1. IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras se recibieron en frascos de plástico opacos identificados como: Lodo crudo clave: LC01, Lodo recirculado Clave: LR02 y Lodo pre-tratado clave: LP03

Fecha de recepción: 23 de octubre de 2018.

Fecha de análisis: 31 de octubre de 2018.

2. OBJETIVO

Realizar la determinación de tamaño de partícula por difracción láser de las muestras identificadas en la sección anterior.

3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO EMPLEADO

Se realizó una determinación por triplicado en un equipo Mastersizer 2000 *Malvern Instruments*, bajo las siguientes condiciones analíticas generales:

<i>Método 1:</i>	<i>Dispersión Húmeda</i>
<i>Rango de medición:</i>	<i>0,02 a 2000 micras</i>
<i>Unidad del manejo de muestra:</i>	<i>Hydro 2000S</i>
<i>Modelo de análisis:</i>	<i>General purpose</i>
<i>Agente dispersante:</i>	<i>Agua</i>
<i>Índice de refracción del dispersante:</i>	<i>1.33</i>
<i>Índice de refracción de la muestras:</i>	<i>1.52</i>
<i>Forma de la partícula:</i>	<i>Irregular</i>
<i>Velocidad de agitación:</i>	<i>2000 rpm</i>

Av. Universidad 3000, Cd. Universitaria, Circuito Mario de la Cueva, Facultad de Química, Edif. Mario Molina

Tel.: Lab. 56.22.48.00 Ext. 84040 Ofna. 56.23.38.10

No se autoriza su reproducción parcial sin la previa autorización por escrito de la USAII

Pág. 1 de 3

Tiempo de blanco: 10 seg
Tiempo de medición: 10 seg
Intervalo de oscurecimiento: 10 - 20 %

4. RESULTADOS

Los resultados se muestran como un porcentaje en volumen de la muestra, tomando como base la función de probabilidad de distribución de tamaño de partículas. Los valores obtenidos de cada medición se resumen en las siguientes tablas:

1. Lodo crudo Clave LC01

Identificación de clave	d(0.1)* μm	d(0.5)* μm	d(0.9)* μm
LC01 (Lectura 1)	36.910	119.223	235.058
LC01 (Lectura 2)	35.303	117.653	231.990
LC01 (Lectura 3)	34.536	116.812	230.988
LC01 (promedio)	35.561	117.894	232.689

2. Lodo recirculado Clave: LR02

Identificación del lote	d(0.1)* μm	d(0.5)* μm	d(0.9)* μm
LR02 (Lectura 1)	13.051	44.051	112.352
LR02 (Lectura 2)	12.623	43.626	112.324
LR02 (Lectura 3)	12.366	43.431	112.517
LR02 (promedio)	12.673	43.705	112.398

3. Lodo pre-tratado Clave: LP03

Identificación del lote	d(0.1)* μm	d(0.5)* μm	d(0.9)* μm
LP03 (Lectura 1)	10.588	33.046	82.984
LP03 (Lectura 2)	10.231	32.428	82.504
LP03 (Lectura 3)	10.042	32.307	83.276
LP03 (promedio)	10.282	32.596	82.921

* Donde: d(0.9): Significa que el 90% del volumen total está por debajo del valor.
d(0.5): Significa que el 50% del volumen total está por debajo del valor.
d(0.1): Significa que el 10% del volumen total está por debajo del valor.



FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN Y A LA
INDUSTRIA
TAMAÑO DE PARTÍCULA
INFORME DE SERVICIO ANALÍTICO
FR-USAII-FQ-GN-022 REV.05



U.S.A.I.I.

Se entrega anexo a este documento 12 cuartillas correspondientes a los valores de medición de las muestras Lodo crudo clave: LC01, Lodo recirculado Clave: LR02 y Lodo pre-tratado clave: LP03.

Sin más por el momento quedamos a sus órdenes para cualquier duda o aclaración y aprovechamos la ocasión para enviarle un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
Ciudad Universitaria a 05 de noviembre del 2018

M. en I. Víctor H. Lemus Neri
Signatario Lab. Tamaño de partícula

Dra. Ma. del Pilar Cañizares Macías
VoBo Jefe de la USAII

Nota: Los resultados analíticos generados en la USAII tienen solo el alcance de las muestras entregadas en nuestras instalaciones, por lo que no asumimos responsabilidad alguna por el origen de las mismas.

Av. Universidad 3000, Cd. Universitaria, Circuito Mario de la Cueva, Facultad de Química, Edif. Mario Molina

Tel.: Lab. 56.22.48.00 Ext. 84040 Ofna. 56.23.38.10

No se autoriza su reproducción parcial sin la previa autorización por escrito de la USAII

Pág. 3 d

Anexo 6 Script de R de diseño de experimentos con modelo de parcelas divididas

```
# programa parcelasdiv.r
setwd("Desktop")
datos <- read.csv("datos.csv")
attach(datos)
dia <- as.factor(dia)
Trat <- as.factor(Trat)
bloque <- as.factor(bloque)
library(GAD)
bloque <- as.random(bloque)
dia <- as.fixed(dia)
Trat <- as.fixed(Trat)
mod1 <- aov(Y ~ Trat + bloque + Trat*bloque + dia + Trat*dia)
gad(mod1)
interaction.plot(dia,Trat,Y,type="l",
main="Gráfica de interacción",
xlab="Tiempo(Días)",ylab="L-N CH4",col=1:4)
library(emmeans)
lsmeans(mod1)
install.packages(GAD)
install.packages(GAD)
# programa parcelasdiv.r
setwd("Desktop")
datos <- read.csv("datos.csv")
attach(datos)
dia <- as.factor(dia)
Trat <- as.factor(Trat)
bloque <- as.factor(bloque)
library(GAD)
bloque <- as.random(bloque)
dia <- as.fixed(dia)
Trat <- as.fixed(Trat)
mod1 <- aov(Y ~ Trat + bloque + Trat*bloque + dia + Trat*dia)
gad(mod1)
interaction.plot(dia,Trat,Y,type="l",
main="Gráfica de interacción",
xlab="Tiempo(Días)",ylab="L-N CH4",col=1:4)clear
install.packages("GAD")
# programa parcelasdiv.r
setwd("Desktop")
datos <- read.csv("datos.csv")
attach(datos)
dia <- as.factor(dia)

Trat <- as.factor(Trat)
bloque <- as.factor(bloque)
library(GAD)
bloque <- as.random(bloque)
dia <- as.fixed(dia)
```

```

Trat <- as.fixed(Trat)
mod1 <- aov(Y ~ Trat + bloque + Trat*bloque + dia + Trat*dia)
gad(mod1)
interaction.plot(dia,Trat,Y,type="l",
main="Gráfica de interacción",
lab="Tiempo(Días)",ylab="L-N CH4",col=1:4)

# programa parcelasdiv.r
setwd("~/Desktop")
datos <- read.csv("datos.csv")
attach(datos)
dia <- as.factor(dia)
Trat <- as.factor(Trat)
bloque <- as.factor(bloque)
library(GAD)
bloque <- as.random(bloque)
dia <- as.fixed(dia)
Trat <- as.fixed(Trat)
mod1 <- lm(Y ~ Trat + bloque + Trat*bloque + dia + Trat*dia)
gad(mod1)
interaction.plot(dia,Trat,Y,type="l",
                main="Gráfica de interacción",
                xlab="Tiempo(Días)",ylab="L-N CH4",col=1:4)

a <- snk.test(mod1,term='Trat')

```