



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE  
PRETRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN  
ELECTROQUÍMICA SOBRE LA PRODUCCIÓN DE  
BIOGÁS EN SISTEMAS DE DIGESTIÓN ANAEROBIA  
A PARTIR DE RESIDUOS ORGÁNICOS.**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**BRIAN OBED VILLANUEVA MARTÍNEZ**



CIUDAD DE MÉXICO

2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**Presidente:** Dr. José Alejandro Baeza Reyes  
**Secretario:** Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía  
**Vocal:** Dr. Alfonso Durán Moreno  
**1er. Suplente:** Dr. José Agustín García Reynoso  
**2do. Suplente:** Dra. Alejandra Mendoza Campos

Lugar donde se realizó la tesis

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

### **TUTOR DE TESIS:**

---

Dr. ALFONSO DURÁN MORENO

### **SUSTENTANTE:**

---

BRIAN OBED VILLANUEVA MARTÍNEZ

## DEDICATORIA

A **mis padres Samuel y Martha** quienes me han apoyado en todas las etapas de mi vida y me han dejado la más grande herencia que es mi formación.

A mi hermano, **Michel Villanueva** con quien he compartido momentos maravillosos de toda una vida.

A **mi familia**, tanto materna como paterna, porque siempre se han sentido orgullosos de mí y nunca dudaron que lograría este objetivo.

A **Jair Eder** quien siempre estuvo apoyándome y viéndome crecer personalmente a lo largo de la carrera.

A mis amistades de la carrera **Selene, Helen y Carla Paola**, al igual que a mis profesores y amigos **Alex y Adrián**, pues son también una familia que uno puede elegir, con quienes compartí momentos en los que hubo apoyo incondicional y siempre creyeron en mí y en mi compromiso de alcanzar esta meta.

*“El éxito debe medirse no por la posición a que una persona ha llegado, sino por su esfuerzo por triunfar”*. Booker T. Washington

## AGRADECIMIENTOS

A mi Alma mater y segunda casa la **Universidad Nacional Autónoma de México** por otorgarme el acceso al saber en sus aulas con sus docentes.

En específico también a la **Facultad de Química**, en la que aprendí muchas cosas que yo sé que me abrirán muchas puertas hacia el éxito en etapas próximas de mi vida profesional.

Al **Dr. Alfonso Durán Moreno** por permitirme realizar este trabajo en su laboratorio donde adquirí conocimientos muy valiosos.

Al **cDr. Gonzalo López Ojeda** quien me compartió sus conocimientos y consejos para la realización de este trabajo.

A los sinodales **Dr. Alejandro Baeza Reyes** y la **Dra. Aurora Ramos Mejía** por su tiempo para la revisión de este trabajo.

A mis compañeros y personal del laboratorio 301: **Gris, Daniela, Gabriel, Diana (DK), Sergio, Wendy** por darme ánimos y con quienes a la par viví esta etapa concluyente de mi formación.

## RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue considerado dentro del marco del Proyecto 247006, Clúster de Biocombustibles Gaseosos con el apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y del Fondo de Sustentabilidad Energética SENER-CONACYT.



## Índice

Índice de tablas .....	IV
Índice de figuras .....	V
Abreviaturas y símbolos .....	VIII
Resumen .....	1
Introducción .....	3
Objetivo general .....	5
Objetivos particulares .....	5
Alcance .....	5
Justificación .....	6
Capítulo 1 FUNDAMENTOS .....	7
1.1 Procesos de oxidación avanzada .....	7
1.1.1 UV .....	9
1.1.2 O <sub>3</sub> .....	9
1.1.3 UV/O <sub>3</sub> .....	10
1.1.4 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
1.1.5 UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
1.1.6 Reacción de Fenton .....	11
1.1.7 Electrofenton .....	13
1.1.8 Fotocatálisis .....	14
1.1.9 Oxidación en agua supercrítica (SCWO) .....	14
1.2 Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA) .....	16
1.3 Electroquímica .....	17



1.3.1	Reacción electroquímica .....	17
1.3.1.1	Características de las reacciones electroquímicas .....	17
1.3.1.2	Etapas de reacción electroquímica .....	17
1.3.2	Celda electroquímica .....	19
1.3.3	Reactores electroquímicos .....	20
1.3.3.1	Expresiones de conversión y eficiencia de corriente de un reactor electroquímico .....	20
1.3.4	Variables de procesos electroquímicos .....	22
1.3.5	Tipos de control en los procesos de electrólisis .....	22
1.3.6	Oxidación anódica .....	25
1.3.6.1	Materiales de electrodos .....	27
1.3.6.2	Oxidación anódica indirecta por cloro activo .....	28
1.3.6.3	Oxidación anódica indirecta por sulfato activo.....	31
1.3.7	Electrodos de SnO <sub>2</sub> -Sb y modificaciones.....	33
1.4	Digestión anaerobia .....	34
1.4.1	Hidrólisis.....	35
1.4.2	Acidogénesis .....	35
1.4.3	Acetogénesis.....	36
1.4.4	Metanogénesis .....	36
1.5	Biogás.....	37
1.6	Parámetros que influyen en la digestión anaerobia .....	38
1.6.1	pH y Alcalinidad.....	38
1.6.2	Hidrógeno.....	38



1.6.3	Composición elemental de la FORSU .....	39
1.6.4	Sólidos.....	39
1.6.5	Nutrientes .....	40
1.6.6	Temperatura .....	41
1.6.7	Tiempo de retención .....	42
1.6.8	Inhibidores microbianos .....	43
Capítulo 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		45
2.1	Etapa I. Oxidación electroquímica .....	46
2.1.1	Características de los electrodos .....	46
2.1.2	Pruebas preliminares de la OA .....	46
2.1.2.1	Tipo y concentración del electrolito soporte.....	47
2.1.2.2	Prueba de la cinética de la evolución de cloro.....	48
2.1.3	Pruebas del reactor de OA .....	48
2.2	Caracterización de suspensiones.....	50
2.3	Etapa II. Digestión Anaerobia.....	53
2.3.1	Evaluación de la producción de metano .....	53
Capítulo 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....		56
3.1	Resultados preliminares.....	56
3.2	Resultados del reactor de OA .....	62
3.2.1	Pruebas con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	62
3.2.2	Pruebas con NaCl .....	67
3.3	Resultados de la prueba de PBM.....	76
Capítulo 4 CONCLUSIONES .....		79





Perspectivas .....	80
Referencias.....	81
Anexos.....	89
A.1    Técnicas analíticas.....	89
A.1.1    Demanda Química de Oxígeno (DQO) (NMX-AA-030/2-SCFI-2011)	89
A.1.2    Determinación de cloruros (NMX-AA-073-SCFI-2001).....	92
A.1.3    ST y STV (NMX-AA-034-SCFI-2015).....	93
A.1.4    Determinación de Alcalinidad y AGV .....	95
A.2    Potencial Bioquímico de Metano (PBM) .....	98
A.2.1    Cantidad de SV de inóculo y sustrato en la prueba de PBM.....	102
A.3    Símbolos y especies químicas involucradas en los POA.....	103
A.4    Dimensiones geométricas del reactor de OA y electrodos .....	103

## Índice de tablas

Tabla1. Potenciales de oxidación de varias especies (Parsons, 2004). .....	7
Tabla 2. Clasificación de los POA (Domènech et al., 2004). .....	8
Tabla 3. Producción y composición teórica de biogás (Varnero, 2011). .....	39
Tabla 4. Macro y micronutrientes significativos necesarios en la DA (Gerardi, 2003).....	40
Tabla 5. Concentración límite de sustancias inorgánicas inhibitoras de la DA (Gerardi, 2003).....	43
Tabla 6. Concentración límite de sustancias orgánicas inhibitoras de la DA (Gerardi, 2003).....	44
Tabla 7. Parámetros de caracterización de suspensiones. ....	51



Tabla 8. Diseño experimental de la etapa I. ....	52
Tabla 9. Diseño experimental de la etapa II. ....	55
Tabla 10. Porcentaje de remoción final de DQO de NaCl y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	59
Tabla 11. ANOVA de comparación entre NaCl y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en las pruebas preliminares. ....	59
Tabla 12. Porcentaje de remoción final de DQO de NaCl 0.1 M y 0.05 M. ....	61
Tabla 13. ANOVA de comparación entre 0.1 M y 0.05 M de NaCl. ....	61
Tabla 14. Resultados de caracterización de suspensiones con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	63
Tabla 15. Resultados de caracterización de suspensiones con NaCl.....	68
Tabla 16. Resumen de resultados de la OA.....	73
Tabla 17. Remoción final de DQO de NaCl y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> del reactor de OA. ....	73
Tabla 18. ANOVA de los factores: electrolito y control de pH del reactor de OA. .	74
Tabla 19. Coeficientes de transferencia de masa del reactor de OA. ....	75
Tabla 20. Caracterización al final del proceso de DA. ....	77
Tabla 21. Prueba “t” para comparación de la DQO final. ....	78
Tabla 22. Concentraciones de reactivos de la solución de micronutrientes .....	99
Tabla 23. Cantidad de inóculo y sustrato en sólidos volátiles.....	102

## Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de los POA por variante electroquímica (Nidheesh et al., 2018).....	9
Figura 2. Etapas fenomenológicas de la reacción electroquímica (Ortiz Aparicio, 2000). ....	18



Figura 3. Procesos cinéticos al electrodo, adaptado de: (Baeza Reyes & García Mendoza, 2011). .....	19
Figura 4. Tipos de celdas electroquímicas .....	20
Figura 5. Perfil de la concentración en la interfase del electrodo (Gómez & Lana Villarreal, 2008). .....	23
Figura 6. Tipos de control en reacciones electroquímicas (Panizza et al., 2008)...	24
Figura 7. Mecanismo de oxidación anódica (Comninellis et al., 1997). .....	25
Figura 8. Diagrama de Pourbaix del sistema del cloro 0.1 M (Foulon, 1990).....	30
Figura 9. Mecanismo de oxidación vía cloro activo (Bonfatti et al., 2000).....	31
Figura 10. Diagrama de Pourbaix de azufre 0.1 M (Concours commun polytechnique, 2010). .....	32
Figura 11. Esquema de las etapas de la digestión anaerobia (Durán Moreno et al., 2014). .....	34
Figura 12. Diagrama de la metodología experimental. ....	45
Figura 13. Ánodo recubierto con $TiO_2$ y la mezcla $SnO_2-Sb_2O_5-RuO_2$ . Cátodo de grafito.....	46
Figura 14. Suspensión de residuos de materia orgánica al 5.6% de ST.....	47
Figura 15. Esquema del montaje del reactor de OA.....	49
Figura 16. Reactor de OA en funcionamiento precedente a la DA. ....	50
Figura 17. Montaje de reactores anaerobios: a) Sustratos, b) Sustratos con inóculo.....	53
Figura 18. Diagrama experimental del PBM, adaptado de: (Wang et al., 2014). ..	54
Figura 19. Evolución de cloro.....	56
Figura 20. Comparación de electrolitos en OA, NaCl y $Na_2SO_4$ . ....	58



Figura 21. Cinética de remoción de DQO con NaCl. ....	60
Figura 22. Suspensiones de FORSU antes y después de OA con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	62
Figura 23. Cinética de remoción de DQO con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sin control de pH. ....	63
Figura 24. Intensidad de corriente en función del tiempo con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	64
Figura 25. Cinética de remoción de DQO con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con control de pH. ....	66
Figura 26. Suspensiones de FORSU pretratadas por la OA con NaCl. ....	67
Figura 27. Cinética de remoción de DQO con NaCl sin control de pH. ....	69
Figura 28. pH en función del tiempo con NaCl. ....	70
Figura 29. Intensidad de corriente en función del tiempo con NaCl. ....	71
Figura 30. Cinética de remoción de DQO con NaCl con control de pH. ....	72
Figura 31. Producción específica de CH <sub>4</sub> de los sustratos problema. ....	76
Figura 32. Diagrama experimental de la determinación de DQO. ....	90
Figura 33. Curva de calibración de la DQO. ....	91
Figura 34. Vire de titulación de cloruros. ....	92
Figura 35. Diagrama experimental de la determinación de Alcalinidad y AGV. ....	97
Figura 36. Equipo de PBM ....	100
Figura 37. Características geométricas del reactor de OA y electrodos. ....	103



## Abreviaturas y símbolos

$\S$	Apartado o párrafo del documento
$\delta$	Espesor de la zona de difusión
$\eta$	Eficiencia de corriente [%]
$\mu_1, \mu_2$	Medias aritméticas
$\tau$	Tiempo de electrólisis [h]
A	Área efectiva del electrodo [ $m^2$ ], absorbancia, amperios [A]
AGV	Ácidos grasos volátiles [mg $CH_3COOH/L$ ]
AMPTS	Prueba Automática del Potencial de Metano
ANOVA	Análisis de varianza
BDD	Electrodo de diamante dopado de boro
$C_{(0)}$	Concentración inicial
$C_{(t)}$	Concentración a un tiempo determinado
$C_{AgNO_3}$	Concentración de nitrato de plata [ $mol\ L^{-1}$ ]
$C_{Cl^-}$	Concentración de cloruros [mg/L]
$C_d$	Concentración de sólidos en el biodigestor [ $kg_d/m^3$ ]
$C_w$	Concentración de sólidos a la salida [ $kg_d/m^3$ ]
Cf.	Abreviatura latina de confere: referirse a
$[Cl^-]_t$	Concentración de cloruros al tiempo t [mg/L]
$[Cl^-]_{t+\Delta t}$	Concentración de cloruros al tiempo $t+\Delta t$ [mg/L]
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno [mg/L]
DQO	Demanda química de oxígeno [mg/L]
$DQO_{(0)}$	DQO inicial [mg/L]
$DQO_{(t)}$	DQO a un tiempo determinado [mg/L]
DA	Digestión anaerobia
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
$E_i$	Diferencia de potencial [V]
$E_{eq}$	Potencial de equilibrio [V]
$E_{medida}$	Potencial impuesto [V]
F	Constante de Faraday: 96500 [C/mol]
$f_{c1,2}$	Factor caso uno o dos para el cálculo de AGV
f.d.	Factor de dilución
FHP	Ftalato ácido de potasio
FORSU	Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos
$g_{sv}$	Gramos de sólidos volátiles
G.L.	Grados de libertad
$H_0$	Hipótesis nula
$H_1$	Hipótesis alternativa
I	Intensidad de corriente [A]
$i_{cap}$	Intensidad de corriente capacitiva [A]
$\dot{i}$ (faradéica/electrólisis)	Intensidad de corriente faradéica o de electrólisis [A]



$i_{\text{límite}}$	Intensidad de corriente límite [A]
$i_{\text{medida}}$	Intensidad de corriente medida [A]
$i_{\text{tc}}$	Intensidad de corriente de control de transferencia de carga [A]
$i_{\text{tm}}$	Intensidad de corriente de control de transferencia de masa [A]
ICE	Eficiencia de corriente instantánea
I/S	Relación Inoculo/Sustrato
$k_m$	Coefficiente de transferencia de masa [m/s]
$m_c$	Masa de residuo de calcinación [g]
$m_H$	Masa de sólido húmedo [g]
$m_s$	Masa de sólido después de secado [g]
$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Normalidad de $\text{H}_2\text{SO}_4$ [N]
NmL	Mililitros normalizados
OA	Oxidación anódica
PBM	Potencial Bioquímico de Metano
PEOA	Procesos electroquímicos de oxidación avanzada
POA	Procesos de oxidación avanzada
pH	$-\log[\text{H}^+]$
Q	Flujo volumétrico [ $\text{m}^3/\text{d}$ ]
$Q_w$	Flujo volumétrico de salida del biodigestor [ $\text{m}^3/\text{d}$ ]
R.A.	Reactivo analítico
SV	Sólidos volátiles [ $\text{g}_{\text{sv}}$ ]
ST	Sólidos totales [%]
STV	Sólidos totales volátiles [%]
SCWO	Oxidación en agua supercrítica
t	Tiempo [min]; [s]
TRH	Tiempo de retención hidráulico
TRS	Tiempo de retención de sólidos
UV	Radiación ultravioleta
v	Volumen gastado en titulación [mL]
V	Volumen [ $\text{m}^3$ ]
$V_R$	Volumen del reactor [ $\text{m}^3$ ]
$X_A^{\text{Batch}}$	Grado de conversión en un reactor tipo Batch



## Resumen

Las energías renovables se están implementando de forma creciente a nivel internacional para controlar la problemática ambiental asociada a la utilización de combustibles fósiles. La biomasa es una fuente prometedora de energía renovable, por su transformación en biocombustibles gaseosos mediante el uso de procesos biológicos anaerobios. Esta conversión de la biomasa permite aprovechar los residuos sólidos urbanos para la generación de energía limpia y útil, evitando su disposición en rellenos sanitarios o en condiciones no controladas.

La presencia de compuestos recalcitrantes tiene efectos negativos en los procesos bioquímicos de la digestión anaerobia, puesto que limitan la transformación de la biomasa, sobre todo a cargas orgánicas elevadas. Para minimizar el efecto de los compuestos recalcitrantes y tóxicos, en la literatura científica se recomienda el uso de pretratamientos, los cuales facilitan la degradación de los residuos orgánicos (sustratos), lo cual es benéfico para dichos procesos involucrados.

El trabajo que se desarrolló en esta tesis consistió en evaluar el efecto sobre la producción de biogás dado un pretratamiento de oxidación anódica, que pertenece a los Procesos de Oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés), por medio del empleo de un ánodo dimensionalmente estable. Esta preoxidación electroquímica tiene como propósito mejorar la biodegradabilidad de la materia orgánica a fin de lograr una mejora en la descomposición de las moléculas orgánicas complejas a compuestos más sencillos. Con lo anterior se pretende mejorar el proceso de la digestión anaerobia empleando suspensiones de la materia orgánica tratada como sustrato en reactores anaerobios, todo ello con la finalidad de comparar la producción de biogás utilizando el pretratamiento.

En lo que respecta a la oxidación anódica se buscaron las mejores condiciones de operación, para ello se hicieron experimentos en condiciones distintas, entre las principales están: tipo y concentración de electrolitos, concentración de la materia orgánica presente y nivel de acidez del medio. Con la influencia de las condiciones



ensayadas se pretendió poner a punto las condiciones para la operación de un reactor de oxidación anódica, para verificar el grado de oxidación de la materia orgánica se realizaron cinéticas de degradación (oxidación) de la materia orgánica por medio de la técnica de demanda química de oxígeno para observar el comportamiento del reactor ante las condiciones en las que se opere.

Se hicieron caracterizaciones antes y después de la oxidación electroquímica. Se monitoreó la cantidad de biogás producido para evidenciar el efecto del tratamiento electroquímico precedente a la digestión anaerobia.





## Introducción

La rápida industrialización y creciente urbanización han dado pie a la sobreexplotación de los recursos naturales, generando cada vez mayores cantidades de residuos, tanto líquidos como sólidos, los cuales han provocado severas consecuencias en la ecología, el ambiente y afectando así al aire, el suelo y el agua.

La obtención de recursos energéticos está ligada a la prosperidad de una nación pues juega un papel primordial en el desarrollo económico. La creciente población demanda más disponibilidad y cantidad de recursos energéticos, lo cual tiene consecuencias graves como el calentamiento global y por ende el cambio climático.

Muchos de los recursos energéticos actuales y de mayor uso siguen siendo los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) que son recursos no renovables, los cuales han sido sobreexplotados. En contraste, existen los recursos renovables, como la biomasa (materia orgánica que incluye desechos y residuos de origen vegetal y/o animal susceptible de ser aprovechada energéticamente por vía biológica) la cual es de interés particular pues de esta se puede obtener un combustible útil como el biogás.

En países en vías de desarrollo ha ido ganando más adeptos la generación de energía a partir de recursos renovables con el empleo de tecnologías prometedoras, entre las que están la digestión anaerobia, la cual emplea a la biomasa para la producción de biogás que puede ser aprovechable como una de las nuevas fuentes de combustible, además de que es una solución para una mejor disposición de los residuos sólidos municipales. Esta es un área de oportunidad para las grandes urbes, donde la generación de residuos sólidos urbanos es masiva, de los cuáles la fracción orgánica es la parte recuperable para ser convertida en energía útil y limpia.

Actualmente a la digestión anaerobia le preceden tratamientos que permiten llevar a cabo de mejor forma este proceso. Entre los que existen están los tratamientos convencionales físicos, fisicoquímicos y los procesos de oxidación avanzada (POA),



estos últimos han tenido mucha aceptación ya que las legislaciones ambientales se han hecho más rigurosas en cuanto a los límites permisibles de contaminantes presentes.

De los POA, están los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) que emplean uno de los reactivos más limpios que es el electrón y que no generan residuos secundarios. La oxidación anódica es la que está más enfocada en el tratamiento de materia orgánica en solución acuosa, por lo cual representa una opción para acoplar este tratamiento a la digestión anaerobia.



## **Objetivo general**

Evaluar el efecto de la preoxidación electroquímica de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU), en suspensión acuosa, sobre la producción de biogás obtenida a partir de esta FORSU en reactores de digestión anaerobia.

## **Objetivos particulares**

- Evaluar la composición de suspensiones de fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, menor al 10% en sólidos totales, antes y después de una oxidación electroquímica utilizando electrodos dimensionalmente estables, con el fin de descomponer las macromoléculas a compuestos más sencillos.
- Evaluar la producción de biogás en reactores anaerobios de 360 mL con FORSU pre-tratada electroquímicamente y sin pre-tratar con el fin de cuantificar el efecto del pretratamiento.

## **Alcance**

Realizar pruebas de oxidación de FORSU, a escala laboratorio, en reactores electroquímicos de 750 mL de capacidad y posteriormente evaluar la producción de biogás en reactores anaerobios de 360 mL, cuantificando el biogás con la prueba de Potencial Bioquímico de Metano (PBM).



## Justificación

En la búsqueda de nuevas fuentes de energía, los biocombustibles han sido una alternativa que día con día se apuesta más a su uso. La digestión anaerobia es un tipo de tratamiento biológico que se le da a la biomasa, la cual resulta ser uno de los métodos más económicos y benéficos para los residuos de tipo orgánicos con gran contenido energético. En el presente trabajo se propuso la posibilidad de un proceso acoplado, que fue la pre-oxidación electroquímica de la materia orgánica “cruda” y el posterior tratamiento biológico con el fin de observar un posible aumento de la bio-degradabilidad antes de emplearlo como sustrato en un proceso de digestión anaerobia.

En este trabajo se probará la oxidación anódica (OA) como un pretratamiento a fin de lograr una mejora viable en la biodegradabilidad de la FORSU, así se podrá evaluar el uso del sustrato pretratado en un proceso biológico anaerobio. El hecho de acoplar la OA es debido a que pertenece a las tecnologías llamadas “Procesos de Oxidación Avanzada (POA)”, con este tipo de procesos se obtienen mejores resultados de tratamiento de contaminantes, específicamente en la OA, la degradación de materia orgánica en fase acuosa. Contrariamente a los POA, otras tecnologías convencionales (la coagulación, flotación, filtración, etc.), que son las más recurridas y convencionales, generan lodos o residuos que requieren un tratamiento posterior.



## Capítulo 1 FUNDAMENTOS

### 1.1 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) están considerados como aquellos que producen radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) a condiciones estándar de presión y temperatura, los cuales pueden ser usados en procesos de oxidación. Derivado de lo anterior, han ganado mayor popularidad para el tratamiento de aguas residuales. El éxito que han tenido es gracias a la degradación y remoción completa de compuestos recalcitrantes en aguas residuales, de igual modo se han utilizado como pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de los compuestos que pueden posteriormente ser tratados por métodos biológicos convencionales (Anjaneyulu et al., 2005).

Las especies como los radicales libres son átomos o moléculas que poseen uno o más electrones impares, por ejemplo: radical superóxido ( $\text{O}_2^\bullet$ ), hidropéroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), entre otros (Gomes et al., 2005; Tai et al., 2002). Éste último es de suma importancia en los POA pues juega el papel central de estos procesos (Tai et al., 2002), pues es la especie más oxidante con un potencial de oxidación (2.8 V vs ENH), sólo después del fluoruro. En la Tabla 1 se muestran los valores del potencial de oxidación de algunas especies.

Tabla 1. Potenciales de oxidación de varias especies (Parsons, 2004).

Especies	Potencial de oxidación (V vs ENH)
Fluoruro	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36



En la Tabla 1 se hace la comparación del valor de potencial de óxido-reducción de las especies químicas más oxidantes, en una escala de referencia como la del ENH, se sabe que entre más positivo sea el valor del potencial, la especie tiene un mayor poder oxidante.

Algunas de las ventajas de los radicales hidroxilo son que reaccionan sin ser selectivos con una gran variedad de compuestos orgánicos, pueden lograr la transformación hacia compuestos orgánicos más simples, y son capaces de lograr la completa mineralización hasta dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Poyatos et al., 2010).

La eficacia de los POA depende de la formación de los radicales libres reactivos. Para la generación de este radical existen diversos procesos químicos, fotoquímicos y no fotoquímicos (es decir, si se utiliza radiación luminosa). Algunos de los más utilizados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los POA (Domènech et al., 2004).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{O}_3$ , y UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Oxidación Anódica	Foto-Fenton
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	Fotocatálisis homogénea
Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	

El esquema de la Figura 1 muestra los métodos de los POA que involucran procesos electroquímicos que pueden ser directos o indirectos, además de su relación con los métodos foto-asistidos y los procesos Fenton. Existen ciertas combinaciones entre ellos lo que hace que se consideren dentro de al menos dos categorías, más adelante se describirán los métodos que tienen mayor relación con los utilizados en la experimentación.

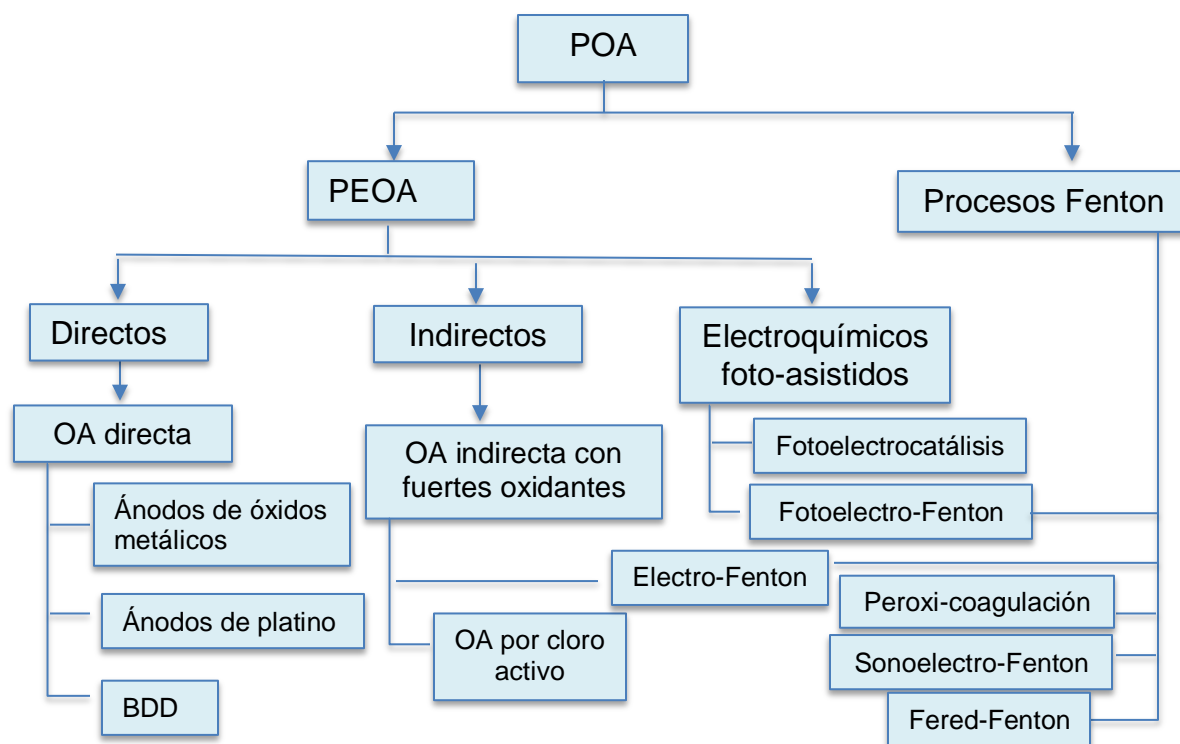


Figura 1. Clasificación de los POA por variante electroquímica (Nidheesh et al., 2018).

A continuación se presentan algunos procesos de tratamiento más comunes:

### 1.1.1 UV

El empleo de radiación UV puede degradar (“fotolizar”) sustancias a un cierto nivel, por lo que es considerado un proceso de fotodegradación por sí sólo y no como un proceso de oxidación avanzada. Las transformaciones fotoquímicas son causadas por la absorción de la radiación ultravioleta.

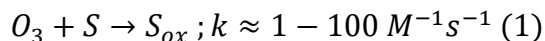
Se puede lograr la fotólisis del agua usando la alta energía asociada a la radiación UV con una longitud de onda menor a 190 nm, así generando fuertes especies oxidantes como es el radical hidroxilo, de igual forma se generan especies reductoras como  $H^{\bullet}$ , las cuales son capaces de degradar contaminantes en agua (Heit & Braun, 1997).

### 1.1.2 $O_3$

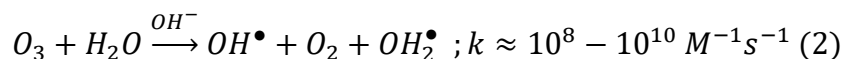
Puede reaccionar de forma directa con un sustrato orgánico (S). Sin embargo, este mecanismo tiene importancia en medios ácidos donde hay una alta selectividad y



las reacciones son de cinética lenta, por lo que es recomendable para compuestos que reaccionan rápido con ozono (Domènech et al., 2004).



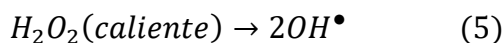
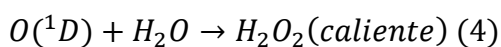
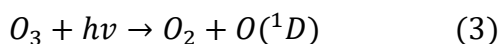
Por el contrario la ozonización indirecta involucra que en medio básico se lleve a cabo el mecanismo de oxidación gracias al radical hidroxilo (Kusic et al., 2006).



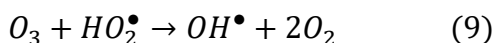
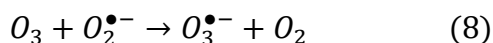
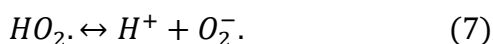
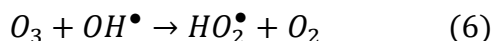
Comparando las constantes cinéticas de las ecuaciones (1 y 2) se puede decir que en medios con mayor alcalinidad la rapidez de las reacciones es mayor, por lo tanto hay una mejor eficiencia.

### 1.1.3 UV/O<sub>3</sub>

La combinación de la luz ultravioleta con el ozono resulta en una mejora para la degradación de la materia orgánica debido a la producción directa e indirecta de radicales hidroxilo. La fotólisis del ozono (lograda a  $\lambda < 300$  nm) da como productos O<sub>2</sub> y el átomo de oxígeno en estado excitado O(<sup>1</sup>D), como este último es muy energético, reacciona con el agua para generar peróxido de hidrógeno, pero este exceso de energía hace que el enlace O-O se rompa para formar los radicales hidroxilo (Garoma & Gurol, 2004).



El ozono a su vez se descompone por una cadena de reacciones producida por los radicales hidroxilo, con las siguientes reacciones (Song et al., 2008).

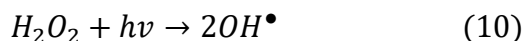






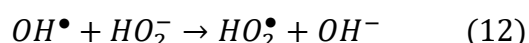
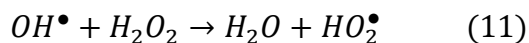
#### 1.1.4 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La combinación de la fotólisis por radiación ultravioleta con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es una alternativa de la degradación de la materia orgánica. La generación de los radicales hidroxilo ocurre como se muestra:



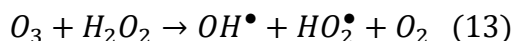
Los radicales son los que reaccionarán con los compuestos orgánicos para su oxidación por la sustracción de átomos de hidrógeno (Catalkaya & Kargi, 2007). El aumento de la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mejora la oxidación hasta cierto punto en el cual inhibe la degradación fotolítica de los compuestos orgánicos.

Las reacciones se vuelven más importantes en la fotólisis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a concentraciones iniciales altas de este compuesto, de esta manera se disminuye la formación de radicales HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reactivos (Kusic et al., 2006).



#### 1.1.5 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La adición de luz UV al proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> puede acelerar la degradación debido al incremento en la rapidez de generación del radical OH<sup>•</sup> (Peternel et al., 2006). Ya que el proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> por sí solo es muy lento, la combinación UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelera el proceso debido a la adición de UV y así consigue un aumento en la eficiencia, se ejemplifica lo anterior en la siguiente ecuación:



Esta combinación anterior ha presentado los mejores resultados (Domènech et al., 2004).

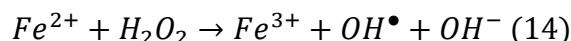
#### 1.1.6 Reacción de Fenton

El mecanismo del proceso Fenton inicia por la generación de los radicales hidroxilo en medio ácido, en la cual están involucradas cierto número de reacciones cíclicas.

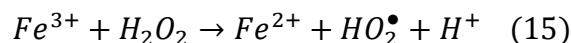


En estas reacciones se utilizan los iones ferrosos como catalizadores para descomponer el  $H_2O_2$  (Long Wang et al., 2012).

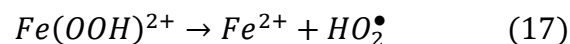
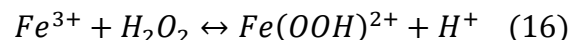
La principal reacción del proceso Fenton se propaga por medio de la regeneración de los iones  $Fe^{2+}$ :



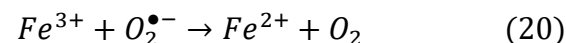
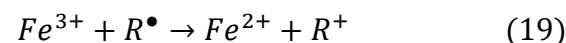
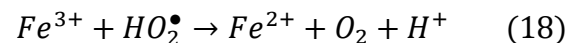
La regeneración se lleva a cabo con la reducción de  $Fe^{3+}$  por el  $H_2O_2$ .



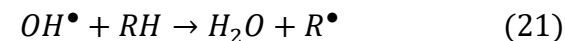
Otra vía de regeneración del  $Fe^{2+}$  está relacionada con una transformación de dos pasos de los complejos Fe(III)-peroxo que involucran las dos reacciones a continuación:



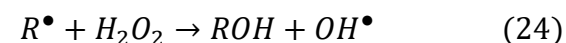
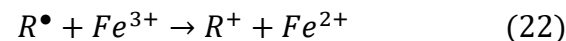
Al igual que con  $HO_2^\bullet$ , las reacciones con el radical orgánico  $R^\bullet$ , o con  $O_2^{\bullet-}$ , se ejemplifican en las siguientes ecuaciones:



Por otra parte la descomposición de los contaminantes orgánicos (RH) por  $OH^\bullet$  se da principalmente por la abstracción de H de los enlaces C-H, N-H o O-H.



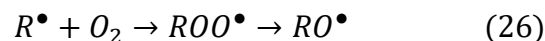
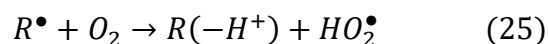
Los radicales orgánicos intermediarios pueden reaccionar con  $Fe^{3+}$  y  $H_2O_2$ , formando así  $R^+$  y ROH (Ec. 22, 23 y 24) que más adelante pueden ser oxidados.



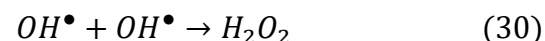
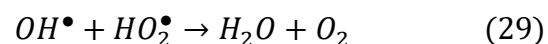
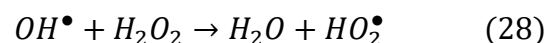
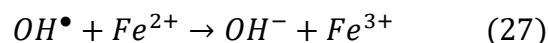
Con oxígeno presente, los radicales de los compuestos orgánicos  $R^\bullet$  pueden reaccionar con  $O_2$  para dar  $HO_2^\bullet$ , radicales peroxilo ( $ROO^\bullet$ ), o radicales oxilo ( $RO^\bullet$ )



como se observa en las ecuaciones siguientes, estas últimas especies pueden ser degradadas a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y ácidos orgánicos.



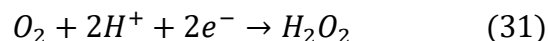
Sin embargo, existe una competitividad con otras reacciones como se muestra a continuación:



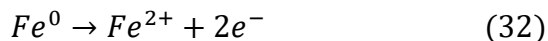
Esto afecta de forma negativa el proceso de oxidación. Además en las dos primeras ecuaciones se muestran las reacciones en las que hay el mayor consumo de radicales OH<sup>•</sup> donde son desperdiciados (Brillas et al., 2009).

### 1.1.7 Electrofenton

El proceso electrofenton genera de manera electroquímica ya sea uno o ambos componentes de la reacción (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>) *in situ* durante todo el proceso. La generación de los reactivos depende de la configuración de la celda, la naturaleza del material del electrodo, el potencial aplicado, el valor de la corriente y las condiciones del medio de solución. (Pignatello et al., 2006; Brillas et al., 2009; El-Desoky et al., 2010). La mayor parte de los estudios de este proceso se enfocan en la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un cátodo adecuado para la reducción de oxígeno gas directamente inyectado como gas puro o burbujeadado. Así, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogenerado puede reaccionar con el Fe<sup>2+</sup> adicionado como un catalizador de hierro para producir los radicales OH<sup>•</sup> por medio de la reacción Fenton.

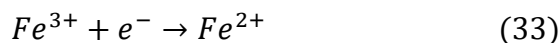


El ión Fe<sup>2+</sup> puede ser obtenido en solución también por medio de la oxidación de un ánodo de sacrificio, ya sea de hierro o algún metal en aleación con hierro.



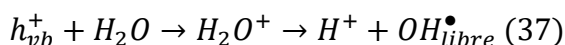
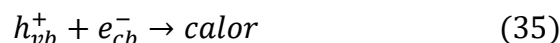
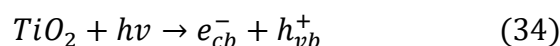


Por otro lado si lo que se busca es generar el ión  $Fe^{2+}$  esta reacción puede ocurrir mediante la reducción de  $Fe^{3+}$ , por lo que se trata de una reducción catódica de los iones férricos. Cabe mencionar que deben de establecerse las condiciones propicias para controlar esta reacción debido a que el ión  $Fe^{2+}$  es inestable.



### 1.1.8 Fotocatálisis

Consiste de un proceso foto-inducido sobre un material semiconductor fotocatalítico bajo la radiación de la luz visible o ultravioleta. Cuando la energía irradiada al material excede la energía de banda del material, los electrones son promovidos de la banda de valencia a la banda prohibida del material dejando tras de sí orificios o huecos de energía ( $h_{vb}^{+}$ ) (Bhatkhande et al., 2002). Estos orificios o huecos de energía que escapan directo de la recombinación alcanzan la superficie del material semiconductor para reaccionar con el agua del medio para generar radicales hidroxilo. Después estos radicales pueden migrar al seno de la solución.



### 1.1.9 Oxidación en agua supercrítica (SCWO)

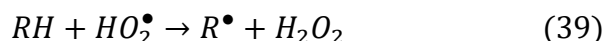
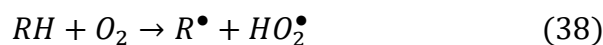
La oxidación supercrítica del agua está definida como la oxidación que se lleva cabo en condiciones de temperatura y presión superiores al punto crítico del agua, que son a  $374^{\circ}C$  y 221 bar respectivamente, en estas condiciones esta tecnología ha resultado ser efectiva para la remoción de compuestos orgánicos muy concentrados en medio acuoso.

El agua en condiciones supercríticas puede disolver compuestos no polares, que son en su mayoría compuestos orgánicos, esto es a causa de que la densidad disminuye drásticamente, al igual que la constante dieléctrica del agua (lo que muestra que la fuerza de los puentes de hidrógeno también disminuye), lo que le da un comportamiento no polar (Tester, 2003).

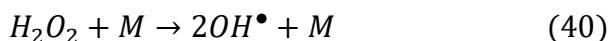


Teniendo una sola fase homogénea se solubilizan tanto los compuestos orgánicos como el oxígeno, que reacciona formando radicales hidroxilo, sin limitaciones de transferencia de masa, por lo que la rapidez de reacción aumenta considerablemente, resultando en una oxidación completa hasta agua y dióxido de carbono.

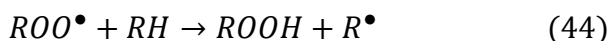
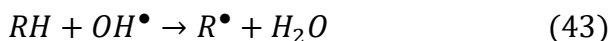
De este modo, las reacciones que tienen lugar en la oxidación con agua supercrítica es a través de un mecanismo de radicales libres usando oxígeno molecular (Li et al., 1991). En las reacciones siguientes, el oxígeno reacciona con los enlaces C-H, a lo que se les llaman reacciones de iniciación (Vogel et al., 1999):



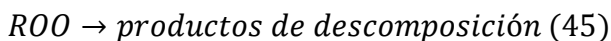
En la presencia de una especie, ya sea homogénea o heterogénea (M), o bien por acción térmica el  $H_2O_2$  se descompone en radicales  $OH^\bullet$ .



Las reacciones de propagación son las siguientes:



Finalmente las reacciones de terminación se muestran a continuación:





## 1.2 Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA)

Desde el descubrimiento de este tipo de electrodos en 1966 por Henri Beer, han sido ampliamente utilizados en la industria, que necesitaba de electrodos con un tiempo de vida útil largo, esto se pudo lograr gracias a una capa conductora de un óxido metálico o mezcla de óxidos delgada sobre una base metálica de titanio. Desde entonces se ha avanzado en la investigación de nuevos materiales que puedan depositarse en los ánodos para diferentes aplicaciones en la electroquímica, entre ellas la oxidación de materia orgánica.

En el pasado, los materiales usados para un ánodo eran: grafito, hierro, plomo y algunos otros, no obstante, con el paso del tiempo, éstos sufrían de corrosión y perdían su forma geométrica al disolverse en el medio.

Uno de los primeros ánodos “insolubles” propuestos fue el de titanio platinizado. Sin embargo, debido al alto costo y pasivación temprana, no fue popular para usarlo a gran escala. Fue Henri Beer quien inventó el electrodo de titanio con capas de óxidos metálicos, lo cual dio un gran avance para la aplicación en la industria clor-álcali.

El desafío moderno es encontrar materiales con mejores propiedades electrocatalíticas que permitan llevar a cabo las transformaciones requeridas durante largos periodos de tiempo, con una alta densidad de corriente, todo ello sin que se consuma, oxide o degrade el electrodo ni que cambie sus dimensiones geométricas (Duby, 1993).

La base metálica de titanio es de mayor uso debido a que es un material resistente a la corrosión a comparación de otros como el acero en todas sus variantes. Las capas de óxidos metálicos con las que se modifica esta base metálica se encuentran aún en investigación dependiendo de las características del compuesto a oxidar.



### **1.3 Electroquímica**

#### **1.3.1 Reacción electroquímica**

Las reacciones electroquímicas generalmente se llevan a cabo en una interfase de un conductor y una disolución; este proceso de reacción es generado de forma espontánea cuando una perturbación de tipo eléctrica es impuesta. La reacción electroquímica es definida como la transferencia de carga interfacial (Baeza Reyes & García Mendoza, 2011).

##### **1.3.1.1 Características de las reacciones electroquímicas**

La transferencia de carga interfacial es específicamente de electrones donde se involucra un par redox, empleando conductores eléctricos. Las características que poseen son las siguientes (Baeza Reyes & García Mendoza, 2011):

- Las reacciones ocurren en la interfase de un sólido que es conductor y una disolución, por ello son sistemas heterogéneos.
- Se encuentran fuera del equilibrio: la evolución de las reacciones son dependientes del tiempo pues las concentraciones de las especies varían respecto a éste.
- El intercambio de electrones va de una especie a otra, por lo que se consideran unidireccionales. Una especie que se oxida (reductor) cede electrones, esto ocurriendo en el ánodo, con lo cual los electrones viajan hacia el cátodo donde una especie los recibe, así reduciéndose (oxidante).

##### **1.3.1.2 Etapas de reacción electroquímica**

Los procesos de reacción son en conjunto una serie de sucesos que ocurren al imponer la perturbación de tipo eléctrica, estas etapas se describen en la Figura 2.

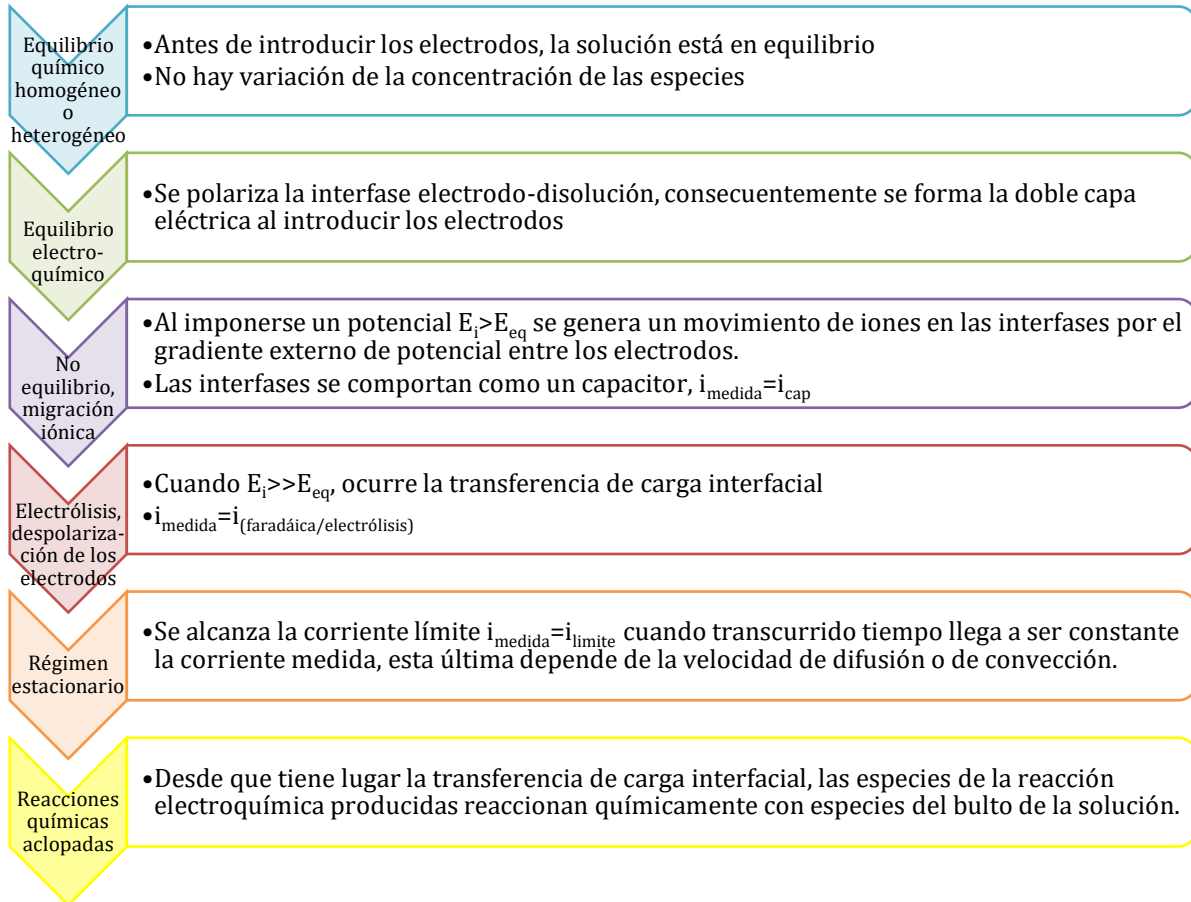


Figura 2. Etapas fenomenológicas de la reacción electroquímica (Ortiz Aparicio, 2000).

Los procesos cinéticos en el electrodo son:

- 1) Transferencia de materia del seno de la solución a la interfase electrodo-disolución.
- 2) Adsorción de iones o moléculas en la interfase.
- 3) Reacción electroquímica: transferencia de carga.
- 4) Adsorción de los productos formados en la reacción electroquímica.
- 5) Desorción de los productos de la reacción electroquímica.
- 6) Transporte de materia de los productos formados de la interfase el electrodo-disolución al seno de la disolución ya sea por migración, difusión o convección.



Los procesos cinéticos que tienen lugar en la reacción electroquímica se ejemplifican con los pasos numerados acordes a los explicados anteriormente, en la Figura 3 se hace alusión al caso particular de una electrooxidación de una especie reductora (Red) a una especie oxidante (Ox).

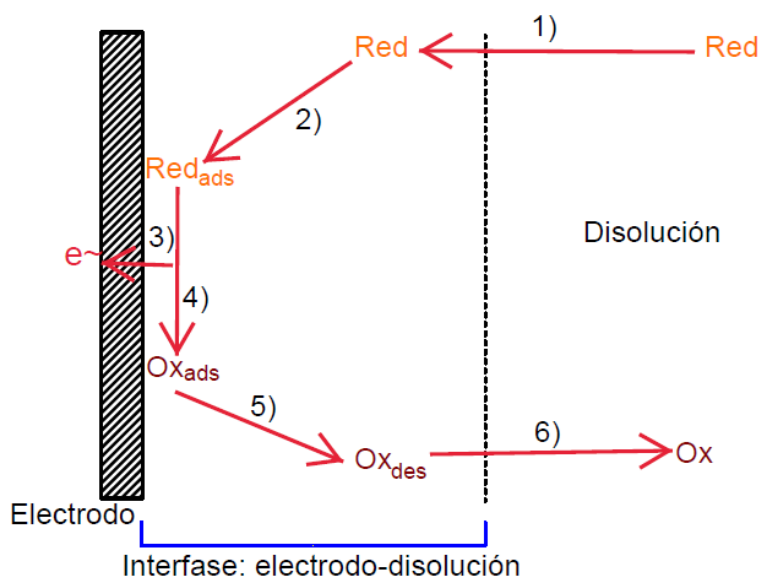


Figura 3. Procesos cinéticos al electrodo, adaptado de: (Baeza Reyes & García Mendoza, 2011).

### 1.3.2 Celda electroquímica

Se define de forma general como un sistema de dos hasta un número “n” de electrodos separados por al menos una fase electrolítica.

Cuando se trabaja con celdas electroquímicas en las que interviene una corriente de electrólisis se clasifican en dos categorías:

- Celda galvánica es aquella en que la reacción electroquímica se lleva a cabo de manera espontánea, habiendo una transformación de la energía química a energía eléctrica.
- Celda electrolítica, en esta la reacción electroquímica sucede debido a que hay una imposición externa de voltaje mayor al potencial reversible de celda. Por otro lado también existe la imposición de una corriente para transformar las especies en disolución.

En la Figura 4 se muestra un esquema de las celdas antes mencionadas.

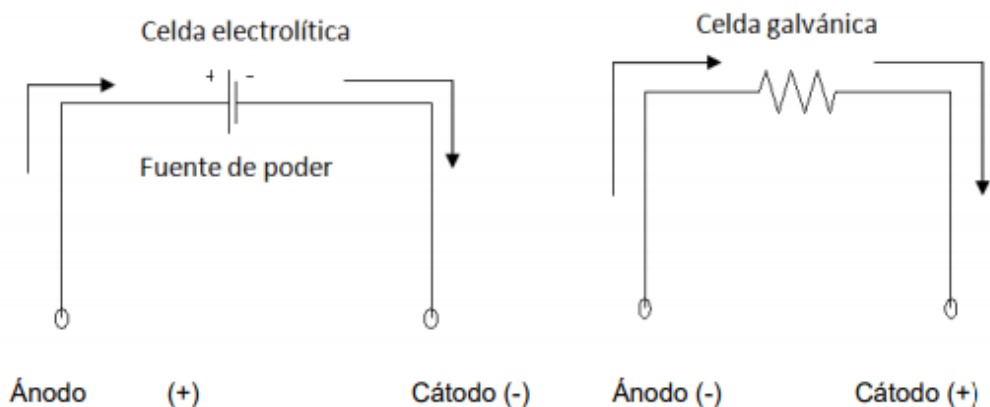


Figura 4. Tipos de celdas electroquímicas

### 1.3.3 Reactores electroquímicos

Se puede definir la ingeniería electroquímica como aquella disciplina que estudia el diseño, caracterización, operación de componentes, montajes y procesos que impliquen la interconversión de la energía química y eléctrica. Por consiguiente, se entiende como la “comprensión y desarrollo de materiales prácticos y procesos que empleen la transferencia de carga en la superficie del electrodo” (Walsh, 1993).

Un reactor electroquímico se compone de al menos, dos electrodos en una solución donde hay una transformación de las especies presentes gracias a la imposición de un potencial eléctrico externo. Es considerado como un montaje clave en el procesado electroquímico y se define como un “sistema controlado capaz de soportar una reacción electroquímica de aplicación práctica”. Por lo tanto son celdas electroquímicas que realizan un servicio útil (Walsh, 1993).

#### 1.3.3.1 Expresiones de conversión y eficiencia de corriente de un reactor electroquímico

El modelo general para predecir la concentración de un reactor electroquímico que opera por lotes, si este sigue una cinética de primer orden es el siguiente (Trinidad & Walsh, 1998):

$$C_{(t)} = C_{(0)} e^{-\frac{k_m A}{V_R} t} \quad (47)$$



Donde  $C_{(t)}$  y  $C_{(0)}$  son las concentraciones a los tiempos “t” y cero respectivamente,  $k_m$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $A$  es el área del electrodo y  $V_R$  es el volumen del reactor. Para un manejo más simple de la concentración, los términos de las concentraciones de la ecuación 47 pueden cambiarse en términos de DQO [mg/L], pues representa la cantidad de oxígeno necesario para degradar la cantidad de materia orgánica presente en disolución, toda vez empleando las ecuaciones cinéticas (48 y 49) en [mol  $O_2$  m<sup>-3</sup>] para que coincidan las unidades quedando (Panizza et al., 2008):

$$DQO_{(t)} = DQO_{(0)} e^{-\frac{k_m A}{V_R} t} \quad (48)$$

La expresión de la conversión, arreglando la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$X_A^{Batch} = 1 - \frac{DQO_{(t)}}{DQO_{(0)}} = 1 - e^{-\frac{k_m A}{V_R} t} \quad (49)$$

Otro aspecto a considerar en los reactores electroquímicos en los que se lleva a cabo específicamente la OA es saber si toda la energía que le es suministrada al reactor se emplea para oxidar a los contaminantes de interés, ello se puede definir con la eficiencia instantánea de corriente (ICE), si los productos de oxidación son solubles en el medio, se puede calcular con la diferencia de dos valores de la DQO (Comninellis & Chen, 2010).

$$ICE = \frac{FV}{8I} \cdot \frac{[(DQO)_t - (DQO)_{t+\Delta t}]}{\Delta t} \quad (50)$$

De la ecuación anterior,  $F$  es la constante de Faraday,  $V$  es el volumen del electrolito,  $I$  es la intensidad de corriente y  $(DQO)_t$  y  $(DQO)_{t+\Delta t}$  son los valores de la demanda química de oxígeno a los tiempos  $t$  y  $\Delta t$  respectivamente

Si toda la corriente en la electrolisis fuera usada para la oxidación de la materia orgánica, el volumen producido de oxígeno sería cero y el ICE es entonces igual a la unidad, el  $O_2$  es producto de la reacción secundaria no deseada de la evolución del oxígeno.



#### 1.3.4 Variables de procesos electroquímicos

Entre los principales factores que influyen en los procesos electroquímicos están:

- El material de los electrodos, la superficie total de contacto y el arreglo geométrico
- La concentración de las especies presentes y las electro-generadas.
- El potencial y/o corriente eléctrica impuesta al proceso.
- La temperatura, presión y tiempo de reacción.

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

Existen tres tipos de control en la cinética de las reacciones electroquímicas, la rapidez de reacción depende del paso o control más lento, entre los que destacan (Cifuentes Seves, 2007):

- I. Control por transferencia de carga, si  $i_{tm} \gg i_{tc}$ .
- II. Control por transferencia de masa, ocurre cuando  $i_{tm} \ll i_{tc}$ .

Este a su vez presenta mecanismos diferentes:

- a) Difusión: es el movimiento ocasionado por un gradiente de concentraciones del seno de la solución a la superficie del electrodo.
- b) Migración: tiene origen al generarse un gradiente de potencial así moviendo a las especies cargadas en el medio electrolítico.
- c) Convección: Cuando existe una fuerza mecánica como la agitación provoca el movimiento de especies.

En una electrólisis dependiendo de las condiciones de operación pueden estar presentes por lo menos dos de los tres procesos que influyen en la transferencia de masa, gracias a estos mecanismos las especies logran aproximarse a la superficie del electrodo, pero existe una región entre el bulbo de la solución y el electrodo que es llamada capa de difusión, lo cual se expresa como  $\delta$  que representa el espesor de ésta, a esto se le conoce como la capa de difusión de Nernst (ver Figura 5).

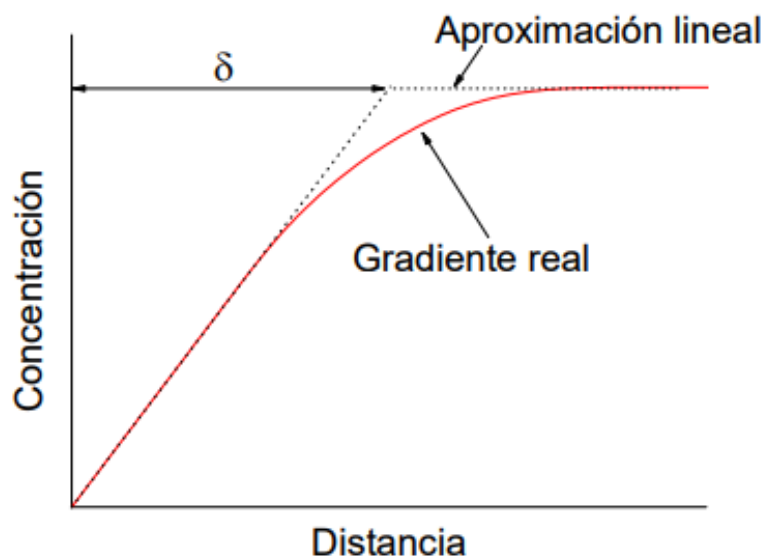


Figura 5. Perfil de la concentración en la interfase del electrodo (Gómez & Lana Villarreal, 2008).

El espesor de la zona de difusión puede cambiar dependiendo del régimen de transporte de masa, el valor de  $\delta$  disminuye a medida que aumenta la agitación en el sistema.

Cuando predomina el control por transferencia carga, quiere decir que la rapidez de la reacción es dependiente de la transferencia de electrones, observándose un comportamiento en el cambio de la concentración de las especies reaccionantes de tipo lineal. Por otro lado, si existe una limitación de la rapidez debido a la transferencia de masa, ya sea por difusión o convección, la disminución de la concentración sigue una tendencia exponencial. Dichos comportamientos se muestran en la siguiente gráfica de la Figura 6.

Proceso electroquímico dominado por:

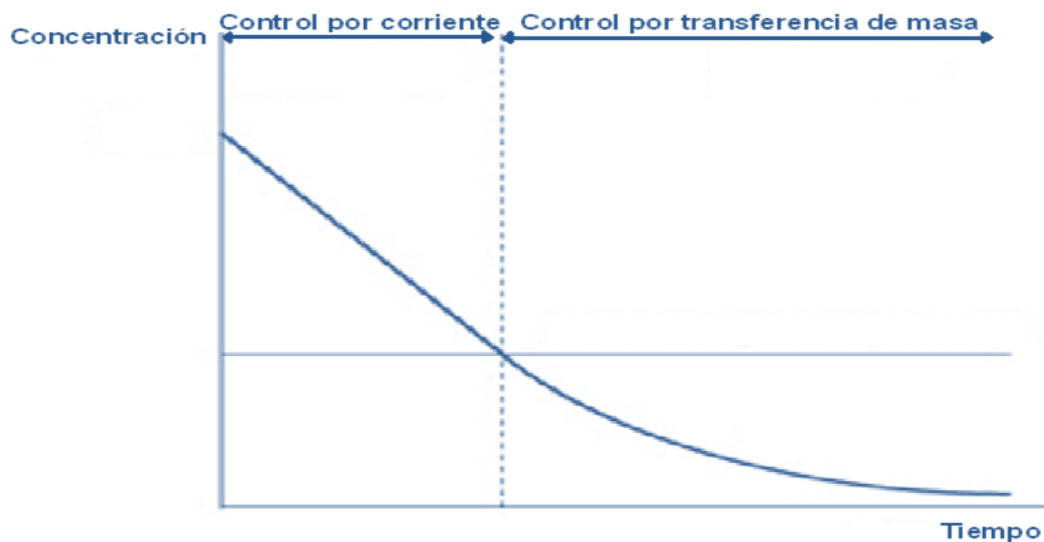


Figura 6. Tipos de control en reacciones electroquímicas (Panizza et al., 2008).

En la Figura 6 se muestra una gráfica del perfil de la concentración de una especie electroactiva que se transforma en función del tiempo, se puede observar que pueden presentarse los dos tipos de control en los procesos de electrólisis; control por transferencia de carga y de masa. Si se realiza un experimento en el que se recaben los datos de la concentración a lo largo del tiempo se obtiene una curva en la cual podrá apreciarse el tipo de control que tiene lugar dependiendo los parámetros de operación del proceso.

III. Control mixto, sucede si  $i_{tm} \approx i_{tc}$ .

Cuando la rapidez de transferencia de carga tiene un valor similar a la rapidez de transferencia de masa se habla de que la reacción está sujeta a un control mixto y ello toma lugar cuando una o más reacciones anódicas se acoplan espontáneamente con las reacciones catódicas sobre el electrodo (Cifuentes Seves, 2007).

### 1.3.6 Oxidación anódica

La electrooxidación u oxidación anódica es un proceso que puede ser usado para la oxidación de la materia orgánica.

Este tipo de tratamiento puede llevarse a cabo por medio de dos procesos, ya sea por oxidación anódica directa; la que se lleva a cabo en la superficie del electrodo (ánodo) o de forma indirecta; llevada a cabo en el bulto de la solución por agentes electroactivos que son generados en la superficie del electrodo. Puede haber una oxidación parcial o total de la materia orgánica a compuestos más sencillos que se degradan con mayor facilidad (Cañizares et al., 2002).

En el proceso de oxidación anódica directa, los contaminantes son primeramente adsorbidos sobre la superficie del electrodo para ser destruidos debido a la reacción de transferencia de electrones. Por otra parte, en la oxidación anódica indirecta, la reacción de oxidación se da en el bulto de la solución debido al oxidante formado por las reacciones electroquímicas durante la electrólisis (Chang et al., 1995).

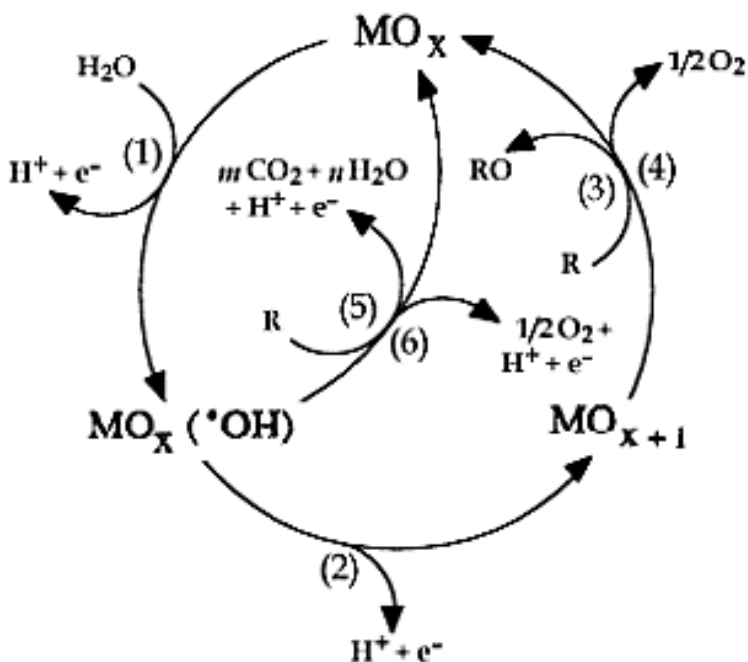
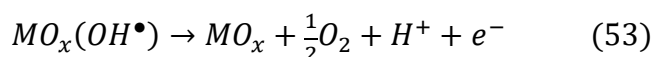
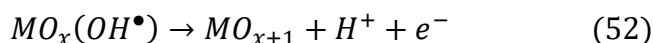
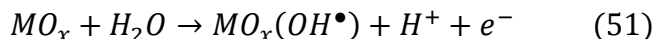


Figura 7. Mecanismo de oxidación anódica (Comninellis et al., 1997).

Las reacciones que tienen lugar en la oxidación anódica son las siguientes:



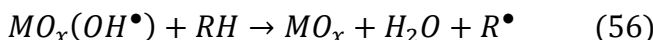
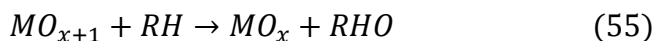
Al descomponerse el agua ocurre la adsorción de los radicales hidroxilo sobre la superficie del electrodo. Estos pueden interactuar con el óxido de la superficie de manera tal que el radical reacciona, generando dos posibles rutas de oxidación, una propiciada por lo que se denomina oxígeno quimisorbido (los propios radicales hidroxilo) y la otra con lo que se conoce como superóxido metálico, aunque también puede presentarse la reacción de la evolución (generación) del oxígeno gaseoso.



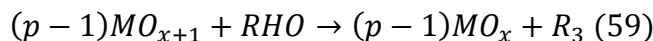
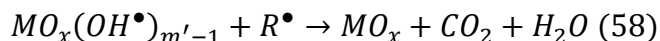
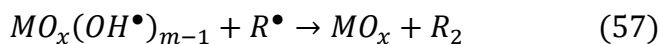
Así mismo el superóxido metálico también puede presentar la reacción de evolución del oxígeno.



Los compuestos orgánicos pueden como consecuencia oxidarse, ya sea por los radicales hidroxilos adsorbidos, o bien por el oxígeno adsorbido, incluso por estos dos últimos mecanismos de reacción (Scialdone, 2009).



En ciertos tipos de ánodos (como los basados en rutenio o iridio), hay reacciones que pueden originar productos que son más difíciles de degradar por las mismas reacciones de oxidación que los compuestos iniciales.



Un aspecto a tener en cuenta es que la eficiencia de remoción de contaminantes depende de los parámetros de operación, que son: el material del ánodo, el electrolito soporte, la corriente aplicada, temperatura de reacción y el pH inicial.





### 1.3.6.1 Materiales de electrodos

La naturaleza del material del ánodo influye en la estabilidad, actividad electrocatalítica y su desempeño. Se ha observado que ciertos materiales (como las aleaciones de ciertos metales) son mejores para procesos específicos, pues tienen mayor selectividad en la oxidación electroquímica hacia las reacciones de interés.

Con base en los mecanismos involucrados en la oxidación de los compuestos orgánicos, los materiales de los electrodos se han clasificado en dos grupos: ánodos activos y no activos.

En ambos tipos de material de electrodo la reacción de oxidación del agua ocurre igual, en la que se genera el oxígeno activo fisisorbido, es decir los radicales hidroxilo adsorbidos (Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

Si se trata de un ánodo activo, la superficie interactúa fuertemente con los radicales hidroxilo, lo que resulta en la quimisorción del oxígeno en el metal, formando un superóxido, el cual tiene un poder menos oxidante que el de los radicales hidroxilo. Con la especie  $MO_{x+1}$  puede oxidarse la materia orgánica, pero sólo se logra una oxidación parcial, ya que es un oxidante más débil que el hidroxilo. También entra en competencia con las reacciones de evolución de oxígeno (Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

En cuanto a los ánodos activos, en vista de las propiedades intrínsecas que poseen por el material del que están compuestos, éstos tienen un bajo sobrepotencial de la reacción de evolución del oxígeno, lo que promueve una alta actividad electroquímica favorable para desprender  $O_2$ , por consecuencia, da lugar a la disminución de la generación de los radicales hidroxilo, entre estos materiales se encuentran (Comninellis & Chen, 2010):

- Carbono y grafito
- Ánodos basados en platino
- Óxidos de iridio
- Óxidos de rutenio



En cambio con un ánodo no activo, lo que lo caracteriza es que a causa de las propiedades inherentes del material, existe un alto sobrepotencial para la reacción secundaria de evolución del oxígeno, como consecuencia es un electrocatalizador pobre de dicha reacción, resultando en una interacción débil entre la superficie del electrodo y los radicales hidroxilo, dando lugar a que la reacción de oxidación que se lleva a cabo involucre a los compuestos orgánicos con los radicales hidroxilo fisisorbidos  $M(OH^\bullet)$ , con ello se logra la oxidación completa hasta la mineralización de los compuestos orgánicos a  $CO_2$  y  $H_2O$ . La reacción con la que compite es de igual modo la de la evolución del oxígeno (Martínez-Huitle et al., 2008; Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

En contraste dentro de los ánodos no activos, con alto sobrepotencial en la evolución del oxígeno, de modo que no favorecen la producción electroquímica no deseada de  $O_2$ , se encuentran los siguientes materiales:

- Óxido de estaño dopado de antimonio
- Dióxido de plomo
- Diamante dopado de boro

Los ánodos activos han resultado materiales que sólo permiten la oxidación primaria de la materia orgánica y no la mineralización completa. Por el contrario se alcanza un mayor grado de mineralización completa con electrodos no activos.

#### **1.3.6.2 Oxidación anódica indirecta por cloro activo**

La oxidación de la materia orgánica puede ser llevada a cabo ya sea de manera directa o indirecta, y se logra otra variante al emplear cloruro de sodio ( $NaCl$ ), por las reacciones electroquímicas, el ión cloruro reacciona en la superficie de los ánodos y puede entonces transformarse en lo que se conoce como *cloro activo*, el cual es la mezcla de  $Cl_2$ , ión hipoclorito y hasta ácido hipocloroso.

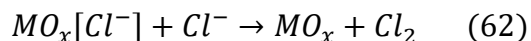


Las especies generadas del cloro activo son agentes oxidantes prominentes, que también tienen la ventaja de ser electrogenerados *in situ*. (De Battisti & Tomcsanyi, 1996; Thomassen et al., 2006).

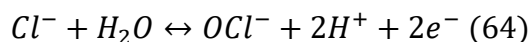
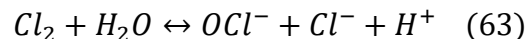
El primer paso del proceso de reacción es la formación del radical  $Cl^\bullet$



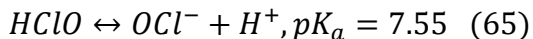
El radical cloro se adsorbe en la superficie del electrodo para formar  $Cl_2$



Cuando ocurre la hidrólisis del  $Cl_2$  y  $Cl^-$ , en la cercanía del ánodo se forma el anión hipoclorito.



En función del pH que haya en el medio, será la forma en la que se encuentren las especies de cloro. El cloro se mantiene en solución a un pH menor de 3 o bien, debido a que se encuentra en el agua, reacciona para producir ácido hipocloroso en condiciones de  $pH < 7.5$  o como  $ClO^-$  a un  $pH > 7.5$ .



En la Figura 8 se muestra el diagrama de Pourbaix que da a conocer el predominio de las especies de cloro en medio acuoso con los distintos rangos de pH como función del potencial para la interconversión de una especie a otra.

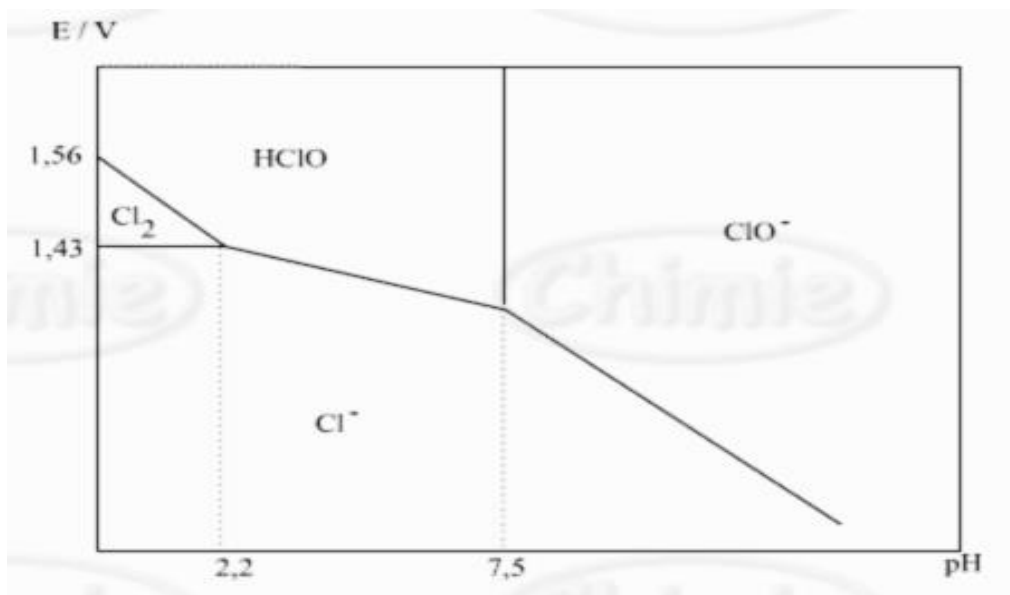


Figura 8. Diagrama de Pourbaix del sistema del cloro 0.1 M (Foulon, 1990).

La adición de los iones cloruro como electrolito en concentraciones adecuadas ha demostrado un incremento en la eficiencia de la remoción de contaminantes, lograda gracias al mencionado cloro activo en sus distintas formas:  $Cl_2$  ( $E = 1.358$  V/ENH), ácido hipocloroso  $HClO$  ( $E = 1.63$  V/ENH) y el ión hipoclorito  $ClO^-$  ( $E = 0.90$  V/ENH), dados los valores de la escala de potenciales óxido-reducción, las especies de cloro activo ordenadas de forma decreciente a su poder oxidante resultan:  $HClO > Cl_2 > ClO^-$  (Martínez-Huitle & Ferro, 2006).

La Figura 9 muestra el mecanismo de la oxidación por vía del cloro activo, el cual es similar al del radical hidroxilo.

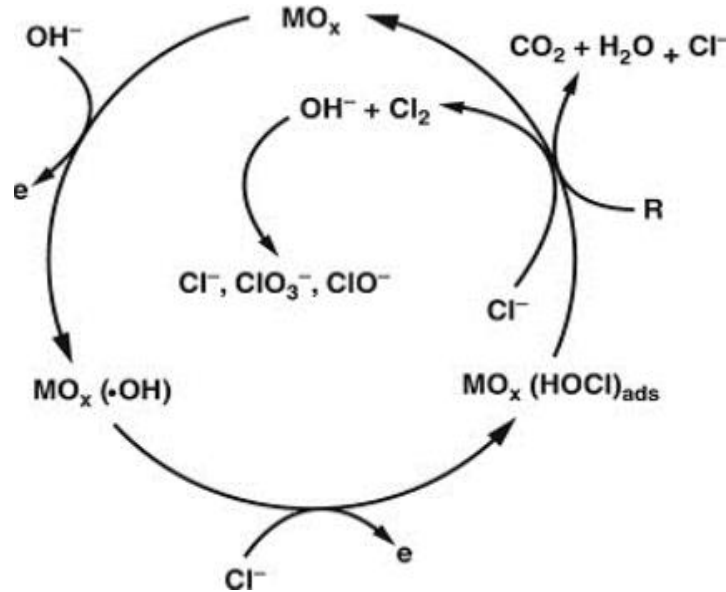
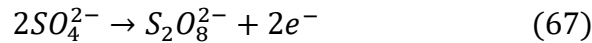
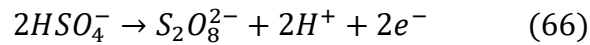


Figura 9. Mecanismo de oxidación vía cloro activo (Bonfatti et al., 2000).

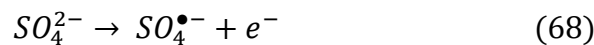
### 1.3.6.3 Oxidación anódica indirecta por sulfato activo

Como se ha mencionado, el electrolito soporte puede influir en la oxidación electroquímica.

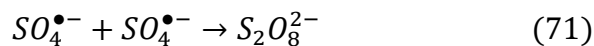
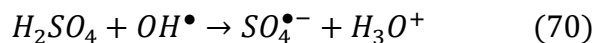
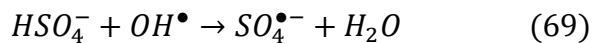
Cuando en el medio de reacción se utiliza una fuente de sulfatos se producen especies de menor poder oxidante como el peroxodisulfato, también conocido como persulfato el cual también puede ser generado durante la oxidación anódica (Martínez-Huitle & Brillas, 2009).



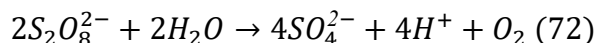
Por otra parte, existe un mecanismo de reacción que aplica según las propiedades del electrodo en el cual los radicales hidroxilo deben estar libres en el bulto de la solución y donde el sulfato es oxidado hasta persulfato. En una primera etapa de oxidación directa el  $\text{SO}_4^{2-}$  se transforma al radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (Farhat et al., 2015).



De igual modo el radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  es formado por el radical  $\text{OH}^{\bullet}$  electrogenerado y liberado a partir de ya sea del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HSO}_4^-$ .



Es sabido que los persulfatos se descomponen en medio acuoso liberando oxígeno, además de que se adquiere el carácter ácido por la liberación de  $\text{H}^+$ . La reacción se describe a continuación:



En la Figura 10 se muestra la influencia del pH en las especies del azufre de acuerdo a un potencial dado, se observa que a potenciales altos y en un rango amplio de pH es posible que se forme a partir de  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{HSO}_4^-$  el agente oxidante  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $E=2.07$  V/ENH).

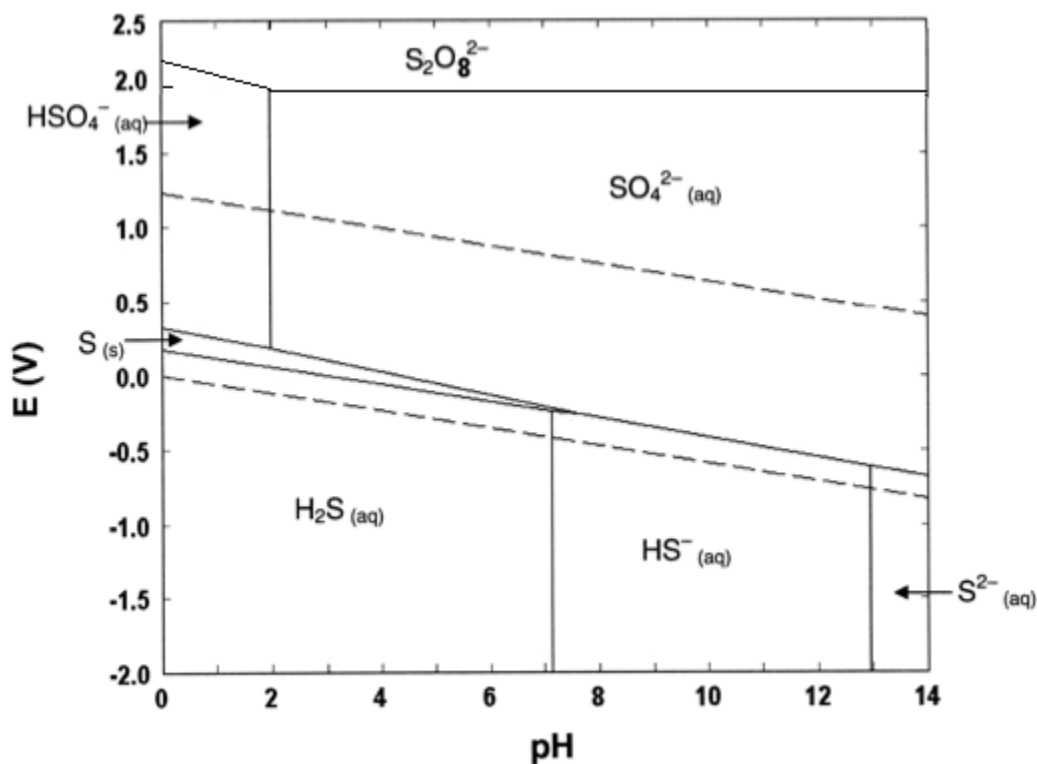


Figura 10. Diagrama de Pourbaix de azufre 0.1 M (Concours commun polytechnique, 2010).



### 1.3.7 Electroodos de SnO<sub>2</sub>-Sb y modificaciones

En recientes investigaciones los electrodos de SnO<sub>2</sub> dopados de antimonio han demostrado tener un alto sobrepotencial de 1.9 V/ENH con respecto a la reacción de la evolución de oxígeno, lo que significa que pueden tener una eficiencia mayor en cuanto a su empleo para la oxidación de la materia orgánica presente en aguas residuales (Comninellis & Chen, 2010).

La oxidación anódica llevada a cabo con este tipo de electrodos ha resultado ser no selectiva, lo cual representa una ventaja para tratar cualquier tipo de compuesto orgánico, con ello se puede tratar una variedad de aguas residuales importando poco la composición de ésta (Kotz et al., 1991).

Por ejemplo, el uso de un electrodo con Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb en la oxidación fenol genera pocos sub-productos intermediarios y al final sólo quedan ácidos alifáticos (Comninellis & Pulgarin, 1993).

Aunque los ánodos de SnO<sub>2</sub> tienen una gran habilidad para oxidar la materia orgánica, presentan una corta vida útil, lo cual repercute en aplicaciones prácticas para su uso. Unas de las formas con las que se ha mejorado lo anterior es con las mezclas con otros óxidos o bien con capas intermedias entre el titanio base y los óxidos activos (Comninellis & Chen, 2010).

## 1.4 Digestión anaerobia

Es un proceso biológico convencional en el que participan varios tipos de microorganismos capaces de descomponer y metabolizar la materia orgánica para producir biogás (una mezcla gaseosa que se compone principalmente de metano y dióxido de carbono) y un residuo semi-líquido llamado digestato, todo ello en la ausencia de oxígeno (Al Seadi et al., 2008; Bajpai, 2017). La degradación comprende una serie de reacciones bioquímicas complejas, que en sí comprenden el llamado metabolismo anaerobio. Las etapas de este proceso se pueden simplificar en cuatro pasos, como se muestra en la Figura 11:

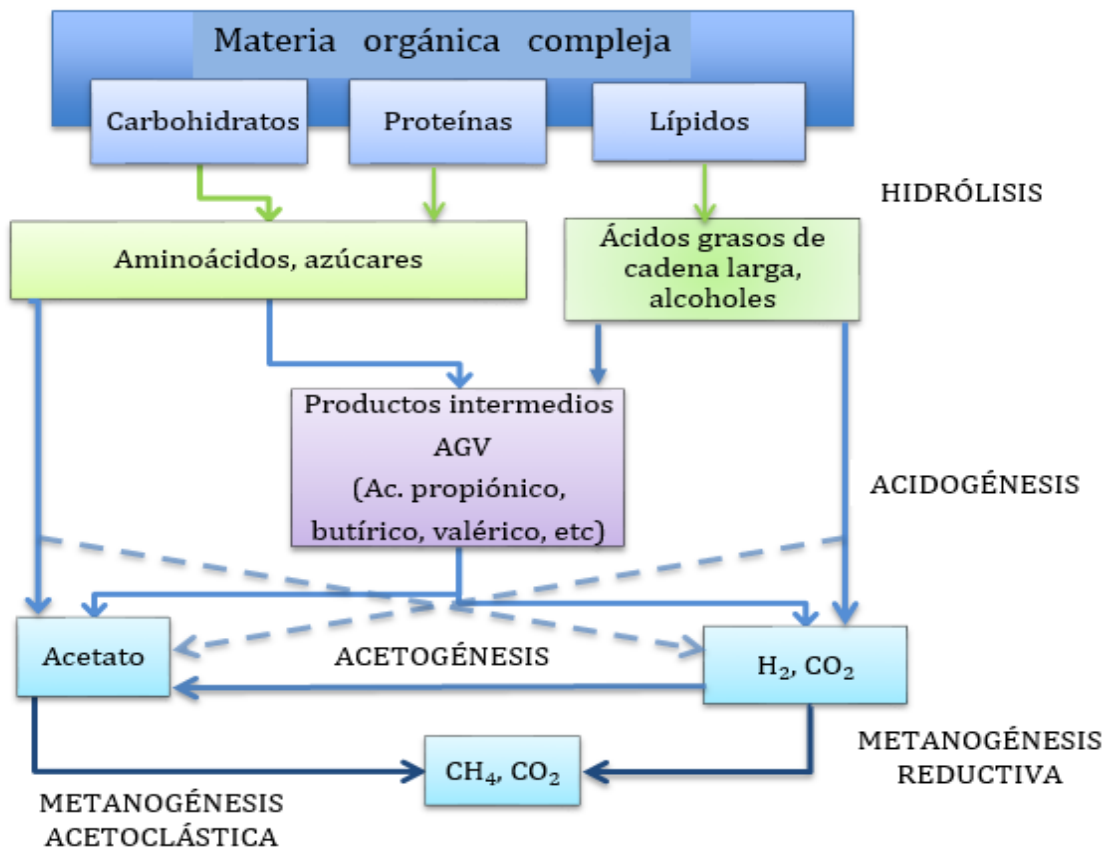


Figura 11. Esquema de las etapas de la digestión anaerobia (Durán Moreno et al., 2014).

Los pasos más importantes son:

- Hidrólisis
- Acidogénesis





- Acetogénesis
- Metanogénesis

#### **1.4.1 Hidrólisis**

Es la primera etapa de la digestión anaerobia en la cual se transforman los componentes de la materia orgánica, solubilizándose para que estos puedan ser aprovechados por los microorganismos. Esta etapa puede ser una de las limitantes.

La materia orgánica presente en el sustrato que no es apta para que los microorganismos la asimilen, como es el caso del almidón, celulosa, proteínas y lípidos, primero se descomponen durante la hidrólisis, transformándose a monosacáridos, aminoácidos y ácidos grasos. Lo anterior es gracias a las llamadas exo-enzimas hidrolíticas (ejemplos: celulasa, amilasa, proteasa y lipasa) que son producidas y excretadas por la población bacteriana (Parkin & Owen, 1986; Bajpai, 2017).

#### **1.4.2 Acidogénesis**

Los compuestos orgánicos producto de la hidrolisis pasan a esta etapa que también es conocida como fermentación, en la cual se convierten a ácidos orgánicos, tales como el ácido propiónico, butírico y valérico principalmente. En esta etapa también existe la formación de ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono por la producción de ácidos orgánicos (Parkin & Owen, 1986).

En esta etapa también se ha identificado que los ácidos orgánicos pasan subsecuentemente a ácido acético e hidrógeno por bacterias acetogénicas (Bajpai, 2017).

Las bacterias acidogénicas responsables de esta transformación pueden ser ya sea anaerobias facultativas (activas tanto en la presencia o ausencia de oxígeno) o anaerobias estrictas (o llamadas también obligadas) las cuales no soportan la presencia del oxígeno (Parkin & Owen, 1986).



### **1.4.3 Acetogénesis**

En esta etapa hay una producción de acetato e hidrógeno que son utilizados posteriormente, sumándose a los que se producen en la acidogénesis.

Dado lo anterior cabe señalar que no siempre hay una distinción clara de las reacciones acidogénicas y acetogénicas, ya que enseguida de la producción de los ácidos orgánicos, estos son degradados por las bacterias acetogénicas para ser transformados a ácido acético e hidrógeno, como se mencionó en la etapa anterior. Las bacterias acetogénicas, al igual que las acidogénicas pueden ser anaerobias facultativas u obligadas (Bajpai, 2017).

### **1.4.4 Metanogénesis**

Es un paso crítico del proceso de la Digestión Anaerobia (DA), pues las reacciones bioquímicas que tienen lugar son las más lentas comparadas con las demás etapas (Al Seadi et al., 2008). Además de que los microorganismos que se ocupan de la producción de metano son estrictamente anaerobios, por lo que son vulnerables a cualquier pequeña cantidad de oxígeno. Dentro de estas bacterias están dos grandes grupos que son: las arqueas metano-acetoclásticas (acetófilas) y las arqueas metano hidrogenofílicas (Gerardi, 2003).

Debido a lo anterior en la etapa de metanogénesis existen dos vías para llegar a la producción de metano, una de ellas parte del acetato resultado de una metanogénesis acetoclástica, en tanto que partiendo del hidrógeno y dióxido de carbono también se genera metano a través de una metanogénesis hidrogenotrófica (reductiva).

Dos terceras partes (aproximadamente 72%) del metano formado provienen de las bacterias acetoclásticas, mientras que la tercera parte restante (28%) resulta de la reducción de  $\text{CO}_2$ , usando al hidrógeno como fuente de energía. Por lo señalado anteriormente el hidrógeno y el acetato son considerados como los mejores sustratos precursores de la formación de metano en la DA (Parkin & Owen, 1986; Bajpai, 2017).



## 1.5 Biogás

Es el producto de la DA de mayor interés debido a que puede ser aprovechado como combustible para la generación de energía, ya que uno de sus principales componentes es el metano (55-75%), además de que viene con otros componentes como  $\text{CO}_2$  (25-45%) y en menor medida  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$  (Mao et al., 2015).

Existe una dependencia de la composición del biogás con las características del sustrato y las condiciones del proceso. Entre los diversos usos que se le puede dar se encuentran: la generación de electricidad, vapor, calor y si es purificado, aumentando con ello la fracción de metano, puede ser usado como combustible para vehículos y poder ser inyectado a una red de gas natural (Abbasi et al., 2012).



## **1.6 Parámetros que influyen en la digestión anaerobia**

### **1.6.1 pH y Alcalinidad**

La DA requiere de un control de pH, esto se logra gracias a una alcalinidad suficiente en el medio para mantener valores de pH necesarios en los que los microorganismos no se ven afectados, pues una actividad enzimática aceptable de las bacterias acidogénicas sucede cuando el valor de pH está por arriba de 5. Sin embargo, para una actividad enzimática aceptable para las bacterias metanogénicas se alcanza a un valor no menor de pH 6.2. Muchas de las bacterias anaerobias, las cuales incluyen aquellas que son capaces de formar metano, tienen un buen desempeño dentro de un intervalo de pH entre 6.8 y 7.2, lo que muestra que el proceso es mucho más favorable a valores de pH cercanos al neutro (Gerardi, 2003).

Al inicio del proceso, el pH tenderá a disminuir por la formación de los ácidos grasos, pero conforme las arqueas metanogénicas vayan consumiendo a estos ácidos, el valor de este parámetro tenderá a subir de nuevo.

Para el proceso de DA es una variable restrictiva, puesto que, para que exista un buen funcionamiento es necesario que el pH no tenga valores por debajo de 6 ni por arriba de 8. Para tener un buen control de pH es preciso tener un valor de alcalinidad alto, una consecuencia al operar a un pH menor a 6 es que la fracción de metano sea menor en el biogás producido, teniendo menor utilidad energética.

### **1.6.2 Hidrógeno**

Dentro de las etapas de la DA, la acidogénesis también puede ser una etapa clave dado que es cuando las bacterias acidogénicas producen hidrógeno, modificando la presión parcial de  $H_2$ , disminuyendo así la cantidad de compuestos orgánicos reducidos químicamente (Deublein & Steinhauser, 2008).

La oxidación de los ácidos generados durante la acidogénesis puede afectarse debido al hidrógeno formado en las etapas anteriores. Una manera de reducir la presión parcial de hidrógeno es tener presente a las arqueas metanogénicas que



son capaces de consumir el hidrógeno para generar metano, haciendo termodinámicamente posibles las reacciones acetogénicas cuando se consigue una baja presión parcial de  $H_2$ . Por otro lado una presión parcial muy baja de este gas detendría la formación de metano, por consiguiente es recomendable trabajar a valores de presión parcial de hidrógeno entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  bar (Ostrem, 2004).

### 1.6.3 Composición elemental de la FORSU

Existen una variedad de sustratos que se pueden emplear en la DA.

Se pueden utilizar residuos orgánicos domiciliarios, de comercios y mercados de tipo biodegradable, los cuales pueden tener una composición distinta entre sí, al no provenir de los mismos lugares.

Las principales macromoléculas que componen a la FORSU son lípidos, carbohidratos y proteínas y dependiendo la fuente de donde sean recogidos los desechos puede variar la composición de estas tres principales macromoléculas. Esto influye en la calidad y cantidad de biogás producido (ver Tabla 3).

*Tabla 3. Producción y composición teórica de biogás (Varnero, 2011).*

Compuesto orgánico	Formula Química	Biogás [ $m^3/kg_{sv}$ ]	$CH_4$ [ $m^3/kg_{sv}$ ]
Carbohidratos	$C_6H_{12}O_6$	0.75	0.37
Lípidos	$C_{16}H_{32}O_2$	1.44	1.44
Proteínas	$C_{16}H_{24}O_5N_4$	0.98	0.49

### 1.6.4 Sólidos

Un sustrato de materia orgánica se compone mayoritariamente de agua y de una fracción sólida. Una forma práctica del manejo de esta proporción es mediante la fracción de sólidos totales (ST), la cual es una variable práctica en los cálculos de un biodigestor. Es importante su uso ya que el ajuste de esta fracción a un valor adecuado permite la movilidad de los microorganismos responsables de la degradación del sustrato, si hay una alta cantidad de sólidos se genera un impedimento de la movilidad de las bacterias, resultando en un proceso de baja eficiencia, disminuyendo con ello la producción de biogás (Durán Moreno et al., 2014).



Se puede dividir a la DA en dos categorías acorde a la fracción de sólidos presentes en ella, si se trabaja a un valor de ST entre el 25% y 30% se habla de un proceso de digestión “seca”, en contraste si el valor de ST es menor al 15% se habla de una digestión “húmeda”. Por lo general para un proceso de DA húmeda es necesario agregar agua para quedar dentro del rango de ST, esto si el sustrato proviene por ejemplo de la FORSU (Ostrem, 2004).

### 1.6.5 Nutrientes

En la DA, los nutrientes se clasifican en dos grupos principales: los macronutrientes y los micronutrientes:

#### *Macronutrientes*

Los dos macronutrientes principales en los procesos biológicos anaerobios son el nitrógeno y el fósforo, estos nutrientes están disponibles para ser aprovechados por las bacterias en solución acuosa como nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) y como ortofostato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) respectivamente. Se necesitan menores cantidades de macronutrientes en los procesos anaerobios que los aerobios debido a una menor producción de biomasa (Gerardi, 2003).

La cantidad de macronutrientes se controla respecto al porcentaje de DQO, se adicionan acorde a un análisis de las trazas de estos en el efluente del digestor o bien en el sustrato inicial. En la Tabla 4 se enumera el porcentaje recomendado de los macronutrientes de nitrógeno y fósforo.

Tabla 4. Macro y micronutrientes significativos necesarios en la DA (Gerardi, 2003).

<i>Tipo de nutriente</i>	<i>Sustancia</i>	<i>Mínimo recomendado (% de DQO)</i>
<i>Macronutrientes</i>	Nitrógeno	3-4
	Fósforo	0.5-1
	Azufre	0.2
<i>Micronutrientes</i>	Hierro	0.2
	Cobalto	0.01
	Níquel	0.001



### *Micronutrientes*

Es necesaria la presencia de micronutrientes como cobalto, hierro, níquel y azufre, puesto que las bacterias metanogénicas poseen diferentes sistemas enzimáticos en los que utilizan estos micronutrientes.

Su cantidad mínima requerida se señala en la Tabla 4, de igual modo están respecto a un porcentaje de DQO; se puede notar que se requiere mucha menor cantidad de ellos comparándolos con los macronutrientes.

#### **1.6.6 Temperatura**

La temperatura es un factor de operación muy importante, pues dependiendo del tipo de microorganismo, a cierta temperatura hay un rango para la supervivencia de estos. A temperaturas específicas se da el crecimiento y reproducción óptima a cada tipo de microorganismo según corresponda.

La DA psicrófila pertenece a un rango de temperatura baja (0-20°C) en que los microorganismos proliferan a sus condiciones óptimas. El rango de temperatura mesófila es moderado (20-40°C), la termófila ya son temperaturas altas (50-80°C), cuando las temperaturas son ya muy altas se habla de una DA a condiciones hipertermofílicas (80-100°C) (Atlas & Bartha, 2002).

Por lo general en las plantas de DA es de mayor uso la operación de temperatura mesófila, con lo cual en la práctica los mejores resultados se han observado a temperaturas entre 35 y 37°C. La producción de biogás puede mantenerse a una temperatura no menor de 32°C.



### 1.6.7 Tiempo de retención

#### *Tiempo de retención hidráulico (TRH)*

Es la medida del tiempo en promedio que el sustrato permanece dentro del digester anaerobio, se calcula como el volumen del reactor entre el flujo suministrado diariamente (Burke, 2001):

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (73)$$

Donde V es el volumen del reactor anaerobio [m<sup>3</sup>] y Q es el flujo de entrada al reactor [m<sup>3</sup>/d].

Dependiendo de la degradabilidad del sustrato será el TRH, entre más degradable sea la biomasa menor el TRH será requerido. Un proceso a condiciones mesofílicas requerirá un mayor TRH que uno a condiciones termofílicas, lo que significa que con el incremento de la temperatura, la rapidez de degradación de la materia orgánica es mayor, requiriendo así un menor tiempo de retención.

#### *Tiempo de retención de sólidos (TRS)*

Es el tiempo que relaciona la cantidad de materia orgánica o de sólidos volátiles que entran al biodigestor y la cantidad de ellos que sale. Para reactores anaerobios de tipo CSTR y PFR, el TRH y el TRS son iguales cuando no hay recirculación, pero cuando existe la recirculación el TRS y el TRH varían de forma significativa entre ellos (Varnero, 2011).

El TRS es uno de los factores más importantes para darle estabilidad al sistema pues controla la conversión de los sólidos a gas (Burke, 2001). El cálculo del TRS es de la siguiente forma:

$$TRS = \frac{V \cdot C_d}{Q_w C_w} \quad (74)$$





Donde  $V$  es el volumen del biodigestor [ $m^3$ ],  $C_d$  es la concentración de sólidos en el biodigestor [ $kg_d/m^3$ ],  $Q_w$  es el flujo de salida del biodigestor por día [ $m^3/d$ ] y  $C_w$  es la concentración de sólidos a la salida [ $kg_w/m^3$ ].

Los valores altos de TRS son más ventajosos para los digestores, pues maximizan la capacidad de remoción, reducen el volumen requerido del reactor, proveen una capacidad amortiguadora contra componentes tóxicos y altas cargas. Para evitar el efecto de “lavado” de las bacterias metanogénicas es necesario tener un valor de al menos 10 días de TRS, entre más alto mejor (Gerardi, 2003).

### 1.6.8 Inhibidores microbianos

Una variedad de desechos tanto orgánicos como inorgánicos pueden causar toxicidad a la DA. Algunos grupos receptores de electrones (oxígeno, nitratos, sulfatos), hidrocarburos halogenados, los ácidos orgánicos volátiles, el amoníaco y algunos cationes son ejemplos de dichos inhibidores.

Tabla 5. Concentración límite de sustancias inorgánicas inhibidoras de la DA (Gerardi, 2003).

Sustancia	Concentración [mg/L] a la entrada del biodigestor
Amoniaco	1500
Arsénico	1.6
Boro	2
Cadmio	0.02
Cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ )	5-50
Cromo trivalente ( $Cr^{3+}$ )	50-500
Cobre	1-10
Cianuro	4
Hierro	5
Magnesio	1000
Sodio	3500
Sulfuro	50
Zinc	5-20

El efecto tóxico de los componentes inhibidores está en función de la concentración en la que se encuentran y de la habilidad de los microorganismos para adaptarse a la presencia de ellos (Atlas & Bartha, 2002). En la Tabla 5 se muestran valores



reportados de las concentraciones de especies inorgánicas que resultan ser tóxicas e inhiben la actividad bacteriana.

En la Tabla 6 se muestran las concentraciones de compuestos orgánicos que pueden inhibir a los procesos anaerobios.

Tabla 6. Concentración límite de sustancias orgánicas inhibidoras de la DA (Gerardi, 2003).

Sustancia	Concentración [mg/L] en afluente al biodigestor
Alcohol alílico	100
Alcohol octílico	200
Acrilonitrilo	5
Benzidina	5
Cloroformo	10-16
Tetraclorocarbono	10-20
Cloro metileno	100-500
1,1,1-Tricloroetano	1
Triclorofluorometano	20
Triclorofluoroetano	5

## Capítulo 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió de dos etapas, una de ellas fue el pretratamiento de suspensiones preparadas con la fracción líquida de FORSU por vía de la oxidación electroquímica. En esta se buscó probar las condiciones de pH, la concentración de las suspensiones, el tiempo de reacción, el tipo de electrolito y la concentración de este. Para saber el beneficio del pretratamiento electroquímico se hicieron análisis químicos previos y posteriores a la experimentación.

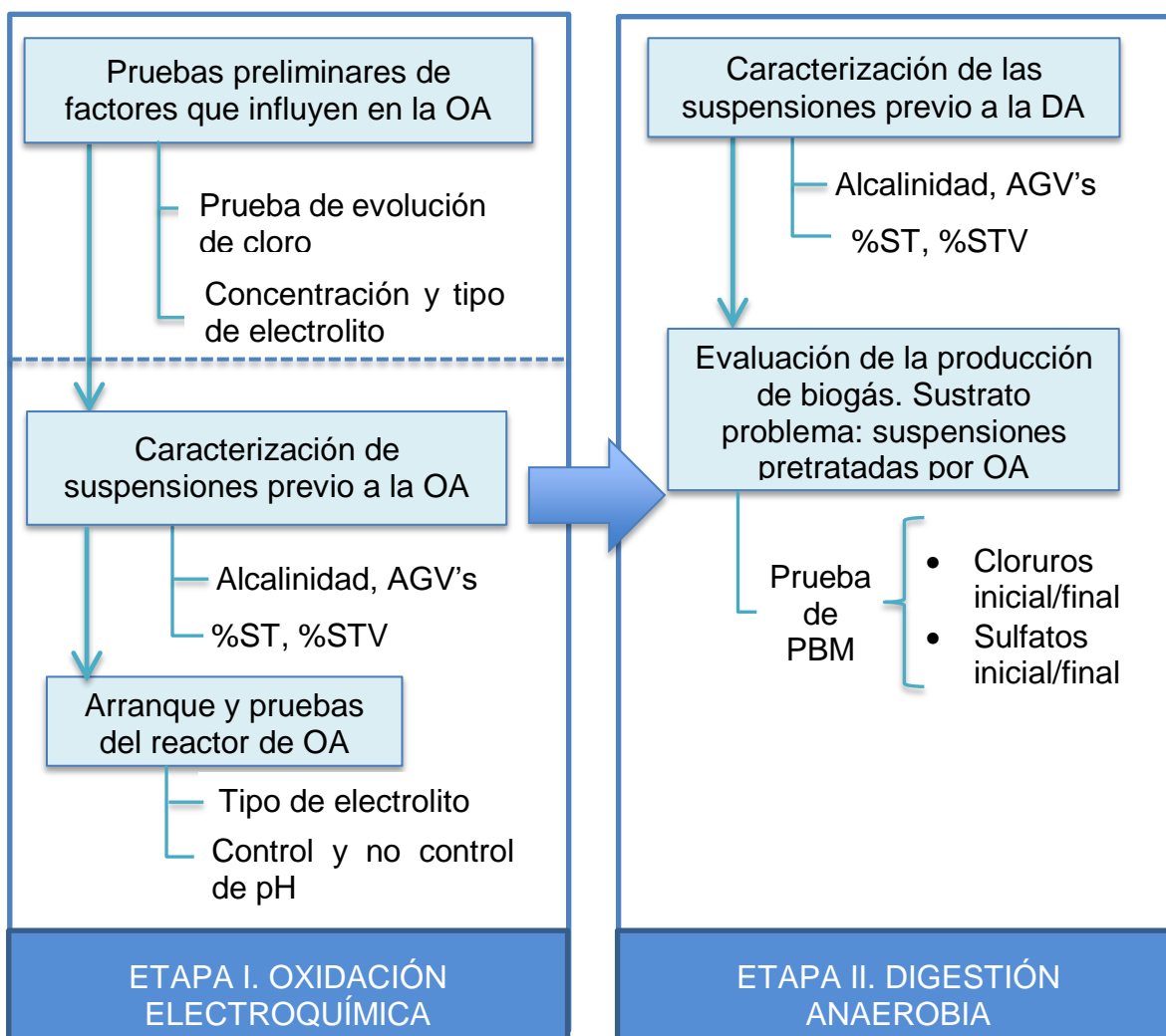


Figura 12. Diagrama de la metodología experimental.

En la segunda etapa experimental se evaluó la producción de biogás de las suspensiones de FORSU pretratadas en la etapa precedente usándolas como

sustrato en el proceso de DA. Para llevar a cabo el propósito anterior, se realizó la prueba de Potencial Bioquímico de Metano (PBM), de la cual se obtuvieron las mediciones de biogás producido

## 2.1 Etapa I. Oxidación electroquímica

### 2.1.1 Características de los electrodos

El ánodo empleado fue una malla de titanio recubierta con una mezcla de óxidos cuya composición fue de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$  (López Ojeda et al., 2015). Las dimensiones geométricas fueron de un largo de 10.5 cm y un ancho de 27.5 cm; se enrolló la malla en forma cilíndrica dando aproximadamente vuelta y media, resultando en un diámetro de 6 cm como se muestra en la Figura 13.

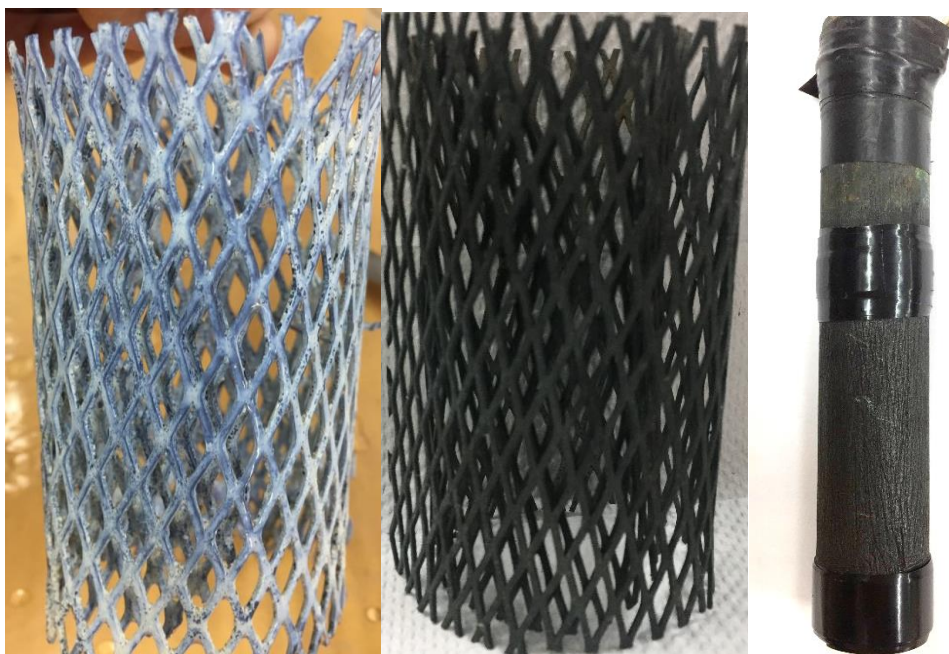


Figura 13. Ánodo recubierto con  $\text{TiO}_2$  y la mezcla  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ . Cátodo de grafito.

El material del cátodo utilizado fue una barra de grafito igualmente de forma cilíndrica (Figura 13) con un diámetro de 2.7 cm con un alto de 18 cm.

### 2.1.2 Pruebas preliminares de la OA

Esta parte de la experimentación se realizó con suspensiones de residuos de materia orgánica al 5.6% de sólidos totales (ST) trabajando con un volumen de muestra de 500 mL.

Se utilizó un vaso de precipitados de un volumen de 600 mL, trabajando a un régimen de turbulencia (transferencia de masa convectivo) por medio de una barra y parrilla de agitación.



*Figura 14. Suspensión de residuos de materia orgánica al 5.6% de ST.*

Igualmente se requirió conocer cuáles son los factores que influyen en la OA haciendo pruebas iniciales de las condiciones del tipo de electrolito y su concentración.

#### **2.1.2.1 Tipo y concentración del electrolito soporte**

Se hicieron pruebas experimentales con dos electrolitos, NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a la concentración de 0.1 M en cada uno. Al observar cual electrolito lograba una mejor remoción, se procedió entonces a variar este parámetro, realizando dos pruebas, una a 0.05 y otra a 0.1 M de concentración de sal, determinando el cambio en la cinética de disminución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) durante la OA. El monitoreo de la oxidación de la materia orgánica para estas pruebas se hicieron aplicando el método de tubo sellado (cf. § [A.1.1](#)), en un tiempo de una hora, tomando muestras cada 5 minutos.



### 2.1.2.2 Prueba de la cinética de la evolución de cloro

Con el propósito de comprobar la transformación del cloruro a las especies de cloro activo electrogeneradas *in situ* que son las que actúan como agentes oxidantes, se procedió a realizar una cinética de la transformación de cloruro, de modo que la disminución en su concentración es directamente proporcional a su transformación en especies oxidantes. Se realizó la valoración de la concentración por medio de una titulación argentométrica<sup>1</sup> cuantificando el cloruro remanente en el transcurso de la OA. La concentración inicial de la solución de este experimento fue de 0.1 M.

### 2.1.3 Pruebas del reactor de OA

Para esta etapa se emplearon los mismos electrodos colocándolos en un arreglo de tubos concéntricos. El área anódica efectiva fue de 115.5 cm<sup>2</sup> y el área catódica disponible fue de 152.68 cm<sup>2</sup>, considerando el efecto de inmersión el área efectiva fue de 89.1 cm<sup>2</sup>.

Para homogeneizar el contenido del sistema se empleó una bomba de aire de la marca *ELITE modelo 802 Air pump dual outlet*, que provee un flujo de aire de 1.5 L/ minuto con el objetivo de que permitiera la turbulencia de la suspensión mejorando la uniformidad de las burbujas de aire, la bomba se conectó con ayuda de una manguera entrando por un orificio en la parte inferior del reactor.

La fuente de poder que suministró el potencial fue de la marca *EXTECH INSTRUMENTS® modelo 382275 Switching Mode Power Supply 1-30VDC 20A adjustable*; con un poder de suministro de 30 voltios y 20 amperios, se operó el reactor electroquímico de forma potencioestática a 8 V.

---

<sup>1</sup> Cf. § [A.1.2](#)

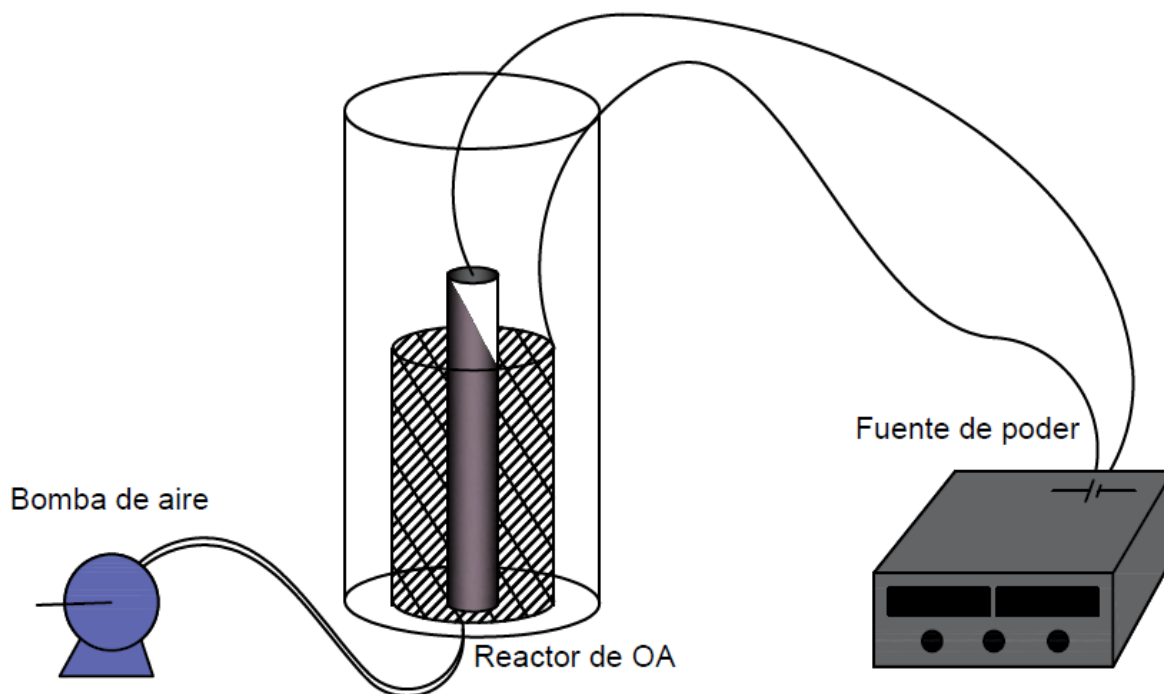


Figura 15. Esquema del montaje del reactor de OA.

La concentración de las suspensiones empleadas fueron del 2.6% de ST. Se preparó originalmente un litro para utilizar 750 mL como volumen efectivo a tratar en el reactor, de modo que cubriera la superficie del ánodo, el volumen de muestra restante se utilizó para caracterizaciones posteriores.



Figura 16. Reactor de OA en funcionamiento precedente a la DA.

Se efectuaron ensayos con los electrolitos soporte de NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos a una concentración 0.1 M, con cada uno se hicieron experimentos sin control de pH, es decir a pH libre, y otros a un control de pH ácido de 3, monitoreando a lo largo de la prueba este parámetro. Se fue agregando ácido sulfúrico concentrado para que este valor se mantuviera constante, teniendo un total de cuatro tipos de pruebas.

Como en las pruebas preliminares, se decidió realizar la prueba experimental que evidenciara la oxidación de la materia orgánica por medio de la técnica de DQO, haciendo un muestreo cada 15 minutos para una duración total de 2 horas de operación del reactor con el propósito de observar la evolución de este parámetro.

## 2.2 Caracterización de suspensiones

La caracterización de las suspensiones se realizó para ambas etapas experimentales (I y II), puesto que se hace previo al pretratamiento electroquímico y al final de este, se tomaron en cuenta estos últimos resultados para el montaje de los reactores anaerobios de la segunda etapa experimental.





Los parámetros determinados se muestran en la Tabla 7, en lo que comprende a los ensayos de la determinación de la cinética de remoción de DQO, se hizo durante el tiempo de electrolisis, a diferencia de los otros parámetros que fueron antes y después de este tratamiento. Los equipos empleados para la DQO fueron un reactor de digestión de la marca *HACH modelo DRB 200* y un espectrofotómetro de la marca *Thermo Scientific Genesys 20*.

El potenciómetro utilizado para las mediciones de pH es de la marca *Thermo SCIENTIFIC modelo ORION 2 STAR pH Benchtop*.

Tabla 7. Parámetros de caracterización de suspensiones.

Parámetro	Método
pH	NMX-AA-008-SCFI-2011
Alcalinidad y AGV <sup>2</sup>	Titulación volumétrica-potenciométrica
%ST y %STV <sup>3</sup>	NMX-AA-034-SCFI-2015
DQO <sup>4</sup>	NMX-AA-030/2-SCFI-2011

<sup>2</sup> Cf. § [A.1.4](#)

<sup>3</sup> Cf. § [A.1.3](#)

<sup>4</sup> Cf. § [A.1.1](#)



En la Tabla 8 se resume el diseño experimental planteado para esta primera etapa, se describen las condiciones de trabajo y el número de ensayos realizados para cada tipo de prueba.

Tabla 8. Diseño experimental de la etapa I.

Prueba experimental	Finalidad	Condiciones		Número de ensayos	
<i>Evolución de cloro</i>	Cinética de transformación de cloruros a cloro activo	Concentración de NaCl 0.1 M $V_R = 500$ mL. $E_{medida} = 8V$ , $\tau = 1$ h		3	
<i>Pruebas preliminares</i>	Comparación de electrolitos: NaCl y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Concentración del electrolito: 0.1 M ST= 5.6% $V_R = 500$ mL $E_{medida} = 8V$ $\tau = 1$ h	NaCl	3	
			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	
	Comparación del efecto de la concentración del electrolito NaCl	ST= 5.6% $V_R = 500$ mL $E_{medida} = 8V$ $\tau = 1$ h	NaCl 0.1M	3	
			NaCl 0.05 M	3	
<i>Reactor de OA</i>	Cinética de remoción de DQO	Concentración del electrolito: 0.1 M ST= 2.6% $V_R = 750$ mL $E_{medida} = 8V$ $\tau = 2$ h	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Con control de pH	3
				Sin control de pH	3
			NaCl	Con control de pH	3
				Sin control de pH	3

Los experimentos abordados se pueden clasificar en tres principales grupos: la evolución de cloro, las pruebas preliminares y las pruebas en el reactor de oxidación anódica.

## 2.3 Etapa II. Digestión Anaerobia

### 2.3.1 Evaluación de la producción de metano

La prueba de Potencial Bioquímico de Metano (PBM<sup>5</sup>) permite saber la degradabilidad de los residuos orgánicos para transformarse a biogás por el proceso biológico de la DA. Estos ensayos experimentales se realizaron para evaluar el efecto del pretratamiento electroquímico, determinando así el potencial de generación de metano.

En esta segunda etapa se utilizó el equipo *Bioprocess Control-AMPTS II* donde se montaron los reactores anaerobios, empleando como sustrato problema las suspensiones pretratadas por la oxidación electroquímica.

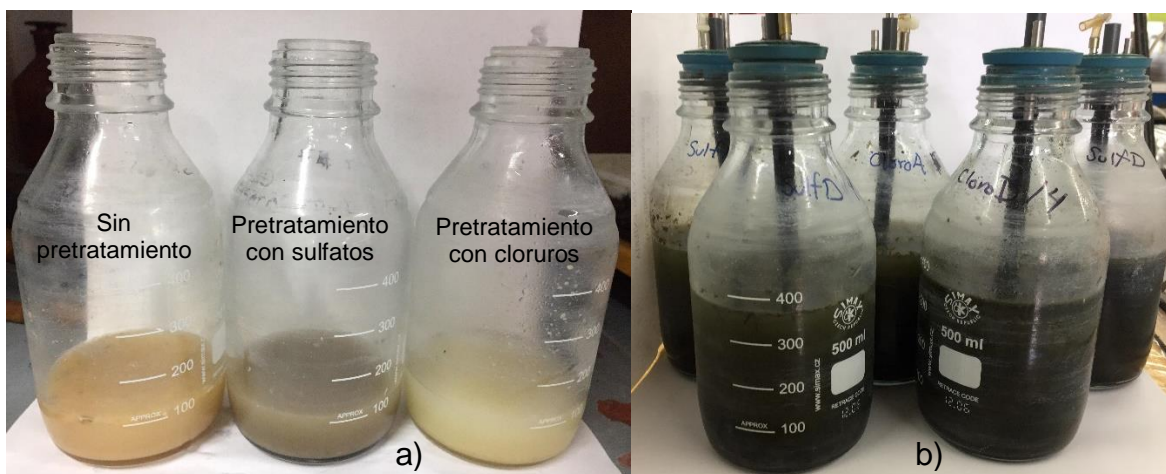


Figura 17. Montaje de reactores anaerobios: a) Sustratos, b) Sustratos con inóculo.

Se guardó la proporción de inóculo/sustrato (I/S)<sup>6</sup> 2:1 en [g<sub>sv</sub>], tanto para las pruebas de control positivo como los ensayos del sustrato problema, para este último se hacen dos pruebas: una antes y otra posterior del pretratamiento electroquímico. Se puede ver en la Figura 17 (a) los tres distintos tipos sustratos problema. La Figura 17 (b) muestra los reactores anaerobios al agregarle el inóculo a los distintos tipos de sustratos a probar.

<sup>5</sup> Cf. § [A.2](#)

<sup>6</sup> Cf. § [A.2.1](#)

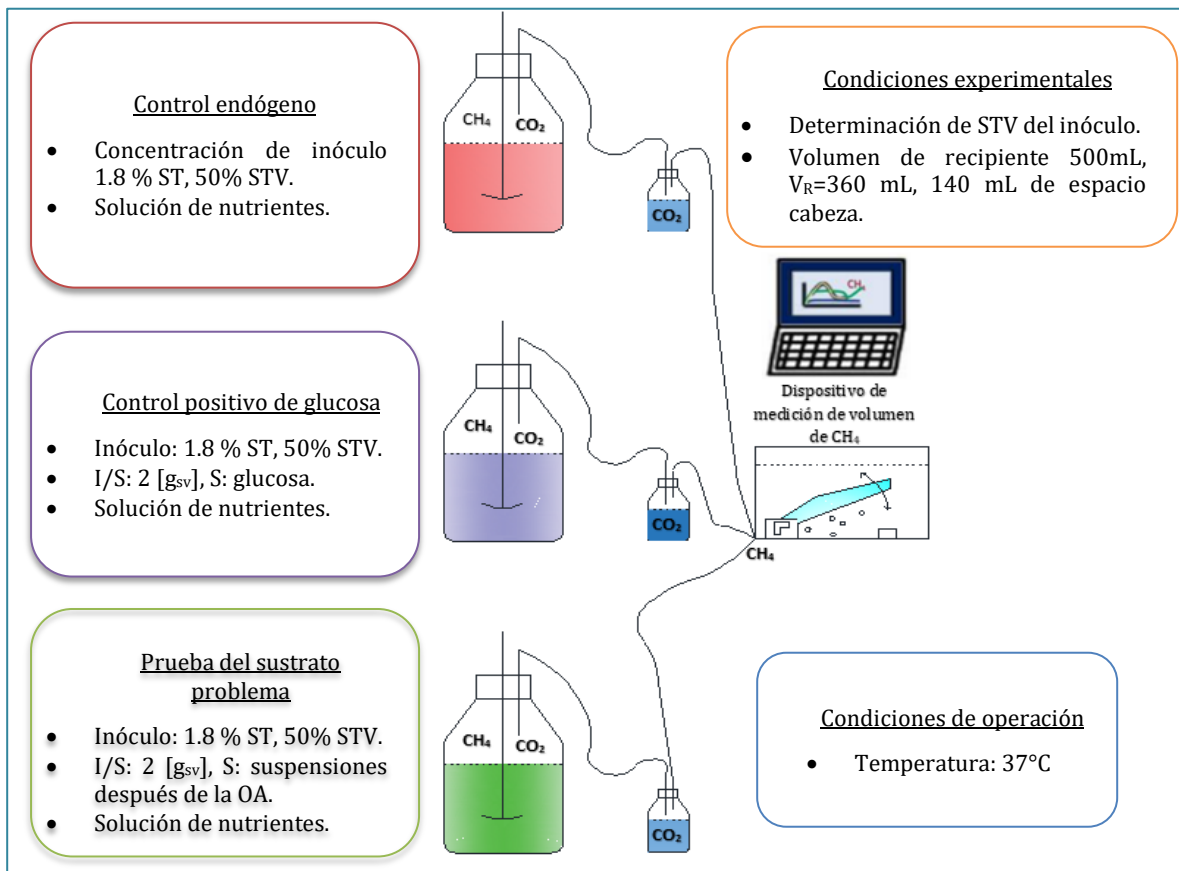


Figura 18. Diagrama experimental del PBM, adaptado de: (Wang et al., 2014).

El diagrama de la Figura 18 señala que además de la muestra, es necesario tener dos controles; uno de ellos es un blanco (control negativo o endógeno), el cual sólo contiene al inóculo sin sustrato alguno que provea de fuente de carbono, y el control positivo, que incluye el inóculo y se agrega glucosa como sustrato, se adicionan nutrientes<sup>7</sup> para estos dos controles. Se trabajó en el intervalo de temperatura mesofílico (37°C), el volumen de trabajo fue de 360 mL.

Las curvas de degradación del sustrato problema en función del tiempo se obtuvieron a partir de los datos del volumen de gas metano generado [NmL] por unidad de masa de los residuos de materia orgánica de sólidos volátiles [g<sub>sv</sub>].

<sup>7</sup> Cf. § A.2; Tabla 22



En la Tabla 9 se muestra el resumen del diseño experimental de las pruebas de PBM correspondientes a la segunda etapa, se describen las condiciones experimentales comunes y particulares de cada tipo de prueba, así como los ensayos realizados para cada una.

Tabla 9. Diseño experimental de la etapa II.

Tipo de prueba	Condiciones experimentales		Número de ensayos	
	Comunes	Particulares		
<i>Control endógeno</i>	Características del inóculo: ST= 1.8% STV= 50% Temperatura=37°C $V_R= 360$ mL Espacio cabeza= 140 mL Solución de nutrientes	Sin sustrato	3	
<i>Control positivo</i>		Sustrato: glucosa $I/S= 2$ [g <sub>sv</sub> ]	3	
<i>Prueba de sustratos problema</i>		$I/S= 2$ [g <sub>sv</sub> ]	Sustrato del pretratamiento con sulfatos	3
			Sustrato del pretratamiento con cloruros	3

## Capítulo 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Resultados preliminares

En la gráfica de la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos del experimento de la evolución de cloro con las condiciones siguientes:  $\tau=1$  h,  $V_R=500$  mL,  $E_{medida}=8$  V, donde la concentración inicial de NaCl fue 0.1 M. Se observa la disminución de la concentración de cloruros a lo largo del tiempo de electrólisis, así como el porcentaje de transformación, a partir de lo anterior se asume que la rapidez de formación de cloro activo es igual a la rapidez de consumo de cloruro inicial:

$$[\text{Cloro activo}] = [\text{Cl}^-]_t - [\text{Cl}^-]_{t+\Delta t} \quad (75)$$

Donde  $[\text{Cl}^-]_t$  es la concentración de cloruro inicial y  $[\text{Cl}^-]_{t+\Delta t}$  es la concentración de cloruro en un tiempo determinado ambas en [mg/L].

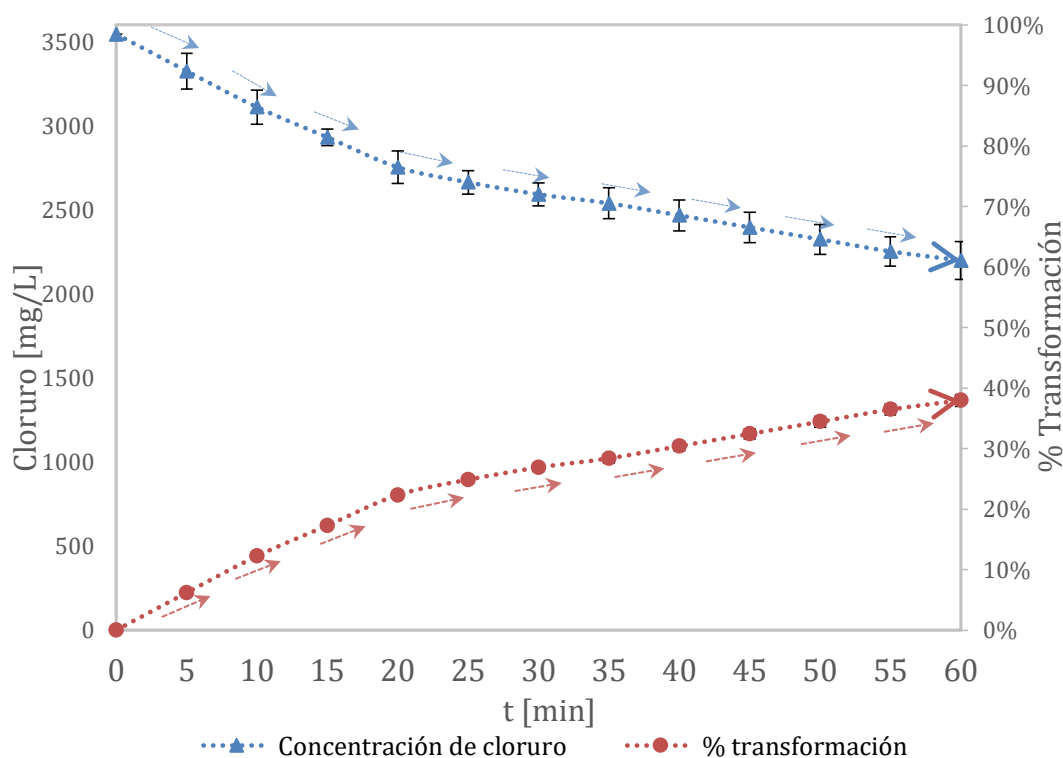


Figura 19. Evolución de cloro.

Se logró una transformación del 39% de los cloruros totales iniciales. En esta experimentación no hubo control alguno de pH, el valor inicial de este parámetro fue de 6.7 unidades, al final del experimento disminuyó hasta 3.5, por lo que pudieron



estar presentes diversas especies de cloro debido al cambio de pH acorde a como se indica en el diagrama de Pourbaix (ver [Figura 8](#)).

La elaboración de esta gráfica tuvo el propósito de evidenciar que hay formación de cloro activo en sus distintas especies, por lo que el electrolito soporte, en este caso NaCl, además ser conductor del medio de reacción, tiene una función importante dado que es también un reactivo que genera especies oxidantes que reaccionan con la materia orgánica.

El límite alcanzado de la transformación de cloruros es a causa de que se presenta una reacción de reversibilidad de la transformación de cloruros, es decir, se presenta una retransformación cuando las especies de cloro activo electrogeneradas se reducen a cloruro en las inmediaciones del cátodo, este inconveniente se presenta puesto que se trata de una celda no dividida en la que tanto el ánodo como el cátodo no se encuentran separados por una membrana porosa.

La eficiencia de corriente se calculó con la siguiente expresión:

$$\% \eta = \frac{[\text{Cloro activo}] \cdot V_R}{\frac{I \cdot t}{2F} \cdot 52450} \times 100 \quad (76)$$

Donde  $V_R$  es el volumen del electrolito [L],  $I$  es la intensidad de corriente promedio [A],  $t$  es el tiempo de electrólisis [s],  $F$  la constante de Faraday (96500 C/mol) y la concentración de las especies oxidantes [mg/L] como [Cloro activo]. El valor de eficiencia calculado es de 28%, debe tenerse en consideración que este valor fue obtenido con una hora de electrólisis tiempo durante el cual no se alcanza el equilibrio.

En la gráfica de la Figura 20 se muestran los resultados de la prueba de comparación de electrolitos, se trabajó con las siguientes condiciones:  $\tau=1$  h,  $E_{\text{medida}}=8$  V,  $V_R=500$  mL y  $ST=5.6\%$ . Se observa la cinética de disminución de DQO con los dos distintos electrolitos empleados de NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos a una concentración de 0.1 M, ello con el fin de resaltar su efecto individual de modo que sean comparables entre sí. Cabe destacar que se alcanza una remoción de la DQO cercana al 30% con NaCl y por debajo de este le sigue el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con un 26%. Conjuntamente se presentan las curvas en las que decae el valor de DQO en [mg/L], lográndose una mayor disminución con el NaCl. Cabe resaltar que estos valores son obtenidos con las condiciones impuestas de las pruebas preliminares como se explicó en la metodología.

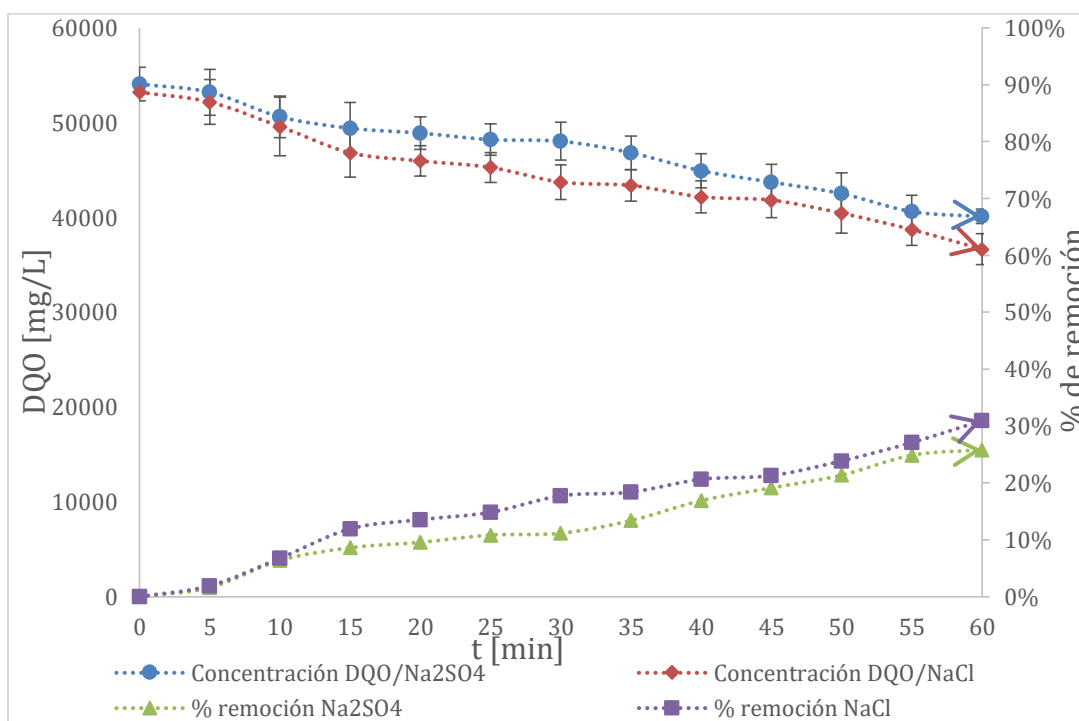


Figura 20. Comparación de electrolitos en OA, NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A partir de los datos experimentales (Tabla 10), se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de un factor para constatar si hay una diferencia significativa entre los dos





electrolitos utilizados con un nivel de confianza de  $\alpha=0.05$ , se recopilan los datos experimentales de las réplicas para cada tipo de electrolito.

Tabla 10. Porcentaje de remoción final de DQO de NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Electrolito	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
% de remoción de DQO	30.74%	24.80%
	33.00%	25.32%
	29.59%	27.37%

Recordando el análisis de hipótesis:

- Si  $p < \alpha$ , se rechaza la hipótesis nula ( $H_0$ ), es decir se acepta la hipótesis alternativa ( $H_1$ ).
- Si  $p \geq \alpha$ , se acepta la hipótesis nula.

Las hipótesis son las siguientes:

$H_0$ : Tiene el mismo efecto emplear NaCl que Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$H_1$ : Tiene efecto distinto usar NaCl que Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabla 11. ANOVA de comparación entre NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en las pruebas preliminares.

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	p	Valor crítico para F
Entre grupos	0.00418	1	0.0042	17.1860	0.0143	7.7086
Dentro de los grupos	0.00097	4	0.0002			
Total	0.00515	5				

Al observar los resultados del ANOVA (Tabla 11), dado que el valor de  $p < \alpha$ , se rechaza la hipótesis nula y puede aseverarse que hay un efecto significativamente diferente de emplear NaCl con respecto a usar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

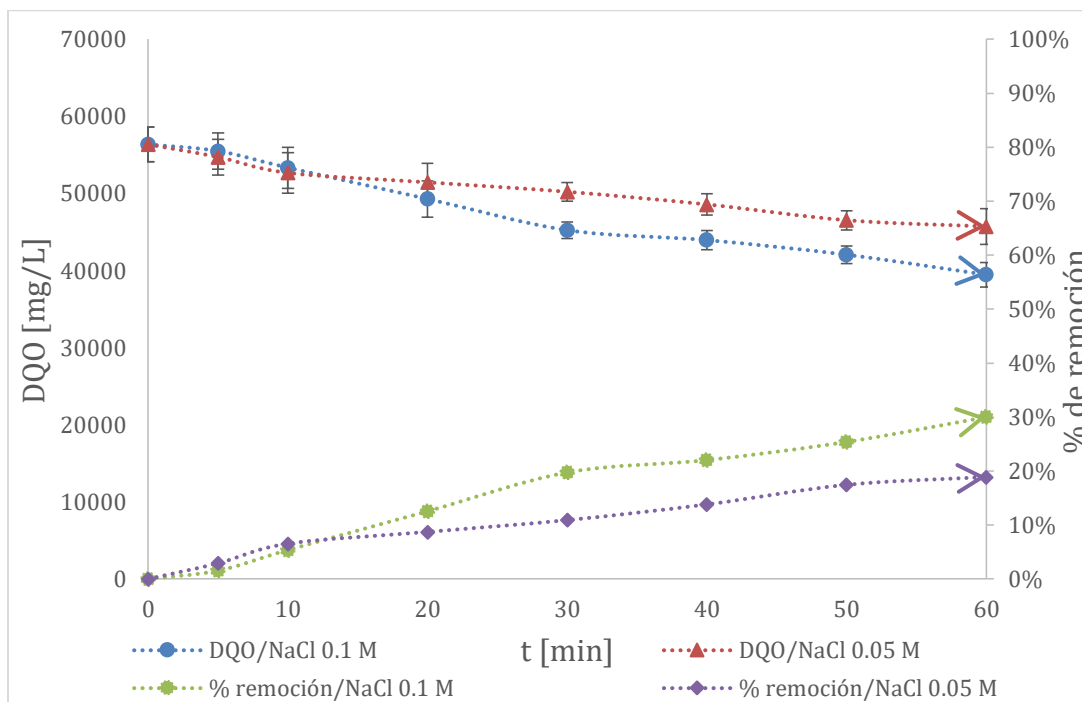


Figura 21. Cinética de remoción de DQO con NaCl.

Como en la prueba anterior los resultados mostraron que hubo una mayor remoción con NaCl, se decidió realizar experimentos con este electrolito para analizar el efecto de la concentración, eligiendo las concentraciones de 0.1 M y 0.05 M, las condiciones de operación fueron las siguientes:  $\tau=1$  h,  $E_{medida}=8$  V,  $V_R=500$  mL y  $ST=5.6\%$ . Se observa en la gráfica de la Figura 21 que con una mayor concentración del electrolito usado, el efecto de remoción de DQO es mayor, por lo que con la concentración de 0.1 M se alcanzó una remoción de alrededor del 30% y con la mitad de concentración de NaCl no se rebasó el 20% de remoción de la DQO. En conjunto a las curvas del porcentaje de transformación se trazan en la misma gráfica las curvas de la caída de la concentración de la DQO a lo largo del tiempo de esta etapa, perteneciente a las pruebas exploratorias con el fin de mejorar las condiciones de operación para el reactor de OA.



Tabla 12. Porcentaje de remoción final de DQO de NaCl 0.1 M y 0.05 M.

Concentración	NaCl 0.1 M	NaCl 0.05 M
% de remoción de DQO	32.66%	17.99%
	30.27%	18.14%
	27.00%	20.55%

Con los datos recabados de la remoción final de DQO de los ensayos realizados (Tabla 12), se hizo de igual forma un ANOVA de un factor, con un  $\alpha=0.05$  con el propósito de verificar el efecto de la concentración del electrolito.

El análisis de hipótesis se planteó de la manera siguiente:

H<sub>0</sub>: Tiene el mismo efecto usar 0.05 M que 0.1 M de NaCl.

H<sub>1</sub>: Hay un efecto diferente empleando 0.05 M de NaCl que el doble de esta concentración.

Tabla 13. ANOVA de comparación entre 0.1 M y 0.05 M de NaCl.

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	G.L.	Promedio de los cuadrados	F	p	Valor crítico para F
Entre grupos	0.01843	1	0.0184	36.3085	0.0038	7.7086
Dentro de los grupos	0.00203	4	0.0005			
Total	0.02046	5				

Comparando el valor de p respecto al nivel de significancia, resulta que  $p < \alpha$ , por lo tanto existe una diferencia significativa al disminuir la concentración de NaCl que se usa como electrolito.

## 3.2 Resultados del reactor de OA

### 3.2.1 Pruebas con $\text{Na}_2\text{SO}_4$

En las imágenes de la Figura 22 se muestra lo que sucedió con las suspensiones de FORSU antes de la OA y después de un tiempo de 2 h del tratamiento. Se observa un cambio de color en las suspensiones, primero de un color claro a un color oscuro, esto mostró que existió una oxidación de la materia orgánica presente llevada a cabo por los mecanismos de oxidación anódica y en menor medida por especies oxidantes de sulfato activo ya que el poder oxidante del persulfato es menor ( $E= 2.07 \text{ V/ENH}$ ) que el del radical  $\text{OH}^\bullet$  ( $E= 2.8 \text{ V/ENH}$ ), además de que el persulfato se descompone en medio acuoso (ver [Ec. 72](#)), por ello se encuentra en menor concentración. La corroboración de la oxidación es verificada por medio de la obtención de las curvas de evolución de DQO. Se pudo percibir que la rapidez de sedimentación fue mayor después del tratamiento comparado con la suspensión inicial.



Suspensiones dispersas antes y después del tratamiento



Suspensiones sedimentadas antes y después del tratamiento

*Figura 22. Suspensiones de FORSU antes y después de OA con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

La Tabla 14 muestra los resultados de los análisis promedio realizados a las suspensiones de FORSU, el primer parámetro es de alcalinidad el cual se reporta en  $[\text{mg CaCO}_3/\text{L}]$ , antes y después del tratamiento hay un ligero incremento de  $50 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ , este aumento se debió probablemente al aumento de AGV's que elevan la alcalinidad total, pero que no afectan la alcalinidad bicarbonática.



Tabla 14. Resultados de caracterización de suspensiones con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Alcalinidad [mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ]	AGV [mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{L}$ ]	%ST	%STV
Inicial	1225	2205	3.60%	55.01%
Final	1275	2430	3.44%	55.85%

En cuanto a los AGV's, se reportan en [mg  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{L}$ ]. Se observa en la Tabla 14 que el valor aumenta un 10.2% con respecto al valor inicial. Con relación al porcentaje de ST, este se mantiene alrededor de la misma unidad de porcentaje de 3. De forma similar el porcentaje de STV se mantiene alrededor de 55%.

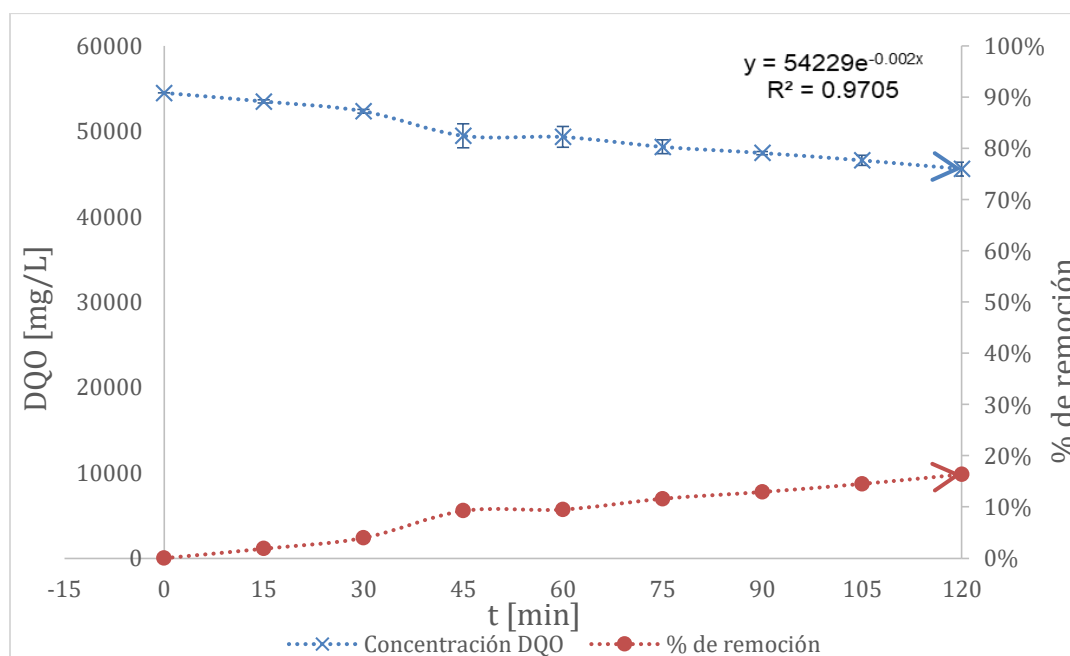


Figura 23. Cinética de remoción de DQO con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sin control de pH.

La Figura 23 muestra la cinética de disminución de la concentración de DQO para las pruebas del reactor sin control de pH con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M. Se observa que de un valor al tiempo cero de 54,483 mg/L pasó a 45,575 mg/L, alcanzando una remoción del 16.4%, este valor fue logrado a las condiciones siguientes:  $\tau=2$  h,  $E_{\text{medida}}=8$  V,  $V_R=750$  mL y  $\text{ST}=2.6\%$ .

Recordando el modelo de predicción de la concentración en un reactor tipo Batch

$DQO_{(t)} = DQO_{(0)} e^{-\frac{k_m A}{V_R} t}$  (ver. [Ec. 48](#)), al ajustar la curva de concentración de DQO a una tendencia de tipo exponencial, es posible calcular  $k_m$  de la siguiente forma:



$$k_m = \frac{0.002 \cdot (0.00075 \text{ m}^3)}{0.01155 \text{ m}^2} = 0.00013 \frac{\text{m}}{\text{min}}; k_m = 1.62 \times 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

El coeficiente de transferencia de masa es un parámetro característico con el cual se puede calcular a condiciones distintas de operación el tiempo en el que se alcanza el equilibrio y las condiciones deseadas, por ejemplo: modificando el área de contacto del electrodo, tiempo de electrólisis y volumen de reacción. En cuanto al valor obtenido, el orden de magnitud está dentro de los valores típicos de  $k_m$  reportados en la literatura para reactores electroquímicos tipo Batch (Trinidad & Walsh, 1998).

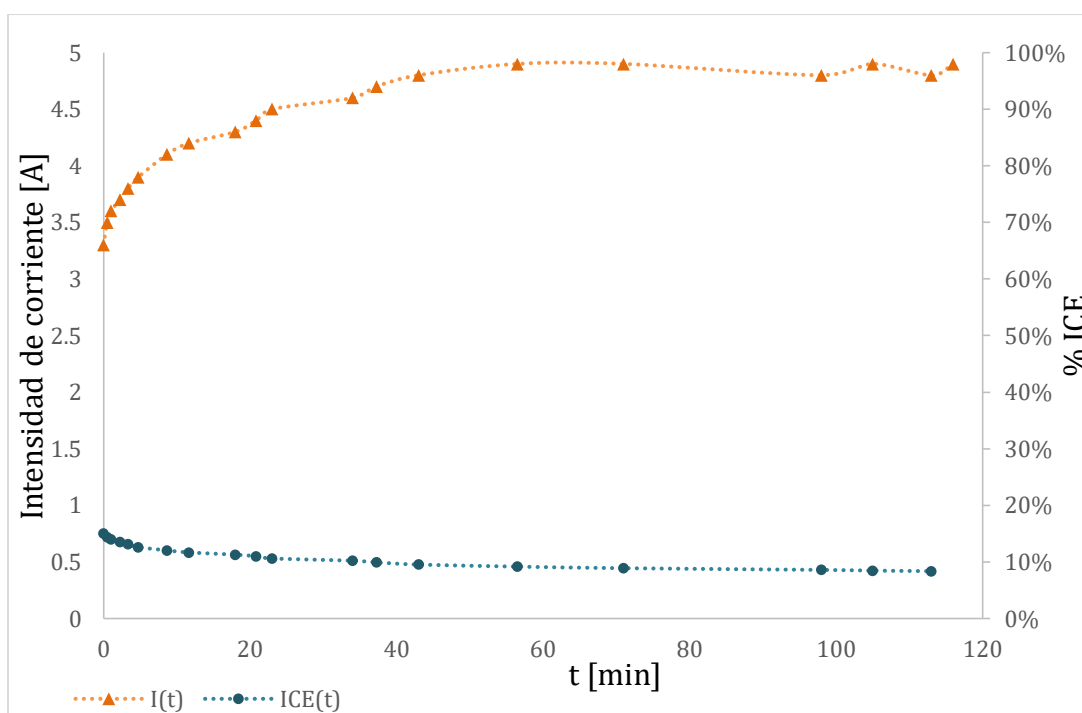


Figura 24. Intensidad de corriente en función del tiempo con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

La curva de intensidad en función del tiempo se puede ver en la gráfica de la Figura 24 parte de un valor de corriente de 3.3 A. Las condiciones de operación son las mismas que para el experimento de la Figura 23. En el tiempo en que inicia la imposición del potencial, se aprecia cómo evoluciona esta variable durante la primera hora de forma creciente, después los valores de corriente se estabilizan y se alcanza el régimen estacionario a un tiempo de una hora ya que el valor de la corriente ya no varía, llegando a un valor final de 4.9 A.



Lo que provoca el aumento de la corriente es el incremento de la temperatura en el reactor debido a la resistividad del medio y a las reacciones que se llevan a cabo dentro de éste (como la evolución de oxígeno), se registraron aumentos de entre 15 y 20°C.

El valor inicial de la eficiencia de corriente instantánea fue de 15%, y conforme transcurrió el tiempo de electrólisis disminuyó su valor a 8.4% al final del experimento.

El monitoreo del pH a través del tiempo demostró que este parámetro permaneció entre 4.10 y 4.12, por lo que se mantuvo en la misma unidad de pH, ello constató que no hay un cambio significativo durante las dos horas de operación del reactor. Puede decirse que las reacciones químicas que ocurren en el seno de la solución entre especies oxidantes activas y la materia orgánica no son de impacto para modificar el pH. Prevalece el carácter ácido de la suspensión porque en principio el pH inicial se encuentra en el intervalo mencionado para el tipo de residuo orgánico tratado.

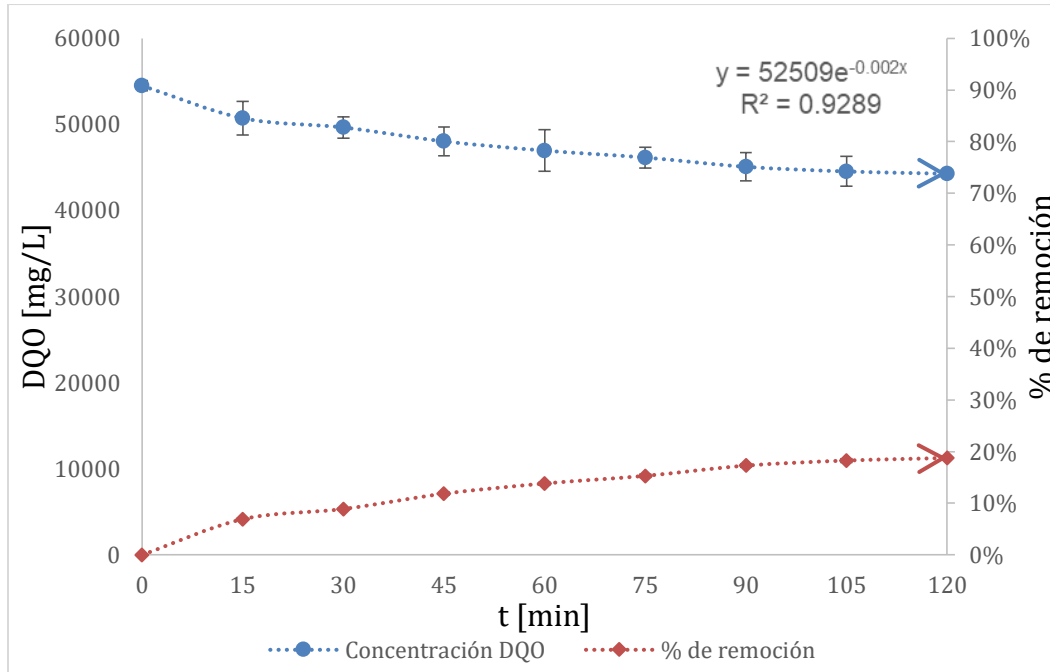


Figura 25. Cinética de remoción de DQO con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con control de pH.

En la Figura 25 se observan los datos experimentales obtenidos para la prueba de OA con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M con control de pH, las condiciones de trabajo fueron:  $\tau=2$  h,  $E_{\text{medida}}=8$  V,  $V_R=750$  mL y  $ST=2.6\%$ .

El valor promedio de los ensayos de la cinética con sulfatos a pH ácido alcanzó un valor cerca de 19% de remoción de DQO, lo que refleja un mayor efecto de disminución de concentración de DQO con respecto al experimento sin control de pH.

Se puede calcular el  $k_m$  dado un ajuste exponencial, ya que se opera bajo las mismas características el reactor salvo el cambio de pH, se obtiene valor similar del coeficiente de transferencia de masa para este experimento con un valor de  $1.75 \times 10^{-6}$  m/s.



### 3.2.2 Pruebas con NaCl

En las imágenes de la Figura 26 se pueden percibir los cambios debido al tratamiento de la OA con el electrolito de NaCl para un tiempo de dos horas en las suspensiones de FORSU. Las dos imágenes superiores son de la suspensión antes de tratamiento electroquímico, en las que está dispersa y sedimentada respectivamente, la coloración es café muy tenue. Por otro lado las dos imágenes inferiores, igualmente con la suspensión dispersa y sedimentada, corresponden a la suspensión después del tratamiento en las que se puede observar que se tornaron a un color mucho más claro y amarillento, lo que probablemente se debe a la acción del HClO y del ión  $\text{ClO}^-$ , ya que son utilizados comúnmente por su efecto descolorante, estos cambios son perceptibles a primera vista.

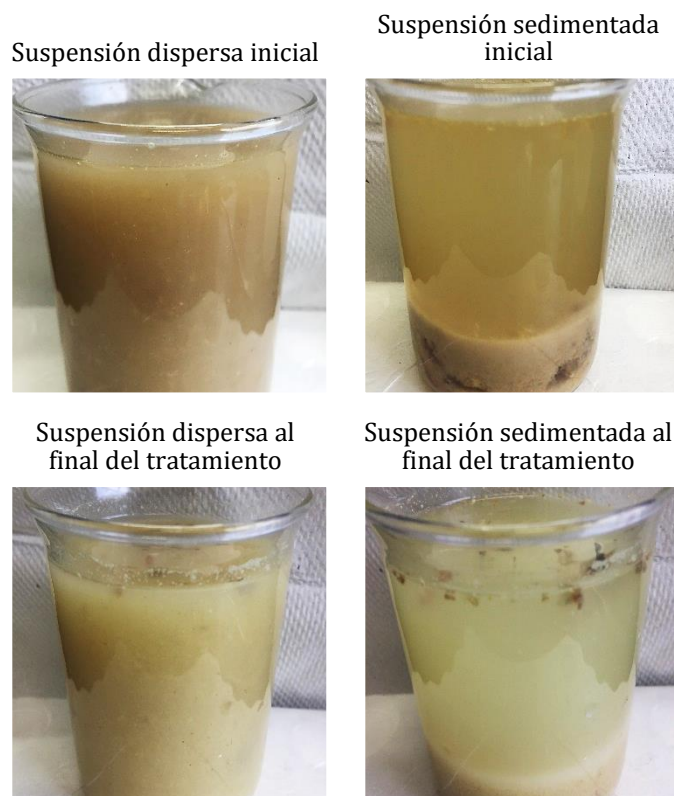


Figura 26. Suspensiones de FORSU pretratadas por la OA con NaCl.



En la Tabla 15 se recopilan los datos obtenidos a los análisis planteados. En primer lugar la alcalinidad disminuye en un porcentaje de 23.9 %, lo que demuestra el poder oxidante del cloro.

Tabla 15. Resultados de caracterización de suspensiones con NaCl.

	Alcalinidad [mg CaCO <sub>3</sub> /L]	AGV's [mg CH <sub>3</sub> COOH/L]	% ST	% STV
<i>Inicial</i>	1150	2070	2.73	95
<i>Final</i>	875	1800	2.69	74

Si bien se sabe que la alcalinidad bicarbonática se debe al equilibrio gas-disolución de CO<sub>2</sub> y agua, la pérdida de alcalinidad puede deberse a que existió una desgasificación de este gas, lo cual se explica por las condiciones en las que se operó el reactor. En primer lugar, se presentó un aumento de la temperatura durante la electrólisis (ver [Figura 29](#)), puesto que la solubilidad de los gases disminuye conforme aumenta la temperatura de un líquido, es probable que la pérdida de alcalinidad se deba a este hecho. Aunado a lo anterior, también debe tenerse en cuenta que el sistema que provoca la turbulencia es por medio de un difusor de aire, el cual está saturando de otros gases a la suspensión, y la misma generación de cloro gaseoso, por lo que puede promover el desplazamiento de CO<sub>2</sub>.

El parámetro de porcentaje de ST no revela un cambio apreciable. Referente al porcentaje de STV, hay un cambio que refleja una caída del 21% de su valor original. Mientras que el valor de los AGV's se reduce en un 13%. La disminución del valor tanto para STV y AGV's van conjuntamente ya que los SV están compuestos de la materia orgánica volátil que son principalmente los ácidos grasos de cadena corta. Cabe señalar que debido a que se generaron compuestos muy oxidantes de cloro active, esto dio pauta a una probable oxidación completa hasta la mineralización de una parte de los AGV's formados.

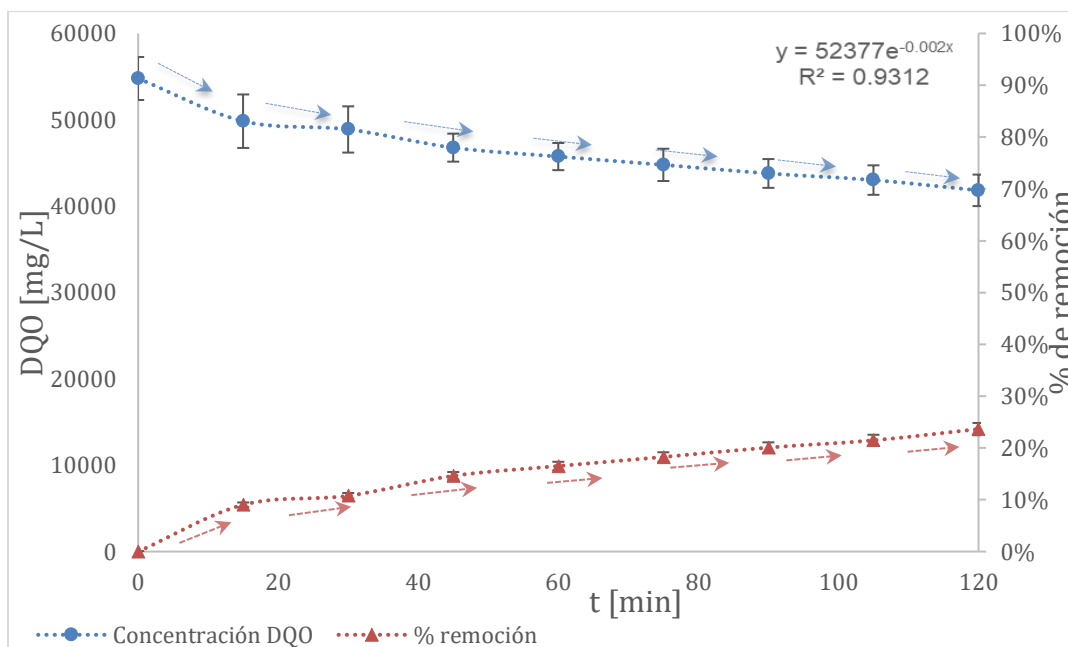


Figura 27. Cinética de remoción de DQO con NaCl sin control de pH.

La gráfica de la Figura 27 muestra la cinética de disminución de DQO para el reactor de OA utilizando NaCl a una concentración inicial de 0.1 M, sin control de pH, las condiciones de operación fueron las siguientes:  $\tau=2$  h,  $E_{medida}=8$  V,  $V_R=750$  mL,  $ST=2.6\%$ . Se observa que se logró alcanzar un máximo de 24% de remoción de materia orgánica en términos de DQO. Las curvas denotan claramente la tendencia de caída de la concentración y el aumento de remoción.

Como se ha señalado anteriormente, además de los radicales  $OH^\bullet$ , las especies de cloro activo son las responsables de llevar a cabo la oxidación. Lo anterior fue demostrado en la sección de pruebas preliminares, así mismo la decoloración de la suspensión inicial evidencia la transformación de la materia orgánica al menos por el HClO dado el intervalo de pH presente, sin descartar que haya habido oxidación debido a las otras especies de cloro activo.

Se puede obtener de nueva cuenta un valor similar de  $k_m$  siendo de  $2.16 \times 10^{-6}$  m/s, se ejemplificó el cálculo en la primera curva de disminución de DQO con sulfatos sin control de pH (cf. § 3.2.1; [Figura 23](#)).

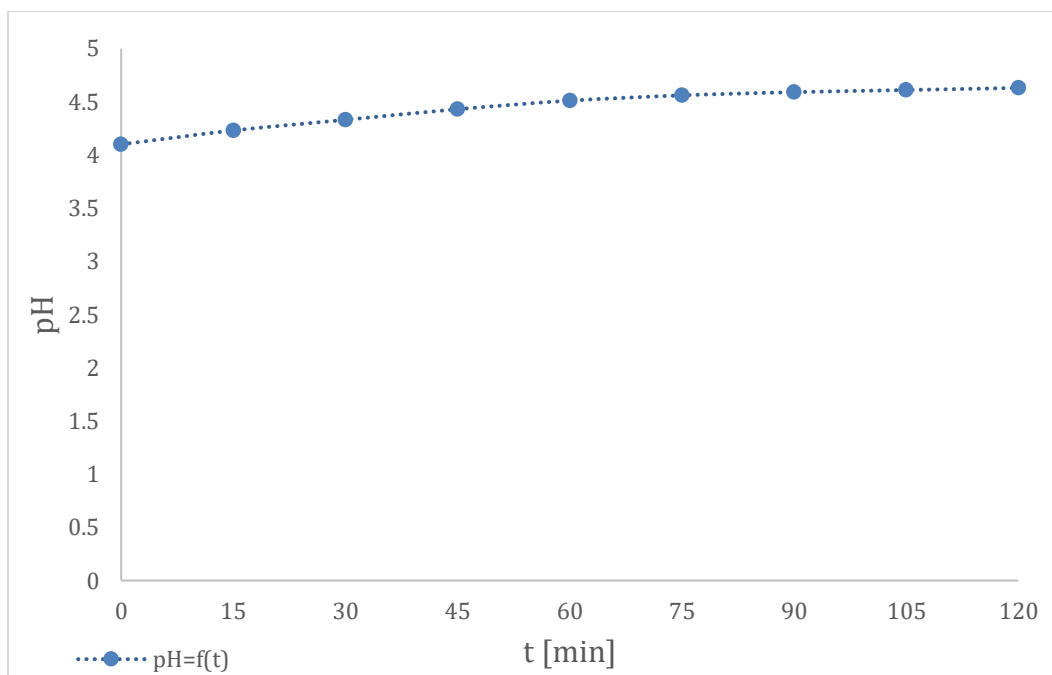


Figura 28. pH en función del tiempo con NaCl.

En la gráfica de la Figura 28 para la experimentación sin control de pH con NaCl, se observa un cambio en el valor de pH. Sin embargo, se mantienen dentro de la misma unidad de esta variable, iniciando de un valor de 4.1 a 4.6, además de que durante la primera parte de la experimentación, el cambio de la pendiente es más pronunciado que para la segunda mitad en que el valor de pH empieza a estabilizarse sin mostrar cambios relevantes.

El cambio de pH en 0.5 unidades es a causa de especies con propiedades ácido base que se generaron tanto en las reacciones electroquímicas como las reacciones químicas acopladas que sucedieron en el seno de la solución, especies como las cloraminas orgánicas pudieron ser las causantes de elevar el pH, con lo cual fueron capaces de desequilibrar la capacidad tampón bicarbonática. Aunque no hubo un cambio considerable de este parámetro, el simple hecho de que exista una sutil tendencia en aumento de este parámetro, es prueba fehaciente de una transformación de los compuestos orgánicos originales que se encontraban al inicio del proceso. Se alcanza una nueva estabilidad del pH a 4.5 unidades, esto es



resultado de la alcalinidad remanente después del proceso y las nuevas especies generadas.

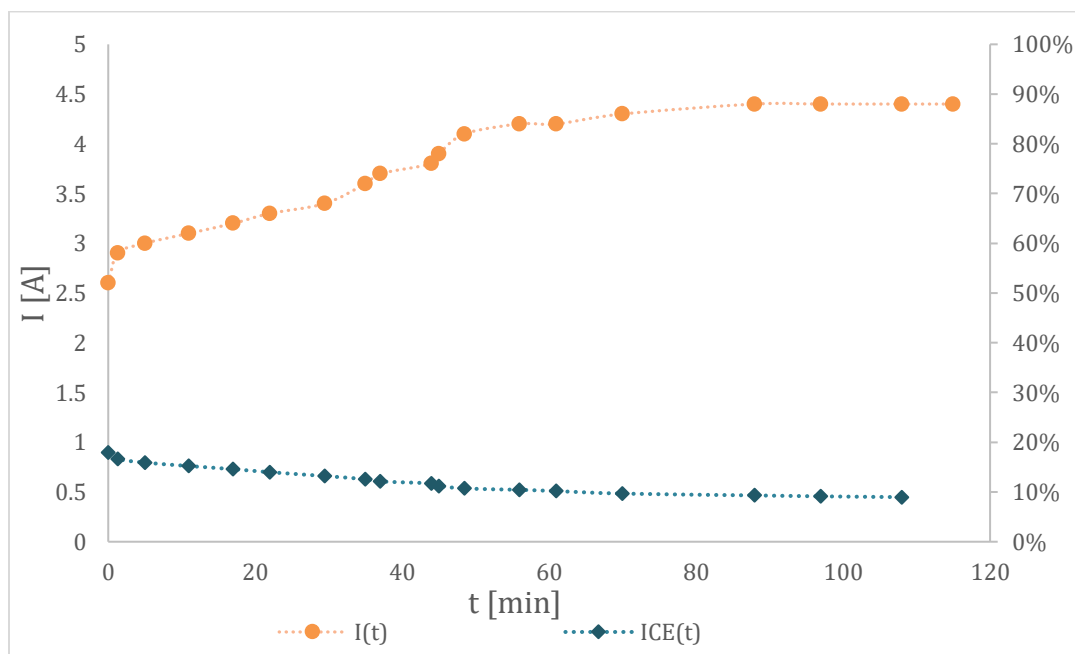


Figura 29. Intensidad de corriente en función del tiempo con NaCl.

Al igual que para las pruebas con sulfato, se analizó el cambio en el valor de la corriente para las pruebas con NaCl sin control de pH a las mismas condiciones descritas anteriormente, el valor inicial fue de 2.6 A y alcanzó un máximo de 4.4 A (Figura 29). Los valores de corriente cambian en los primeros 90 minutos y para el tiempo faltante a las dos horas de experimentación se mantiene prácticamente igual, por lo que indica que se alcanza un valor límite y empieza el régimen permanente sujeto a las condiciones del reactor.

De igual manera que en las pruebas de sulfatos, se presentaron aumentos de temperatura entre 15 y 20°C.

Como se sabe, una de las variables relacionadas a la cinética electroquímica es la corriente, se puede observar en la gráfica de la Figura 29 que en los primeros 60 minutos del experimento es cuando hay una mayor tasa de cambio de la corriente, lo que refleja que en este intervalo de tiempo fue cuando la reacción electroquímica ocurrió con mayor rapidez. Por el contrario, cuando se alcanza el régimen



estacionario, al cabo de los 60 minutos, los valores de corriente se mantienen constantes y no rebasan un valor límite, lo que quiere decir que la cinética de transformación en la interfase ya ocurrió de manera lenta. Dado lo anterior, se puede aseverar que la rapidez de transformación de las especies químicas alcanzó la estabilidad cuando se llegó el régimen estacionario.

La eficiencia instantánea de corriente (ICE) al inicio del experimento es de 17.9%, alcanza un valor final muy cercano al 9%, por lo que la ICE va disminuyendo conforme avanza el tiempo de electrólisis.

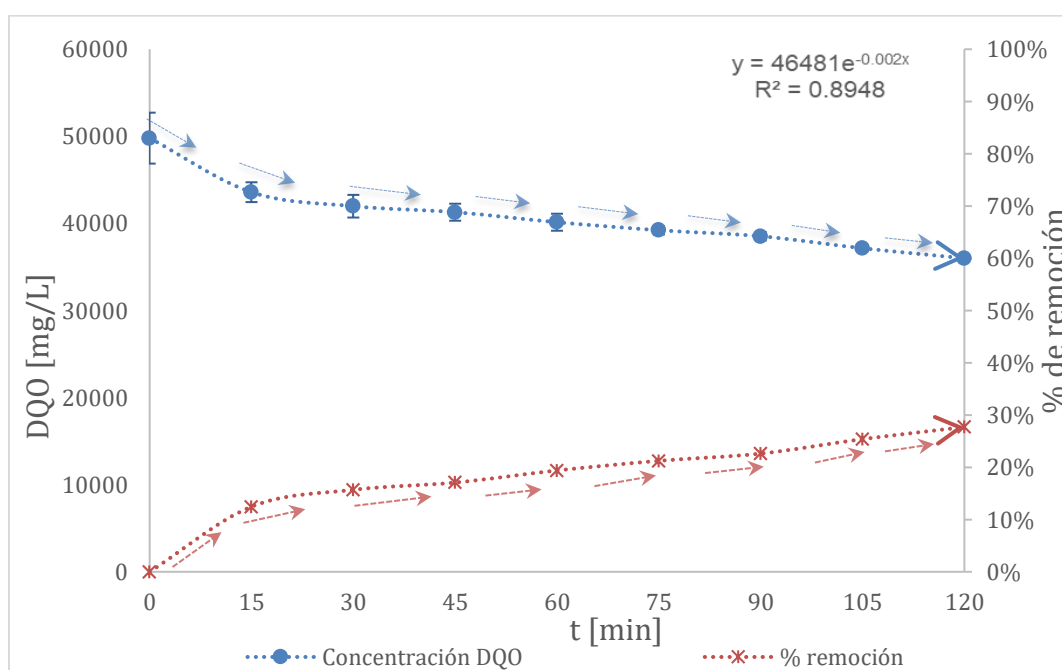


Figura 30. Cinética de remoción de DQO con NaCl con control de pH.

Se determinó una curva de la disminución de DQO con un control de pH mostrado en la gráfica de la Figura 30, a las mismas condiciones de operación:  $\tau=2$  h,  $E_{medida}=8$  V,  $V_R=750$  mL y  $ST=2.6\%$ . Se alcanza una mayor remoción de la concentración inicial de DQO de 28% a un control de pH ácido de un valor de 3.

Como se sabe, la generación de las especies oxidantes de cloro dependen del pH del medio como es indicado en el diagrama potencial-pH (ver [Figura 8](#)). Además depende de la concentración inicial de cloruros presentes. Ya que se trabajó a un



pH impuesto de 3, se observa en el diagrama de Pourbaix que prevalece la formación de HClO, por lo que se asume es la especie electro-generada que es responsable de la oxidación de los compuestos orgánicos.

Más adelante se compararán los valores de los  $k_m$  para las cuatro pruebas experimentales realizadas del reactor de OA (cf. § 3.2.2; [Tabla 19](#)).

Se muestra en la Tabla 16 el resumen de los resultados experimentales de todos los parámetros evaluados para los dos electrolitos usados. La mayor remoción de DQO se logró con NaCl a pH ácido.

Tabla 16. Resumen de resultados de la OA

Parámetro	Sin control de pH		Control de pH	
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
% de remoción de DQO	24	16.4	28	18.8
Electrolito	NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Alcalinidad [mg CaCO <sub>3</sub> /L]	1150	875	1225	1275
AGV's [mg CH <sub>3</sub> COOH/L]	2070	1800	2205	2430
% ST	2.73	2.69	3.60	3.44
% STV	95	74	55.01	55.85
% ICE	17.90	8.97	15.02	8.38

A partir de los resultados obtenidos del porcentaje de remoción de DQO de los ensayos del reactor electroquímico, se puede realizar un ANOVA para constatar que hay un efecto significativo empleando los dos electrolitos distintos y si hay diferencia al realizar los ensayos con y sin control de pH.

Tabla 17. Remoción final de DQO de NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del reactor de OA.

	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<i>sin control pH</i>	23.75%	16.35%
	24.17%	17.41%
	22.82%	15.30%
<i>con control pH</i>	23.85%	17.78%
	27.52%	18.63%
	27.70%	18.76%



Al observar la matriz de variables (Tabla 17), se realizó un ANOVA de dos factores con varias muestras por grupo, con un nivel de significancia de  $\alpha=0.05$ , los resultados se ven a continuación (Tabla 18):

Para la variable de tipo de electrolito las hipótesis son las siguientes:

$H_0$ : Ambos electrolitos tienen el mismo efecto.

$H_1$ : Los electrolitos tienen efecto distinto.

Para la variable de control de pH quedan las hipótesis como sigue:

$H_0$ : Tiene el mismo efecto los ensayos con control y sin control de pH.

$H_1$ : Tienen efecto distinto los ensayos con control y sin control de pH.

Con respecto a la interacción de ambos factores:

$H_0$ : No hay interacción entre ambos factores.

$H_1$ : Hay interacción entre los factores.

Tabla 18. ANOVA de los factores: electrolito y control de pH del reactor de OA.

**ANÁLISIS DE VARIANZA**

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	G.L.	Promedio de cuadrados	F	p	Valor crítico para F
Control de pH	0.00174	1	0.0017	10.5548	0.0117	5.3177
Electrolito	0.01733	1	0.0173	105.1770	$7 \times 10^{-6}$	5.3177
Interacción	0.00004	1	$4.09 \times 10^{-5}$	0.2479	0.6319	5.3177
Dentro del grupo	0.00132	8	0.0002			
Total	0.02043	11				

Observando los valores de p, para el factor de tipo de electrolito, se observa que hay un efecto significativo distinto al emplear  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que con respecto al uso de  $\text{NaCl}$ . Adicionalmente, se puede aseverar que es significativa la diferencia haciendo las pruebas con control de pH que sin control de este parámetro, es decir tienen efectos distintos, debido a que para ambos factores  $p < \alpha$ . No existe interacción entre ambos factores (pH y electrolito), esto da pauta a poder analizar por separado el





efecto de cada uno y permite evaluar si existen la diferencia significativa o no de cada factor.

En cuanto a los valores de los coeficientes de masa de esta parte experimental se resumen a continuación en la Tabla 19; los valores obtenidos fueron obtenidos conforme al cálculo ejemplificado en la prueba de sulfatos sin control de pH. Se observa que los coeficientes de transferencia de masa mejoran cuando los ensayos se hacen a un control de pH constante de 3, comparando entre electrolitos, de acuerdo a los valores de  $k_m$ , hay una mejor transferencia de masa cuando en el medio se usa NaCl como electrolito.

Tabla 19. Coeficientes de transferencia de masa del reactor de OA.  
Coeficientes de transferencia de  
masa

Electrolito	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sin control de pH	$2.16 \times 10^{-06}$	$1.62 \times 10^{-06}$
Con control de pH	$2.40 \times 10^{-06}$	$1.75 \times 10^{-06}$

### 3.3 Resultados de la prueba de PBM

Con los datos experimentales de las pruebas de PBM se trazaron las curvas de producción acumulada de metano, cabe mencionar que los datos de producción de metano de los distintos tipos de sustrato problema a evaluar se les restó la producción endógena de metano (control negativo).

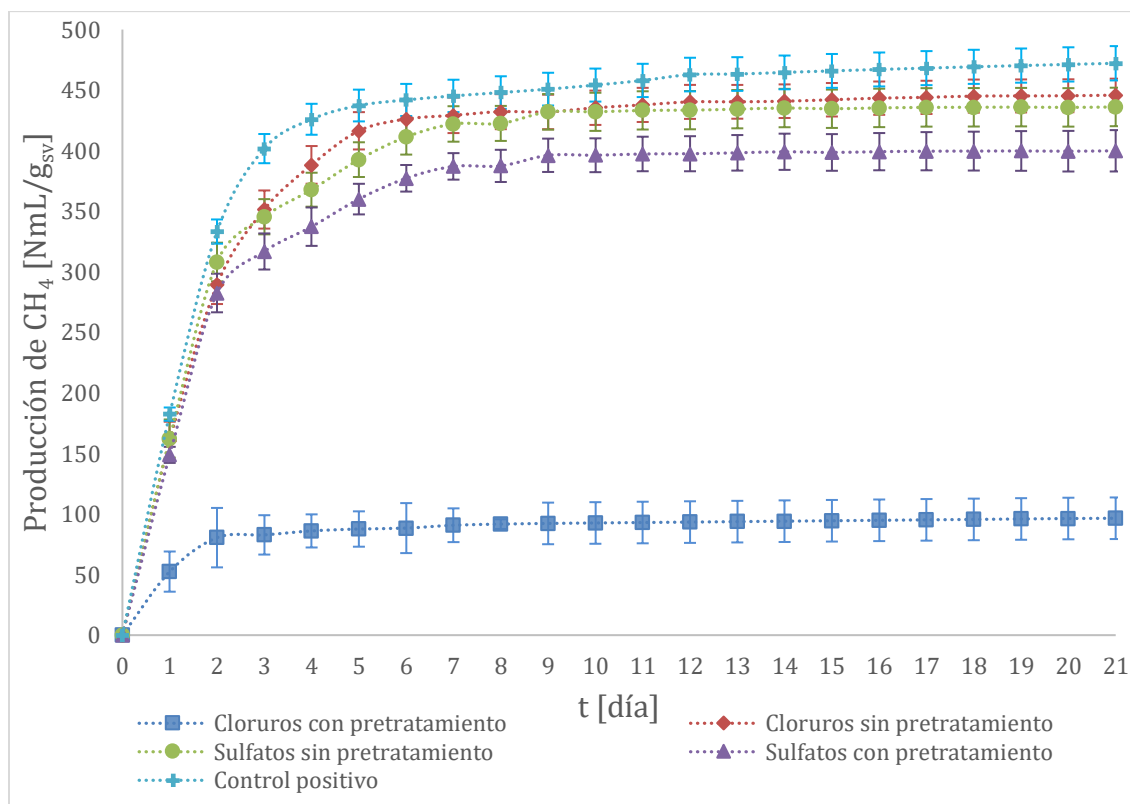


Figura 31. Producción específica de  $CH_4$  de los sustratos problema.

En la gráfica de la Figura 31 se puede apreciar la producción específica para los distintos tipos de sustrato a evaluar, que son: suspensiones de FORSU pretratadas por la oxidación electroquímica con y sin pretratamiento empleando cloruros y sulfatos; es decir cuatro tipos de ensayos realizados, se agregó en la misma gráfica la curva del control positivo, las condiciones de operación comunes a todas las pruebas fueron; características del inóculo:  $ST=1.8\%$ ,  $STV=50\%$ , Temperatura= $37^\circ C$ ,  $V_R=360$  mL y Espacio cabeza= 140 mL (ver [Tabla 9](#)).



Como es de esperarse la producción de CH<sub>4</sub> del control positivo se encuentra por arriba de las demás. En el caso de los cloruros, la producción con pretratamiento se encuentra por debajo de aquella sin dicho pretratamiento debido a que al haberse generado las especies de cloro activo, estas últimas influyeron en la inhibición del proceso de la DA, pues esto dio pauta a la formación de especies combinadas con cloro activo y los compuestos presentes de la materia orgánica; tanto carbónicos como nitrogenados, los cuales son en este caso en particular son compuestos orgánicos clorados y cloraminas que si se encuentran por arriba de la concentración permisible de toxicidad tienen un efecto inhibitorio, así resultando en una menor producción de CH<sub>4</sub>. En la [Tabla 6](#) se puede constatar que teniendo la presencia de compuestos clorados en concentraciones bajas promueve la inhibición de la que se ha hablado.

En cuanto a los sulfatos, sin el pretratamiento resultó en una mayor producción de entre 8% y 10% con respecto a aquel con el pretratamiento, no se presentó de forma considerable algún efecto de inhibición como el que se observó con los cloruros.

En la Tabla 20 se aprecian los parámetros determinados al final del proceso biológico para los cuatro tipos de ensayos.

Tabla 20. Caracterización al final del proceso de DA.

Parámetro	Sin pretratamiento			Con pretratamiento		
	%ST	%STV	DQO final [mg/L]	%ST	%STV	DQO final [mg/L]
Cloruros	1.75	42.56	26207	1.96	50.15	33965
Sulfatos	1.86	38.77	33965	1.87	39.43	31724

Con la finalidad de saber que hubo una diferencia significativa de las medias de la DQO final obtenida entre las pruebas con y sin pretratamiento, se realizó la prueba “t de student”, con  $\alpha=0.05$  (Tabla 21). Para ambos electrolitos resultó que  $p>\alpha$  para dos colas, por lo que puede decirse que no hay una diferencia significativa de la DQO al final del proceso de DA entre el hecho de emplear el pretratamiento con respecto a no utilizarlo.

El análisis de hipótesis se planteó como sigue:  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  y  $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ .



Tabla 21. Prueba "t" para comparación de la DQO final.

Electrolito	Cloruros		Sulfatos	
	Sin pretratamiento	Con pretratamiento	Sin pretratamiento	Con pretratamiento
Experimento				
Media	26207	33965	33218	31724
Varianza	237812	2913199	5271502	2259215
Observaciones	2	2	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	1		0.46514866	
Diferencia hipotética de las medias	0		0	
G. L.	1		2	
Estadístico t	-9		1.2452	
P(T<=t) una cola	0.0352		0.1696	
Valor crítico de t (una cola)	6.3137		2.9199	
P(T<=t) dos colas	0.0704		0.3392	
Valor crítico de t (dos colas)	12.7062		4.3026	



## Capítulo 4 CONCLUSIONES

- La evolución de cloro es un proceso donde ocurre la transformación de cloruro a especies oxidantes de cloro activo. No hubo una transformación de cloruros a cloro activo completa en las pruebas preliminares, esto se debió a que existen procesos de reducción de las especies de cloro activo en el contraelectrodo (cátodo), regenerándose los cloruros que existían originalmente.
- Tanto en las pruebas preliminares como en el reactor de OA, se demostró que empleando NaCl como electrolito soporte hay un efecto de una mayor remoción de DQO que utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El análisis estadístico de los datos experimentales demostró que es significativa la diferencia del empleo de cloruros comparado con el uso de sulfatos.
- En las pruebas preliminares se constató el efecto de la concentración de electrolito, a mayor concentración de NaCl (0.1 M), se obtuvo una mayor remoción significativa de DQO con respecto al uso del electrolito con la mitad de la concentración (NaCl 0.05 M).
- En las pruebas del reactor de OA, se evidenció que hay un efecto significativo de mayor remoción de DQO haciendo los ensayos con un control a pH constante de 3 con respecto a no tener control de este parámetro.
- Las curvas de intensidad de corriente en función del tiempo tanto para el NaCl y el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> demuestran la estabilidad del ánodo empleado alcanzando un valor constante durante el tiempo de la electrólisis.
- En las pruebas del reactor electroquímico sin control de pH no hubo cambios significativos del valor de este parámetro con ninguno de los electrolitos empleados, cloruros y sulfatos.
- La prueba de PBM reveló un efecto de inhibición de la producción de metano con la oxidación electroquímica empleando cloruros. Esto fue a causa de la probable formación de compuestos clorados (compuestos orgánicos



clorados y cloraminas). Sin embargo, esto no sucedió con el sustrato que no se sometió a dicho pretratamiento.

- Por otra parte, el pretratamiento con sulfatos como electrolito mostró que la producción de  $\text{CH}_4$  sin el pretratamiento de la oxidación electroquímica fue ligeramente mejor (8%) a comparación de utilizar como sustrato las suspensiones de FORSU sometidas a dicho pretratamiento, sin que ello implique una inhibición como la que se presentó en el caso de los cloruros.
- No hubo diferencia significativa de la remoción final alcanzada de DQO por la DA entre el hecho de emplear los pretratamientos con ambos electrolitos con respecto a no someter las suspensiones a dichos pretratamientos.
- El emplear la OA como pretratamiento evidenció que es posible degradar la FORSU, aunque al someter este sustrato pretratado con cloruros a la DA mostró una inhibición de la producción de  $\text{CH}_4$ . En cuanto a los sulfatos la producción de metano con el sustrato pretratado fue menor en un 8.5% con respecto al resultado obtenido sin el pretratamiento

## Perspectivas

- Determinar la concentración de los compuestos orgánicos clorados que influyen en la inhibición de la DA en la FORSU pretratada por OA con cloruros según la norma NMX-AA-108-SCFI-2001.
- Realizar las modificaciones necesarias en cuanto a la concentración del electrolito soporte en la oxidación electroquímica dada la prueba anterior con respecto a los cloruros. Del mismo modo se puede variar la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Se pueden realizar modificaciones de igual manera en la concentración de materia orgánica presente, es recomendable trabajar a un porcentaje de ST menor al 2%.
- Es posible emplear otros métodos de los POA como pretratamientos a la DA a partir de FORSU como los descritos en la introducción de este trabajo.



## Referencias

1. Abbasi, T., Tauseef, S. M. & Abbasi, S. A., 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation—an overview. *Renew. Sustain. Energy Rev*, Volumen 16, pp. 3228-3242.
2. Al Seadi, T. y otros, 2008. *More about anaerobic digestion (AD)*. University of Southern Denmark, Esbjerg: Al Seadi T. Biogas handbook.
3. Anjaneyulu, Y., Chary, N. S. & Raj, D. S. S., 2005. Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, Volumen 4, pp. 245-273.
4. Atlas, R. M. & Bartha, R., 2002. *Ecología Microbiana y Microbiología Ambiental*. 4° ed. ed. Madrid, España: Pearson.
5. Baeza Reyes, A. & García Mendoza, A., 2011. *Principios de electroquímica analítica*. Disponible en: [http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/DOC\\_APOY\\_FUNDAMENTOS\\_ELECTROANALITICA\\_2011\\_16333.pdf](http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/04/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf). [Último acceso: 01 07 2018].
6. Bajpai, P., 2017. Basics of Anaerobic Digestion Process. En: Springer, ed. *Anaerobic Technology in Pulp and Paper Industry*. s.l.:SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, p. 99.
7. Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G. & Beenackers, A. C., 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Volumen 109, pp. 102-116.
8. Bonfatti, F. y otros, 2000. Electrochemical Incineration of Glucose as Model Organic Substrate. II. Role of Active Chlorine Mediation. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2), pp. 592-596.
9. Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, Volumen 109, pp. 6570-6631.



10. Burke, P. D., 2001. *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook*, .: Olympia, WA. Environmental Energy Company.
11. Cañizares, P. y otros, 2002. Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *Journal of Applied Electrochemistry*, Volumen 32, pp. 1241-1246.
12. Catalkaya, E. C. & Kargi, F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 139, pp. 244-253.
13. Chang, J., Chiang, L. & Wen, T., 1995. Indirect Oxidation Effect in Electrochemical Oxidation Treatment of Landfill Leachate. *Wat. Res.*, Volumen 29, pp. 671-678.
14. Cifuentes Seves, L., 2007. *Fisicoquímica Metalúrgica*. Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile.
15. Comninellis, C. & Chen, G., 2010. *Electrochemistry for the Environment*. NY, Estados Unidos: Springer.
16. Comninellis, C. & Chen, G., 2010. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. En: P. M., ed. *Electrochemistry for the Environment*. NY, EU: Springer Science, pp. 25-48.
17. Comninellis, C. & Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, Volumen 23, pp. 108-112.
18. Comninellis, C., Simond, O. & Schandler, V., 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42(13-14), pp. 2009-2012.





19. Concours commun polytechnique, 2010. *Épreuve de physique filière PSI*, Francia: s.n.
20. De Battisti, A. & Tomcsanyi, L., 1996. Identification of adsorbed intermediate of the electrooxidation of chloride by the cv technique. *Electrochimica Acta*, 41(18), pp. 2917-2919.
21. Deublein, D. D. & Steinhauser, A. S., 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources, An Introduction*. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA.
22. DiLallo, R. & Orris E., A., 1961. Volatile acids by direct titration. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 33(4), pp. 356-365.
23. Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I., 2004. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Colección de documentos*, pp. 1-26.
24. Duby, P., 1993. The History of Progress in Dimensionally Stable Anodes. *JOM*, 45(3), pp. 41-43.
25. Durán Moreno, A. y otros, 2014. *Fundamentos de Digestión Anaerobia de Residuos Sólidos Orgánicos Urbanos*, Ciudad de México: UNAM.
26. El-Desoky, H. S., Ghoneim, M. M., El-Sheikh, R. & Zidan, N. M., 2010. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 175, pp. 858-865.
27. Farhat, A., Keller, J., Tait, S. & Radjenovic, J., 2015. Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate. *Environ. Sci. Technol.*, Volumen 49, pp. 14326-14333.
28. Foulon, J. P., 1990. Quelques résultats sur le rôle de la variable concentration dans la construction des diagrammes potentiel-pH. *Bull. Un. Phys*, Volumen 728, pp. 1253-1261.



29. Garoma, T. & Gurol, M. D., 2004. Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O<sub>3</sub>/UV process. *Environ. Sci. Technol.*, Volumen 38, pp. 5246-5252.
30. Gerardi, M. H., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. New Jersey, EUA: Wiley-Interscience.
31. Gomes, A., Fernandes, E. & Lima, J., 2005. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *J. Biochem. Biophys. Methods*, Volumen 65, pp. 45-80.
32. Gómez, R. & Lana Villarreal, T., 2008. *Conceptos de Cinética Electroquímica*. Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8229/1/CorrTema3.pdf> [Último acceso: 5 06 2018].
33. Heit, G. & Braun, A. M., 1997. UVU-photolysis of aqueous systems: Spatial differentiation between volumes of primary and secondary reactions. *Water Sci. Technol.*, Volumen 35, pp. 25-30.
34. Kotz, R., Stucki, S. & Carcer, B., 1991. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I: physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. *J. Appl. Electrochem.*, Volumen 21, pp. 14-20.
35. Kusic, H., Koprivanac, N. & Bozic, A. L., 2006. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chem. Eng. J.*, 123(3), pp. 127-137.
36. Li, L., Chen, P. & Gloyna, E. F., 1991. Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organics Compounds. *AIChE Journal*, 37(11), pp. 1687-1697.
37. Long Wang, Jian & Jin Xu, L., 2012. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, Critical Reviews. *Environmental Science and Technology*, 42(3), pp. 251-325.



38. López Ojeda, G. C., Gutiérrez Lara, M. R. & Durán, M. A., 2015. Efecto del pH sobre la oxidación electroquímica de fenol empleando un ánodo dimensionalmente estable de SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RuO<sub>2</sub>. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14(2), pp. 437-452.
39. Mao, C., Yongzhong, F., Xiaojiao, W. & Guangxin, R., 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Volumen 45, pp. 540-555.
40. Martínez-Huitle, C. A. & Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.. *Appl. Catal. B. Environ.*, Volumen 87, pp. 105-145.
41. Martínez-Huitle, C. A. y otros, 2008. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, and Si/BDD electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, Volumen 42, pp. 6929-6935.
42. Martínez-Huitle, C. A. & Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *The Royal Society of Chemistry*, Volumen 35, pp. 1324-1340.
43. Nidheesh, P. V., Oturan, M. A. & Zhou, M., 2018. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, Volumen 197, pp. 210-227.
44. NMX-AA-030/2-SCFI-2011, 2011. *Análisis de agua-determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba-parte 2- determinación del índice de la demanda química de oxígeno-método de tubo sellado a pequeña escala*. s.l., Secretaría de Economía.
45. NMX-AA-034-SCFI-2015, 2015. *Análisis de agua-medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba*. s.l., Secretaría de Economía.



46. NMX-AA-073-SCFI-2001, 2001. *Análisis de agua-determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba*. s.l., Secretaría de Economía.
47. Ortiz Aparicio, J. L., 2000. *Estudio sistemático de los procesos de reacción en electroquímica analítica, dos ejemplos: oxidación de glutatión en medio acuoso y reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto*, Ciudad de México: Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM.
48. Ostrem, K., 2004. *Greening Waste: Anaerobic Digestion for Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*, Columbia, EUA: Tesis de Maestría, Department of Earth and Environmental Engineering.
49. Panizza, M., Kapalka, A. & Comninellis, C., 2008. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim. Acta*, 53(5), pp. 2289-2295.
50. Panizza, M., Kapalka, A. & Comninellis, C., 2008. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, Volumen 53, pp. 2289-2295.
51. Parkin, G. F. & Owen, W. F., 1986. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. *Journal of Environmental Engineering*, 112(5), pp. 867-920.
52. Parsons, S., 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. Londres, Reino Unido: IWA Publishing.
53. Paul, E. & Liu, Y., 2012. *Biological sludge minimization and biomaterials/bioenergy recovery technologies*. Hoboken, NJ: Wiley.
54. Pérez, A. & Torres, P., 2008. Indices de alcalinidad para el control del tratamiento anaerobio de aguas residuales fácilmente acidificables. *Ingeniería y Competitividad*, 10(2), pp. 41-52.



55. Peternel, I., Koprivanac, N. & Kusic, H., 2006. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Res.*, Volumen 40, pp. 525-532.
56. Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Review. *Environ. Sci. Technol.*, Volumen 36, pp. 1-84.
57. Poyatos, J. M. y otros, 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air and Soil Pollution*, Volumen 205, pp. 187-204.
58. Scialdone, O., 2009. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. *Electrochimica Acta*, Volumen 54, pp. 6140-6147.
59. Song, S. y otros, 2008. Mineralization of Cl Reactive Yellow 145 in aqueous solution by ultraviolet enhanced ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volumen 47, pp. 1386-1391.
60. Tai, C., Gu, X. X., Zou, H. & Guo, Q. H., 2002. A new simple and sensitive fluorometric method for the determination of hydroxyl radical and its application. *Talanta*, Volumen 58, pp. 661-667.
61. Thomassen, M., Karlsen, C., Borresen, B. & Tunold, R., 2006. Kinetic investigation of the chlorine reduction on electrochemically oxidised ruthenium. *Electrochimica Acta*, Volumen 51, pp. 2909-2918.
62. Trinidad, P. & Walsh, F., 1998. Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions, Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. *Int. J. Engng*, 14(6), pp. 431-441.



63. Varnero, M. T., 2011. *Manual de Biogás*, Santiago de Chile: Proyecto CHI/00/G32 Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables.
64. Vogel, F., Hug, A. & Rudolf, v. R. P., 1999. Promoted Oxidation of Phenol in Aqueous Solution using Molecular Oxygen at Mild Conditions. *Environmental Progress*, 18(1), pp. 7-13.
65. W. Tester, J., 2003. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research. *Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 29, pp. 265-288.
66. Walsh, F., 1993. Introducción. En: *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. Alicante, España: Editorial Club Universitario, p. 1.
67. Wang, B., Nges, I. A., Nistor, M. & Liu, J., 2014. Determination of methane yield of cellulose using different experimental setups.. *Water Science Technology*, Volumen 70, pp. 599-604.



## Anexos

### A.1 Técnicas analíticas

#### A.1.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO) (NMX-AA-030/2-SCFI-2011)

Con el fin de cuantificar la materia orgánica presente en este método se utiliza un fuerte oxidante químico que es el dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$ , con una relación equivalente se puede saber la cantidad de oxígeno necesario para llevar a cabo la oxidación. No obstante, el dicromato oxida tanto la materia orgánica como inorgánica, por lo que resulta generalmente que la  $DQO \geq DBO$ .

Las técnicas más utilizadas son: reflujo abierto, reflujo cerrado (volumetría) y reflujo cerrado (método fotocolorimétrico). Ésta última es la que se abordó para las determinaciones de DQO pues es la más sencilla y la que genera menor cantidad de residuos.

La muestra a analizar se oxida químicamente por la reacción redox en medio ácido con el  $K_2Cr_2O_7$ , para catalizar la reacción se usa Ag. Para garantizar la oxidación completa, la mezcla de reactivos con la muestra se calienta a alta temperatura en un proceso llamado digestión. Para reducir las interferencias de cloruro y otros haluros se utiliza sulfato de mercurio ( $HgSO_4$ ), pues la plata puede reaccionar con los haluros desviando su función como catalizador, se utiliza preferentemente sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ).

El Cr (VI) del dicromato se reduce a Cr (III), en solución acuosa son especies coloridas que absorben luz en el rango de luz visible, pero como puede haber mezcla de los cromos, se debe elegir una longitud de onda de  $600 \pm 20$  nm, donde el Cr (III) sólo absorbe luz y el Cr (VI) absorbe prácticamente nada.

- Preparación de reactivos y patrones:
  - a) Solución de digestión A (alta concentración): Se disuelve 10.216 g de  $K_2Cr_2O_7$  R.A. pesado aproximadamente y con precisión, habiendo sido secado previamente durante 2 horas a  $103^\circ C$ , en 500 mL de agua destilada, añadir 33.3 g de  $HgSO_4$ . Disolver y enfriar a temperatura

ambiente, luego se lleva a un aforo de 1 L con agua en un matraz volumétrico.

- b) Solución de sulfato de plata en ácido sulfúrico B: Se añade  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a ácido sulfúrico concentrado en una proporción de 5.5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se deja reposar de uno a dos días para garantizar que se disuelva el sulfato de plata.
- c) Solución patrón de ftalato ácido de potasio (FHP): Secar a  $120^\circ\text{C}$  FHP, luego pesar aproximadamente y con precisión 0.851 g. Se lleva al aforo de 1 L en un matraz volumétrico. La DQO teórica es de 1.176  $\text{mg O}_2/\text{mg}$ . Esta solución es estable hasta 3 meses cuando se refrigera y no existe crecimiento biológico.

- Procedimiento

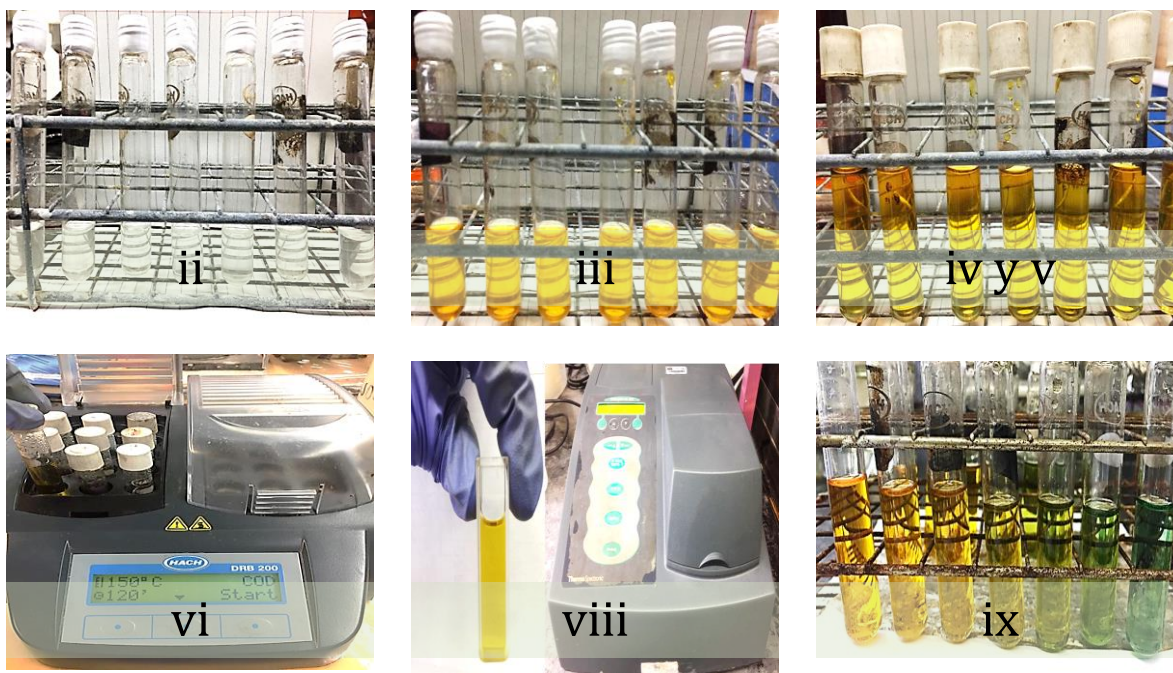


Figura 32. Diagrama experimental de la determinación de DQO.

- i. Se precalienta la estufa o equipo digestor a  $150^\circ\text{C}$  para la digestión.
- ii. Se toma una alícuota de 2.5 mL de la muestra a analizar y se vierten a los tubos de reacción





- iii. Se agrega 1.5 mL de la solución A de digestión a los tubos.
- iv. Se añade 3.5 mL de la solución B.
- v. Se cierran inmediatamente los tubos de reacción para evitar la pérdida de vapores, se debe de asegurar que cierren herméticamente. Se invierten los tubos para comprobar fugas.
- vi. Se colocan los tubos en la estufa o digestor previamente calentado durante dos horas.
- vii. Se retiran los tubos y se dejan enfriar a temperatura ambiente, se debe permitir que se asienten los sedimentos posibles presentes.
- viii. Se procede a medir la absorbancia en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 620 nm en una celda de 1 cm de paso óptico. Se obtiene la concentración sustituyendo el valor de la absorbancia medida en la ecuación de la curva de calibración
- ix. A partir de la solución patrón de FHP, se preparan diluciones, por lo que las concentraciones serán conocidas para asociarlas a los valores de absorbancia medidos. El blanco se prepara agregando 2.5 mL de agua destilada en lugar de muestra.

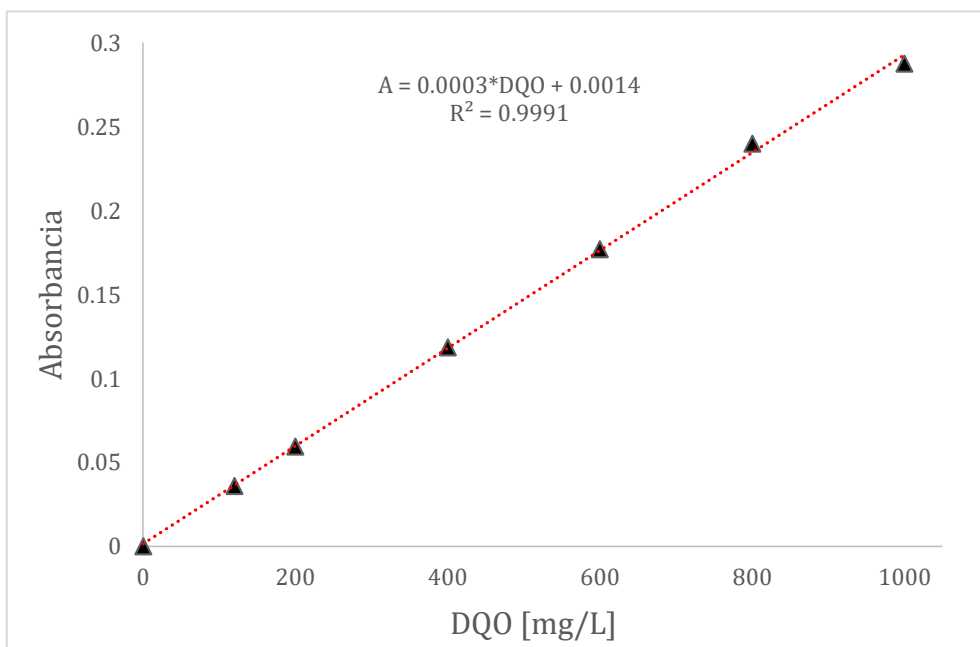
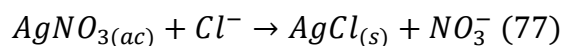


Figura 33. Curva de calibración de la DQO.

### A.1.2 Determinación de cloruros (NMX-AA-073-SCFI-2001)

La técnica analítica más conocida es el método de Mohr modificado que es prácticamente por argentometría. Esta consiste de una valoración que tiene como agente titulante nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), el cual hace precipitar al ión cloruro como cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ).



Al ir agregando el agente titulante se puede observar que se forma el precipitado que es de color blanco. Como en toda titulación saber el punto final es importante, el indicador usado es dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) el cual al inicio pinta la muestra de color amarillo virando a un rojo pardo cuando se han consumido todos los cloruros por la plata, con ello sólo se formará el dicromato de plata ( $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

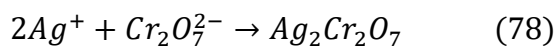


Figura 34. Vire de titulación de cloruros.

- Reactivos y patrones a preparar:
  - a) Solución patrón de  $\text{NaCl}$ . Esta sal debe estar previamente secada a  $140^\circ\text{C}$ , a partir de esto se pesa aproximadamente y con precisión



- 5.844 g, se disuelve en agua destilada para llevarlo a un aforo final de 1 L en un matraz volumétrico.
- b) Solución indicadora de  $K_2Cr_2O_7$ . Se pesa aproximadamente y con precisión 0.01 g, se disuelve en agua destilada para llevar a un aforo de 10 mL en un matraz volumétrico.
- c) Solución de  $AgNO_3$ . Pesar aproximadamente y con precisión 16.987 g, disolver en agua y llevar al aforo en un matraz volumétrico de 1 L. La solución se debe guardar en un frasco ámbar.

Algunas veces es necesario diluir la muestra a valorar, por lo tanto debe ser considerado en los cálculos como un factor de dilución. En un matraz Erlenmeyer, se agrega la muestra a evaluar o bien la dilución que se hizo de la muestra, luego se le agregan de tres a cuatro gotas de indicador pero que siempre sea el mismo número, la coloración amarilla es como en la figura 9, en seguida se procede a valorar la muestra con la solución de  $AgNO_3$ , se realiza por triplicado.

Para el cálculo de la concentración se puede utilizar la ecuación siguiente:

$$C_{Cl^-} \left[ \frac{mg}{L} \right] = \frac{mL AgNO_3 * C_{AgNO_3} * 35\,500}{mL muestra} \times f.d. \quad (79)$$

La concentración del titulante  $C_{AgNO_3}$  debe ser valorada por la solución patrón de NaCl por triplicado cada jornada experimental.

### A.1.3 ST y STV (NMX-AA-034-SCFI-2015)

Esta técnica analítica permite saber la cantidad de sólidos presentes en una muestra mediante la evaporación, con lo que hay una pérdida de agua por secado, así obteniendo los sólidos totales. Por otro lado los sólidos totales volátiles se obtienen por medio de una calcinación de la muestra. Registrando los pesos a lo largo del proceso a determinadas temperaturas permite conocer estos parámetros de forma cuantitativa.



- Procedimiento
  - i. La estufa debe llegar a una temperatura de 105°C para introducir primeramente las cápsulas, a partir de entonces deben mantenerse dentro por 20 minutos como mínimo.
  - ii. Enseguida se sacan las cápsulas y se trasladan a un desecador donde se dejan enfriando por 20 minutos.
  - iii. Pesar las cápsulas y registrar la masa leída.
  - iv. Se debe de repetir el ciclo horno (estufa)-desecador las veces necesarias con el fin de llegar a masa constante de las cápsulas, esto sucede cuando se registra un cambio en la masa  $\leq 0.005$  g. Se registra la masa final obtenida.
  - v. Se agregan aproximadamente 5 g de muestra a las cápsulas puestas a masa constante y se introduce de nuevo a la estufa a 105°C para secar totalmente.
  - vi. Se trasladan las cápsulas al desecador para dejar enfriar como mínimo 20 minutos
  - vii. Pesar la capsula con el residuo de la muestra, es necesario repetir el ciclo horno-desecador de las capsulas con la muestra a fin de obtener un cambio en la masa  $\leq 0.005$  g. Registrar esta masa obtenida.
  - viii. Posteriormente introducir de nueva cuenta las cápsulas a la mufla a una temperatura de 550°C por al menos 20 minutos.
  - ix. Sacar las cápsulas e introducirlas al desecador por otros 20 minutos.
  - x. Pesar con las capsulas con el residuo de calcinación, repetir el paso vii y registrar la masa final obtenida.
- Cálculos

$$\%ST = \frac{m_S}{m_H} \times 100 \quad (80)$$

$$\%STV = \frac{m_S - m_c}{m_s} \times 100 \quad (81)$$



Donde  $m_s$  y  $m_H$  es la masa de la muestra antes y después del secado,  $m_c$  es la masa de la muestra después de la calcinación en la mufla, en todas ellas restando el valor de la cápsula a masa constante.

#### **A.1.4 Determinación de Alcalinidad y AGV**

La alcalinidad total se compone de la alcalinidad bicarbonática, y debida a los AGV's principalmente y en menor medida a los fosfatos que es despreciable. Por medio de una titulación volumétrica con ácido estandarizado, se tienen en cuenta dos valores de pH, uno de 5.75 que corresponde a la alcalinidad bicarbonática y un segundo valor de 4.3 que es corresponde a la alcalinidad debida a los AGV's (DiLallo & Orris E., 1961; Pérez & Torres, 2008).

Los métodos para la determinación de AGV pueden requerir de equipo especializado y de mucho tiempo, por lo que una aproximación al cálculo de estos es mediante una titulación volumétrica que permite ahorrar tiempo y requiere de material de laboratorio accesible.

La reducción del pH a 3.3 descompondrá el ión bicarbonato y poner a ebullición la muestra hace que remueva todo el ácido carbónico y  $CO_2$  remanente. Con lo anterior al realizar la titulación en retroceso con una solución básica estandarizada tomando en cuenta los valores de pH de 4 a 7 incluirá a los ácidos orgánicos, así teniendo una aproximación válida de la alcalinidad de los AGV's (DiLallo & Orris E., 1961).

- Reactivos y patrones
  - a) Solución de  $H_2SO_4$  0.1 N. Medir aproximadamente 2.66 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, preparar una cama de agua destilada en un matraz volumétrico de 1 L. Verter cuidadosamente el volumen de ácido en el matraz, agregar agua y llevar al aforo cuando se atempere la solución.
  - b) Solución patrón de  $CaCO_3$ . Poner a secar en la estufa carbonato de calcio a  $105^\circ C$  de dos a tres horas, ponerlo en un desecador



transcurrido el tiempo. Pesarse aproximadamente y con precisión 5 g, disolverlo y llevarlo al aforo en un matraz de 1L.

- c) Solución de NaOH 0.1 N. Pesarse aproximadamente y con precisión 4 g de hidróxido de sodio y llevar al aforo con agua destilada en un matraz volumétrico de 1 L.
- d) Solución patrón de FHP. Secar a 120°C, enseguida colocarlo en el desecador y esperar a que se atempere. Pesarse aproximadamente y con precisión 5.1 g, llevar al aforo en un matraz volumétrico de 250 mL.

$$\text{Alcalinidad total} = \frac{v \cdot N_{H_2SO_4} * 50000}{mL_{muestra}} \quad (82)$$

Si la normalidad del ácido es 0.1 N, entonces la ecuación se simplifica a:

$$\text{Alcalinidad total} \left[ \frac{mgCaCO_3}{L} \right] = \frac{v * 5000}{mL_{muestra}} \quad (83)$$

Donde  $v$  es el volumen de ácido gastado para llegar desde el pH inicial de la muestra hasta los valores de 5.75 y 4.3. y  $N_{H_2SO_4}$  es la normalidad del ácido sulfúrico, la cual puede cambiar dependiendo el tipo de muestra a analizar.

Por otra parte el cálculo de los AGV's es el siguiente:

$$AGV's \left[ \frac{mgCH_3COOH}{L} \right] = \frac{(v_2 - v_1) \cdot N_{NaOH} * 60000}{mL_{muestra}} \times f_{c1,2} \quad (84)$$

Siendo la normalidad del hidróxido de sodio  $N_{NaOH}$  igual a 0.1 N, entonces queda:

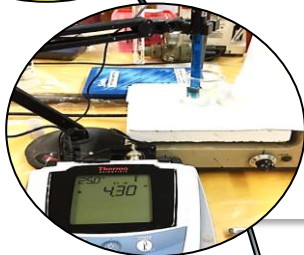
$$AGV's \left[ \frac{mgCH_3COOH}{L} \right] = \frac{\Delta v * 6000}{mL_{muestra}} \times f_{c1,2} \quad (85)$$

$$f_{c1,2} = 1.5 \text{ si } \frac{\Delta v * 6000}{mL_{muestra}} > 180, \text{ en caso contrario } f_{c1,2} = 1 \quad (86)$$

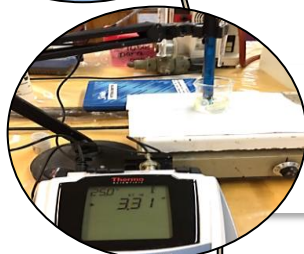
En la ecuación anterior  $\Delta v$  representa la diferencia de volumen entre pH 4 y 7 en la titulación en retroceso con NaOH.



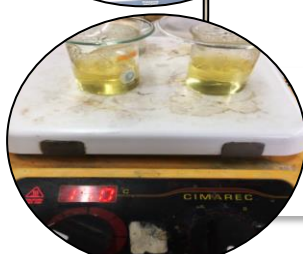
i. Se agrega con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  una muestra y se llega un valor de pH de 5.75 y se registra el volumen gastado.



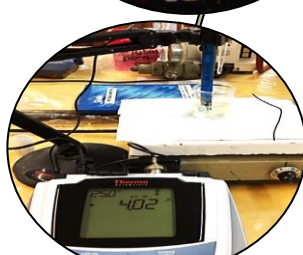
ii. Se agrega más ácido para llegar a un valor de pH de 4.3. Tomar nota



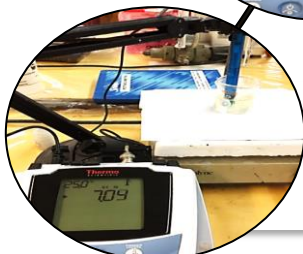
iii. Se sigue agregando ácido para llegar a un pH de 3.3



iv. Se pone a ebulir durante 3 minutos las muestras.



v. Se procede a agregar NaOH hasta un pH de 4, se toma nota del volumen gastado.



vi. Se agrega más NaOH para llegar a un pH de 7, se registra el volumen gastado.

Figura 35. Diagrama experimental de la determinación de Alcalinidad y AGV.



## A.2 Potencial Bioquímico de Metano (PBM)

Es una prueba experimental que permite evaluar la biodegradabilidad de un sustrato, esté en forma líquida o gaseosa, por medio del proceso de DA, así como la máxima producción  $\text{CH}_4$ .

En las pruebas de PBM influyen cuatro principales factores: el sustrato, el inóculo, las condiciones de operación y las experimentales.

### *Sustrato*

El sustrato a emplear debe ser caracterizado previamente a la realización de la prueba de PBM, dentro los parámetros a determinar a fin de conocer el contenido de materia orgánica son: %ST, %STV, DQO, alcalinidad y AGV's, cuyo procedimiento experimental de cada uno para determinarlos ha sido descrito anteriormente.

### *Inóculo*

Es necesario que se emplee un lodo fresco que provenga de un reactor anaerobio. Al igual que el sustrato es deseable que el inóculo esté caracterizado con los parámetros %ST, %STV.

Se debe tomar en cuenta que la alcalinidad disminuye al diluir el inóculo y a lo largo del proceso anaerobio por lo que es necesario proveer de una fuente de alcalinidad, pudiéndose adicionar  $\text{NaHCO}_3$  a un valor cercano de  $3 \text{ g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ , lo que permite operar dentro de un intervalo aceptable de pH para evitar la inhibición del proceso (cf. § [1.6.1](#)).

### *Condiciones experimentales*

- Montaje de los reactores
  - i. Los ensayos experimentales deben realizarse por triplicado de cada condición a evaluar, del mismo modo debe considerarse para los controles positivo y endógeno.





- ii. Se debe cumplir con la relación dos a uno en cuanto a I/S en [g<sub>sv</sub>]. Por ello debe tomarse en cuenta el volumen de trabajo del reactor y la caracterización del sustrato e inóculo.
- iii. Se debe adicionar un medio de cultivo basal, lo que se refiere a una solución de nutrientes, la cual lleva los siguientes reactivos para llevar al aforo de 1 L.

Tabla 22. Concentraciones de reactivos de la solución de micronutrientes

Compuesto	Concentración
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2000 mg/L
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2000 mg/L
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	500 mg/L
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30 mg/L
ZnCl <sub>2</sub>	50 mg/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50 mg/L
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	90 mg/L
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50 mg/L
EDTA	1000 mg/L
HCl concentrado	1 gota

- iv. Realizando los pasos anteriores se cierran los reactores con los tapones de plástico y respectivos cabezales.
- v. En una de las boquillas del reactor se coloca una pieza de manguera Tygon que cuente con abrazadera.
- vi. Para garantizar las condiciones anaerobias se deben seguir los siguientes pasos.
  - a) Conectar las mangueras del sistema de purga de N<sub>2</sub> a una de las boquillas que queda libre de los reactores, se procede a desplazar el aire presente del espacio cabeza del reactor aproximadamente por 10 segundos.
  - b) Al terminar el procedimiento de purga, inmediatamente conectar la manguera con abrazadera a la otra entrada del recipiente de tal forma que el sistema queda aislado.



- vii. Colocar todos los reactores dentro del baño de agua y sustituir rápidamente en cada entrada por las mangueras que deben ir conectadas a las botellas de absorción de CO<sub>2</sub> y a su respectiva celda de flujo.
- viii. Ajustar la temperatura del baño a la temperatura de trabajo requerida según las condiciones establecidas (mesofílica 37°C).
- ix. Habiendo realizado los pasos anteriores, se inicia el programa de registro de los datos con el software del AMPTS II.

### *Condiciones de operación*

El equipo *Bioprocess Control-AMPTS II* consta de tres unidades: baño térmico, donde se colocan los reactores, la unidad fijadora de CO<sub>2</sub> y la unidad medidora de flujo, se observan en respectivo orden en la Figura 36.



Figura 36. Equipo de PBM

- Baño térmico
  - i. Colocar la rejilla que divide los reactores.
  - ii. El agua a utilizar para el baño es recomendable que sea desionizada o destilada con el fin de evitar incrustaciones.
- Unidad fijadora de CO<sub>2</sub>

Se prepara la solución absorbidora de CO<sub>2</sub> de acuerdo al siguiente procedimiento:



- i. Solución A: preparar una solución 3 M de NaOH, considerando preparar un volumen que permita llenar cada una de las botellas con 80 mL.
  - ii. Solución B: prepararla acorde a la proporción de 40 mg de timolftaleína en 9 mL de etanol al 99.5% seguido de 1 mL de H<sub>2</sub>O, resultando en 0.4% de timolftaleína.
  - iii. Solución C: Guardar la proporción de 5 mL de la solución B por 1 mL de la solución A. Es de suma importancia el recambio de la solución C toda vez que haya tenido un cambio de color de azul intenso a un azul claro, lo que evidencia la utilidad de la solución B por un cambio de pH, con lo cual no podrá fijar más CO<sub>2</sub>.
  - iv. Adicionar 80 mL de la solución C a cada uno de los frascos de la unidad fijadora de CO<sub>2</sub>. Asegurarse de que las mangueras estén correctamente conectados a su correspondiente número de reactor del medidor de flujo.
- Unidad medidora de flujo
    - i. Agregar agua destilada hasta el nivel sugerido.
    - ii. Es necesario revisar de forma periódica el nivel de agua para que se encuentre al nivel de agua antes dicho.
    - iii. Verificar que no haya residuos en el agua pues si no está limpia puede ocasionar taponamientos en este módulo del equipo.

- Monitoreo del sistema AMPTS II

Es importante la revisión diaria de que el nivel de agua se encuentre en el recomendable, tanto para la unidad medidora de flujo como para el baño térmico. Llenar con agua para alcanzar el nivel requerido.

Además cerciorarse de que la manguera Tygon no se encuentre doblada de modo que pueda obstruir el paso del biogás producido para medir su flujo.

Cuando el color de las botellas del módulo de absorción de CO<sub>2</sub> sea incoloro debido a un cambio de pH (por el indicador timolftaleína), ello demuestra que



la capacidad de absorción está debajo de la óptima, por lo cual es necesario reemplazar la botella por una con solución nueva, así se evita que el CO<sub>2</sub> pase al dispositivo de medición de volumen de gas.

- Paro de las pruebas

Recurrir a los criterios i o ii para determinar el fin del ensayo.

- i. Aplicar el criterio de tiempo de paro cuando la curva de producción de CH<sub>4</sub> se vuelve asintótica.
- ii. Detener la prueba cuando la producción diaria de metano de acuerdo a los datos registrados ha sido < 1% del volumen acumulado durante tres días consecutivos.

Es posible generar un informe con los datos obtenidos de los ensayos realizados.

#### A.2.1 Cantidad de SV de inóculo y sustrato en la prueba de PBM

Una de las condiciones experimentales que fue fijada es la relación I/S en un valor 2:1, en la Tabla 23 se muestran las cantidades que fueron agregadas en el montaje de los reactores anaerobios, estos valores fueron calculados de acuerdo a los resultados de la caracterización (Ver [Tabla 14](#) y [Tabla 15](#)).

Tabla 23. Cantidad de inóculo y sustrato en sólidos volátiles.

Prueba de digestión	Sin pretratamiento		Con pretratamiento	
	Inóculo [g <sub>sv</sub> ]	Sustrato [g <sub>sv</sub> ]	Inóculo [g <sub>sv</sub> ]	Sustrato [g <sub>sv</sub> ]
Cloruros	2.80	1.40	2.70	1.35
Sulfatos	2.69	1.35	2.69	1.34

### A.3 Símbolos y especies químicas involucradas en los POA

$\text{Cl}^\bullet$	Radical cloro
$e_{cb}^-$	Electrón promovido a la banda de conducción
$\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$	Complejo Fe (III)-peroxo
$h_{vb}^+$	Energía en la banda de valencia
$\text{HO}_2^\bullet$	Radical hidroperoxilo
$\text{H}_2\text{O}^+$	Agua ionizada
$\text{HSO}_4^-$	Ión bisulfato
$\text{MO}_x$	Superficie de óxido metálico del electrodo
$\text{MO}_{x+1}$	Superóxido metálico
$\text{MO}_x(\text{OH}^\bullet)$	Radical hidroxilo fisisorbido a la superficie del electrodo
$\text{OH}^\bullet$	Radical hidroxilo
$\text{OH}^\bullet_{\text{ads}}$	Radical hidroxilo adsorbido
$\text{O}_2^{\bullet-}$	Radical superóxido
$\text{O}(^1\text{D})$	Átomo de oxígeno en estado excitado
$\text{O}_3^{\bullet-}$	Ozono en estado excitado
$\text{R}^\bullet$	Radical general de un compuesto orgánico
$\text{R}^+$	Radical carbocatiónico
$\text{RO}^\bullet$	Radical oxilo
$\text{ROO}^\bullet$	Radical peroxilo
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	Radical sulfato
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Ión persulfato

### A.4 Dimensiones geométricas del reactor de OA y electrodos

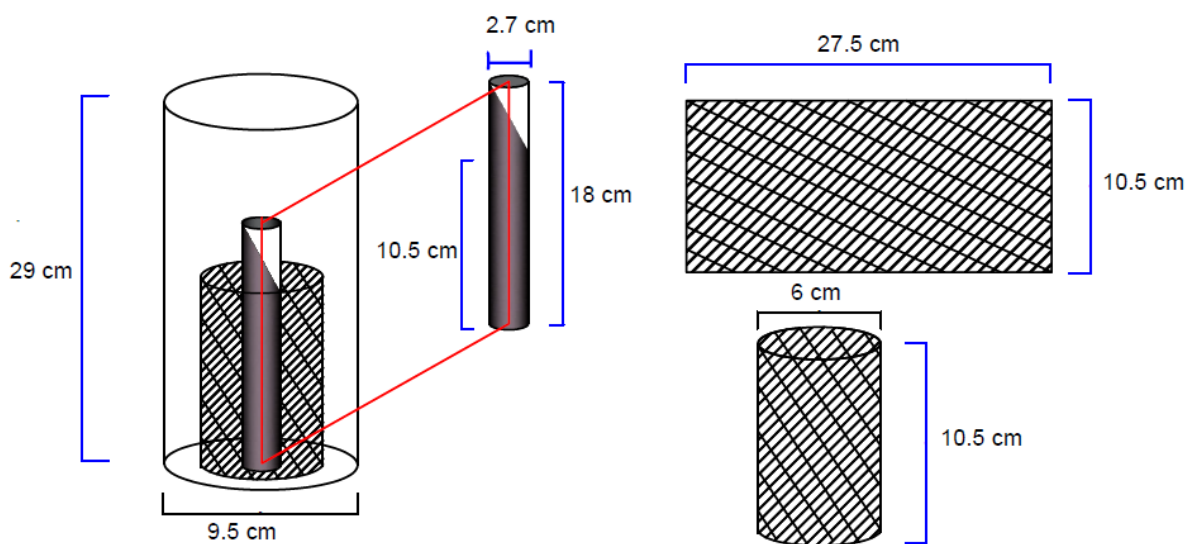


Figura 37. Características geométricas del reactor de OA y electrodos.