



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Efecto de metales traza en la producción de biogás  
en reactores en lote alimentado a partir de lodos  
secundarios pretratados**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Químico**

**P R E S E N T A**

Luis Angel González Moncayo

**TUTOR DE TESIS**

Dr. Ulises Durán Hinojosa



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE PROF: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA**

**VOCAL PROF: RODOLFO ZANELLA SPECIA**

**SECRETARIO PROF: ULISES DURÁN HINOJOSA**

**1° SUPLENTE PROF: SERGIO ADRIAN GARCIA GONZALEZ**

**2° SUPLENTE PROF: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Ingeniería UNAM (IINGEN), Laboratorio de  
Ingeniería Ambiental (LIA)

Circuito escolar S/N. Ciudad Universitaria. CP. 04510. México,  
D.F.

**ASESOR DEL TEMA:**

\_\_\_\_\_  
**Dr. Ulises Durán Hinojosa**

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_  
**Luis Angel González Moncayo**

**Esta investigación fue financiada por el proyecto de clúster de biocombustibles gaseosos 247006, del Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sostenibilidad Energética.**



**El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería que cuenta con certificación de la calidad ISO 9001:2008 otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016 vigente al 11 de enero de 2019.**

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Marco teórico.....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Características de los lodos .....	6
1.1.2 Clasificación de lodos.....	8
1.1.3 Caracterización de lodos.....	10
1.1.4 Estabilización de lodos.....	12
1.1.5 Digestión anaerobia (DA).....	14
1.1.6 Pretratamientos de lodos secundarios.....	28
1.1.7 Ácido Peracético como pretratamiento (APA) .....	31
1.1.8 Electrooxidación como pretratamiento (PEO).....	31
1.1.9 Bioestimulación de metales traza en la DA de lodos secundarios .....	32
<b>2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1 Justificación.....</b>	<b>39</b>
<b>2.2 Objetivos.....</b>	<b>40</b>
2.2.1 Objetivo general .....	40
2.2.2 Objetivos particulares.....	40
<b>2.3 Hipótesis .....</b>	<b>40</b>
<b>3 METODOLOGÍA .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Muestreo de lodos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Preparación de sustratos .....</b>	<b>42</b>
3.2.1 Pretratamiento con ácido peracético (APA) .....	42
3.2.2 Pretratamiento con electrooxidación (PEO).....	43
<b>3.3 Monitoreo y operación de reactores semilla.....</b>	<b>44</b>
<b>3.4 Pruebas de PBM .....</b>	<b>46</b>

3.5	Técnicas analíticas .....	48
3.6	Cálculos.....	49
3.7	Análisis de resultados .....	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>53</b>
4.1	Evaluación del efecto de los metales traza en la DA de lodos SP, PEO y APA. ....	53
4.2	Análisis comparativo del efecto de los metales traza en la DA de lodos SP con pretratamiento PEO y APA.....	59
4.3	Evaluación del efecto de los metales traza en la DA de lodos SP, APA y PEO en reactores semicontinuos.....	63
4.3.1	Resultados del monitoreo en el pH, la alcalinidad y factor $\alpha$ .....	64
4.3.2	Resultados del monitoreo en la remoción de SV.....	66
4.3.3	Resultados del monitoreo en la remoción de DQO .....	68
4.3.4	Evaluación de la generación de AGV's y producción de metano .....	71
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>75</b>
5.1	Conclusiones .....	75
5.2	Recomendaciones .....	76
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>83</b>

## INDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Composición química y propiedades de lodos crudos y digeridos. ....	7
Tabla 2. Tipos de lodos generados en las etapas del tratamiento de agua residual. ....	10
Tabla 3. Parámetros más frecuentes estudiados en los lodos. ....	11
Tabla 4. Límites permisibles de metales pesados en lodos. ....	11
Tabla 5. Límites permisibles de metales pesados en biosólidos según la NOM. ....	12
Tabla 6. Límites máximos permisibles de patógenos en lodos y biosólidos según la NOM. ....	12
Tabla 7. Diferencias entre operación mesofílica y termofílica. ....	15
Tabla 8. Microorganismos en la DA. ....	18
Tabla 9. Efecto del cambio del pH en la DA. ....	19
Tabla 10. Comparativa de operaciones en la DA. ....	21
Tabla 11. Características generales y composición del biogás. ....	22
Tabla 12. Metales bioestimulantes. ....	33
Tabla 13. Funciones específicas de Fe, Ni, Co y Mo. ....	34
Tabla 14. Efectos encontrados en Fe, Ni, Co y Mo. ....	35
Tabla 15. Concentraciones de inhibición de Fe, Ni, Co y Mo. ....	37
Tabla 16. Concentraciones de los metales traza para cada pretratamiento. ....	45
Tabla 17. Parámetros iniciales del montaje de las pruebas de PBM. ....	47
Tabla 18. Técnicas analíticas en el LIA. ....	49
Tabla 19. Referencias de técnicas analíticas APHA utilizadas. ....	49

# INDICE DE FIGURAS

---

Figura 1. Formación de metano por acción de los microorganismos metanogénicos .....	17
Figura 2. Etapas de la digestión anaerobia de lodos. ....	17
Figura 3. a) Esquema de digester de una etapa y b) Digester huevo o semilla de una etapa. ....	22
Figura 4. Medición de metano en ensayos. ....	27
Figura 5. Lodos activados del cerro de la estrella y drenaje de captura de lodo secundario. ....	41
Figura 6. Tanques para la preparación de APA. ....	43
Figura 7. Equipo para la preparación de PEO. ....	44
Figura 8. Configuración de los reactores anaerobios PEO, Blanco y APA. ....	44
Figura 9. Esquema de las dimensiones de los reactores de lote. ....	46
Figura 10. Ensayos en lote de cinéticas APA y PEO. ....	48
Figura 11. Eficiencias de remoción de DQO y de SV a partir de lodos SP. ....	54
Figura 12. Curva de producción de metano y producción máxima de metano para cada ensayo a partir de lodos SP. ....	54
Figura 13. Eficiencias de remoción de DQO y de SV a partir de lodos PEO. ....	55
Figura 14. Curva de producción de metano y producción máxima de metano para cada ensayo a partir de lodos PEO. ....	56
Figura 15. Eficiencias de remoción de DQO y de SV a partir de lodo APA. ....	57
Figura 16. Curva de producción de metano y producción máxima de metano para cada ensayo a partir de lodos APA. ....	58
Figura 17. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de SV, para lodos SP y PEO. ....	59
Figura 18. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de DQO, para lodos SP y PEO. ....	60
Figura 19. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en el PBM para lodos SP y PEO. ....	61
Figura 20. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de SV, para lodos SP y APA. ....	61
Figura 21. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de DQO, para lodos SP y APA. ....	62
Figura 22. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en el PBM para lodos SP y APA. ....	63
Figura 23. Perfil de pH, alcalinidad y factor $\alpha$ en reactores SP, APA y PEO. ....	65
Figura 24. Perfil de remoción de SV en reactores SP, APA y PEO. ....	66
Figura 25. Perfil de SV antes y después de metales traza en reactores SP, APA y PEO. ....	67
Figura 26. Perfil de remoción de DQO en reactores SP, APA y PEO. ....	69

Figura 27. Perfil de DQO antes y después de metales traza en reactores SP, APA y PEO .....	70
Figura 28. AGV's en reactores SP, APA y PEO.....	71
Figura 29. Perfil de DQO teórico de metano en reactores SP, APA y PEO.....	73
Figura 30. Perfil de flujo teórico de metano en reactores SP, APA y PEO .....	74

# NOMENCLATURA

---

**AGV's:** Ácidos grasos volátiles

**APA:** Pretratamiento por ácido peracético

**Ctrl:** Control

**DA:** Digestión anaerobia

**DQO:** Demanda química de oxígeno

**DQOs:** Demanda química de oxígeno soluble

**DQOt:** Demanda química de oxígeno total

**EPS:** Sustancias poliméricas extracelulares

**LA:** Lodos activados

**PEO:** Pretratamiento por electrooxidación

**PTAR:** Planta de tratamiento de aguas residuales

**PBM:** Potencial bioquímico de metano

**SP:** Sin pretratamiento

**ST:** Sólidos totales

**SV:** Sólidos volátiles

**S/X<sub>0</sub>:** Relación sustrato/inóculo

## RESUMEN

---

La presente investigación contribuye al estudio de metales traza en la digestión anaerobia de lodos secundarios pretratados, aportando evidencia, por un lado, del efecto que cada metal tiene en el potencial bioquímico de metano, y por otro, el efecto en mezcla de estos metales en reactores semicontinuos; con la finalidad de evaluar la producción de metano por la bioestimulación que aportan ciertos metales en la digestión de lodos.

La digestión anaerobia es una alternativa viable para el tratamiento de lodos residuales, ya que disminuye el efecto negativo de los lodos al ambiente, produce energía en forma de biogás y los lodos estabilizados pueden ser utilizados como fertilizantes en campos agrícolas. Sin embargo, la estabilización de lodos secundarios tiene como etapa limitante la hidrólisis, por lo que se requiere de pretratamientos químicos que incrementen la solubilización de la materia orgánica. Algunas estrategias para incrementar la solubilización de la materia orgánica y estimular la producción de metano se basan en el rompimiento inicial de las células por medio de pretratamientos, así como en la adición de metales traza que mejoran la conversión de la materia orgánica a metano y mantiene la estabilidad de la digestión. Se ha encontrado que específicamente Fe, Ni, Co y Mo son nutrientes esenciales en el metabolismo anaerobio.

Para este propósito se utilizaron lodos secundarios provenientes de la PTAR cerro de la estrella, los cuales fueron pretratados con 500 ppm de ácido peracético (APA) y con la aplicación de electrooxidación a una densidad de corriente de 28.6 mA/cm<sup>2</sup> (PEO). Las pruebas de PBM evidenciaron que para lodos no pretratados, Fe y Ni, fueron los metales que más efectos positivos aportaron a la digestión y generaron un incremento del 18% y 17% en la producción de metano con respecto al control. De igual manera los lodos pretratados con PEO, generaron un incremento del 21% y 19% en la producción de metano cuando se suplementaron con Fe y Ni respectivamente. En los ensayos con lodos pretratados por APA, se obtuvieron las

mayores tasas de producción de metano de alrededor de 250 L-N CH<sub>4</sub>/Kg SV<sub>i</sub>, pero este incremento se debió a la acción del pretratamiento.

Por otra parte, al evaluar la mezcla de metales traza en reactores semicontinuos aparentemente no se obtuvo un cambio significativo en las variables de respuesta (remoción de DQO y SV, y producción de metano). Al compararse los reactores semicontinuos alimentados con lodos pretratados por PEO y APA con el reactor alimentado con lodo no pretratado, los primeros tuvieron más altas remociones de SV y DQO. Es importante resaltar que, debido a la baja producción de metano o posibles fugas indetectables de biogás en los reactores, no se pudo medir la tasa de producción de metano durante el monitoreo, por lo que se reporta la producción teórica esperada de metano, que se calculó en base a un balance de DQO removida por el sistema.

Conforme al análisis de resultados, se tiene que el pretratamiento APA fue el más adecuado para incrementar la producción de metano y una ruta viable para la remoción de SV y DQO. Por lo tanto, los resultados obtenidos en la presente tesis sugieren que la suplementación con metales traza, específicamente Fe y Ni, incrementan la producción de metano y permiten una mayor estabilidad de la digestión de lodos.

# 1 INTRODUCCIÓN

---

Actualmente la humanidad se ha visto en un problema muy grande con el manejo del agua y su aprovechamiento para preservar la vida; problemas como el incremento de la población, el uso inadecuado de los recursos, el incremento de la contaminación, entre otros, han afectado seriamente la calidad de los ecosistemas generando como consecuencia afectaciones a millones de vidas animales y humanas.

De acuerdo con el informe de Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento de la Comisión Nacional del Agua CONAGUA, los principales problemas de escasez de agua en México son la sobreexplotación de mantos acuíferos, la contaminación del agua, la escasa red de alcantarillado, la mala distribución de agua potable tanto en zonas urbanas como rurales y una mala distribución equitativa del agua en el país; todo esto añadido al incremento de población mundial que ha pasado de 3.6 mil millones en 1970 a 7.3 mil millones de habitantes en 2015 (CONAGUA, 2016).

Es por ello que la gestión de los recursos hídricos se ha convertido en tema apremiante en materia ambiental en México. Particularmente, el país enfrenta un gran problema en el sector de tratamiento de agua residual, de manera que se ha visto que el número de plantas de tratamiento de agua residual que operan alrededor de todo el país es insuficiente y los caudales de agua residual se incrementan significativamente con cada año. Actualmente se tratan caudales de aproximadamente 121 m<sup>3</sup>/s en las 2,477 plantas distribuidas en todo el país (CONAGUA, 2016), y están integradas por unidades de pretratamiento, sedimentación primaria y secundaria, sistemas biológicos, físicos, disposición y tratamientos de lodos, para cumplir con la función de generar un efluente reutilizable libre de toxinas y patógenos, y que cumpla con la normatividad vigente en materia ambiental.

Los lodos son el resultado del proceso de tratamiento de agua residual, y usualmente están presentes en forma líquida o semisólida con un contenido del

0.25% al 12% de sólidos en peso, dependiendo del proceso y operación en el que se estén llevando; y que, debido a su naturaleza, su proceso, reusó y disposición representa quizá el problema más grande en las PTAR's (Metcalf & Eddy, 2014).

A consecuencia de los grandes caudales del tratamiento de agua residual, se generan aproximadamente 3,500 toneladas de lodo seco al día, de los cuales más del 90% se disponen de manera cruda o semi-tratada (CONAGUA, 2014), lo que ha provocado un serio problema relacionado con la disposición y riesgo a la salud pública. Es por ello que a esta problemática, las leyes mexicanas han creado la Norma Oficial NOM-004-SEMARNAT-2002 para regular y disponer los lodos residuales de las PTAR, haciendo referencia al manejo y límites máximos permisibles de contaminantes, y la NOM-083-SEMARNAT-2003 que especifica las características de diseño, construcción y operación del sitio de disposición de los lodos para garantizar que se cumpla con las reglas sanitarias y de acondicionamiento, y así, ser una opción amigable al medio ambiente (SEMARNAT, 2003).

Las PTAR's conllevan procesos de filtración y espesado (procesos físicos), y/o digestión aerobia, anaerobia (procesos biológicos) para estabilizar y neutralizar el lodo generado antes de disponerse en un relleno sanitario (CONAGUA, 2016) y así cumplir con las normas para la generación de un lodo más estable para su disposición final. En el caso de los procesos biológicos en las PTAR, estos tienen el propósito fundamental de eliminar la materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal y compuestos que contienen nitrógeno y fósforo (Metcalf & Eddy, 2014).

Los lodos activados (LA) como proceso biológico, maneja una alta carga de microorganismos, principalmente bacterias, protozoarios y hongos que se mantienen en suspensión mediante agitación y en contacto con un suministro de oxígeno disuelto, conllevando así, la oxidación de la materia orgánica presente de las aguas residuales (Rajasulochana & Preethy, 2016). Aunque es una técnica muy usada actualmente, presenta la desventaja de conllevar un elevado costo de operación, ya que requiere grandes suministros de aire que consume energía, y

como consecuencia del proceso, se genera una gran cantidad de biomasa que requiere ser tratada posteriormente para reducir su volumen, el contenido de microorganismos patógenos, los malos olores e inhibir el potencial de putrefacción, lo que en conjunto aumentaría la estabilidad biológica de estos lodos (Labatut *et al.*, 2014).

Es por ello que la estabilización de lodos, particularmente la digestión anaerobia (DA), ha demostrado ser un proceso atractivo ya que sus ventajas han sido atribuidas a:

- La reducción de biomasa o materia orgánica de lodos residuales.
- La conversión de materia orgánica en forma de biogás rico en metano para la generación de energía renovable en forma de electricidad.
- La reducción de la contaminación y toxicidad de la emisión de materia orgánica.
- Ser fuente de inversión energética para incrementar la sustentabilidad de las PTAR's.
- La estabilización de los biosólidos para un apto reúso en campos agrícolas (Labatut *et al.*, 2014).

La DA es una alternativa actualmente muy empleada en las PTAR's, mostrando una reducción aproximadamente del 24% del volumen de lodos y la generación de energía en forma de metano (biogás), alrededor de 0.31 m<sup>3</sup> por cada kg de sólidos totales (ST), estimado a que cada metro cúbico de metano generado equivale aproximadamente a 6kW-h (Deublein & Steinhauser, 2010), y que en algunos casos este sistema representa una reducción del 30% del costo de manejo y disposición anual (Noyola, 1998).

En el caso específico de la DA para el tratamiento de lodos secundarios, es indispensable que se empleen pretratamientos químicos, ya que estos lodos están formados por sustancias poliméricas extracelulares de difícil degradación (Boehler & Siegrist, 2006; Inman, 2004) que reflejan una menor biodegradabilidad anaerobia en comparación con otras materias orgánicas, debido a limitaciones que poseen en

la etapa de hidrólisis por la naturaleza recalcitrante de algunos componentes (exopolímeros) que se forman (Ghosh, 1998). Además, debido a que en la DA existen reacciones químicas, bioquímicas y microbiológicas asociadas al metabolismo de numerosos microorganismos, es fundamental la adición de elementos traza para garantizar una buena producción de metano (Mancillas, 2012).

## **1.1 Marco teórico**

### **1.1.1 Características de los lodos**

El propósito principal del manejo de aguas residuales en las PTAR's es remover de manera eficiente la carga de patógenos y contaminantes de modo que pueda hacerse un uso adecuado de los efluentes generados y lodos para su disposición final en rellenos sanitarios disminuyendo los impactos al medio ambiente. Sin embargo el exceso de lodo municipal generado de las PTAR's han generado grandes problemas de contaminación, y su tratamiento requiere grandes aportes de energía, y entre el 25% y el 60% del costo total de operación en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Xiao *et al.*, 2018). Es por ello que es necesario hacerse de estudios a fondo para encontrar la mejor forma de disponerse y reducir el costo de su tratamiento.

A continuación, se presentan las características físicas, químicas y biológicas, principales de los lodos generados en PTAR.

#### **1.1.1.1 Características químicas**

Los lodos son generados a consecuencia de los procesos de las aguas residuales de las PTAR, y estos son el producto de la concentración de los sólidos contenidos en el efluente proveniente del exterior ya sea de caudales municipales o industriales.

Los lodos generados en los procesos de las PTAR's para el tratamiento de aguas residuales, suelen acumular una serie de metales y compuestos químicos en forma de materia orgánica e inorgánica como son mostrados en la Tabla 1, y estos reflejan la calidad del agua residual de donde proceden y de como son tratados.

Tabla 1. Composición química y propiedades de lodos crudos y digeridos.

Concepto	Lodos primarios crudos	Lodos primarios digeridos	Lodos secundarios crudos
Sólidos totales secos (% de ST)	2.0-8.0	6.0-12.0	0.83-1.16
Sólidos volátiles (% de ST)	60-80	30-60	59.88
Aceites y grasas (% de ST)			
Solubles en éteres	6.0-30	5.0-20	-
Extractos de éter	7.0-35	-	-
Proteínas (% de ST)	20-30	15-20	5.0-12
Nitrógeno (N % de ST)	1.5-4	1.6-6.0	32-41
Fosforo (P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % de ST)	0.8-2.8	1.5-4.0	2.4-5.0
Potasio (K <sub>2</sub> O % de ST)	0-1	0-3.0	2.8-11.0
Celulosa (% de TS)	8.0-15.0	8.0-15.0	0.5-0.7
Hierro (no como sulfato)	2.0-4.0	3.0-8.0	-
Silicio (SiO <sub>2</sub> % de ST)	15.0-20.0	6	-
pH	5.0-8.0	6.5-7.5	6.5-8.0
Alcalinidad (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	500-1500	2500-3500	580-1100
Ácidos orgánicos (mg/L como HAc)	200-2 000	100-600	1100-1700
Contenido de energía (KJ ST/Kg)	10 000-12 500	9 000- 14 000	19 000-23 000

Fuente: (Metcalf & Eddy, 2003)

Por sus características generales, los lodos secundarios poseen una saturación mayor de ácidos grasos orgánicos junto con una menor carga orgánica y una menor biodegradabilidad a comparación de lodos primarios, misma que en efecto hace que su toxicidad y disposición sea más difícil de tratar y requieran énfasis en su manejo (Boehler & Siegrist, 2006; Inman,2004).

### 1.1.1.2 Características físicas

Las características del efluente generado de estas plantas suelen ser de dos fases (líquida y sólida) y frecuentemente se presentan en forma de sólidos suspendidos en agua.

La densidad, la distribución de tamaño de partícula, la capacidad de floculación, el tamaño del flóculo, la viscosidad del lodo y la dimensión fractal, son propiedades físicas de los lodos (Varnero 2011).

El tamaño de partícula es muy variable para cada caso, y es un factor que incide inversamente en la facilidad para desaguar el lodo y directamente para la estabilización de este (Dimock & Morgenroth, 2006). Con un tamaño de partícula entre 1 y 10 micras, el secado se favorece, y la sedimentabilidad o velocidad de

sedimentación depende de la concentración de sólidos suspendidos (SS), viscosidad del líquido, propiedades fisicoquímicas y electrostáticas de la materia en suspensión (Prorot *et al*, 2011).

#### **1.1.1.3 Características biológicas**

Las bacterias son los microorganismos en mayor proporción de la biomasa generada en lodos activados (95%) y el resto de virus, protozoarios, fungí, metazoos y algas (Chen *et al*, 2008). Estos organismos unicelulares crecen en el agua residual consumiendo la materia orgánica biodegradable tales como proteínas, carbohidratos, lípidos y otros compuestos. Los lodos también contienen coliformes por la contaminación fecal de humanos y animales.

Las condiciones de operación de las plantas de tratamiento, la concentración del lodo, la capacidad de sedimentación y el desagüe, son variables que afectan la concentración de poblaciones dentro de la comunidad microbiana (Madigan & Martinko, 2006).

#### **1.1.2 Clasificación de lodos**

Los lodos están formados principalmente por agentes contaminantes, debido a la acumulación de materia en suspensión y compuestos orgánicos (Díaz *et al.*, 2015), es por ello que son sometidos a tratamientos físicos, químicos y biológicos derivados de tres principales procesos (primario, secundario y terciario) en las PTAR, para poder absorber los contaminantes contenidos de estas aguas.

##### **1.1.2.1 Lodos primarios**

Son generados a partir de un proceso primario (físico) para la eliminación de materia insoluble como arenas, grasas, espumas, etc. Se involucran procesos de desarenado y sedimentación primaria cuya concentración de materia orgánica contenida es muy alta y fácilmente biodegradable, principalmente estos están compuestos por heces fecales y vegetales (proteínas, lípidos, carbohidratos) y que al ser hidrolizados en procesos biológicos posteriores, se forman componentes orgánicos solubles principalmente en forma de ácidos grasos volátiles (AGV's) necesarios para la remoción de nutrientes (Turovskiy & Mathai, 2006), además,

representan un 50% de peso seco total de los sólidos generados en las PTAR, y suelen ser de apariencia grisácea u oscura.

### **1.1.2.2 Lodos secundarios**

Son generados a partir de tratamientos secundarios donde se involucran procesos biológicos como son los lodos activados, biofiltros entre otros, en los cuales se convierten los residuos orgánicos solubles en biomasa para la eliminación de contaminantes biológicos, y de esa manera puedan ser aprovechados como fuente energética renovable a partir de materia orgánica formada por vía biológica.

Entre los procesos biológicos más comunes en las PTAR, está el tratamiento por lodos activados, que esta principalmente constituido por un tanque de aireación y un clarificador secundario donde se involucra el crecimiento y desarrollo de microorganismos mediante el cual, un suministro de aire es burbujeado (oxígeno) a través del agua en el tanque de aireación para llevar a cabo la respectiva degradación de la materia orgánica (Michael Niaounakis, 2006). El lodo generado (flóculo) pasa por su consecuente tanque de sedimentación y luego a una consecuente recirculación al tanque con aeración, el cual se repite en reiteradas ocasiones hasta el momento que estos son purgados y eliminados del sistema.

Como consecuencia del proceso secundario del proceso de lodos activados, los lodos secundarios contienen entre 0.5-2% de sólidos con un contenido de entre 60-85% de materia orgánica (Mackenzie, 2010), materia inorgánica inerte, microorganismos, macro y micro nutrientes, metales pesados y agua. Entre sus características presentan un color marrón y una apariencia floculante, y si no ha comenzado a degradarse, tiene un olor a tierra húmeda (Diaz *et al.*, 2015).

Cabe mencionar que existen otros tipos de lodos como son los lodos mixtos (de la combinación de lodo primario y secundario), y el lodo químico (con la adición de sales metálicas como cal, sulfato férrico o policloruro de aluminio) que actúan como coagulantes para favorecer la sedimentación de sólidos del efluente, aunque estos suelen generar mayores volúmenes por la adición de estos químicos. La Tabla 2,

muestra un esquema de los principales niveles de tratamiento en las PTAR's y los tipos de lodos que genera cada uno.

Tabla 2. Tipos de lodos generados en las etapas del tratamiento de agua residual.

Nivel de tratamiento	Tratamientos comunes	Función	Tipo de lodo producido
Pretratamiento	Rejillas desarenado.	Las rejillas remueven sólidos gruesos que pueden dañar al equipo mecánico. El desarenador retira arena y materiales inorgánicos que puedan sedimentarse y afectar los procesos de tratamiento.	Estos desechos no se consideran biosólidos sino residuos sólidos y se disponen usualmente en un relleno sanitario.
Tratamiento primario	Homogenización, neutralización, coagulación, flotación, sedimentación.	Remover sólidos suspendidos, grasas, aceites, metales y algunos coloides por efecto de la gravedad antes de que el agua pase al tratamiento secundario.	Primario
Tratamiento secundario	Lodos activos, biofiltros, biodisco, lagunaje, digestión anaerobia y aerobia.	Tratamiento biológico en el cual los microorganismos son usados para reducir la demanda bioquímica de oxígeno y remover los sólidos suspendidos.	Secundario
Tratamiento terciario	Osmosis inversa, electrodiálisis, intercambio iónico, desinfección, remoción de fósforo y nitrógeno.	Efluente de alta calidad que no se logra con un tratamiento secundario. Este tratamiento permite remover microcontaminantes refractarios, sales disueltas, compuestos volátiles (disolventes clorados: tricloroetileno, clorobenceno y contaminantes gaseosos: (NH <sub>3</sub> ).	Terciario

Fuente: (USEPA, 1999)

### 1.1.3 Caracterización de lodos

El lodo resultante de estos procesos (primario y secundario) debe someterse a un análisis para determinar sus características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad y biológico-infecciosas (análisis CRETIB), lo que permitirá precisar si el lodo es considerado como un residuo peligroso o como un residuo no peligroso (NOM052-ECOL-1993) (Oropeza García, 2006).

Según estudios actuales los parámetros más recurrentes en la caracterización de lodos para determinar el grado máximo y mínimo de contaminación desde un punto de vista ecológico son como los mostrados en la Tabla 3, esto es con el fin de conocer el uso final de estos para disposición o utilidad en campos.

Tabla 3. Parámetros más frecuentes estudiados en los lodos.

Indicadores	Máximo	Mínimo
DQO total (mg/L)	90,000	6,000
DBO total (mg/L)	30,000	2,000
Nitrógeno	1,500	1,500
Fósforo	300	300
Sólidos suspendidos totales (SST) (g/L)	100	7
Sólidos suspendidos volátiles (SSV) (g/L)	60	4
pH	8.5	7

Fuente: (Henze *et al.*, 2008)

Un indicador que debe valorarse en la caracterización de los lodos es el contenido de metales pesados y la concentración de patógenos, de manera que puedan hacerse de criterio para una buena disponibilidad sanitaria o un apto aprovechamiento (aplicación en suelo), o verse como un criterio de toxicidad o manejo. La Tabla 4 muestra la toxicidad permisible de los lodos como criterio de seguridad para los seres vivos.

Tabla 4. Límites permisibles de metales pesados en lodos.

Metal	Concentración (mg/Kg lodo seco)
Cadmio	20-40
Cobre	1000-1750
Níquel	300-400
Plomo	750-1200
Zinc	2500-4000
Mercurio	16-25
Cromo	1000-1500
Arsénico	20-40
Selenio	50-100
Molibdeno	10-25

Fuente: (Lorenzo, 2003)

No obstante, la Norma Oficial Mexicana, conforme a su norma NOM-004-SEMARNAT-2002 (y vigente 2012), ha establecido los límites máximos permisibles de contaminantes en lodos para su aprovechamiento y disposición (Tabla 5 y 6), clasificándolos como excelentes (Clase A), buenos (Clase B) y clase C según la concentración de ellos en lodos, donde:

- Clase A: Es destinado para usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación y los establecidos en B y C.

- Clase B: Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación y los establecidos para clase C.
- Clase C: Usos forestales, mejoramiento de suelos y agrícolas exclusivamente.

Tabla 5. Límites permisibles de metales pesados en biosólidos según la NOM.

<b>Metal</b>	<b>Clase A (mg/Kg en base seca)</b>	<b>Clase B (mg/Kg base seca)</b>
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1200	3000
Cobre	1500	4300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	80	420
Zinc	2800	7500

Fuente: (NOM)-004-SEMARNAT: 2002

Tabla 6. Límites máximos permisibles de patógenos en lodos y biosólidos según la NOM.

<b>Clase</b>	<b>“Coliformes fecales” (NMP/g) en base seca</b>	<b>Patógenos “salmonella spp” (NMP/g) en base seca</b>	<b>Parásitos “huevos de helminths” (g) en base seca</b>
A	Menor a 1 000	Menor a 3	Menor a 1
B	Menor a 1 000	Menor a 3	Menor a 10
C	Menor a 2 000 000	Menor a 300	Menor a 35

Fuente: (NOM)-004-SEMARNAT: 2002

Es necesario tener presente el rango pH para el manejo seguro de los lodos, ya que puede inferir en la solubilidad de los metales, y por lo tanto reflejar un grado de toxicidad con un impacto negativo para los suelos. Para pH < 7 existen mayores riesgos de movilidad de los metales pesados, por lo tanto, estos deben presentar límites admisibles para su aplicación (Lorenzo, 2003).

#### 1.1.4 Estabilización de lodos

Mencionado lo anteriormente dicho, los lodos provenientes de las aguas residuales, poseen características nocivas al medio ambiente, por lo que se debe optar por procesos o tratamientos posteriores para alcanzar una disposición adecuada y regulada de estos residuos finales.

Es por ello que el termino estabilización de lodos es el proceso que da como producto final un lodo característico sin que se comprometa a la salud pública o al medio ambiente (Metcalf & Eddy, 2014). De esta manera la estabilización de lodos pretende cumplir con 4 objetivos principales:

- Reducir la presencia de microorganismos patógenos.
- Eliminar el mal olor.
- Inhibir, reducir y eliminar la materia presente y el potencial de putrefacción.
- Reducir los efectos negativos de los compuestos orgánicos presentes en el lodo.

El éxito del proceso esta relacionado con la concentración de carga orgánica inicial del lodo y su respectiva composición al final del proceso. Esto puede lograrse por dos rutas, la primera por reducción biológica o la segunda por oxidación química de la materia, donde agentes químicos inhibien de manera parcial el desarrollo de microorganismos o la aplicación de calor como forma de desinfección o esterilización del lodo. Las tecnologías mas empleadas para la estabilización del lodo son: la aplicación de cal como tratamiento alcalino, tratamiento térmico, incineración, digestión aerobia y anaerobia.

Es importante resaltar que los lodos a estabilizar por medio de digestión, su espesamiento no debe pasar del 7% de sólidos totales (ST) (70g/L), considerándose como una concentración óptima entre el 3 y el 6%, para no afectar las propiedades reológicas del lodo y consecuentemente el daño a bombas, tuberías y mezcladores (Noyola, 1998). Además, algunos investigadores han señalado que el aumento en la concentración total de sólidos también aumenta la viscosidad aparente del medio, lo que dificulta la transferencia de masa entre el sustrato y microorganismos responsables del proceso y la desaceleración de anaerobiosis (Montalvo *et al.*, 2018).

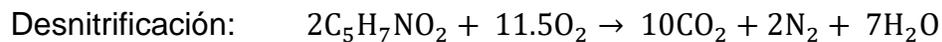
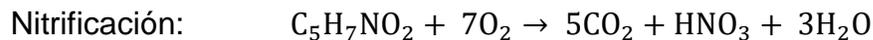
#### **1.1.4.1 Digestión aerobia de lodos como proceso de estabilización**

La digestión aerobia de lodos biológicos residuales es una continuación del proceso de lodos activados.

Un cultivo de microorganismos heterótrofos aerobios se coloca en un entorno que contiene una fuente de materia orgánica, donde estos eliminan y utilizan la mayor parte de esta materia para sus funciones metabólicas.

La materia orgánica canalizada para el metabolismo energético de los microorganismos, termina oxidándose a dióxido de carbono, agua y materia inerte. Consecuentemente los microorganismos entran en respiración endógena donde el material celular se oxida originando la reducción de biomasa.

La estabilización por digestión aerobia conlleva a una remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) o Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) de los compuestos orgánicos presentes y a la formación de productos finales como dióxido de carbono, agua y amoníaco (Mackenzie, 2010), siguiendo el siguiente patrón de reacción química:



### 1.1.5 Digestión anaerobia (DA)

La digestión anaerobia es una tecnología de tratamiento biológico para la estabilización de lodos generados de los tratamientos de agua residual, donde la materia orgánica es descompuesta en ausencia de oxígeno ofreciendo numerosas ventajas como la degradación de los residuos orgánicos, produciendo así, un alto contenido de metano (biogás) y una remoción de materia orgánica parcialmente estabilizada con potenciales aplicaciones de enmienda de suelo, además de aportar un bajo consumo de energía a comparación de la digestión aerobia (Pastor-Poquet *et al.*, 2018).

La oxidación por vía anaerobia de la materia orgánica es útil para reducir y estabilizar el lodo producido de la digestión aerobia o de agua residual a concentraciones mayores a 1000 mg/L de DBO (Mackenzie, 2010), como resultado

de la digestión se obtiene un nuevo biosólido destinado a disposición de residuos o aplicación de campos.

La DA se puede operar por vía mesofílica o termofílica, las cuales se diferencian por el tipo de microorganismos que se desarrollan a diferentes temperaturas y los efectos que producen, siendo las características más diferenciales las que se ilustran en la Tabla 7.

Tabla 7. Diferencias entre operación mesofílica y termofílica.

Digestión Mesofílica	Digestión Termofílica
35°C	55°C
*TRS>20 días	*TRS<20 días
Menor eficiencia en la reducción de SV y en la eliminación de patógenos.	Mayor eficacia empleando las altas tasas metabólicas de los microorganismos.
Mejor calidad de sobrenadante	Mejor deshidratabilidad
	Requiere energía adicional para calentar el digestor.
Poco sensible a cambios en las condiciones de operación	Más sensible a cambios en condiciones de operación (características del fango de alimentación (Van Lier, 2008).

\*TRS: tiempo de retención de sólidos

Comparado la digestión mesofílica y la digestión termófila, esta última contribuye con beneficios adicionales que incluyen un mayor grado de reducción de sólidos debido al aumento de la actividad metabólica de los microorganismos, estimulando más la hidrólisis de los sustratos y la destrucción más completa de patógenos, sin embargo no se ha encontrado una aplicación útil para lodos municipales por su poca estabilidad operativa impidiendo que sea ampliamente comercializado (Chen *et al.*, 2008), además, se ha mostrado que a largos periodos de operación, se puede genera una mayor concentración de amoníaco que podría ser tóxico (Zhang *et al.*, 2018) y la acumulación de ácido propiónico en concentraciones inhibitorias para la metanogénesis, lo cual afecta negativamente la producción de biogás rico en metano (Speece *et al.*, 2006).

#### 1.1.5.1 Metabolismo Anaerobio

La digestión anaerobia, tanto mesofílica como termofílica, es un proceso que involucra la transformación de la materia orgánica en biogás (metano, 60-70 %; dióxido de carbono, 30-40 %) (Balat, 2009). Durante este proceso participan varios

grupos de microorganismos que rigen el proceso de digestión anaerobia llevando a cabo un metabolismo coordinado en cuatro etapas: la primera es la hidrólisis, donde la materia orgánica compuesta por (proteínas, carbohidratos, lípidos) es fermentada por el rompimiento de grandes cadenas poliméricas, produciendo compuestos más sencillos (monómeros, aminoácidos, ácidos grasos volátiles de cadena larga, azúcares, alcoholes, triglicéridos, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>); la etapa consecutiva es la acidogénesis donde bacterias acidogénicas producen ácidos orgánicos (ácidos grasos volátiles de cadena corta) como ácido acético y compuestos intermedios como el ácido propiónico, fórmico, butírico; la tercera es la acetogénesis, caracterizada por la formación de acetato, propionato y butirato, y finalmente, la cuarta etapa es la metanogénesis, donde microorganismos producen metano a través de la ruta acetotrófica e hidrogenotrófica (Krzysztof Ziemiński, 2012).

Viéndolo desde un punto de vista microbiológico, el proceso de DA se divide en tres grupos de microorganismos. El primero corresponde al grupo de las bacterias degradadoras de polímeros, las cuales degradan macromoléculas enzimáticamente. El segundo grupo corresponde a los acetógenos, los cuales utilizan los azúcares y oligosacáridos para transformar la materia en ácidos orgánicos donde se destaca el ácido acético. Y por último el tercer grupo, los metanogénicos, que son los encargados de producir metano a partir del acetato, el dióxido de carbono e hidrógeno (Mancillas *et al.*, 2012). Se puede apreciar en la Figura 1, las reacciones químicas involucradas en la conversión a metano por efecto de los microorganismos metanogénicos, y la Figura 2, muestra un esquema de las etapas de la fermentación anaerobia.

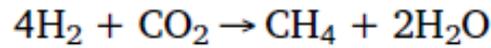
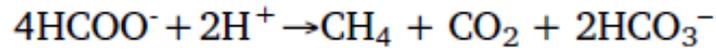
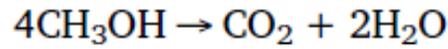
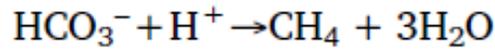
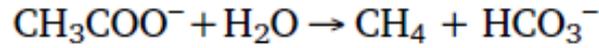


Figura 1. Formación de metano por acción de los microorganismos metanogénicos (Li et al., 2019)

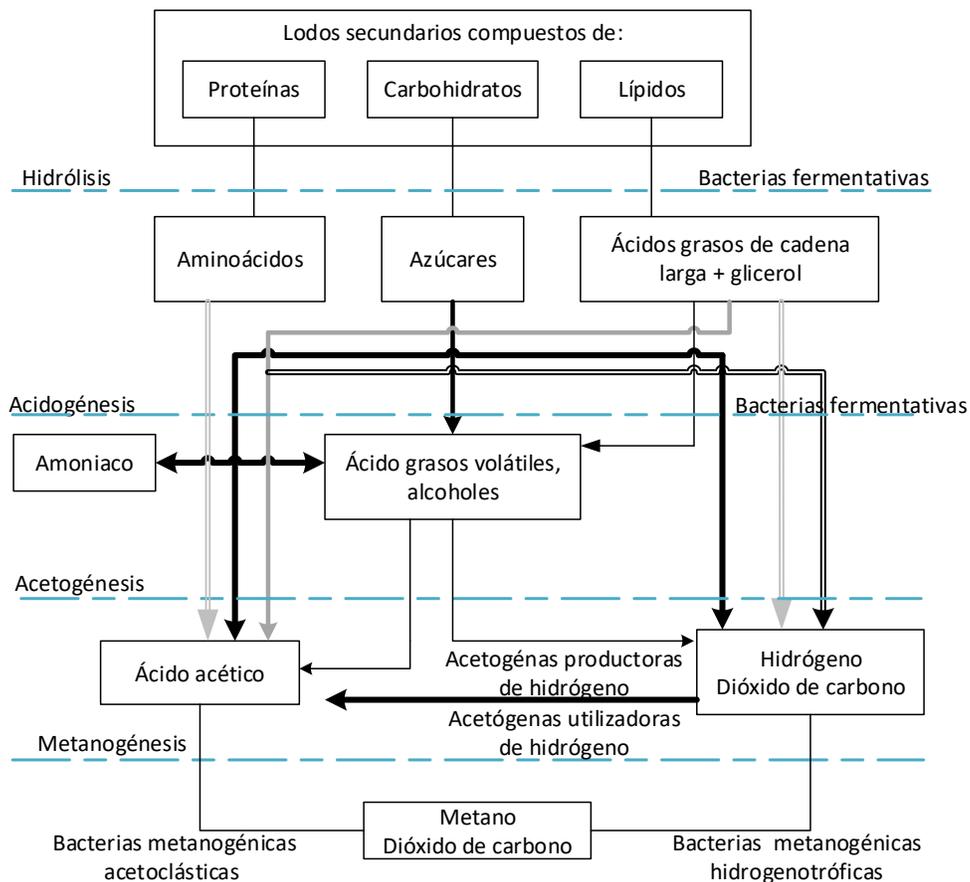


Figura 2. Etapas de la digestión anaerobia de lodos. (Van Lier et al., 2008)

### 1.1.5.2 Condiciones específicas para la DA de lodos secundarios

En la digestión anaerobia de lodos, los factores principales que participan en la eficiencia del proceso son: la tasa de desarrollo de los microorganismos, la carga orgánica presente en la digestión, la temperatura, la alcalinidad y pH del medio, y la presencia de nutrientes o estimulantes (Metcalf & Eddy, 2014). La Tabla 8 muestra los principales microorganismos involucrados en cada etapa de la DA.

#### a) Factores microbiológicos

Tabla 8. Microorganismos en la DA.

Fase	Bacterias	Observaciones
Hidrólisis	<i>Bacteroides spp.</i> <i>Lactobacillus spp.</i> <i>Propioni-bacterium spp.</i> <i>Sphingomonas spp.</i> <i>Sporobacterium spp.</i> <i>Meghasphaera spp.</i> <i>Bifidobacterium spp.</i>	
Acidogénesis	<i>Clostridium spp</i> <i>Paenibacillus spp</i> <i>Ruminococcus spp</i> <i>Cytophaga-Flavobacterium-</i> <i>Bacteroides spp.</i>	También participan en la hidrólisis Responsables de la degradación de compuestos monoméricos.
Acetogénesis	<i>Acetógenas reductoras de sulfato</i>	Capaces de degradar lactato y etanol
Metanogénesis	<i>Methanobacterium spp</i> <i>Methanospirillum hungatii</i> <i>Methanosarcina spp</i>	Estas aparecen desde la segunda fase, pero aumentan en esta

Fuente: (Varnero Moreno, 2011)

Del grupo de microorganismos que se encuentran presentes en la digestión, el grupo “arqueas formadoras de metano” es el más importante en la digestión anaerobia, siendo el género *Staphylococcus spp* uno de los que más se desarrollan en la digestión (Varnero, 2011), se ha dado a conocer que la etapa de hidrólisis es el paso cinético-limitante en el proceso.

El éxito de los microorganismos en la DA es lograr metabolizar la mayor cantidad de sustrato (comida) posible (Mackenzie, 2010).

Existen 3 características fundamentales de estos grupos microbianos:

- Son estrictamente anaerobios, de manera que concentraciones bajas de oxígeno molecular son inhibitorias para el crecimiento y multiplicación de estos microorganismos (Mackenzie, 2010), además se sabe que las arqueas metanogénicas son los menos tolerantes y fácil de inhibir, y compuestos como el amoníaco  $\text{NH}_3$  (producto de la degradación biológica de la materia nitrogenada) a concentraciones mayores a 4000mg/L retarda la acción de los microorganismos y la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV's) como consecuencia (Zhang *et al.*, 2018).
- Se desarrollan y multiplican dependiendo de la temperatura de la digestión, siendo comúnmente el periodo de activación y reproducción entre 2-22 días según las especies microbianas presentes, además de que estos se desarrollan en mayor cantidad en el sedimento que en el sobrenadante, por lo que es mejor recircular o agitar el lodo digerido (Toerien & Hattingh, 1969).
- Son sensibles al pH, donde el intervalo de tolerancia para el crecimiento adecuado de estos esta entre 6.5 y 7.6, como valor óptimo 7, con decrementos en la tasa de producción para ambos lados de la neutralidad (Toerien & Hattingh, 1969).

b) pH y alcalinidad

El valor del pH del lodo digerido depende de la generación 3 proporciones: ácidos grasos volátiles, la alcalinidad en forma de carbonatos y el porcentaje de  $\text{CO}_2$  en fase gaseosa, esto es debido a la actividad enzimática de los microorganismos. La Tabla 9 muestra de que manera varía el pH ante estos factores.

Tabla 9. Efecto del cambio del pH en la DA.

<b>Factor</b>	<b>Cambio</b>	<b>Efecto en el pH</b>
Ácidos Grasos volátiles	Incremento	Decremento
	Decremento	Incremento
Alcalinidad ( $\text{HCO}_3$ )	Incremento	Incremento
	Decremento	Decremento
% de $\text{CO}_2$ gaseoso	Incremento	Decremento
	Decremento	Incremento

La alcalinidad del sistema se presenta en forma de bicarbonatos de calcio y magnesio en el lodo de alimentación, junto con la generación de bicarbonato de amonio y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que se generan a medida que residuos proteínicos y urea se degradan en el proceso (Chen *et al.*, 2008), las concentraciones óptimas de amoníaco proporcionan una capacidad amortiguadora y un nutriente suficiente para el crecimiento microbiano, lo que mejora la estabilidad y la eficiencia de la digestión (Zhang *et al.*, 2018). Por otra parte, la actividad metanogénica empieza a ser inhibida a valores de pH por debajo de 6.5, por el alto contenido de  $\text{CO}_2$  gaseoso o AGV's acumulados (Mackenzie, 2010).

Se ha encontrado que la producción de AGV's (productos intermedios en la fermentación ácida del proceso) no debe exceder un valor entre 50 a 300 mg/L (expresado como ácido acético), ya que, a mayores concentraciones de estos, inhiben la fermentación de metano en el sistema, y una digestión estable debe presentar una alcalinidad total de 2000 a 5000 mg/L o una relación de 4:1 de bicarbonato/AGV's. Si de ser necesario una mayor acción amortiguadora del sistema se puede lograr con la adición de bicarbonato de sodio o cal (Appels *et al.*, 2008; Metcalf & Eddy, 2014).

#### c) Carga orgánica

En esta se ve reflejada la calidad del proceso de la digestión, donde la cinética microbiana está involucrada en las distintas etapas de la digestión a lo largo del tiempo, sus relaciones fundamentales están en la tasa de población microbiana y la tasa de alimentación (sustrato); de manera que estos son dependientes de la naturaleza del sustrato, la configuración y operación del proceso en los biodigestores (reactores), la temperatura (vía mesofílica o termofílica), la carga de sólidos volátiles, el tiempo de retención de sólidos volátiles o el tiempo de retención hidráulico. La efectividad de la digestión se mide en estrecha relación entre la remoción de sólidos volátiles conforme el tiempo de retención hidráulico, siendo criterios indispensables para el dimensionamiento de reactores anaerobios (Metcalf & Eddy, 2014).

### 1.1.5.3 Configuración y operación de reactores en DA de lodos secundarios

Existen cuatro tipos de operaciones en reactores (digestores) usualmente conocidos en la DA mesofílica: de carga estándar o baja carga, de carga alta y configuración de digestores en etapas, como son mostrados en la Tabla 10.

Tabla 10. Comparativa de operaciones en la DA.

Tipo de Operación	Características	Ventajas	Desventajas
Carga estándar	Tanque largo donde los contenidos del digestato son divididos en zonas, solo 1/3 del tanque es ocupado para la digestión, el resto para la división de escorias, lodos estabilizados y el sobrenadante.	División práctica de los componentes del sustrato.	Alto volumen de diseño, debido a los grandes tiempos de retención y bajas cargas de sustrato. Uso inusual para el diseño de digestores.
Dos etapas	Operación en serie de dos digestores donde se lleva a cabo la fermentación y la separación sólido/líquido bajo un régimen continuo de alimentación y descarga.	Alta tasa de fermentación en la primera etapa por la buena distribución de calor y mezclado. Buena eficiencia de separación de fases gas-sólido-líquido.	Diseño inusual en digestores modernos. Alto volumen de diseño, debido a las diferentes fases que separa.
Digestores separados	Separación de lodos primarios y lodos activados.	Mejor separación del líquido de los sólidos generados en la digestión.	Criterios de diseño muy limitados.
De alta carga o simple etapa	Digestor bajo un régimen de operación uniforme de alimentación con agitación continua y línea de calentamiento.	Económicamente más viable y sencillo a comparación de otros sistemas. Usualmente los más usados a nivel industrial.	No hay separación del sobrenadante o de fases líquido-sólido.

Fuente de síntesis: (Metcalf & Eddy, 2014 & Mackenzie, 2010)

La configuración más usual para la digestión anaerobia de lodos residuales son en reactores CSTR de alta carga en forma de huevo hecho de concreto o acero (Figura 3), debido a que su geometría permite un mezclado óptimo y genera un mejor contacto entre el sustrato y los microorganismos, siendo una vía óptima para espacios limitados (Esposito *et al.*, 2012).

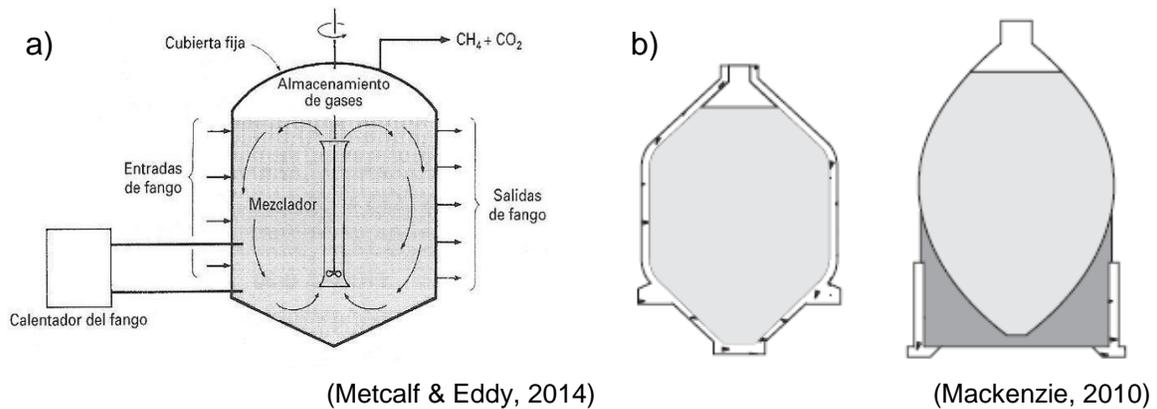


Figura 3. a) Esquema de digestor de una etapa y b) Digestor huevo o semilla de una etapa.

Para el manejo de altas cargas de sólidos, hay que tomar en cuenta riegos para prevenir fugas gas que podría ser altamente inflamables, con un sistema de control de válvulas y detectores (presión, vacío, cierre térmico, etc.) para un diseño seguro y controlado (Mackenzie, 2010).

#### 1.1.5.4 Composición del biogás a partir de la DA

La Tabla 11, muestra las características y propiedades generales del biogás generado, así como información sobre su poder energético.

Tabla 11. Características generales y composición del biogás.

Característica del biogás	Valor
Composición	55 – 70% metano ( $CH_4$ ) 30 – 45% dióxido de carbono ( $CO_2$ ) Trazas de otros gases ( $N_2$ , $H_2$ , $H_2S$ )
Contenido energético	6.0 – 6.5 kWh/m <sup>3</sup>
Equivalente de combustible	0.60 – 0.65 L petróleo/m <sup>3</sup> biogás
Límite de explosión	6 – 12 % de biogás en el aire
Temperatura de ignición	650 – 750°C (con el contenido de $CH_4$ mencionado)
Presión crítica	74 – 88 atm
Temperatura crítica	-82.5°C
Densidad normal	1.2 kg/m <sup>3</sup>
Olor	Huevo podrido (el olor del biogás desulfurado es imperceptible)
Masa molar	16.043 kg/kmol

Fuente: (Deublein & Steinhauser, 2010)

#### **1.1.5.5 Potencial Bioquímico de metano (PBM)**

El PBM es una técnica que determina en cierta medida las configuraciones de diseño, operación y aspectos económicos de una planta de biogás para hacerse sustentable.

La biodegradabilidad de la materia orgánica y la conversión a biogás dependen de aspectos microbiológicos, bioquímicos y fisicoquímicos de la naturaleza del inóculo y del sustrato, así como de diversos factores ambientales. Es por ello que es necesario definir un protocolo estándar para analizar el avance de la conversión del sustrato a biogás debido a que es un sistema complejo y dinámico, siendo la técnica de PBM una de las más exitosas debido a su fácil implementación experimental y a la utilidad de los datos recabados (Angelidaki *et al.*, 2009).

El potencial bioquímico de metano (PBM) son pruebas que se utilizan ampliamente en los estudios relativos a la digestión anaerobia de la materia orgánica en suspensión. Es un índice de degradación anaerobia, donde se evalúa la cuantificación del metano o el biogás producto del metabolismo microbiológico, y se aplica para sustratos orgánicos en mezcla con inóculo. Las pruebas de PBM dan información importante acerca de la biometanización de sustratos específicos y proporcionan resultados experimentales esenciales para calibrar y validar modelos matemáticos (Esposito *et al.*, 2012).

Las pruebas de PBM se llevan a cabo en cultivos en lote midiendo la cantidad máxima de biogás producido por gramo de sólidos volátiles (SV) contenidos en el compuesto orgánico utilizado como sustrato en la DA. Esta prueba se realiza en un intervalo de tiempo en el cual se logra completa biodegradación, de esta manera se ve reflejada la capacidad del inóculo para convertir el sustrato en biogás en forma de rendimiento (Aquino *et al.*, 2007).

Las pruebas de PBM proporcionan información de la posible configuración de los procesos de DA a mayor escala, y consideran los parámetros que afectan mayoritariamente los resultados experimentales. Diversos autores han descrito como factores clave para estas pruebas a la temperatura, el pH, la agitación, el

contenido de nutrientes, las características físicas y químicas de los sustratos (que ya han sido descritos anteriormente) y la relación sustrato/inóculo ( $S/X_0$ ).

Angelidaki *et al.* (2009) y Esposito *et al.* (2012) describen más a detalle las características del inóculo y sustrato para las pruebas de PBM, como la metodología a emplear.

### Sustrato

El sustrato debe caracterizarse lo más a fondo posible. En particular, se evalúa el contenido de los sólidos totales (ST) y los sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno y fósforo. La determinación de los ST debe hacerse después de ajustar el pH de la muestra para disminuir la volatilidad de ácidos grasos volátiles en el caso de que sea una muestra ácida, y para muestras muy volátiles, durante la determinación de ST debe realizarse a una temperatura máxima de 90°C en lugar de 105°C o 150°C, hasta alcanzar un peso constante.

### Inóculo

El inóculo debe ser "fresco" de cualquier tipo de reactor anaerobio activo, junto con una amplia composición de población microbiana activa para asegurar ninguna limitación. Además, debe ser homogéneo sin materiales distintos a la biomasa (por ejemplo, piedras, madera).

El inóculo debe ser desgasificado para agotar los residuos orgánicos biodegradables, hasta que no haya una producción significativa de metano (típicamente con 2 a 5 días de incubación), también debe ser tan representativo como el tomado del reactor a la misma temperatura, y no debe lavarse para eliminar compuestos de carbono inorgánico.

### Relación $S/X_0$

El volumen relativo de inóculo a utilizar en los ensayos puede variar mucho dependiendo de la actividad microbiana y la biodegradabilidad del sustrato. El volumen relativo de inóculo, puede ser poco en caso de que los inóculos estén concentrados o densos y contengan una cantidad concentrada de microorganismos

activos, mientras que se necesitan volúmenes de inóculos mayores en caso de inóculos menos densos, tales como estiércol digerido o lodo de aguas residuales.

La relación  $S/X_0$  influye en el rendimiento de pruebas PBM y según Esposito *et al.* (2012) esta relación deberá estar entre 0.5 y 2.3  $g\ SV_{\text{sustrato}}/g\ SV_{\text{inóculo}}$  para prevenir los fenómenos de acidificación e inestabilidad en el proceso anaeróbico. Las relaciones inferiores a 0.5 pueden provocar una alta acumulación de DQO y de ácidos grasos volátiles (AGV's). Estudios adicionales muestran que un buen rendimiento de biogás en procesos estables está en un rango entre 1.6-5.0 en relación  $S/X_0$ .

#### **1.1.5.6 Experimentación**

Los ensayos deben realizarse por triplicado, según la complejidad (homogeneidad) del sustrato y reproducibilidad de las pruebas. Los ensayos se realizan en lotes cerrados (de 100 ml hasta 2 litros) dependiendo de la homogeneidad del sustrato.

Para nuevos sustratos con características de degradación desconocidas, una serie de diferentes diluciones del sustrato (con agua) son obligatorios para asegurar que el PBM de los sustratos no sea subestimado debido a sobrecarga o inhibición. Las muestras deben ser en concentraciones de 5 a 100 %m/m.

Los ensayos deben realizarse con un cambio de atmósfera de una mezcla de  $N_2/CO_2$  (80/20 %v/v) o puro nitrógeno, antes de transferir el sustrato e inóculo, con la finalidad de tener una atmósfera libre de oxígeno. Debe ser continuamente agitado y mantenido bajo condiciones anaerobias de temperatura iguales al origen del inóculo durante el proceso de transferencia. Este cambio de atmósfera además permite mantener un pH neutro antes de iniciar los ensayos.

#### **1.1.5.7 Medición de la producción de biogás**

El gas puede medirse mediante diferentes técnicas: métodos volumétricos (típicamente con soluciones ácidas por desplazamiento) y manométricos (por diferencia de presión y variación de presión medida con transductores). Estas técnicas en general miden el metano que ha sido acumulado en el espacio de cabeza de un recipiente cerrado.

a) método manométrico:

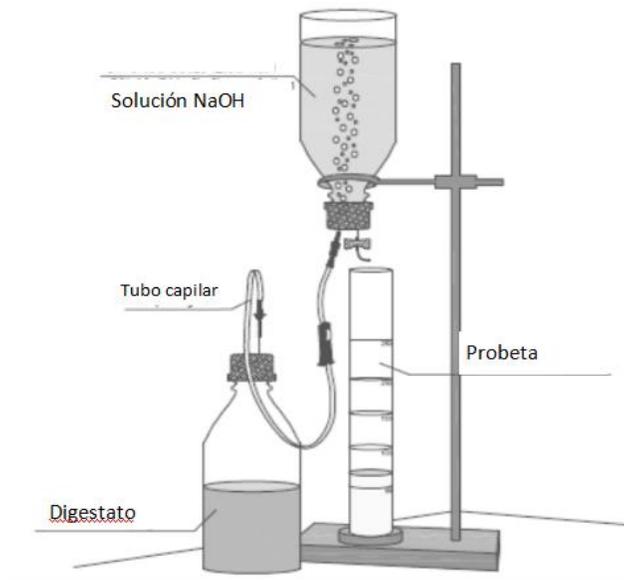
Mide la producción de biogás por la sobrepresión generada en el reactor donde el volumen y la temperatura se mantienen constantes. La sobrepresión se puede medir utilizando un manómetro diferencial común o un transductor de presión más sofisticado.

b) Método volumétrico:

El método volumétrico mide el biogás producido cuando la presión y la temperatura se mantienen constantes. Uno de los métodos volumétricos más simples es conectar el reactor con un pistón graduado o un eudiómetro. Sistemas similares al eudiómetro se puede construir utilizando un cilindro graduado (probeta) inverso relleno con una solución de barrera.

La medición del metano y  $\text{CO}_2$ , se realiza con una fracción recogida por jeringas herméticas del biogás o midiendo directamente el flujo de metano después de eliminar el  $\text{CO}_2$  del biogás burbujeado a través de una solución de  $\text{NaOH}$  2N como lo muestra la Figura 4. Posteriormente es analizada la muestra en un cromatógrafo de gases con ionización de llama (FID) o conductividad térmica (TCD), y así, determinar la proporción de metano y  $\text{CO}_2$  en el biogás.

La generación de datos de la producción de metano es usualmente reportada como volumen de metano por gramo de SV ( $\text{mL-NCH}_4/\text{g SV}$ ) o por gramo de DQO ( $\text{mL-NCH}_4/\text{g DQO}$ ) en algunos casos.



(Esposito *et al.*, 2012)

Figura 4. Medición de metano en ensayos.

#### 1.1.5.8 Reporte de análisis de PBM

Los resultados incluyen una descripción de la actividad del inóculo donde se ve reflejada la generación de metano con respecto al tiempo hasta el final de su evaluación, considerando además los siguientes detalles:

- Fecha, tiempo de inicio y final de la prueba.
- Caracterización del sustrato, cantidad y propiedades fisicoquímicas.
- Origen del inóculo, cantidad y propiedades fisicoquímicas.
- Condiciones de temperatura, relación  $S/X_0$ , volumen del lote y número de réplicas.
- Gráficas de los perfiles de metano generados con respecto al control y blanco.
- El promedio estadístico de las repeticiones por muestra con sus respectivas desviaciones estándar

Dada la información realizada en una prueba de PBM, teóricamente se puede conocer la tasa de hidrólisis dada la conversión de metano generada en el proceso para un modelo cinético de primer orden:

$$\frac{dS}{dt} = -k_h S$$

Donde:

S: concentración del sustrato biodegradable

t: tiempo

$k_h$ : constante cinética de hidrólisis de 1er orden

Integrando la expresión considerando la relación entre el sustrato biodegradable y su conversión en metano, la expresión cinética queda así:

$$\ln \frac{B_{t_2} - B_t}{B_{t_2}} = -k_h t$$

Donde:

$B_{t_2}$ : es el valor último de la producción de metano

$B_t$ : es el valor del metano a un tiempo dado

Determinando el valor de la constante cinética, se puede generar información sobre el tiempo requerido para generar el valor máximo de metano.

### 1.1.6 Pretratamientos de lodos secundarios

Como ya se había mencionado antes, los lodos residuales representan un tema importante para la operación de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), principalmente debido a que los lodos secundarios presentan mayores dificultades durante su manejo y disposición final. Los lodos secundarios poseen limitaciones en la hidrólisis de la materia orgánica, lo que incrementa significativamente el tiempo en su estabilización debido a la ineffectividad que toma romper estos sólidos (Metcalf & Eddy, 2014). Es por ello que se han sugerido soluciones mediante la aplicación de pretratamientos antes de la digestión del lodo (Appels *et al.*, 2011). Existen reportes de que los pretratamientos facilitan el rompimiento de la pared de celular de los microorganismos, induciendo la solubilización de la materia particulada compleja, haciéndola más accesible para los

microorganismos anaerobios. Dentro de los pretratamientos se incluyen métodos químicos, mecánicos, enzimáticos y térmicos.

#### **1.1.6.1 Mecánicos y térmicos**

Los pretratamientos mecánicos están basados en la ruptura de paredes microbiológicas celulares por esfuerzos cortantes, siendo la sonicación el método más común, y es en donde participan reacciones químicas a partir de frecuencias ultrasónicas. Se han encontrado valores que oscilan entre 10% al 90% de rendimiento en la solubilización de la DQO al suministrar un incremento de energía de 1000 a 100,000 kJ/Kg ST, lo que provee un incremento en el rendimiento de hasta el 40% en el biogás generado a 37 °C, comparado con lodo no pretratado (Climent *et al*, 2007).

Los pretratamientos térmicos están basados en mecanismos de pirólisis y combustión aplicando calor en un rango de 60 a 270 °C, siendo los de baja carga térmica (por debajo de los 100 °C) los que permiten una mayor producción de biogás comparado con el lodo no pretratado. En varios trabajos, cuando se ha evaluado una temperatura de 70 °C se obtuvo la mayor actividad biológica en condiciones termofílicas (Barjenbruch & Kopplow, 2003). Por otra parte, los de alta carga térmica, han sido aplicados con intercambiadores de calor o inyecciones de calor al lodo, generando mejores resultados en la solubilización de la DQO en un 25% a 60% de lodo secundarios, después de ser pretratados a 130 °C y 170 °C, respectivamente. Sin embargo, es importante resaltar el alto consumo de energía que requieren estos pretratamientos (Climent *et al*, 2007) y que, debido a la mayor solubilidad de proteínas generada, hay más generación de amoníaco, de manera que puede alterar el pH intracelular causando inhibición de la arqueas metanogénicas (Montalvo, 2018).

#### **1.1.6.2 Enzimáticos**

Los pretratamientos enzimáticos tienen la finalidad de catalizar la degradación de sustancias orgánicas en base a la naturaleza del sustrato empleado, siendo que su efecto está ligado en la proporción de proteínas de cadena larga, carbohidratos o

lípidos presentes en el, y que, como resultado, mejora la degradación de lodos y su deshidratabilidad (Yin *et al.*, 2016).

Se han encontrado que algunas enzimas como las carbohidrasas han resultado ser un tratamiento más efectivo en cuanto a la reducción de sólidos, y, por otra parte, la aplicación de hongos ricos en enzimas hidrolíticas ha obtenido un incremento en la reducción de sólidos volátiles de 20%, en comparación con un lodo sin un pretratamiento previo. Además, se ha reportado que si los lodos son mezclados con desechos de comida se puede incrementar la producción de metano hasta 2.5 veces (Yin *et al.*, 2016) & (Barjenbruch & Kopplow, 2003).

### **1.1.6.3 Químicos**

Los pretratamientos químicos involucran procesos de oxidación de la materia orgánica por medio de la hidrólisis de células microbianas en los lodos activados para aumentar la biodegradabilidad del medio (Zhou *et al.*, 2017), aunque anteriormente se contaba con agentes químicos oxidantes como el ozono, peróxido de hidrógeno o cloro, estos no han sido muy empleados en la DA de lodos secundarios (Appels *et al.*, 2011).

Las sustancias poliméricas extracelulares (EPS), son biopolímeros de alto peso molecular originados de la secreción bacteriana, hidrólisis y materia orgánica adsorbida en aguas residuales. La masa total de las EPS y el agua retenida dentro de la estructura de los lodos ha llegado a contener alrededor del 80% de la masa total de los lodos activados, de manera que es esencial precondicionar el lodo con químicos oxidantes para mejorar las operaciones posteriores de deshidratación (Zhang *et al.*, 2016).

La adición de ácidos, surfactantes y la electrooxidación han sido los pretratamientos más estudiados actualmente por ser efectivos en la deshidratación de lodos, siendo este un aspecto importante en las PTAR's por el gran beneficio de reducción de volumen de lodos y posteriores operaciones de disposición final (Yuan *et al.*, 2010).

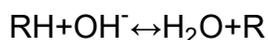
### 1.1.7 Ácido Peracético como pretratamiento (APA)

Considerando la alta captación de agua de las EPS en lodos secundarios, se ha incurrido la adición del ácido peracético o peroxiacético (APA) para mejorar la separación sólido-agua, de manera que se pueda romper la estructura del flóculo, solubilizando los componentes de las EPS, y en consecuencia reducir el volumen de lodo (Zhang *et al.*, 2016).

El APA es un desinfectante fuerte con un amplio espectro de actividad antimicrobiana. Por su efecto bactericida, virucida, fungicida y esporicida, se ha incorporado en varias industrias y en el tratamiento de aguas residuales como desinfectante, observándose que previene la formación de biopelículas de microorganismos patógenos (Metcalf & Eddy, 2003). El APA es un pretratamiento químico a base de una mezcla de ácido acético, ácido peracético, peróxido de hidrógeno en solución acuosa conforme a la siguiente reacción en equilibrio:



La adición de APA como pretratamiento no genera productos tóxicos, y la oxidación de la materia orgánica por efecto del APA da a la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ), de manera que estos radicales reaccionan con la materia orgánica de la siguiente manera:



El ácido peracético se degrada en agua y ácido acético, este último es altamente biodegradable, y por ende contribuyen a la producción de biogás (Appels *et al.*, 2011).

### 1.1.8 Electrooxidación como pretratamiento (PEO)

Es un proceso en el que se aplica una corriente eléctrica continua a partir de una celda electroquímica para generar el rompimiento celular de la materia orgánica. Se produce por un flujo de electrones que genera la liberación de radicales libres tales como el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) que actúan como oxidante de la materia orgánica (Barrios *et al.*, 2017).

Se ha considerado la electrooxidación como un pretratamiento muy eficiente por su bajo impacto al medio ambiente en comparación con otros métodos químicos, térmicos o físicos, permitiendo una alta oxidación de la materia y facilidad de deshidratación del lodo, teniendo como ventaja principal su bajo consumo de energía como pretratamiento (Xiao *et al.*, 2018). Algunas variables clave para controlar el proceso de reacción de electrólisis son el amperaje, el tiempo de contacto y la distancia entre electrodos (Yuan *et al.*, 2010). De manera que la optimización de tales variables juega un papel clave para el éxito del proceso de electrólisis, así como el material del electrodo, al proporcionar una mejor respuesta anódica. En particular, se ha encontrado que el uso de electrodos de diamante dopado con boro ha resultado ser un material muy estable para aplicaciones electroquímicas en el área ambiental (Barrios *et al.*, 2017).

#### **1.1.9 Bioestimulación de metales traza en la DA de lodos secundarios**

Así como los desechos orgánicos son fácilmente oxidables, estos son principales productores de ácidos grasos volátiles (AGV's) que son generados bajo la acción de hidrólisis enzimática de los microorganismos involucrados en la fermentación anaerobia. Esta descomposición de la materia orgánica es mediada por enzimas como las amilasas, proteasas, celulasas, queratinasas, y lipasas principalmente (Mancillas *et al.*, 2012).

Los AGV's producidos bajo esta acción de las enzimas en la DA son el ácido propiónico, butírico, valérico y principalmente acético, los cuales son utilizados en la fase de la metanogénesis como fuente de carbono para la producción de metano. Sin embargo, se ha investigado que la producción de metano llega a ser inhibida debido a la acumulación de estos AGV's así como la generación de AGV's de cadena ramificada como el ácido isovalérico e isobutírico, que disminuyen la capacidad buffer del sistema bajando el pH y generando inestabilidad (Noyola & Tinajero, 2005).

En la DA, los microorganismos ácido-formadores y metano-formadores, difieren mucho en términos de su fisiología, nutrición y cinética de crecimiento (Chen *et al.*, 2008). Por lo tanto, la adición de micronutrientes en la DA se basa en los

requerimientos que estos necesitan para estimular el mejor funcionamiento de su actividad metabólica, ya que estos nutrientes no se encuentran presentes o están en poca cantidad en los sustratos empleados.

Según Espinosa & Noyola (1995), la acumulación de AGV's junto con una baja producción de metano, se debe a la falta de metales traza. Esto afecta el desempeño de las poblaciones bacterianas, específicamente los microorganismos responsables de producir acetato y metano.

Por consiguiente, los efectos de estos micronutrientes o metales en el metabolismo de las reacciones enzimáticas genera beneficios como: una mayor producción de metano aumentando la remoción de la DQO por conversión de la materia orgánica, la reducción en la acumulación AGV's y una mayor estabilidad en la digestión. Además, debido a que se alcanza una mayor conversión a metano, se genera una mayor reducción de sólidos disminuyendo así, los costos de diseño y dimensionamiento de los biorreactores ya que reduce el área de los mismos, lo que los hace más atractivos desde el punto de vista económico (Mancillas *et al.*, 2012).

Los nutrientes que están presentes o que son agregados al sustrato, pueden ser muy variados, que van desde macro hasta micronutrientes o algunos metales, y cada uno de estos poseen propiedades que aceleran las reacciones enzimáticas que participan en la ruta metabólica de la DA, algunos de los metales más estudiados son como los mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Metales bioestimulantes.

Metales considerados importantes en diversos procesos celulares	Metales con funciones biológicas desconocidas
Ni, Co, Fe, Ca, K, Mg, Mn, Mo, Na, Zn	Ag, Al, Cr, Hg, Pb, Sn, Sr, Tl

Fuente: (Mancillas *et al.*, 2012)

Los metales ligeros (Na, K, Mg y Ca) y algunos macronutrientes, son esenciales para el crecimiento microbiano y mantienen la estabilidad del pH por el efecto de alcalinidad que proveen, sin embargo, los niveles altos de estos pueden tener un efecto adverso, inhibiendo la proliferación bacteriana, o llegando a ser tóxicos (Bozym *et al.*, 2015).

La mayoría de los artículos citados sobre la bioestimulación de los metales traza en la DA, se centran en el análisis de metales como Fe, Ni, Co y Mo, los cuales son cofactores de enzimas clave de la ruta metabólica (F420, F430 y F432), principalmente participando en la etapa metanogénica (Pobeheim *et al.*, 2010). En la Tabla 13, se resumen las funciones particulares de estos metales.

Tabla 13. Funciones específicas de Fe, Ni, Co y Mo.

Elemento	Funciones encontradas
Hierro (Fe)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Favorece el crecimiento y la actividad de metanógenos hidrogenoxidantes y la conversión de ácido acético a metano (Espinosa <i>et al.</i>, 1995).</li> <li>• Está involucrado en el metabolismo energético como citocromo y ferredoxidina en metanógenos y algunas enzimas. (Mancillas <i>et al.</i>, 2012).</li> <li>• Estimula la conversión de ácido acético en metano y participa como reductor de sulfatos (Mancillas <i>et al.</i>, 2012).</li> <li>• Actúa como cofactor de hidrogenasas participando en la etapa acidogénica, y como monoxigenasa en la etapa metanogénica para la producción de metano (Braga <i>et al.</i>, 2017).</li> </ul>
Níquel (Ni)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es un componente del factor F<sub>430</sub> de bacterias metanogénicas, está contenido en la metil-Coenzima M reductasa (Espinosa <i>et al.</i>, 1995), la hidrogenasa y la cohidrogenasa, que participan en el paso final de la metanogénesis (Mancillas <i>et al.</i>, 2012).</li> <li>• Acelera procesos biológicos de enzimas metanogénicas (Bozym <i>et al.</i>, 2015).</li> <li>• Actúa como cofactor de hidrogenasas participando en las etapas acidogénicas y metanogénicas para la producción de metano (Braga <i>et al.</i>, 2017).</li> </ul>
Cobalto (Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es asociado a la formación de componentes corrinoídes y encontrada como vitamina B12 involucrada en la transferencia del grupo metilo (Espinosa <i>et al.</i>, 1995)</li> <li>• Está involucrado en la metil-transferasa y en la codeshidrogenasa de numerosas enzimas procariontas (Mancillas <i>et al.</i>, 2012).</li> </ul>
Molibdeno (Mo)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es asociado a la proteína molibdeno que reduce la formación de CO<sub>2</sub> (Espinosa <i>et al.</i>, 1995).</li> <li>• Es asociado en la oxidación del formato, un producto de la ruptura del ácido propiónico, forma parte de la enzima formato deshidrogenasa, previniendo la oxidación del ácido propiónico. (Mancillas <i>et al.</i>, 2012).</li> </ul>

La presencia de estos micronutrientes (Fe, Ni, Co y Mo) son comúnmente considerados los más importantes metales traza en cualquier sistema de digestión anaerobia (Yun *et al.*, 2019), ya que generan estabilidad en las células microbianas, transferencia de nutrientes y ahorro de energía en arqueas productoras de metano, evidenciando que son esenciales para su crecimiento (Mancillas *et al.*, 2012). Por

lo tanto, se ha investigado el efecto que tiene cada uno de estos metales en la DA adicionándolos en separado o en mezcla para distintas condiciones experimentales, donde el tipo de sustrato e inóculo ha sido de distinta naturaleza y el resultado de la adición de metales traza se resume en la Tabla 14.

Tabla 14. Efectos encontrados en Fe, Ni, Co y Mo.

Elemento	Efectos
Hierro (Fe)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La adición de <math>\text{FeCl}_2</math> 20 mmol/L incrementó la conversión de ácido acético a metano (Espinosa <i>et al.</i>, 1995).</li> <li>• La adición de 615mg/L incremento la carga de 0.8 a 5.3 Kg DQO/m<sup>3</sup> en una torre fermentadora, y generando bajos niveles de AGV's (Espinosa <i>et al.</i>, 1995).</li> </ul>
Níquel (Ni)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La adición de 7.4 mg/L contribuyó a la reducción de ácido butírico de 2300mg/L a 150 mg/L en un efluente de queso (Espinosa.<i>et al.</i>, 1995).</li> <li>• La adición de 10 <math>\mu\text{M}</math> contribuyó a un mejor rendimiento de 342 a 400 LCH<sub>4</sub>/Kg ST en ensilado de maíz como sustrato (Pobeheim <i>et al.</i>, 2010).</li> <li>• La adición entre 0.005-0.5 mg contribuye a una buena producción de metano (Bozym <i>et al.</i>, 2015).</li> <li>• Según (Mancillas <i>et al.</i>, 2012) es el elemento más significativo para una buena producción de biogás.</li> <li>• Se ha encontrado que la adición de Ni incrementa varios procesos biológicos, y su concentración en el sustrato incrementa la estabilidad de la DA (Bozym <i>et al.</i>, 2015).</li> </ul>
Cobalto (Co)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La adición de 2 <math>\mu\text{M}</math> contribuyó a un mejor rendimiento de 335 a 371 LCH<sub>4</sub>/Kg ST en ensilado de maíz como sustrato (Pobeheim <i>et al.</i>, 2010).</li> <li>• Se ha estudiado en la degradación anaeróbica del metanol, y su suplementación mejoró la actividad metanogénica específica de los microorganismos (Braga <i>et al.</i>, 2017).</li> </ul>
Molibdeno (Mo)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La adición de 53 <math>\mu\text{M}</math> contribuyó a un mejor rendimiento de 370 a 390 LCH<sub>4</sub>/Kg ST en ensilado de maíz como sustrato (Pobeheim <i>et al.</i>, 2010).</li> </ul>

Tabla 14. Efectos encontrados en Fe, Ni, Co y Mo (continuación).

Elemento	Efectos
En mezcla	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La adición de 100 nM de Ni + 50 nM de Co incremento la conversión de ácido acético a metano (Espinosa <i>et al.</i>, 1995).</li> <li>• La adición de 100 mg/L de Fe + 15 mg/L de Ni + 10 mg/L de Co + 20 mg/L de Mo por 109 días en melaza de caña, redujo los niveles de ácido propiónico de 5291 mg/L a 251 mg/L y ácido acético de 1100 mg/L a 158 mg/L, con una eficiencia de remoción de DQO de 44% a 58%, la producción de metano aumentó de 10.7 a 14.8 L/d, se encontró además un incremento del pH de 4.72 a 7.79 en el inóculo y contribuyó un cambio de carga orgánica de 17 a 21.5 Kg DQO/m<sup>3</sup>d (Espinosa <i>et al.</i>, 1995).</li> <li>• La adición de 0.31 mg de Fe + 0.05 mg de Ni + 0.03 mg de Co + 0.006 mg de Mo en lodo primario en condiciones termofílicas han mostrado un incremento de un 62% de metano con respecto al control en pruebas de PBM, sin embargo, la adición de estos con una dosis de Bacilos, generaron un incremento mayor del 167% sobre el control para el 17<sup>th</sup> día, logrando a su vez una baja concentración de AGV's , además de un estable pH arriba de 7 y una mejor remoción de sólidos volátiles debido a una mejor conversión de metano (Noyola &amp; Tinajero, 2005).</li> <li>• La adición de una solución de metales traza de concentración: 7.5 µM de Fe + 0.8 µM de Co + 0.1 µM de Ni + 0.15 µM de Mo + otros metales, en pruebas en lote sobre ensilado de maíz como sustrato, mostró un rendimiento mayor de metano de 30% con respecto del control. Adicionalmente la misma solución sin níquel, mostro un rendimiento sólo del 18%, y sin cobalto de 20% mayor a comparación del control, aunque presentaron menor estabilidad que agregados en mezcla (Pobeheim <i>et al.</i>, 2010).</li> <li>• La adición de Ni, Co y Fe incrementó la carga de SV en levadura (Speece <i>et al.</i>, 1983).</li> <li>• Una baja concentración de Ni y Co disminuyen la concentración de las coenzimas responsables de la conversión del ácido acético en metano (Braga <i>et al.</i>, 2017).</li> </ul>

Otro aspecto que debe considerarse es la efectividad de los metales sobre la digestión anaerobia de manera individual o en mezcla con la biodisponibilidad en el medio (Mancillas *et al.*, 2012). Por ejemplo, cambios de pH o temperatura, pueden generar la precipitación y/o quelación de los elementos traza de manera que reduce su biodisponibilidad en el medio y únicamente una fracción está presente en la solución (Pobeheim *et al.*, 2010).

También se ha encontrado que una concentración muy alta de metales pesados en el sustrato puede aportar una influencia negativa generando inhibición en la parte fermentativa de la DA (Bozym *et al.*, 2015), ya que la presencia elevada de estos, tiene un efecto tóxico a nivel celular por el estrés oxidativo de los radicales libres

(Mancillas *et al.*, 2012). En la Tabla 15 se muestra algunos valores de inhibición o toxicidad reportadas de los metales Fe, Ni, Co y Mo.

Tabla 15. Concentraciones de inhibición de Fe, Ni, Co y Mo.

Elemento	Concentración de Inhibición
Hierro (Fe)	No presenta aparente comportamiento tóxico o inhibidor a cientos de mg/L añadidos, por su alta solubilidad como Fe <sup>2+</sup> (Chen <i>et al.</i> , 2008), además puede ser considerado como un macronutriente, ya que es requerido a más altas concentraciones que otros metales traza (Braga <i>et al.</i> , 2017). Según (Mamimin <i>et al.</i> , 2019) concentraciones superiores de 1000 mg/L puede presentar un efecto tóxico para la comunidad metanogénica y consecuentemente el rendimiento del metano.
Níquel (Ni)	Según (Mamimin <i>et al.</i> , 2019) concentraciones superiores de 50 mg/L puede presentar un efecto tóxico para la comunidad metanogénica y consecuentemente el rendimiento del metano.
Cobalto (Co)	Según (Mamimin <i>et al.</i> , 2019) concentraciones superiores de 250 mg/L puede presentar un efecto tóxico para la comunidad metanogénica y consecuentemente el rendimiento del metano.
Mo (Mo)	Sin aparente inhibición a altas concentraciones (Pobeheim <i>et al.</i> , 2010).

Sin embargo, para sustratos complejos y aguas residuales, los requerimientos de metales trazan parecen haber sido satisfechos empíricamente, sin el sólido conocimiento de requerimientos mínimos (Montalvo *et al.*, 2018).

Además, los elementos inhibidores pueden ser precipitados, neutralizados, diluidos o estar en presencia de otros micronutrientes, para que puedan ser neutralizados sus efectos adversos. Algunos estudios han demostrado que, aunque la actividad de las arqueas metanogénicas es inhibida por altas concentraciones de metales, pueden sobrevivir por largos periodos de tiempo estando inactivas y su capacidad de biodegradar materia no se ve afectada (Bozym *et al.*, 2015). Además, se están llevando a cabo investigaciones con minerales naturales que contiene metales traza y/o iones más benéficos para los sistemas anaerobios (Mancillas *et al.*, 2012).

La adición de residuos sólidos con metales, han sido tema actual de investigación, ya que es una alternativa que no solo brinda una ruta económicamente atractiva, sino que también reduce los problemas ambientales derivados de estos residuos. Como por ejemplo en procesos de combustión de plantas térmicas o la extracción minera, la ceniza o residuos sólidos generados, aporta un contenido importante de diversos metales, siendo atractivos como nutrientes en la DA y no representan un costo adicional al proceso. Se han observado mejorías de los procesos anaerobios,

cuando se han agregado ciertos sólidos (como la zeolita) dentro de los digestores para aumentar el área de contacto entre los microorganismos y los sustratos; actuando como un tipo de biocatalizador formando biopelículas con un alta concentración de biomasa, aumentando así la tasa de degradación de la materia orgánica con el consiguiente aumento de la producción de metano en digestores (Montalvo *et al.*, 2018).

Otra aportación que puede ser importante para el aumento del metano es la presencia de sustancias alcalinas en el proceso de la DA. Se ha demostrado que los alcalimetales contenidos en cenizas de fondo de residuos sólidos municipales, parecen ejercer un efecto beneficioso sobre los digestores anaeróbicos dentro de los cuales los ácidos volátiles son amortiguados por la adición de compuestos con capacidad neutralizante (Montalvo *et al.*, 2018).

## 2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

### 2.1 Justificación

Es posible aprovechar el lodo residual para la generación de energía eléctrica cuando se somete a un proceso de digestión anaerobia y producir biogás, siendo un tema que ha recobrado importancia energética como un medio de fuentes renovables (Mao *et al.*, 2015). La digestión anaerobia es una alternativa de tratamiento atractiva, ya que genera energía en forma de metano y reduce el volumen de lodos residuales que requieren ser enviados a sitios de disposición final. Existen dos tipos de lodos residuales generados en PTAR's municipales: (a) lodos primarios generados en las operaciones unitarias de sedimentación y clarificación primaria y (b) lodos secundarios generados en los procesos biológicos de tratamiento del agua residual. Sin embargo, los lodos secundarios han llegado a ser un gran problema debido al costo adicional de su tratamiento, los volúmenes y las cantidades que se generan, así como su composición ya que están constituidos principalmente por materia orgánica no biodisponible. Se han aplicado diversos pretratamientos, siendo los pretratamientos químicos los más efectivos. Algunas estrategias para incrementar la biodisponibilidad de la materia orgánica y la producción de metano están basadas tanto en el rompimiento inicial de las células por medio de pretratamientos que incrementen la velocidad de la etapa hidrolítica, como la adición de metales traza que mejoran la conversión de la materia orgánica en metano y mejorar la estabilidad de la digestión. Por lo tanto, en esta investigación se aplicaron dos pretratamientos químicos a los lodos secundarios residuales por digestión anaerobia, uno de ellos adicionando 500 ppm de ácido peracético (APA) y otro por un proceso de electrooxidación (PEO) a una densidad de corriente de 28.6 mA/cm<sup>2</sup>, ambos pretratamientos incrementan la materia orgánica soluble liberada para aumentar el rendimiento de la digestión. Además, con los lodos pretratados se evaluó el efecto de micronutrientes, específicamente la adición de trazas de Fe, Ni, Co y Mo para estimular el crecimiento y buen funcionamiento de los microorganismos en la DA ya que estos son esenciales. Hasta el momento, son

escasos los estudios acerca de la forma en que cada metal en concentraciones traza bioestimula la DA, específicamente en lodos secundarios, por lo que es necesario evaluar el efecto por separado de cada metal con la finalidad de optimizar la producción de biogás y contribuir a la solución de problemas ambientales y de contaminación, permitiendo al mismo tiempo el aprovechamiento de lodos de manera segura y generar energía renovable.

## **2.2 Objetivos**

### **2.2.1 Objetivo general**

Evaluar la influencia de cuatro metales traza (Fe, Co, Ni y Mo) en la producción de biogás en reactores en lote y lote alimentado a partir de lodos secundarios pretratados.

### **2.2.2 Objetivos particulares**

- Identificar el efecto de cada metal traza en el potencial bioquímico de metano de lodos secundarios pretratados.
- Suplementar tres reactores en lote alimentado con una mezcla de metales traza para incrementar la producción de biogás a partir de lodos secundarios.

## **2.3 Hipótesis**

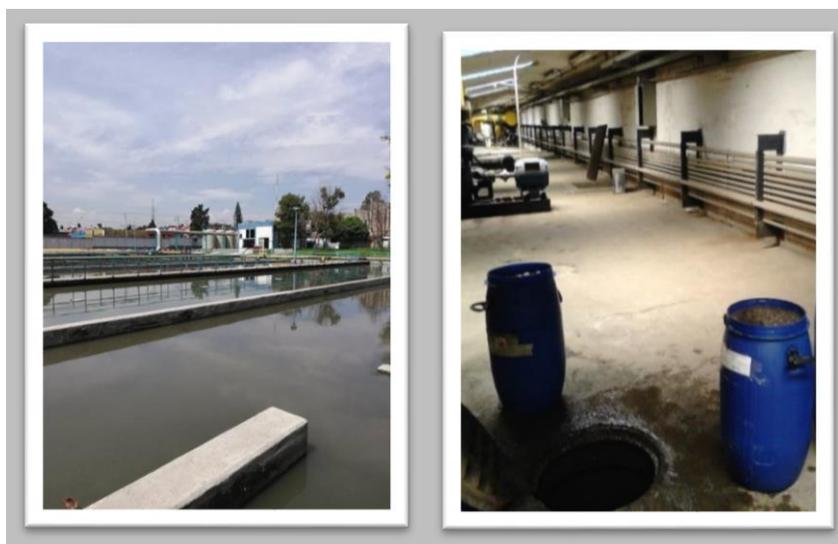
1. Los metales traza tienen funciones distintas que mejoran la producción de biogás de lodos secundarios y se verán reflejados en la producción de metano en pruebas de PBM.
2. La aplicación de un pretratamiento a los lodos secundarios, ya sea con ácido peracético o por electrooxidación, en combinación con la suplementación de metales traza en mezcla, incrementará la producción de biogás, la remoción de sólidos volátiles y de DQO en reactores en lote alimentado.

## 3 METODOLOGÍA

---

### 3.1 Muestreo de lodos

Se recolectaron muestras compuestas por lodos de purga del tratamiento biológico de la PTAR Cerro de la Estrella, ubicada en Iztapalapa, Ciudad de México, cuya planta maneja un caudal de 2 m<sup>3</sup>/s. Estas muestras se obtuvieron de un colector que dirige de nuevo estos lodos hacia el drenaje, y está ubicado en la parte inferior del tanque de tratamiento biológico (lodos activados) (Figura 5). El uso de lodos secundarios exclusivamente, y no primarios, se debe a que el lodo primario es fácilmente biodegradable, mientras que el secundario requiere un pretratamiento para incrementar su biodisponibilidad (Parkin and Owen, 1986), por eso es objeto de estudio para aprovecharlos de mejor manera.



*Figura 5. Lodos activados del cerro de la estrella y drenaje de captura de lodo secundario.*

Se tomaron tres muestras en toneles de plástico con una capacidad de volumen de 40 litros cada uno. El primer tonel estaba destinado para alimentar un reactor sin pretratamiento (blanco) y los otros dos para la preparación de los pretratamientos de electrooxidación y ácido peracético respectivamente, estas muestras se dejaron reposar por aproximadamente 30 minutos de los cuales los primeros 15 son los establecidos por la metodología del Índice Volumétrico de Lodos (IVL) y los otros 15 fueron para poder decantarlo físicamente a criterio de que el lodo era muy húmedo

para su posterior traslado al Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) en el Instituto de Ingeniería (IINGEN) de la UNAM.

### **3.2 Preparación de sustratos**

Una vez en el LIA, los 120 litros de lodos secundarios con una concentración aproximadamente de 1% de ST fueron sometidos a un proceso de centrifugación refrigerada a 10,500 revoluciones por minuto (rpm) durante 15 minutos para una mejor separación agua-lodo, en este proceso el lodo alcanza una concentración más alta de aproximadamente 6% de ST, que posteriormente se diluye a una concentración del 2% de ST para un litro, y al 3% de ST para dos litros, de los cuales el litro al 2% de ST es destinado para la preparación de lodo pretratado con APA, un litro al 3% de ST es destinado para la preparación del PEO y el litro restante al 3% de ST se utilizó como sustrato sin pretratamiento. Estas mismas concentraciones de ST fueron las establecidas para la alimentación de los tres reactores en lote alimentado según la investigación de tesis previas en el tema (Tapia, 2017; Rojas, 2017).

#### **3.2.1 Pretratamiento con ácido peracético (APA)**

Para la dosificación del ácido peracético como pretratamiento de los lodos residuales, se realizó en un equipo de jarras con agitación múltiple marca Phipps and Bird, modelo 7790-400 (Figura 6), el cual se llenó con 1 litro de lodo residual secundario al 2% de ST. Posteriormente con una pipeta graduada se fue agregando la dosis de ácido peracético (500 ppm) mientras se encontraba en agitación constante a 300 rpm durante 30 min como tiempo de contacto. Estas fueron las mejores condiciones para la digestión de lodos encontradas en la investigación anterior de (Tapia, 2017). Transcurrido el tiempo de contacto, la muestra fue almacenada en una garrafa de plástico limpia.



Figura 6. Tanques para la preparación de APA.

### 3.2.2 Pretratamiento con electrooxidación (PEO)

Para la preparación del pretratamiento de electrooxidación se establecieron las variables de operación en un reactor de electrólisis Diachem® (Figura 7), compuesto por dos electrodos de Diamante Dopado con Boro acoplado a un tanque de almacenamiento con agitación mecánica y baño de agua para el control de la temperatura. Un litro de lodo al 3% de ST, se alimentó con una bomba peristáltica (Masterflex L/S EW-07554-90), suministrándose una densidad de corriente de 28.6 mA/cm<sup>2</sup> por 30 minutos con una fuente de poder con capacidad de 2 Amperes (BK Precision 9181) (Barrios *et al.*, 2017). Estas fueron las mejores condiciones para la digestión de lodos encontradas en la investigación anterior de (Rojas, 2017). Transcurrido el tiempo de contacto, la muestra fue almacenada en una garrafa de plástico limpia.

Es importante mencionar que este proyecto trabajó en conjunto con otros grupos de investigación, quienes realizaron los pretratamientos de APA y PEO para emplearlos como sustratos en los reactores anaerobios.

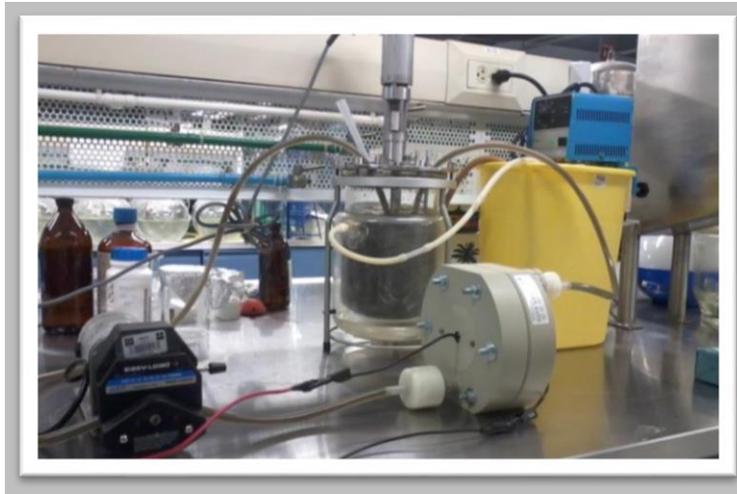


Figura 7. Equipo para la preparación de PEO.

### 3.3 Monitoreo y operación de reactores semilla

Se realizó el monitoreo de tres digestores anaerobios mesofílicos en forma de huevo con una capacidad de operación de 5 litros (Figura 8).



Figura 8. Configuración de los reactores anaerobios PEO, Blanco y APA.

Se trabajó con tres reactores anaerobios con un volumen de inóculo de 5 litros, todos eran alimentados con lodo secundario, uno pretratado con APA, otro con PEO y otro como blanco (sin pretratamiento), en la Figura 9 se presenta el diagrama de las dimensiones de los reactores (Rubio Loza *et al.*, 2004). Estos digestores anaerobios operaron a 37 °C con una velocidad de agitación de 120 rpm en

operación semicontinua, donde los días lunes, miércoles y viernes se purgaban 88mL de lodo digerido, y se alimentaba el mismo volumen con lodo no digerido (sustrato), ya sea con o sin pretratamiento. Estos fueron monitoreados semanalmente, determinando parámetros de alcalinidad, pH, DQOs y DQOt, sólidos totales y volátiles, y se cuantificaron los AGV's formados.

Al cabo del día "80" la operación de los digestores fue monitoreada junto con la adición de una solución de metales traza en los sustratos de los pretratamientos APA y PEO, aislando el reactor blanco (SP) de la adición de esta. La concentración de cada uno de los iones metálicos de esta solución (Fe, Ni, Co y Mo) fue en base a la mejor dosis en mezcla encontrada en las pruebas de PBM, según resultados previos del grupo de investigación para obtener una óptima producción de metano (Peralta *et al.* 2018). Posteriormente, estos lodos fueron utilizados como fuente de inóculo para las pruebas de determinación del potencial bioquímico de metano para la evaluación de cada metal traza.

En la Tabla 16 se muestra la lista de compuesto agregados para la preparación de la solución de metales traza y la respectiva concentración de cada ion metálico para cada lodo (SP, APA y PEO).

Tabla 16. Concentraciones de los metales traza para cada pretratamiento.

Compuesto utilizado	Metal traza	Concentración del ion (mg/L)		
		SP	APA	PEO
FeCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Hierro (Fe)	5.00	5.00	85.67
NiCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	Níquel (Ni)	0.79	0.79	13.60
CoCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	Cobalto (Co)	0.52	0.52	8.84
NaMoO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	Molibdeno (Mo)	0.02	0.02	0.29

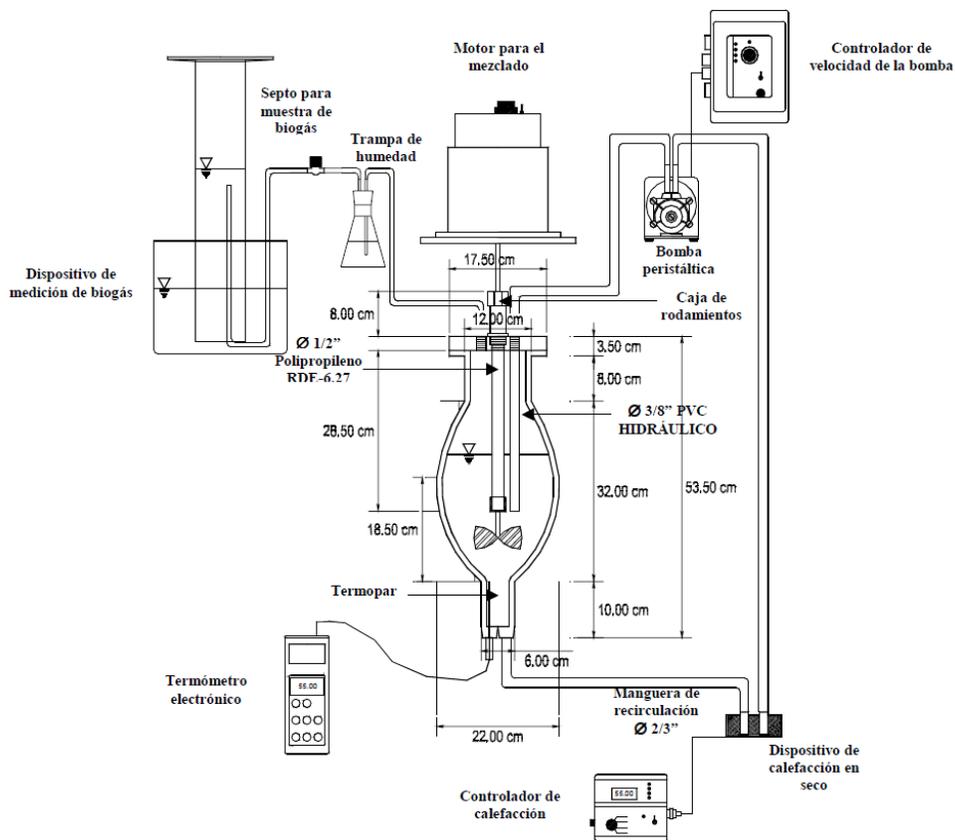


Figura 9. Esquema de las dimensiones de los reactores de lote.

Inicialmente la configuración de los reactores contaba con una trampa de  $H_2S$ , sin embargo, no se notó la captación de este compuesto y se presentaron problemas con la captura de metano y dióxido de carbono. Además, se contaban con medidores de flujo de biogás, sin embargo, fueron desmontados y cambiados por una configuración en columna con una solución ácida para verificar si se captaba la generación de metano.

### 3.4 Pruebas de PBM

Se evaluó el PBM para los pretratamientos APA, PEO y SP bajo la influencia de metales traza (Fe, Ni, Co y Mo) con el fin de ver el efecto individual de cada metal para cada lodo, ya sea con o sin pretratamiento.

Se realizó el seguimiento mediante técnicas analíticas previo y posterior, para cada una de las PBM, esto con el propósito de determinar la remoción y solubilización de

la DQO y monitorear la degradación de los sólidos volátiles en los lodos, por el efecto de los metales traza.

#### Montaje:

Se evaluó la DQOs, DQOt, y la cantidad de SV tanto para el inóculo como para el sustrato de ambos pretratamientos y del lodo sin pretratamiento (SP), y con ello, se calculó el volumen de inóculo y sustrato a agregar en los ensayos de cada pretratamiento para llegar a una relación (S/X<sub>0</sub>) de 0.5 g SV<sub>sustrato</sub>/g SV<sub>inóculo</sub>, ya que, en pruebas anteriores de PBM se confirmó que es la relación adecuada para la digestión anaerobia de lodos secundarios pretratados.

Para la elaboración de los ensayos, estos se hicieron en frascos marca Pyrex de 250mL, donde se agregó el volumen de inóculo calculado de los digestores mesofílicos (SP, APA y PEO), junto con su respectivo volumen de sustrato para cada tipo de lodo, ya sea pretratado o sin pretratamiento, según la relación (S/X<sub>0</sub>). El volumen de trabajo total fue de 80mL y el resto como espacio de cabeza para la acumulación de biogás. Los ensayos se realizaron por duplicado para cada metal (Fe, Ni, Co y Mo) a su respectiva concentración según la Tabla 16 para cada lodo, más controles (sin metales) y blancos (sin inóculo), y estos fueron montados dentro de una cámara anaerobia con una atmósfera de nitrógeno ajustando el pH a 7 con una solución alcalina de NaOH. La Tabla 17, muestra los resultados recogidos el inicio del montaje.

Tabla 17. Parámetros iniciales del montaje de las pruebas de PBM.

Parámetro	Tipo de lodo		
	SP	APA	PEO
Concentración del sustrato del lodo (g SV/L)	16.48	19.70	19.62
Masa de ensayos (g SV <sub>mezcla</sub> )	1.22	1.38	1.44
Relación S/X <sub>0</sub> (g SV <sub>sustrato</sub> / gSV <sub>inóculo</sub> )	0.5	0.5	0.5
DQOt (g/L)	32.8	41.6	34.0
DQOs (g/L)	1.2	10.3	2.2
pH	7-7.5	7-7.5	7-7.5
T (°C)	38	38	38

Finalizando el montaje, los ensayos se pasaron a un cuarto caliente donde se colocaron en agitación constante a 150 rpm y a una temperatura de 37±2 °C durante

los 21 días que transcurrió la cinética (Figura 10). Las cinéticas fueron basadas en las publicaciones de (Angelidaki, 2009) y (Esposito, 2012) para la técnica de PBM, reportados en el primer capítulo. La cuantificación del biogás se realizó cada tercer día aproximadamente cada 48 hrs, la cual se basó en la extracción de la muestra con una jeringa HAMILTON modelo GASTHNGT misma que se inyectó en el cromatógrafo de gases Fisher Partition 1200 que cuenta con un detector de conductividad térmica, el cual registro la medición del metano ( $\text{CH}_4$ ), nitrógeno (N) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). En cada uno de los ensayos durante el periodo de la prueba y posterior a ella, se realizaron los cálculos para la cuantificación de las concentraciones de cada uno de los gases que componen el biogás con la ayuda del programa Clarity.



*Figura 10. Ensayos en lote de cinéticas APA y PEO.*

Al final de las pruebas se analizaron los parámetros finales correspondientes a los resultados generados de la digestión bajo la influencia de metales traza de cada PBM (SP, APA y PEO), se calcularon las remociones correspondientes de DQOt, DQOs, SV y alcalinidad, pH.

### **3.5 Técnicas analíticas**

Durante toda la experimentación se evaluaron todos los parámetros mostrados en la Tabla 18 y en la 19 donde se muestra la justificación de cada uno de ellos, el equipo usado para evaluar dichos parámetros y sus respectivas técnicas. En los anexos se pueden encontrar las especificaciones de las técnicas empleadas.

Tabla 18. Técnicas analíticas en el LIA.

Parámetro	Justificación/Equipo
pH/Alcalinidad (factor $\alpha$ )	Indicador de la estabilidad del sistema y capacidad de amortiguamiento/potenciómetro OAKTON.
Temperatura	Parámetro de control del proceso anaerobio a condiciones mesofílicas/ Controles del cuarto anaerobio.
Sólidos totales	Indicador de la sequedad del lodo/Horno LIA.
Sólidos volátiles totales	Indicador de la materia orgánica contenida del lodo/Horno LIA.
Demanda química de oxígeno	Parámetro para evaluar el grado de contaminación/Digestor DQO HI839800.
Ácidos grasos volátiles	Mide el grado de eficiencia de la digestión/Cromatografía de gases (CG-FID), Cromatógrafo SRI 8600.
Producción de biogás por cuantificación en fase seca y composición de biogás	Parámetro para evaluar el grado de conversión de la digestión a biogás por el efecto de metales traza/Cromatografía de gases (CG-TCD). Cromatógrafo Fisher 1200.

Tabla 19. Referencias de técnicas analíticas APHA utilizadas.

Parámetro	Técnica
pH	-----
Sólidos totales	2710. Standard Methods (APHA, 2005)
Sólidos volátiles totales	2710. Standard Methods (APHA, 2005)
Demanda química de oxígeno	5220. Standard Methods (APHA, 2005)

### 3.6 Cálculos

Determinación de la remoción de SV y de DQO

Se realizó la cuantificación de sólidos y de DQO de las muestras al inicio y final de la digestión, de manera que se calcularon las eficiencias de remoción de sólidos volátiles y de DQO soluble y total, de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

- Eficiencia de remoción de SV:

$$E_{SV} = \left( \frac{SV_i - SV_f}{SV_i} \right) \times 100$$

Donde:

$E_{SV}(\%)$  = Eficiencia de remoción de SV

$SV_i(g)$  = Sólidos volátiles iniciales

$SV_f(g)$  = Sólidos volátiles finales

- Eficiencia de solubilización de DQO:

$$E_{DQOs} = \left( \frac{DQO_{si} - DQO_{sf}}{DQO_{si}} \right) \times 100$$

Donde:

$E_{DQOs}(\%)$  = Eficiencia de remoción de DQO soluble

$DQO_{si}(mgO_2/L)$  = Demanda química de oxígeno soluble inicial

$DQO_{sf}(mgO_2/L)$  = Demanda química de oxígeno soluble final

- Eficiencia de remoción de DQO total:

$$E_{DQOt} = \left( \frac{DQO_{Ti} - DQO_{Tf}}{DQO_{Ti}} \right) \times 100$$

Donde:

$E_{DQOt}(\%)$  = Eficiencia de remoción de DQO total

$DQO_{si}(mgO_2/L)$  = Demanda química de oxígeno soluble inicial

$DQO_{sf}(mgO_2/L)$  = Demanda química de oxígeno soluble final

Determinación de alcalinidad y relación ( $\alpha$ )

Se realizó el cálculo de la alcalinidad y la relación de alcalinidad ( $\alpha$ ) por los volúmenes consumidos de ácido clorhídrico normalizado por titulación.

- Alcalinidad:

$$Al = \frac{5000(N)(Vol. \acute{a}c)}{V_{muestra}}$$

Donde:

Al ( $mgCaCO_3/L$ ) = Alcalinidad del medio

N = Normalidad del ácido utilizado

V.ác ( $mL$ ) = Cantidad de ácido utilizado para alcanzar un pH de 4.30

- Relación de alcalinidad ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{pH_{5.75}}{pH_{4.3}}$$

Donde:

$pH_{5.75}(mL)$  = Volumen gastado alcanzando un pH de 5.75

$pH_{4.3}(mL)$  = Volumen gastado alcanzando un pH de 4.3

### Pruebas de PBM

Para las pruebas de PBM se cuantificó los moles de biogás producido con ayuda del cromatógrafo de gases y así estimar el metano generado en cada ensayo por medio de las siguientes ecuaciones.

- Factor de corrección:

Valor representativo total de biogás en la muestra

$$V_{in\acute{o}culo} + V_{lodo} = V_{fase\ l\acute{u}ida}$$

$$V_{botella} - V_{fase\ l\acute{u}ida} = V_{fase\ gaseosa}$$

$$\text{Factor de correcci3n} = V_{fase\ gaseosa} / V_{muestra\ de\ gas}$$

$$FC = \frac{Vol.\ espacio\ de\ cabeza}{Vol.\ inyectado\ (0.5\ mL)}$$

Para obtener los mililitros totales de metano se multiplic3 el valor de moles captados por el factor de correcci3n calculado. Y para la normalizaci3n de litros de metano a condiciones del sitio, se obtuvieron con la siguiente ecuaci3n.

- Cuantificaci3n de metano:

$$PBM = \frac{\left(\frac{molCH_4 * R * T}{P}\right) * FC}{SV_i}$$

$$PBM = \frac{Vol.\ CH_4}{SV_i}$$

Donde:

mol CH<sub>4</sub>= moles de metano

$R \left( \frac{atm \cdot L \cdot K}{mol} \right)$  = constante de gases ideales (0.0821)

T (K)= Temperatura (310.15 K, temperatura de la cinética)

P (atm)= Presión en la ciudad universitaria (0.771atm)

FC = 340

SV<sub>i</sub> (Kg)= Sólidos volátiles iniciales

Cuantificación teórica de metano en reactores

Determinación de la DQO<sub>CH<sub>4</sub></sub> con base en la cuantificación de AGV's y la remoción de DQO:

Donde:

$$DQO_{total} = DQO_{no\ removida} + DQO_{removida}$$

$$DQO_{CH_4} = DQO_{removida} - DQO_{AGV's}$$

### 3.7 Análisis de resultados

Se realizó el análisis de variables de respuesta: eficiencia de remoción de sólidos, eficiencia de remoción de DQO y producción normalizada de metano. Se calcularon las desviaciones estándar de estas variables a partir de al menos dos mediciones independientes, esto con el fin de evaluar las diferencias entre los pretratamientos y los metales traza añadidos, los resultados de las variables de respuesta se sometieron a un análisis de varianza ANOVA simple, para determinar si hay diferencias significativas en las variables de respuesta. Además, a los datos generados se les realizó un análisis estadístico de varianza ANOVA multifactorial, esto mediante pruebas simultáneas entre todas las posibles parejas de niveles de los dos factores de estudio (los metales traza y el pretratamiento) para las principales variables de respuesta. Todos los análisis estadísticos se realizaron con el software STATGRAPHICS Centurion XVI.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1 Evaluación del efecto de los metales traza en la DA de lodos SP, PEO y APA.

Con base a los resultados de las pruebas de PBM en los lodos SP, APA y PEO bajo la influencia de cada metal traza, se calculó los parámetros correspondientes de remoción de sólidos y de DQO al final de las pruebas, así como también se obtuvieron las respectivas curvas de producción y las tasas máximas de producción de metano. No se consideró el análisis de los ensayos sin inóculo, ya que estos sólo sirvieron como controles negativos de la producción biogás, y por otra parte la determinación de AGV's no fue evaluada ya que no se generaron concentraciones significativas debidas a problemas de cuantificación por cromatografía; en cuanto a la evaluación de pH y la relación de alcalinidad ( $\alpha$ ) para cada ensayo al final de las pruebas resultaron ser estables entre un rango de pH de (7.5-8), y una relación( $\alpha$ ) entre (0.6-0.8) para todos los lodos.

#### Lodos SP

En la Figura 11, se muestra las eficiencias de remoción tanto de la DQO como de los SV bajo el efecto de metales traza. Como se puede apreciar en la Figura 11 (a), la remoción de DQOt tuvo un mayor efecto bajo la influencia de todos los metales traza con respecto del control, siendo el Fe el elemento más influyente en la remoción, sin embargo, se puede apreciar que el lodo SP no alcanza eficiencias altas de remoción de DQO, y por otra parte, no se obtuvieron remociones de DQO soluble, debido a que no se aplicó un pretratamiento y por lo tanto la materia orgánica no se encontraba en forma soluble o biodisponible (Metcalf & Eddy, 2014).

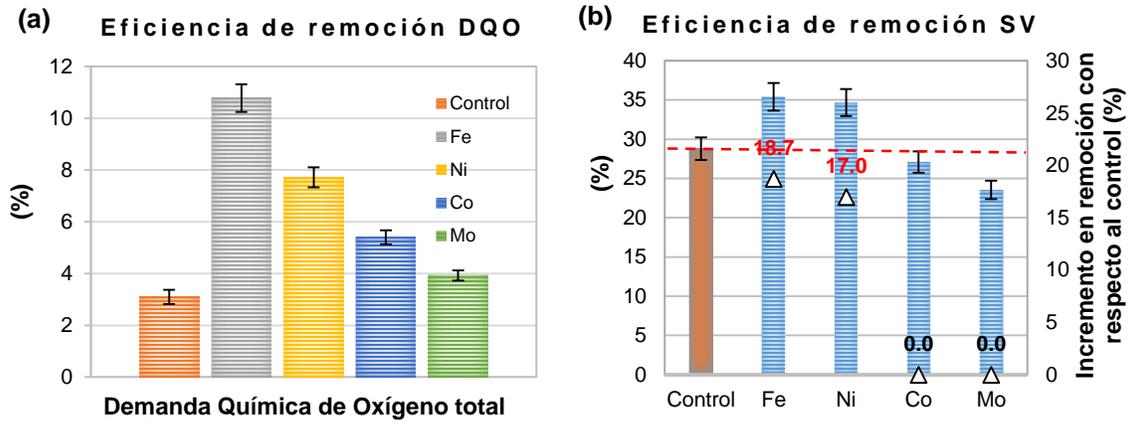


Figura 11. Eficiencias de remoción de DQO y de SV a partir de lodos SP.

Con respecto a las remociones de sólidos volátiles de la Figura 11 (b), se puede apreciar que la adición de metales traza con respecto al control, generó un incremento de remoción alrededor del 20%, únicamente para los elementos Fe y Ni. Este efecto ha sido visto según Mamimin *et al.* (2019), donde la adición de Ni y la adición de ceniza de aceite de palma como un alto contenido de Fe han logrado incrementar la remoción de SV al final de la digestión.

Para el análisis de la cuantificación de metano, la Figura 12 (a) muestra la conversión de metano generada por kilogramo de sólido volátil al cabo de los 21 días que transcurrió la prueba, y la Figura 12 (b) muestra la producción máxima de metano generada por cada metal con respecto al control.

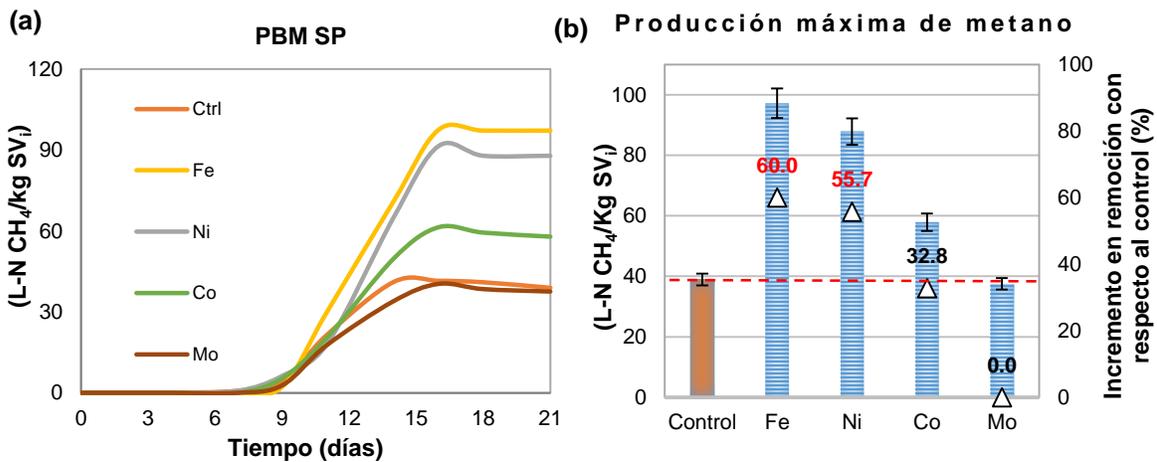


Figura 12. Curva de producción de metano y producción máxima de metano para cada ensayo a partir de lodos SP.

Como se puede apreciar en la Figura 12 (b), los metales Fe y Ni alcanzaron una producción mayor de metano, cerca del 60% con respecto al control, mientras que Co solo alcanzo un 33% y Mo no pareció generar un incremento.

En general, la influencia de Fe y Ni en lodo SP generaron los mejores resultados, ya que reflejaron la mayor remoción de SV, y consecuentemente una mayor conversión a metano. En general, Fe, Ni y Co mejoran la DA de los lodos sin pretratamiento. Esto ha sido observado por otros autores, donde la adición de Fe en concentraciones traza permitió un incremento en la conversión a metano, al tratar por digestión anaerobia vinazas de melaza (Espinosa *et al.*, 1995). En el caso del Ni, se ha reportado un incremento en el rendimiento del metano de 342 a 400 LN CH<sub>4</sub>/Kg ST, al utilizar ensilado de maíz como sustrato (Pobeheim *et al.*, 2010), además, en la digestión de lodos, estos elementos son considerados necesarios para una buena producción de biogás (Mancillas *et al.*, 2012), e incrementa la estabilidad de la DA (Bozym *et al.*, 2015).

### Lodos PEO

En la Figura 13, se muestra la eficiencia de remoción tanto de la DQOt y DQOs como de SV bajo el efecto de metales traza en lodo pretratado con PEO. Como se puede apreciar en la Figura 13 (a), la remoción de DQO soluble y total aumentó muy considerablemente en todos los ensayos con metales traza respecto al control, siendo el Fe el elemento más influyente al alcanzar eficiencias del 40%.

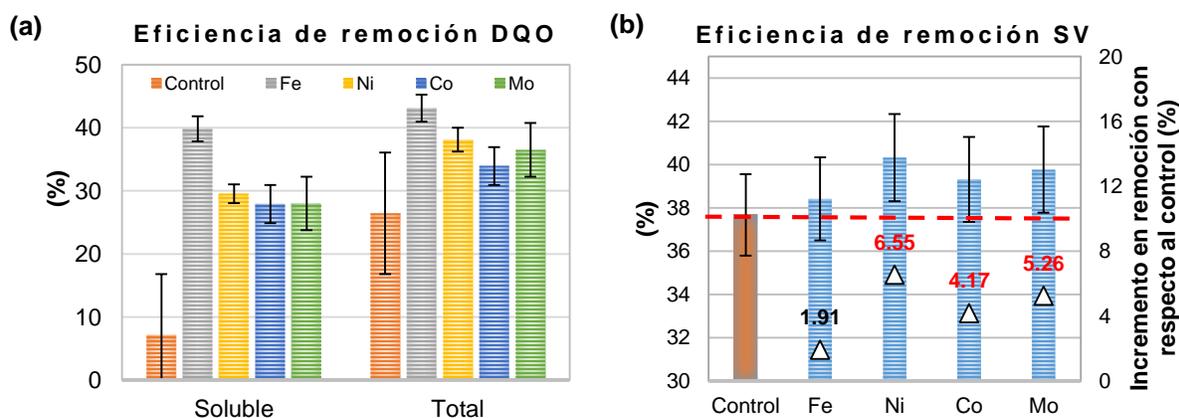


Figura 13. Eficiencias de remoción de DQO y de SV a partir de lodos PEO.

Por otra parte, con respecto a las remociones de sólidos volátiles de la Figura 13 (b), los ensayos con metales traza, generaron una eficiencia ligeramente mayor alrededor del 5% con respecto al control, siendo el Fe el elemento menos favorable y el Ni el más favorable. Según (Speece *et al.*, 1983) y otros autores, la adición de Fe, Ni y Co logran un efecto positivo en la remoción de SV o en la implementación de concentraciones más altas de estos durante la digestión.

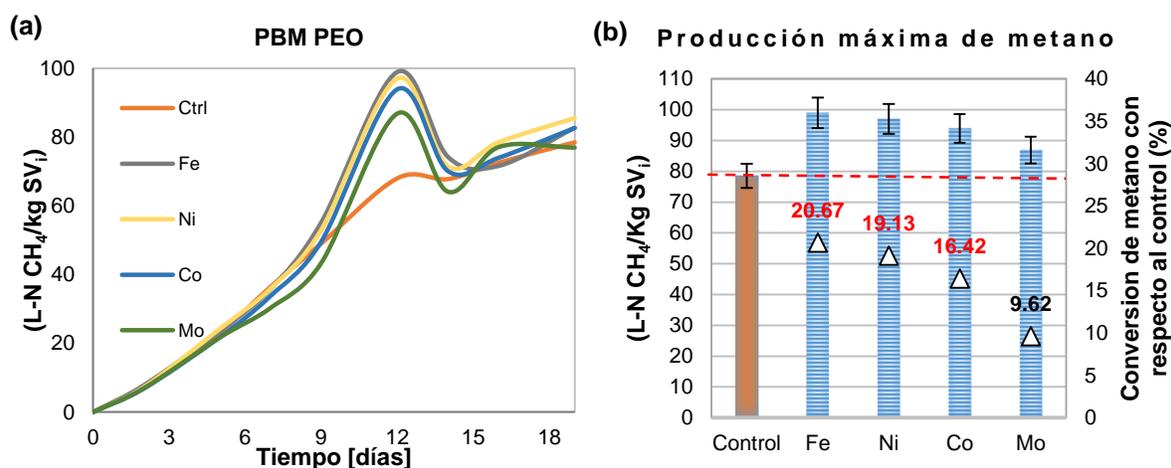


Figura 14. Curva de producción de metano y producción máxima de metano para cada ensayo a partir de lodos PEO.

Para el análisis de la cuantificación de metano, la Figura 14 (a) muestra la evolución de la conversión para cada ensayo, de manera que es posible notar que entre los días 9 y 14 se obtuvo la mayor producción para todos los ensayos, siendo el Fe y el Ni los metales más influyentes, ya que se alcanzó una producción mayor del 20% con respecto al control, Figura 14 (b).

La influencia de Fe y Ni en lodo pretratado con PEO, generaron los mejores resultados en cuanto a la cuantificación de metano, y en general todos los metales traza lograron alcanzar una alta remoción de DQO soluble y total, siendo el Fe el elemento más influyente en las remociones. Esto ha sido observado por otros autores, donde la adición de FeCl<sub>3</sub> en concentraciones traza permitió un incremento de la remoción de DQOt de 16.7% a 67% con un aumento de la producción de metano de 505 a 568 L-NCH<sub>4</sub>/Kg SV con respecto al control, al utilizar estiércol como sustrato (Yun *et al.*, 2019). Por otra parte, se ha observado que

específicamente la adición de 5 mg/Kg SV de la sal  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 2 mg de ácido nitrilotriacético como agente quelante, incrementan la producción de metano de 406 a 416 L-N  $\text{CH}_4/\text{Kg}$  SV al tratar lodo residual (Tsapekos *et al.*, 2018).

## Lodos APA

Para el último caso del lodo pretratado con APA y con adición de metales traza, se puede apreciar en la Figura 15 (a) que la remoción de DQO soluble y total fueron muy altas debido al pretratamiento usado, ya que la naturaleza del pretratamiento incrementa los valores iniciales de las DQO en el sustrato por el incremento que provoca el ácido orgánico agregado, y al final se reporta una alta remoción producto del aporte como ácido acético del pretratamiento y por la hidrólisis generada en el lodo. Sin embargo, al restar este aporte de DQO la remoción entre cada ensayo de cada metal con respecto al control, no influyó tan significativamente.

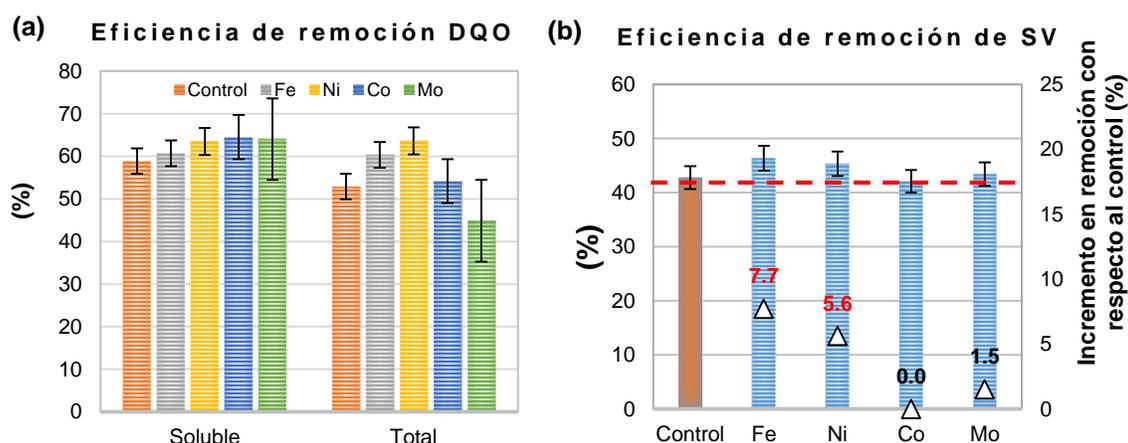


Figura 15. Eficiencias de remoción de DQO y de SV a partir de lodo APA.

Para el caso de la remoción de SV de la Figura 15 (b), se puede apreciar que, para el pretratamiento usado, se obtuvieron valores muy altos de remoción de SV, aunque no se notó una gran influencia del efecto de los metales, siendo solo Fe y Ni los elementos que aportaron un incremento pequeño arriba del 5% en la remoción, con respecto al control.

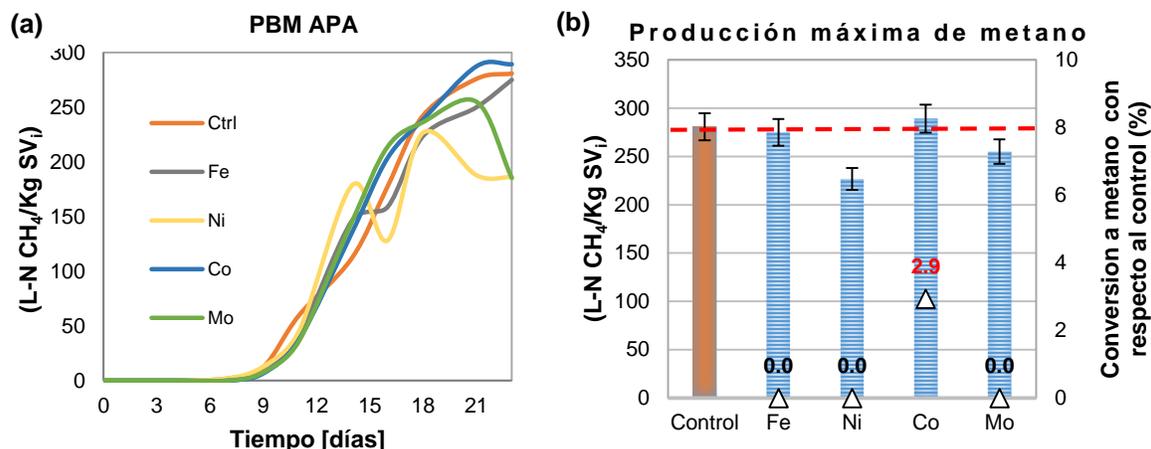


Figura 16. Curva de producción de metano y producción máxima de metano para cada ensayo a partir de lodos APA.

Para el análisis de la cuantificación de metano, se puede apreciar en la Figura 16 (a), que la conversión del sustrato a metano fue lenta ya que esta empezó a partir del día 9, este mismo efecto fue observado por Appels *et al.*, 2011 de manera que todos los ensayos con el pretratamiento APA empezaron con una baja tasa de producción de metano y presentaron una digestión lenta. Sin embargo, la conversión máxima a metano en todos los ensayos se alcanzó hasta el día 21 a excepción del Ni, y los valores reportados de metano fueron demasiados altos a comparación de los ensayos de APA y PEO, posiblemente debido que parte del metano generado fue producto de la reacción química en el pretratamiento, ya que por cada molécula de ácido peracético que reacciona con el lodo se genera una de ácido acético (Appels *et al.*, 2011). No hubo una clara influencia de cada metal, aunque Co pareció levemente influir más en la conversión a metano en comparación al control. En el caso del Ni, se observan caídas repentinas en la producción total de metano, tal vez debido a errores de medición por posibles fugas en las botellas con las cuales se determinó el efecto de este metal.

La producción máxima de metano según la Figura 16 (b), muestra que únicamente el Co genera una mayor conversión a metano que al resto de metales, en comparación del control. Este mismo fenómeno ha sido observado por otros autores, donde la adición de Co en concentraciones traza permitió un incremento en la producción de metano de 335 a 371 LCH<sub>4</sub>/Kg ST utilizando como sustrato

ensilado de maíz (Pobeheim *et al.*, 2010). Se puede observar que, para lodos pretratados con APA, la adición de metales traza no genera resultados muy positivos para una mayor producción a metano, sin embargo, el pretratamiento empleado fue determinante.

#### 4.2 Análisis comparativo del efecto de los metales traza en la DA de lodos SP con pretratamiento PEO y APA.

Después de evaluar el efecto de cada metal traza para lodo SP y para cada pretratamiento, se realizó una prueba estadística para determinar si el pretratamiento o los metales traza tienen un mayor aporte en la remoción de SV, DQOs, DQOt y en la producción de metano.

Se realizó un análisis estadístico ANOVA para la remoción de SV, DQOs, DQOt y el PBM en función de efecto de dos variables (metales añadidos y pretratamiento).

##### Comparativo SP con PEO

Para la remoción de SV (Figura 17), la prueba estadística mostró que sólo hay una influencia estadísticamente significativa por el pretratamiento PEO, confirmando que la remoción de SV es mayormente favorecida por la aplicación del pretratamiento PEO que por la adición de metales traza.

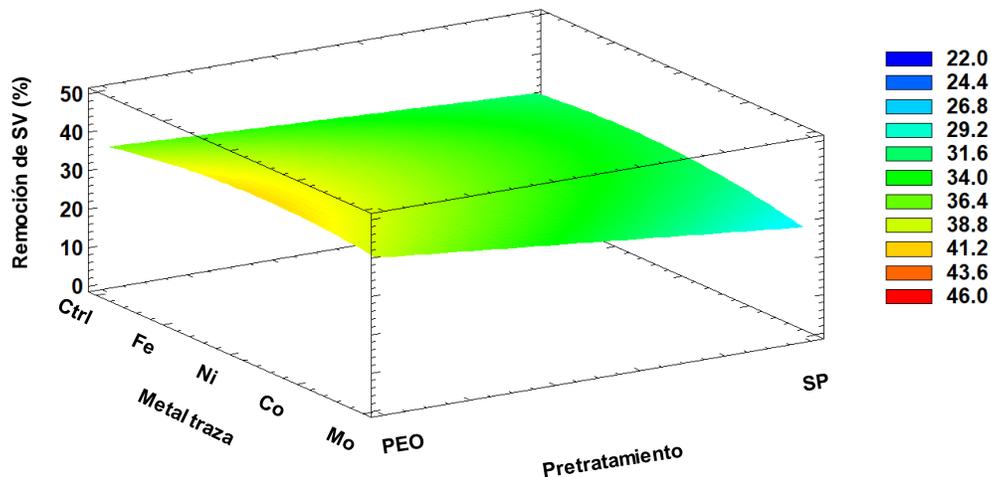


Figura 17. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de SV, para lodos SP y PEO.

Para el análisis estadístico de la remoción de DQO total y soluble (Figura 18), la Figura (b) muestra que hay una influencia estadísticamente significativa por el efecto combinado del pretratamiento y los metales añadidos en la DQOt. Sin embargo, la Figura (a) muestra que para la DQOs sólo se vio influenciada por el pretratamiento, ya que no se obtuvo solubilización de la DQO para el lodo SP con metales traza al final de la prueba.

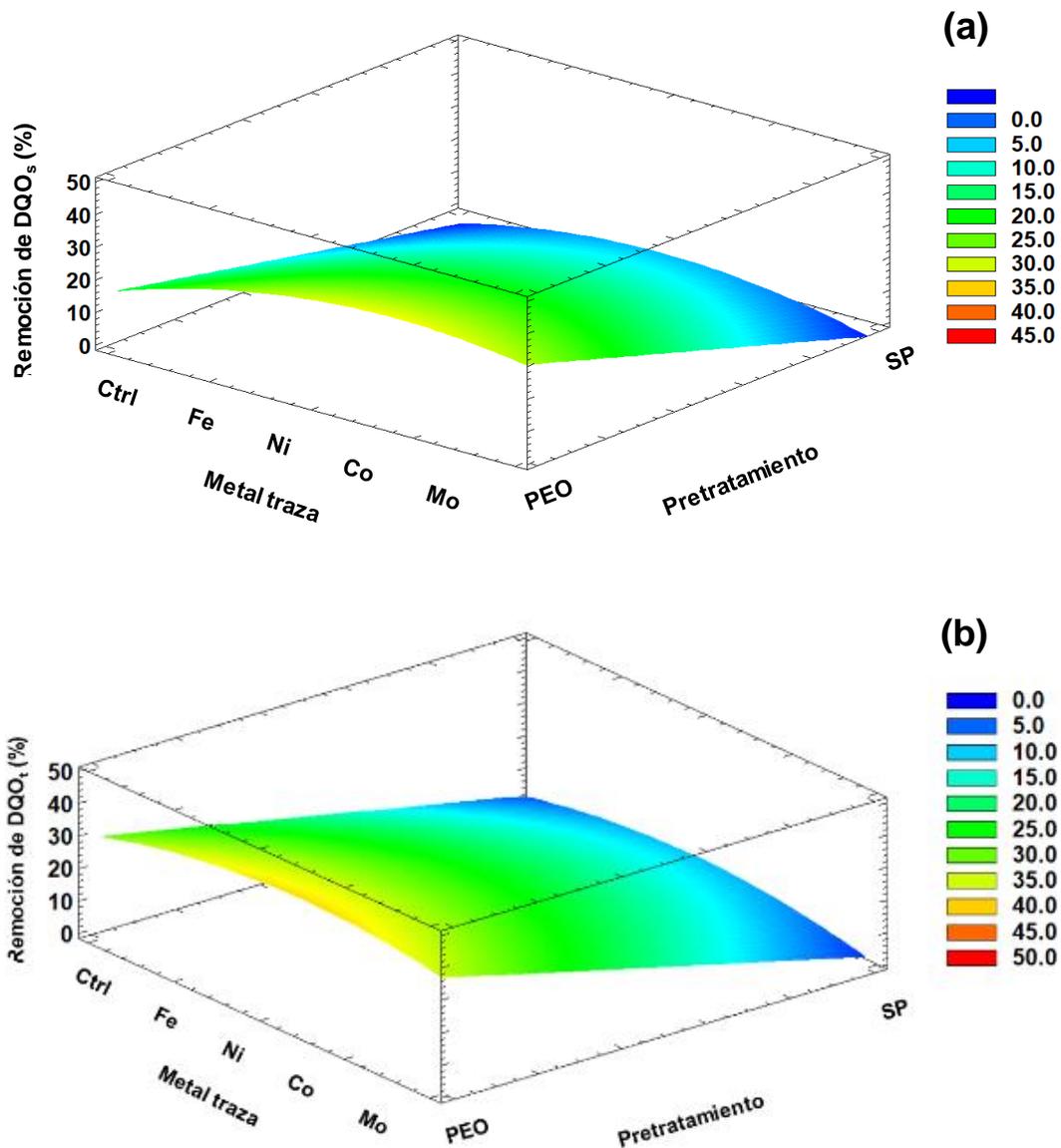


Figura 18. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de DQO, para lodos SP y PEO.

Para el análisis estadístico del PBM, se puede apreciar en la Figura 19 que hubo una gran influencia estadística del pretratamiento en la generación de biogás, y en

segundo término la selectividad de los metales, mismo que se vio reflejado en la conversión de metano en los ensayos de Fe y Ni.

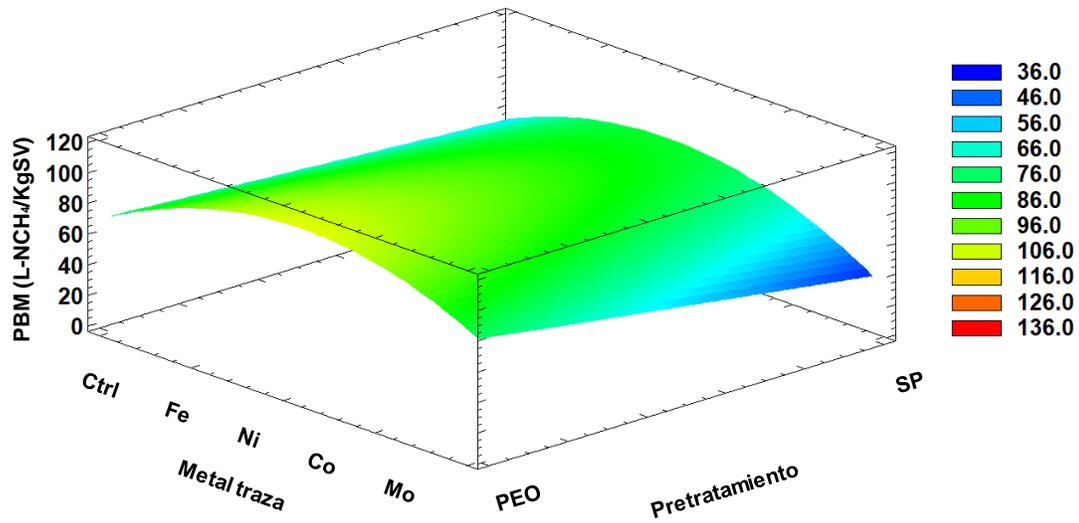


Figura 19. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en el PBM para lodos SP y PEO.

### Comparativo SP con APA

Para la remoción de SV (Figura 20), la prueba estadística mostró que hay una influencia mayor por parte del pretratamiento APA, confirmando que la remoción de SV es favorecida más por la aplicación del pretratamiento APA que por la adición de metales traza.

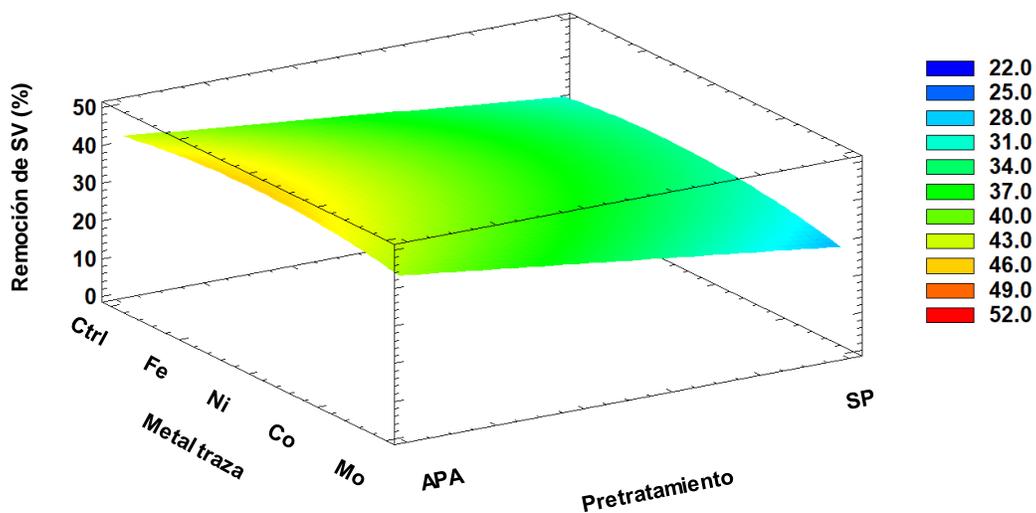


Figura 20. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de SV, para lodos SP y APA.

El análisis estadístico de la remoción de DQO total y soluble (Figura 21), muestra que hay una influencia estadística muy significativa por el efecto del pretratamiento APA en la DQOs (Figura a). Sin embargo, la remoción de DQOt se vio influenciada tanto por el pretratamiento, como por la selectividad de los metales Ni y Fe (Figura b).

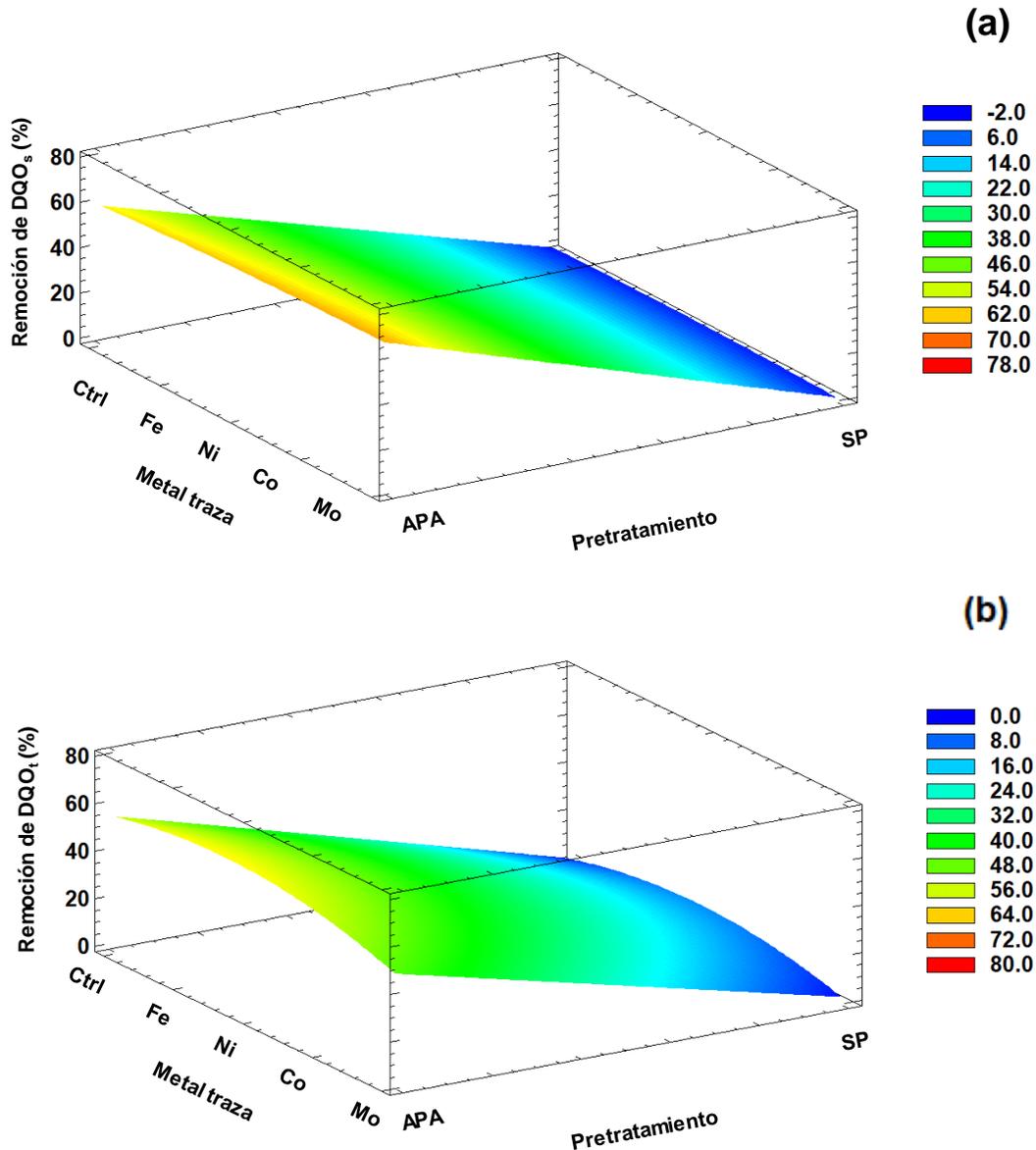


Figura 21. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en la eficiencia de remoción de DQO, para lodos SP y APA.

El análisis estadístico del PBM (Figura 22), evidenció que el pretratamiento APA contribuyó de mejor manera en la producción de metano en comparación con los metales traza, y que la adición de estos en el pretratamiento de APA no influyó positivamente.

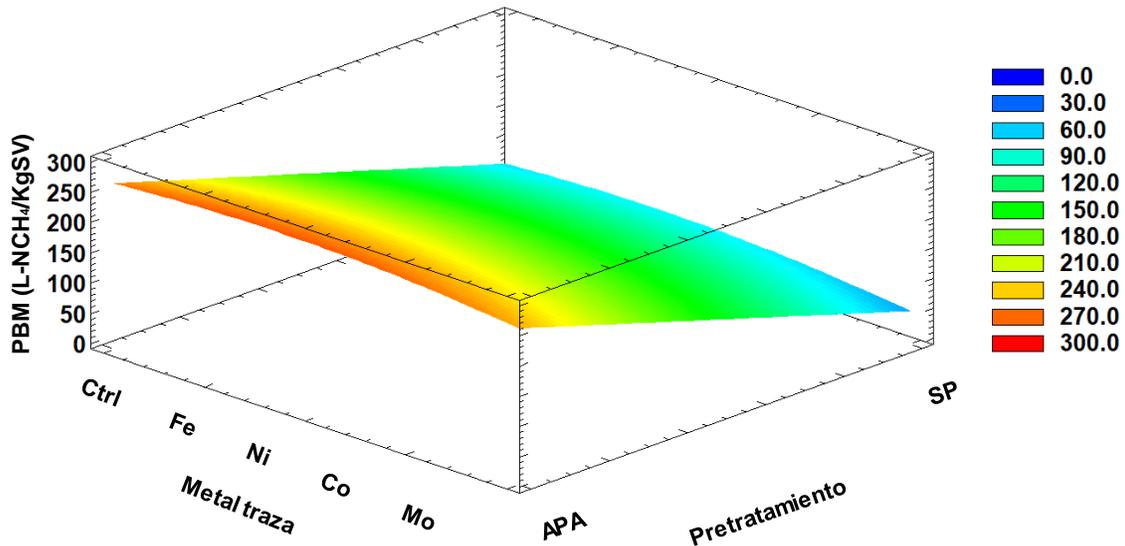


Figura 22. Comparación del efecto de los metales y el pretratamiento en el PBM para lodos SP y APA.

#### 4.3 Evaluación del efecto de los metales traza en la DA de lodos SP, APA y PEO en reactores semicontinuos.

Se calcularon los parámetros correspondientes al monitoreo de los reactores anaerobios (SP, APA y PEO) con el fin de determinar el efecto de la mezcla de metales traza en el pH, la alcalinidad, factor  $\alpha$ , la producción de AGV's y metano y la remoción de SV, DQOs y DQOt.

El monitoreo se realizó por un periodo de "300" días, a partir del día 75 se añadió la solución de mezcla de metales conforme a la Tabla (16), reportada en la metodología, y con ello estudiar el efecto de los metales en los reactores semicontinuos. Esto se realizó cuando los reactores se encontraban en un estado pseudoestacionario, que fue considerado como el periodo donde la mayoría de las variables permanecieron sin cambios significativos. Se excluyó al reactor SP de la

adición de metales, debido a que se tomó como control de los otros reactores (APA y PEO).

#### **4.3.1 Resultados del monitoreo en el pH, la alcalinidad y factor $\alpha$**

Como se muestra en la Figura 23, la estabilidad del pH en los 3 reactores fue buena durante todo el periodo de monitoreo, obteniendo valores de pH entre 7 y 8, sin embargo, para el reactor con pretratamiento APA, este presentó un pequeño periodo de acidez al inicio del monitoreo, de manera que se decidió neutralizar el lodo de alimentación con una solución de NaOH para evitar su acidificación. Entre los días 170-180, el reactor APA volvió a presentar problemas de acidez, debido a un fallo humano en la configuración de las columnas, que originó el derramamiento de esta mezcla ácida dentro del reactor. Posterior a este episodio se decidió agregar también bicarbonato de sodio en la alimentación para neutralizar el exceso de ácido e incrementar la alcalinidad, dando como consecuencia un incremento en los carbonatos y de pH en el reactor APA (Figura 23, gráfica de alcalinidad).

La relación de alcalinidad ( $\alpha$ ) es un criterio para evaluar si la carga orgánica es la adecuada pero también se emplea como indicadora de la estabilidad del sistema, ya que si se obtiene una relación menor a 0.4 indica un fallo total en el sistema (Noyola & Tinajero, 2005). En el caso particular de los tres reactores este parámetro fue estable durante todo el monitoreo, obteniendo valores entre 0.6 y 0.9, de manera que esto refleja una baja acumulación de AGV's y una buena conversión de la materia orgánica por la digestión de los lodos.

En base a las gráficas generadas, se puede apreciar que bajo la adición de metales traza a lo largo del monitoreo, los valores de pH y el factor ( $\alpha$ ) incrementaron levemente en los 3 reactores, o bien, siguió una tendencia más constante en los valores generados. Este efecto, ya se ha visto reflejado en otras investigaciones, donde la adición de mezclas de los metales traza Fe, Ni, Co y Mo incrementaron el pH de 4.72 a 7.79 en vinazas de caña, y por lo tanto incrementó por arriba de 0.4 la relación de alcalinidad (Espinosa *et al.*, 1995).

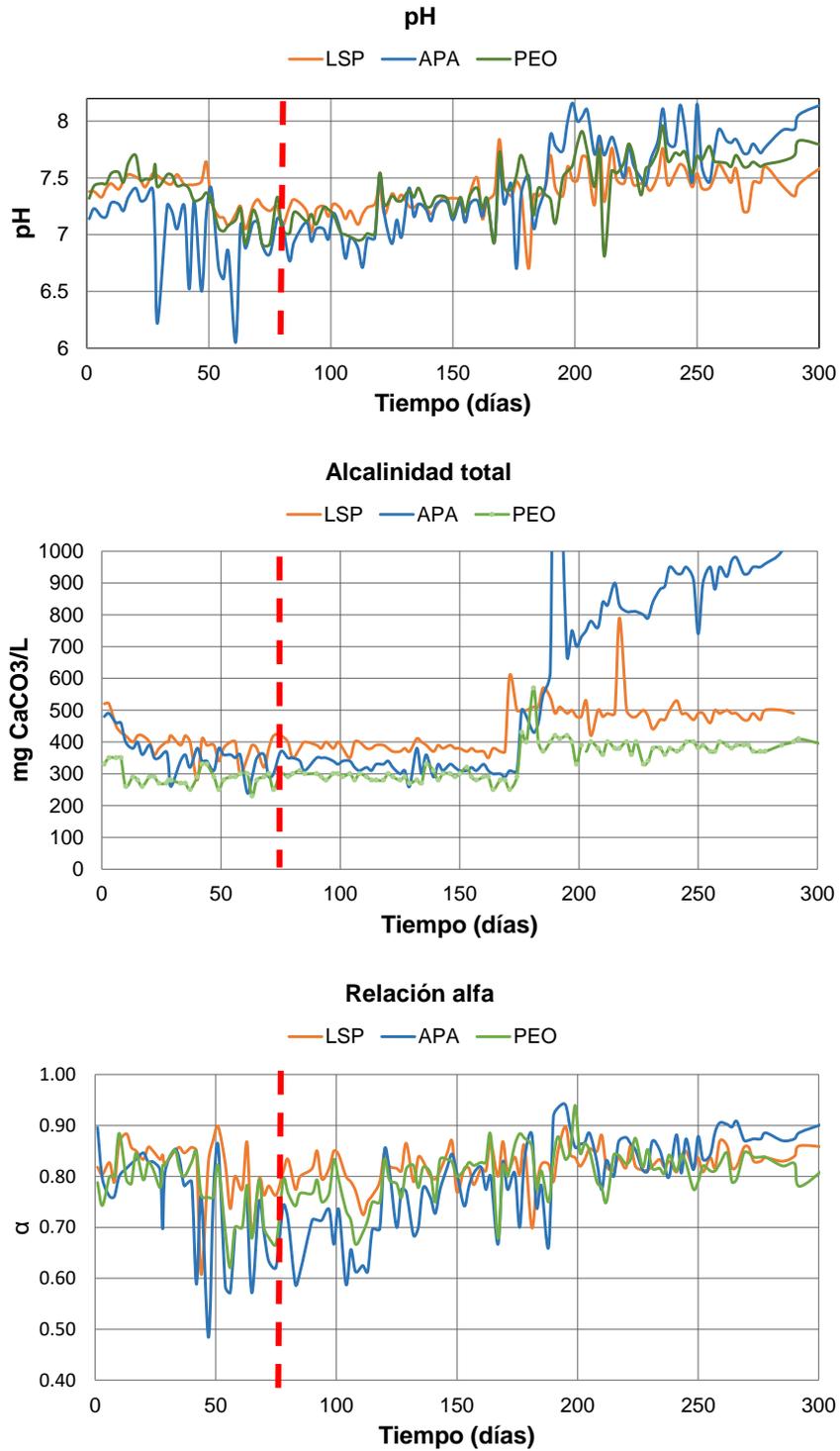


Figura 23. Perfil de pH, alcalinidad y factor  $\alpha$  en reactores SP, APA y PEO

### 4.3.2 Resultados del monitoreo en la remoción de SV

Las eficiencias de remoción de SV tuvieron un comportamiento distinto en los tres reactores (Figura 24), donde se puede apreciar que para los pretratamientos APA y PEO las eficiencias de remoción fueron mayores que para SP, ya que este último solo logró eficiencias entre 18 y 30%, en contraste, el pretratamiento APA generó valores entre 40 y 60% y PEO entre 30 y 50%. Resultados parecidos se han observado sobre la remoción de SV, de acuerdo con Barrios *et al.* (2017), lodos residuales de una concentración de 3% de ST al ser pretratados con PEO a una densidad de corriente de 28.6 mA/cm<sup>2</sup>, reflejaron una remoción del 35%. Según la USEPA para obtener un lodo residual estable se recomienda obtener una remoción de sólidos volátiles del 38%, por lo que para los pretratamientos PEO y APA, estos cumplen el rango deseable para una adecuada disposición. En base a los resultados, los pretratamientos APA y PEO aceleraron la etapa de hidrólisis, y se ha reportado que el incremento de esta etapa mejora el proceso de digestión (Devlin *et al.*, 2011), que dio como resultado una mayor destrucción de SV.

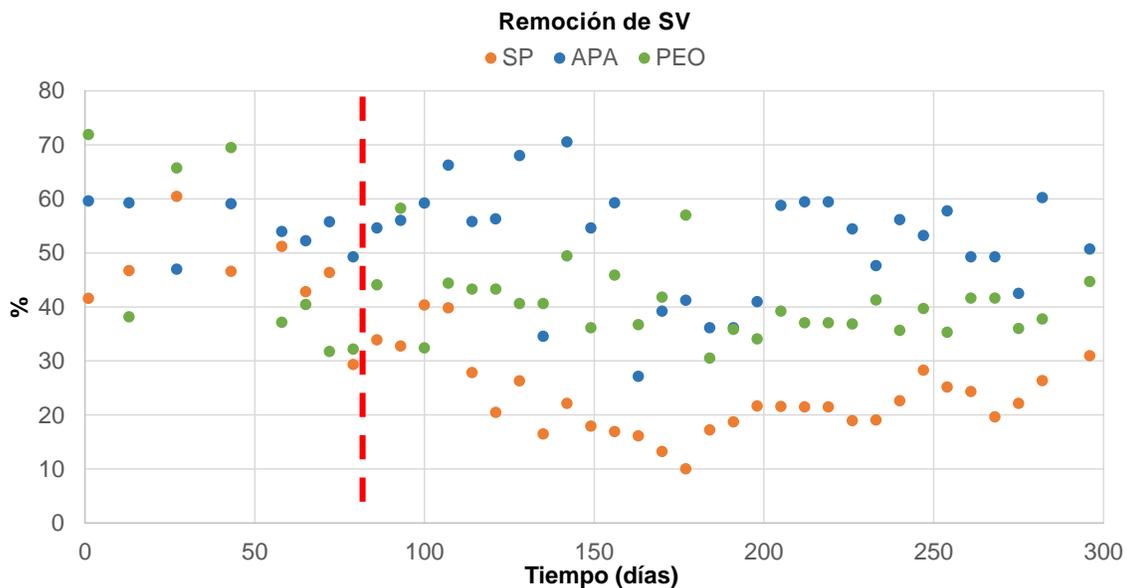


Figura 24. Perfil de remoción de SV en reactores SP, APA y PEO

En la Figura 25, se aprecia más claramente los perfiles de los SV iniciales y finales durante el periodo de monitoreo, antes y después de la adición de metales traza.

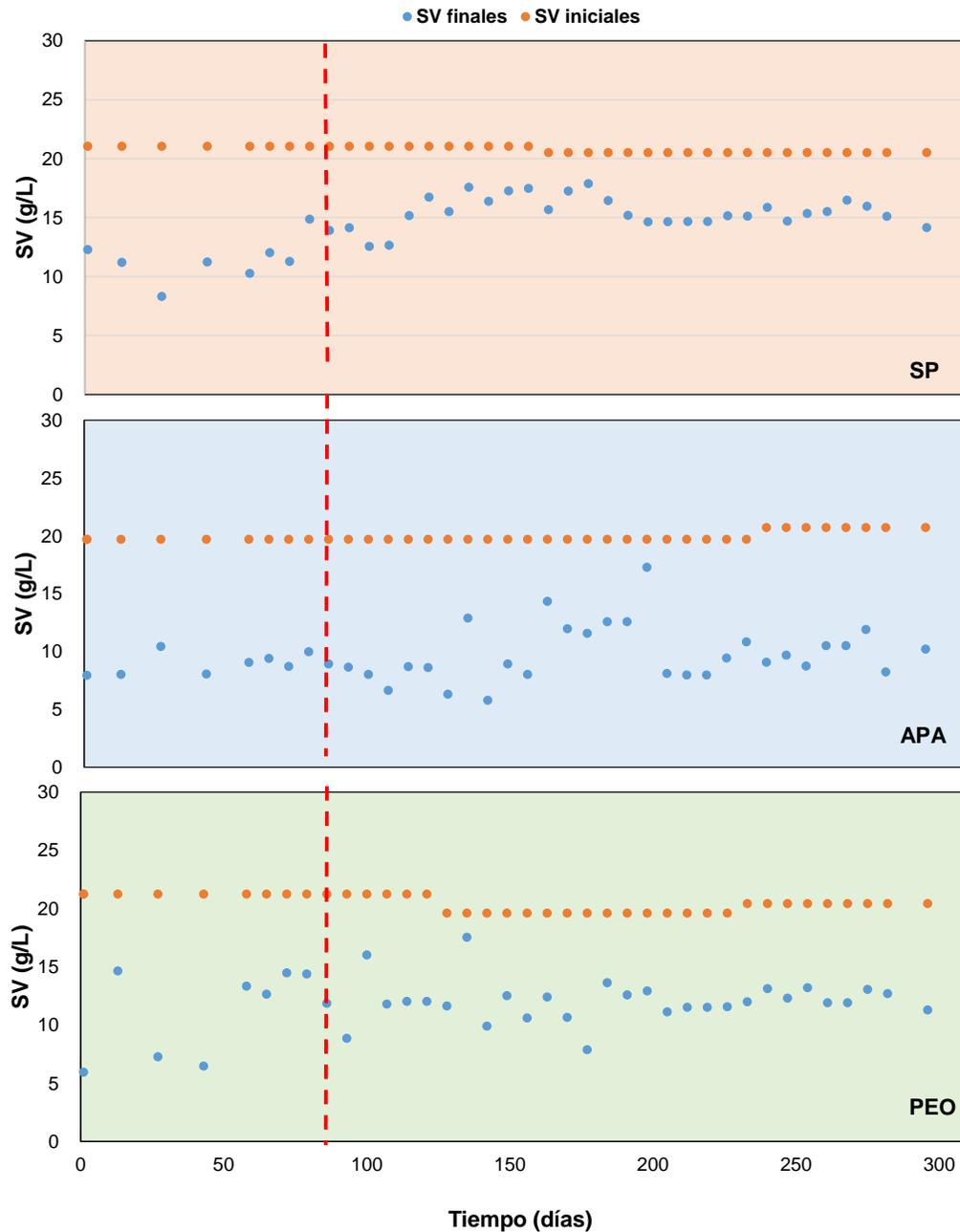


Figura 25. Perfil de SV antes y después de metales traza en reactores SP, APA y PEO

En general para los 3 reactores, las remociones de SV no cambiaron significativamente al compararse los valores desde la suplementación de los metales traza hasta el final del monitoreo, sin embargo, se logró una menor variabilidad en los SV, ya que al inicio no hubo un comportamiento claro de la remoción de estos. Se puede concluir que la remoción se ve más favorecida por el pretratamiento empleado, que por la adición de la mezcla de metales traza, además el pretratamiento APA es el más efectivo para la remoción de SV.

#### **4.3.3 Resultados del monitoreo en la remoción de DQO**

Para las eficiencias de remoción de DQOs y DQOt, estas tuvieron un comportamiento distinto en los tres reactores (Figura 26), se puede apreciar que para los pretratamientos APA y PEO las eficiencias de remoción de la DQOt fueron mayores que para SP, ya que este último solo logró eficiencias entre 12 - 35%, en contraste, el pretratamiento APA alcanzó valores entre 50 - 70% y PEO entre 30 - 45%. Para la remoción de DQOs, de igual manera el reactor SP solo alcanzó remociones bajas entre 15 - 30%, mientras que para el pretratamiento APA, este alcanzó las más altas remociones entre 80 - 90%, y para PEO entre 60 - 80%.

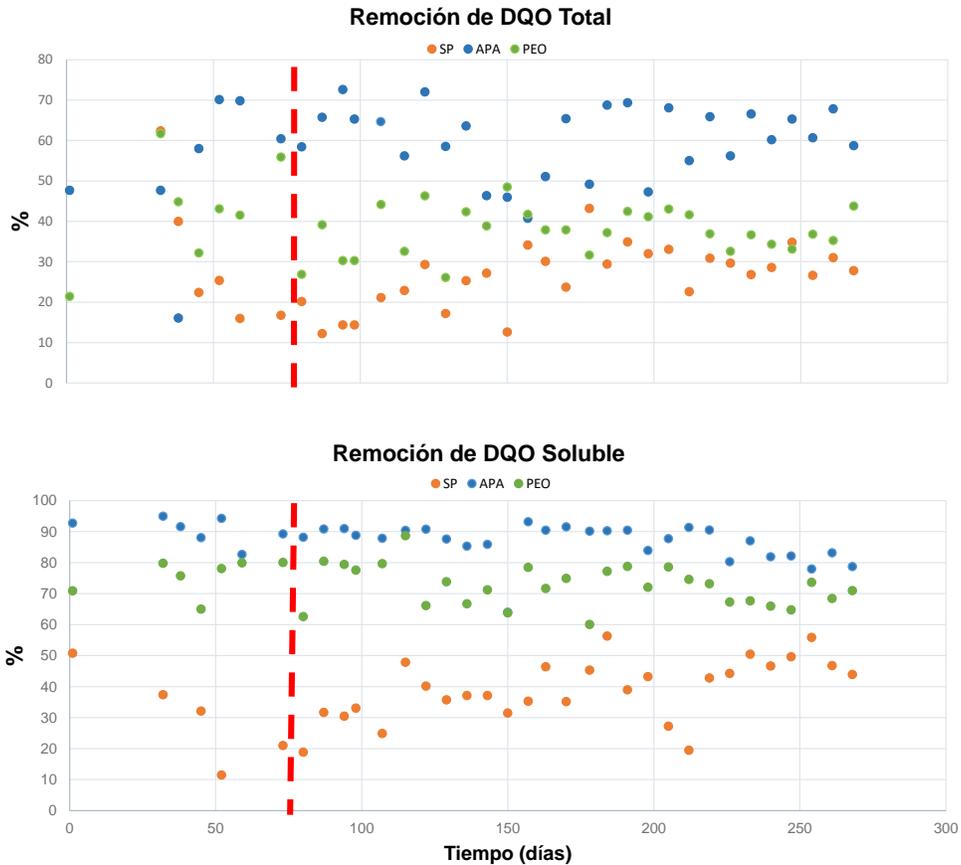


Figura 26. Perfil de remoción de DQO en reactores SP, APA y PEO

La DQOs es el valor del equilibrio entre la etapa de hidrólisis (la degradación de materia orgánica compleja a componentes solubles) y la conversión de estos en metano y CO<sub>2</sub>, en el caso del pretratamiento APA, parte del incremento de la solubilización es debido a la degradación del ácido acético durante la reacción de oxidación del pretratamiento, dando como consecuencia altos valores de remoción al final de la digestión (Appels *et al.*, 2011).

De acuerdo con Barrios *et al.* (2017), el uso de PEO para los lodos, incrementa la cantidad de DQOs debido al rompimiento y liberación de materia intracelular, causando la solubilización de materia orgánica a componentes de bajo peso molecular, e incrementando así la hidrólisis y la biodegradabilidad en la DA.

En la Figura 27, se aprecia más claramente los perfiles de DQOs (izquierda) y DQOt (derecha) tanto iniciales y finales durante el periodo de monitoreo, antes y después de la adición de metales traza.

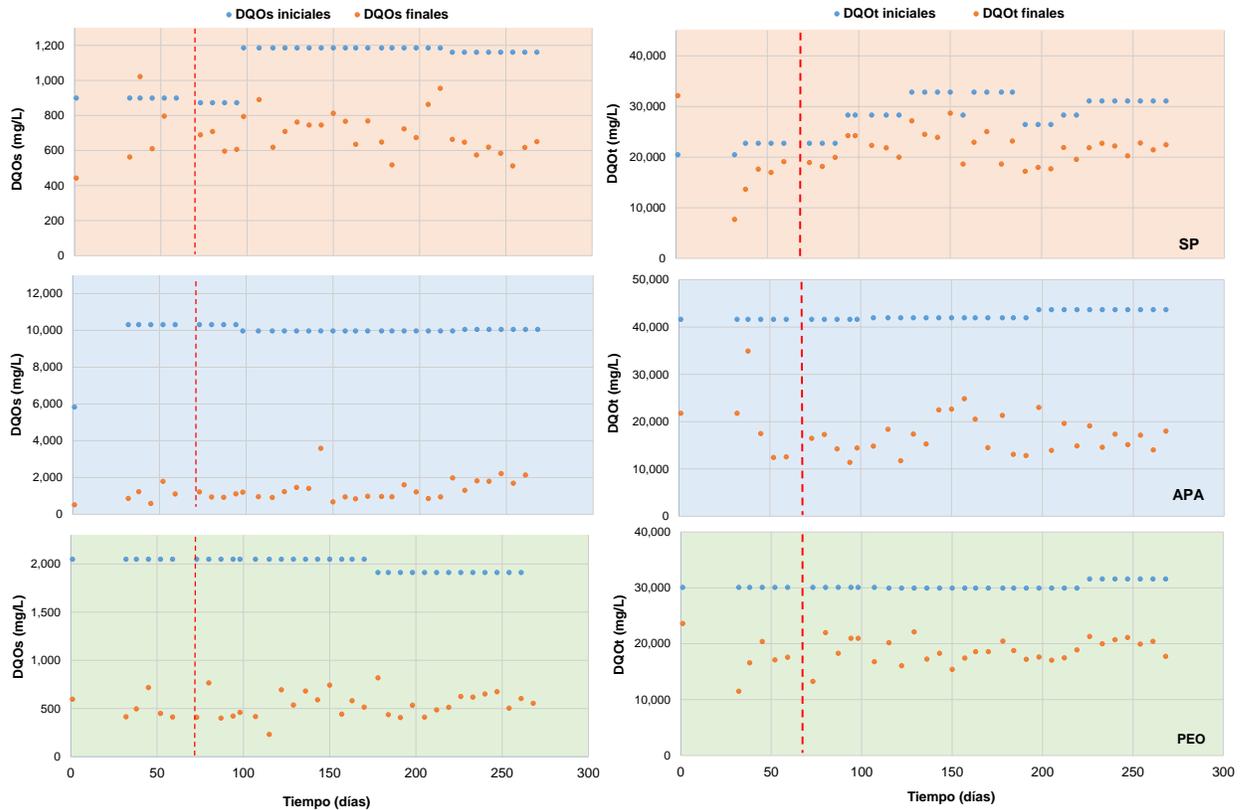


Figura 27. Perfil de DQO antes y después de metales traza en reactores SP, APA y PEO

Como puede apreciarse en la Figura 27, las remociones de DQOs y DQOt no parecieron haber cambiado significativamente para el caso de los pretratamientos APA y PEO, al compararse con las eficiencias a partir de la suplementación de los metales traza hasta el final del monitoreo. El reactor SP logró alcanzar un pequeño incremento en la remoción de DQOs, posiblemente por la solubilización de la materia tras el transcurso de la digestión en el monitoreo, y no por efecto de metales traza ya que este no fue suplementado.

Se puede concluir que la remoción se ve más favorecida por el pretratamiento empleado, que por la adición de la mezcla de metales traza, y de igual manera el pretratamiento APA es el más efectivo para la remoción de DQO.

#### 4.3.4 Evaluación de la generación de AGV's y producción de metano

Conforme a la Figura 28, se puede observar la cuantificación de los AGV's de los reactores SP, APA y PEO, cuya conversión esta expresada como mg de DQO/L.

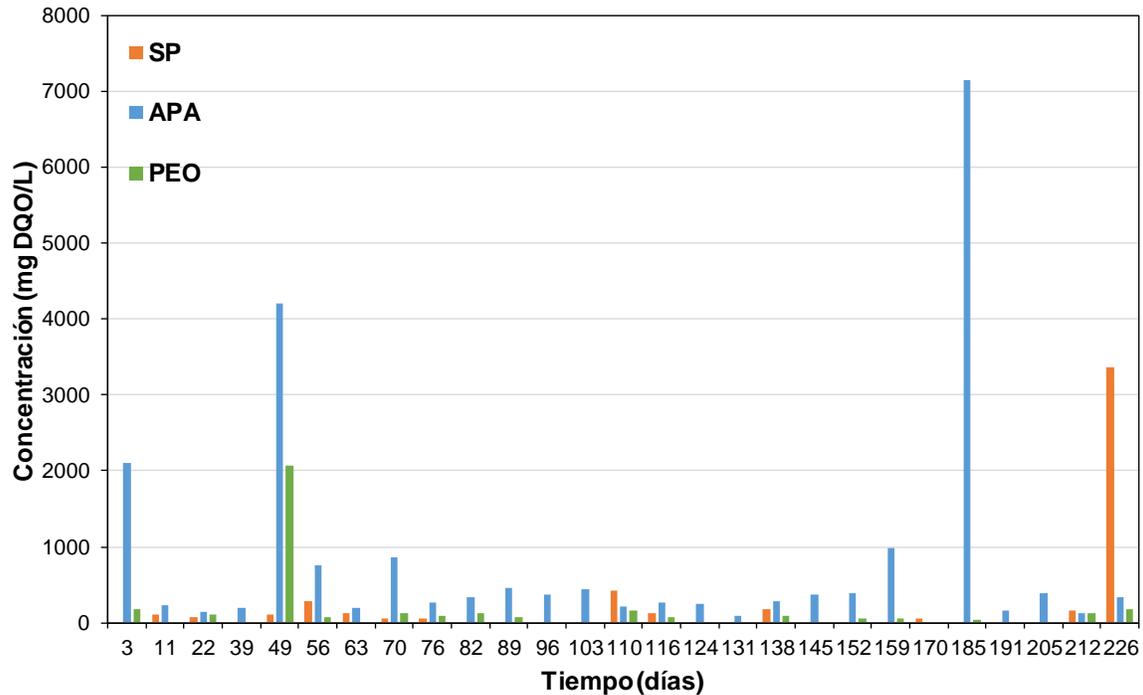


Figura 28. AGV's en reactores SP, APA y PEO

Conforme a la cuantificación de los AGV's por cromatografía, durante el monitoreo de los reactores, se observó que el principal aporte de AGV's fue la generación exclusiva de concentraciones de ácido acético en los lodos SP, APA y PEO.

Como puede observarse en la Figura 28, las concentraciones de AGV's variaban en gran medida al transcurso del monitoreo, posiblemente debido a que parte de los microorganismos acidogénicos y acetogénicos transformaban la materia orgánica en AGV's y consecuentemente se degradaban por acción de microorganismos metanogénicos en metano y CO<sub>2</sub> (Appels., 2011).

Se encontró que para el reactor APA, este tuvo la capacidad de oxidar la materia orgánica presente hasta AGV's, confirmado que este pretratamiento es el idóneo para la hidrólisis de lodos (Appels., 2011). En general, los lodos SP y PEO no

aportaron concentraciones significantes de AGV's o a veces su cuantificación no fue detectable por el cromatógrafo. Se puede concluir que no se observó un aparente efecto de los metales traza en la remoción de AGV's debido a la poca generación de estos.

Para la cuantificación de metano de los reactores SP, APA y PEO, se realizó un análisis de la producción teórica de metano por un balance de DQO. Esto fue debido a que hubo problemas en la captura del metano en los reactores, posiblemente por una fuga que aparentemente fue indetectable a pesar de cambios que se hicieron en la configuración de los reactores y pruebas de presurización, por lo que los registros de la producción de metano fueron muy escasos.

Es por eso que en base a la remoción de DQO semanal en los reactores, se realizó un balance entre el consumo de la DQO en AGV's y la DQO restante, para conocer el correspondiente aporte teórico de metano.

La Figura 29, representa el balance de DQO teórica de metano con respecto a la remoción de DQO que se obtuvo de los reactores a lo largo del monitoreo y la generación de AGV's expresada en términos de DQO.

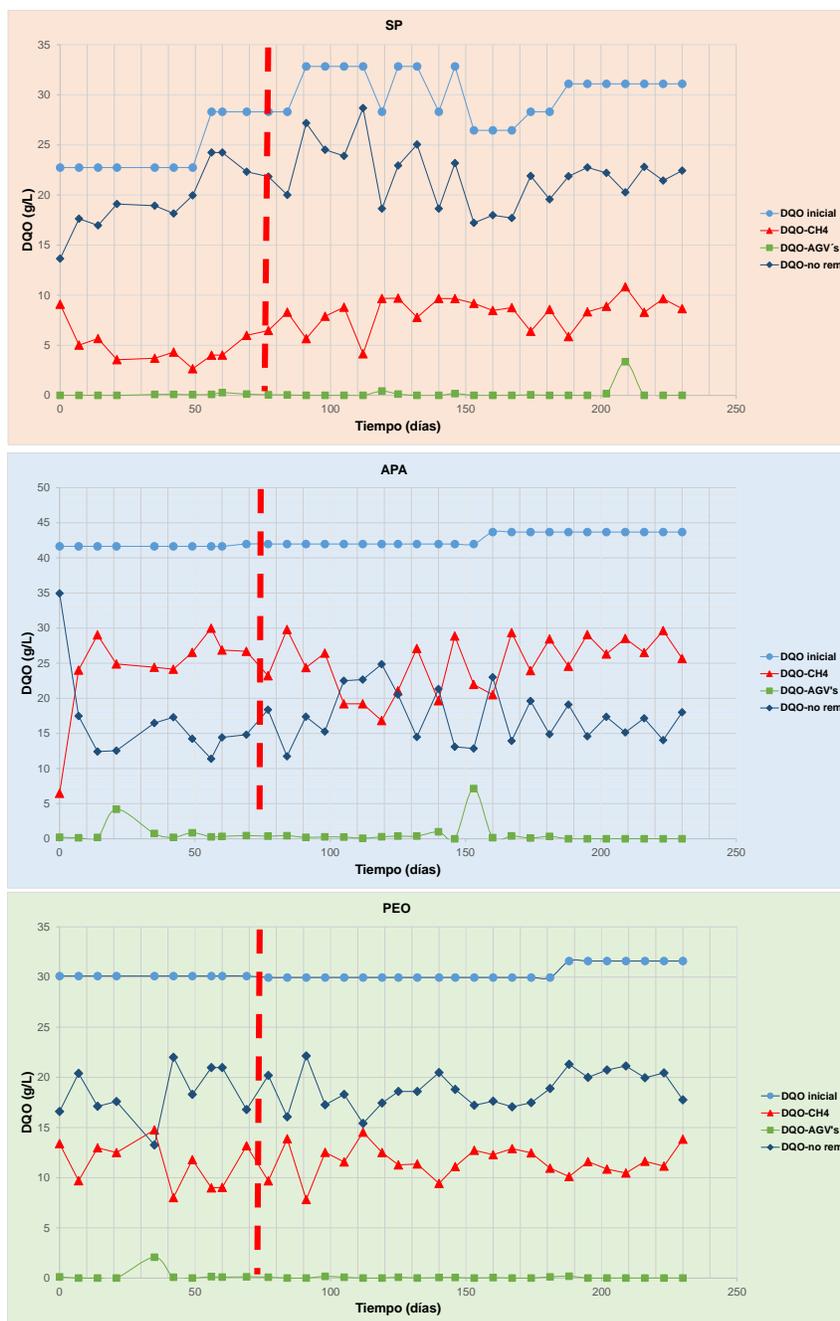


Figura 29. Perfil de DQO teórico de metano en reactores SP, APA y PEO

Como se puede apreciar en esta Figura 29, la remoción entre la DQO inicial y la no removida son directamente proporcionales a la cuantificación teórica de metano. Para el caso del pretratamiento APA, se obtuvieron las más altas remociones en la DQO que reflejaron la más alta cantidad de DQO de metano teórica en comparación de SP o inclusive con PEO. El perfil de AGV's no muestra una acumulación

significativa de estos en los digestores y por lo tanto no se ve significativamente reflejada en el cálculo de la DQO teórica de metano, incluso en el pretratamiento APA, que fue el que más AGV's generó. Únicamente se puede apreciar que para el reactor SP, la DQO teórica de metano, creció ligeramente a lo largo del monitoreo. La gráfica de la Figura 30, muestra la conversión de la DQO teórica de metano a flujo teórico de metano por día para cada reactor.

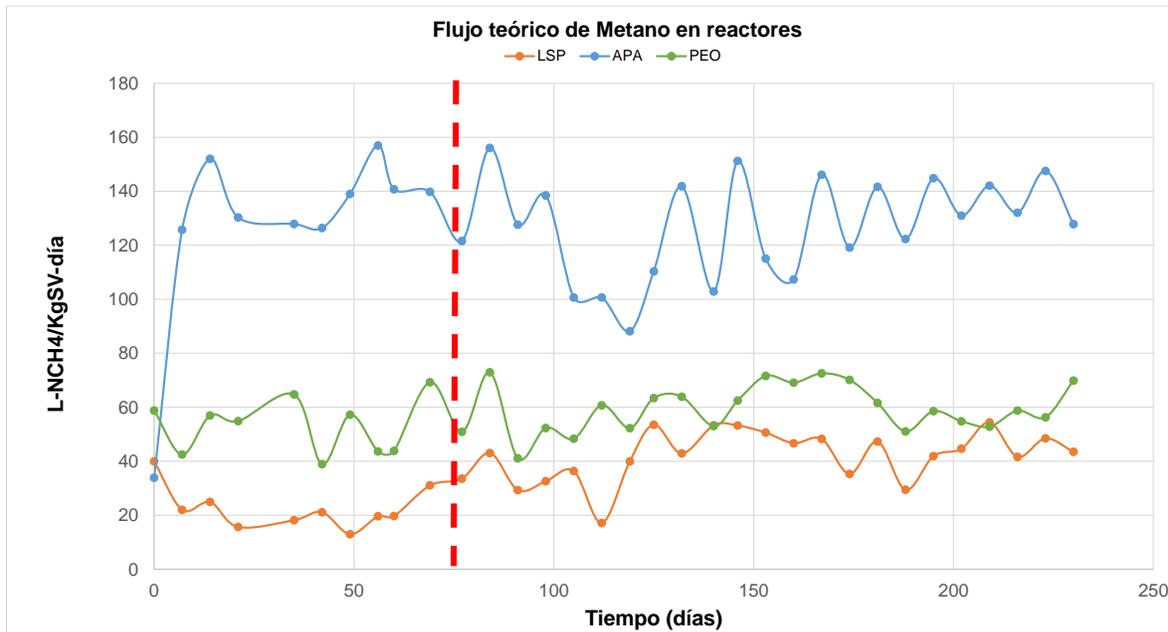


Figura 30. Perfil de flujo teórico de metano en reactores SP, APA y PEO

Se puede observar en la gráfica de la Figura 30, que el flujo máximo de metano fue para el pretratamiento APA, rebasando por mucho la cuantificación teórica de metano de los reactores SP y PEO, donde el reactor APA alcanzó valores máximos a 157 L-N CH<sub>4</sub>/kg SV·día, mientras que PEO alcanzó solo 73 L-N CH<sub>4</sub>/kg SV·día y SP 54 L-N CH<sub>4</sub>/kg SV·día, como valores máximos.

Se puede concluir que la adición de ácido peracético a los lodos como pretratamiento, generó los mejores efectos positivos en todas las variables de control anaerobio y su efecto generó una alta cuantificación de metano tanto en las pruebas de PBM como en el reactor, mismo que es debido posiblemente a la conversión del ácido orgánico a metano y a la adaptación de los microorganismos al ambiente ácido del pretratamiento.

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

### 5.1 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- Las pruebas de PBM evidenciaron que Fe y Ni mejoraron la digestión de los lodos SP y PEO, ya que incrementaron la remoción de DQO soluble, SV, y por lo tanto tuvieron una mayor producción de metano que cuando no se adicionaron metales.
- Para las pruebas de PBM con lodos APA, el incremento en la producción de metano se debió solo al efecto del pretratamiento, por lo que no se evidenció el efecto bioestimulante de ningún metal traza.
- Según el análisis estadístico, la mayoría de las variables de respuesta se incrementan más por la aplicación de los dos pretratamientos que por la adición de metales traza, al compararse con el lodo SP. Así mismo, los metales traza presentaron un efecto de selectividad en la producción de metano, siendo Fe y Ni los que tuvieron una correlación más evidente.
- El lodo APA tuvo una mayor producción de metano, al compararse con los otros lodos, siendo determinante el pretratamiento por encima de los metales traza.
- Al igual que las pruebas de PBM en los reactores, la mayoría de las variables de respuesta se ven más favorecidas por el pretratamiento empleado que por la adición de la mezcla de metales traza, y de igual manera el pretratamiento APA es el más efectivo.

- Para el caso de los tres reactores SP, APA y PEO, las variables de monitoreo (pH, AGV's y alcalinidad) dieron una respuesta positiva con la adición de metales traza o nunca se vieron afectadas.
- De forma general, Fe y Ni, ayudan a la producción de metano y generan una buena respuesta en la estabilidad de la digestión, sin embargo, el uso del pretratamiento APA, es más recomendable para una mayor producción de metano.

## **5.2 Recomendaciones**

- Verificar la acumulación de los metales después de periodos largos de operación, con la finalidad evitar un efecto tóxico en la digestión.
- Proponer una configuración que reduzca las fugas de biogás y se pueda cuantificar con mayor confiabilidad su producción.
- Verificar si la adición exclusiva de Fe y Ni mejoran la producción de metano en digestores en semicontinuos. Así como también probar distintas dosis de esta mezcla para identificar las más idóneas.
- Probar la suplementación de metales traza en digestiones de distinta naturaleza, así como la codigestión de distintos residuos.
- Evaluar el costo/beneficio de implementar metales traza y de pretratar con APA con fin de discriminar.
- Evaluar la calidad del lodo digerido, mediante los límites máximos permisibles en la normatividad mexicana, para su posible aplicación como mejorador de suelos en campos agrícolas.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

---

- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5), 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Appels, L., Assche, A. Van, Willems, K., Degrève, J., Impe, J. Van, & Dewil, R. (2011). Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(5), 4124–4130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.070>
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Aquino, S.F., Chernicharo, C. a. L., Foresti, E., Santos, M.D.L.F. Dos, Monteggia, L.O., 2007. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Eng. Sanit. e Ambient.* 12, 192–201. doi:10.1590/S1413-41522007000200010
- Balat, M., & Balat, H. (2009). Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. *Biogas as a Renewable Energy Source—A Review*. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1080/15567030802089565>
- Barjenbruch, M., & Kopplow, O. (2003). Enzymatic , mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge, 7, 715–720. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00032-1)
- Barrios, J. A., Duran, U., Cano, A., Cisneros-Ortiz, M., & Hernández, S. (2017). Sludge electrooxidation as pre-treatment for anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 75(4), 775–781. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.555>
- Braga, A. F. M., Zaiat, M., Silva, G. H. R., & Fermoso, F. G. (2017). Metal fractionation in sludge from sewage UASB treatment. *Journal of Environmental Management*, 193, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.070>
- Boehler, M., & Siegrist, H. (2006). Potential of activated sludge disintegration. In *Water Science and Technology* (Vol. 53, pp. 207–216). <https://doi.org/10.2166/wst.2006.423>
- Bozym, M., Florczak, I., Zdanowska, P., Wojdalski, J., & Klimkiewicz, M. (2015). An analysis of metal concentrations in food wastes for biogas production. *Renewable Energy*, 77(May), 467–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.010>

- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), 4044–4064 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M., Artola, A., & Font, X. (2007). Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions, 133, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.020>
- Conagua. (2014). Estadísticas del Agua en México. *Conagua, 2014*, 242.
- Conagua. (2016). Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento, 31 y 136. Retrieved from [www.gob.mx/semarnat](http://www.gob.mx/semarnat)
- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2010). Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction, Second Edition. Biogas from Waste and Renewable Resources. <https://doi.org/10.1002/9783527632794>
- Devlin, D. C., Esteves, S. R. R., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2011). The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(5), 4076–4082. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.043>
- Díaz, A. A., Lorenzo, E. V., & Venta, M. B. (2015). Tratamiento de lodos , generalidades y aplicaciones. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 46(2), 1–10.
- Dimock, R., & Morgenroth, E. (2006). The influence of particle size on microbial hydrolysis of protein particles in activated sludge. *Water Research*, 40(10), 2064–2074. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.011>
- Espinosa, A., Noyola, A., Rosas, L., & Llangovan, K. (1995). Effect of trace metals on the Anaerobic degradation of Volatile Fatty Acids in Molasses Stillage. *Water Science and Technology*, 32, 121–129. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00146-1](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00146-1)
- Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). Bio-Methane Potential Tests To Measure The Biogas Production From The Digestion and Co-Digestion of Complex Organic Substrates, 1–8. <https://doi.org/10.2174/1874829501205010001>
- Ghosh, S. (1988). Improved sludge gasification by two-phase anaerobic digestion. *Journal of Environmental Engineering*, 113(6), 1265–1284 [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1987\)113:6\(1265\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1987)113:6(1265))
- Henze M, Loosdrecht van MC, Ekama GA, Brdjanovic D. Biological Wastewater Treatment: Principles Modelling and Design. London, UK: Published by IWA Publishing; 2008: p.34-52.
- Inman, D. C. (2004). Comparative studies of alternative anaerobic digestion technologies. *Dissertação Para Obtenção de Grau Metre Em Engenharia Do Ambiente. Virginia Polytechnic Institute and State University.*, 81.

<http://hdl.handle.net/10919/35573>

- Krzysztof Ziemiński. (2012). Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms. *African Journal of Biotechnology*, 11(18), 4127–4139. <https://doi.org/10.5897/AJBX11.054>
- Labatut, R. A., Angenent, L. T., & Scott, N. R. (2014). Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: a trade-off between performance and stability? *Water Research*, 53, 249–58. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.035>
- Li, Y., Chen, Y., & Wu, J. (2019). Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied Energy*, 240(January), 120–137. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>
- Lorenzo C. Especiación de metales pesados en lodos de aguas residuales de origen urbano y aplicación de lodos digeridos como mejoradores de suelos. *Spin Cero*. 2003; 98:57-78.
- Mackenzie L. Davis, Ph.D., P.E., B. (2010). *Water and Wastewater Engineering: Design principles and practice*.
- Madigan, M. T., & Martinko, J. M. (2006). *Brock Biology of Microorganisms*. Pearson Prentice Hall.
- Mamimin, C., Probst, M., Gómez-Brandón, M., Podmirseg, S. M., Insam, H., Reungsang, A., & O-Thong, S. (2019). Trace metals supplementation enhanced microbiota and biohydrogen production by two-stage thermophilic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(6), 3325–3338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.065>
- Mancillas-Salas, S., Rodríguez-de La Garza, J. A., & Ríos-González, L. (2012). Bioestimulación De La Digestión Anaerobia. *Revista Científica de La Universidad Autónoma de Coahuila*, 4(8), 56–62. Retrieved from <http://www.postgradoeinvestigacion.uadec.mx/divulgacionAQM.html>
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G., 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45, 540–555. doi:10.1016/j.rser.2015.02.032
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. (H. D. S. George Tchobanoglous, Franklin Louis Burton, Ed.) (4th ed.). McGraw-Hill Education.
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. (H. D. S. George Tchobanoglous, Franklin Louis Burton, H. David Stensel, Ryujiro Tsuchihashi, Ed.) (5th ed.). McGraw-Hill Education.
- Michael Niaounakis, C. P. H. (2006). Biological Processes In Olive Processing Waste Management (pp. 171–218).
- Montalvo, S., Vielma, S., Borja, R., Huillín, C., & Guerrero, L. (2018). Increase in biogas production in anaerobic sludge digestion by combining aerobic

- hydrolysis and addition of metallic wastes. *Renewable Energy*, 123, 541–548. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.004>
- Noyola Robles, Adalberto (1998). *Digestión anaerobia de lodos*. Memorias del curso *Digestión anaerobia de lodos y aguas residuales*. México: Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, A.C. México.
- Noyola, A., & Tinajero, A. (2005). Effect of biological additives and micronutrients on the anaerobic digestion of physicochemical sludge. *Water Science and Technology*, 52(1–2), 275–281. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0528>
- Oropeza García, N. (2006). Lodos residuales: estabilización y manejo. *Caos Conciencia*, 1(figura 1), 51–58.
- Parkin, G.F., Owen, W.F., 1986. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. *J. Environ. Eng.* 112, 867–920. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1986)112:5(867)
- Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Steyer, J. P., Trably, E., Escudié, R., & Esposito, G. (2018). High-solids anaerobic digestion model for homogenized reactors. *Water Research*, 142(1), 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.016>
- Peralta, E. D., Noyola, A., Barrios, J. A., & Durán, U. (2018, January). Trace metals stimulation of biochemical methane potential from pretreated waste activated sludge. In *6th International Symposium on Sediment Management San Cristóbal de Las Casas, Chiapas, Mexico June 19-23, 2018* (p. 233).
- Pobeheim, H., Munk, B., Johansson, J., & Guebitz, G. M. (2010). Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage. *Bioresource Technology*, 101(2), 836–839. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.076>
- Prorot, A., Julien, L., Christophe, D., & Patrick, L. (2011). Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: A better understanding of involved mechanisms with a multiparametric approach. *Biochemical Engineering Journal*, 54(3), 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.02.016>
- Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>
- Rubio Loza, A.L., Rabadán, S.O., Cabirol, N., Noyola, A., 2004. Estabilización de lodos de desecho por digestión anaerobia termofílica.
- Rojas Rivera, I. (2017). *Efecto de los pretratamientos por electrooxidación y ácido peracético en el potencial bioquímico de metano a partir de lodos secundarios*. UNAM, IINGEN.
- Semarnat. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes

- para su aprovechamiento y disposición final. *Diario Oficial de La Federación*, México, 15 de agosto de 2003.
- Speece, R.E., Boonyakitsombut, S., Kim, M., Azbar, N., Ursillo, P., 2006. Overview of anaerobic treatment: Thermophilic and propionate implications. *Water Env.* 78, 460–476.
- Speece, R. E., Parkin, G. F., & Gallagher, D. (1983). Nickel stimulation of anaerobic digestion. *Water Research*, 17(6), 677–683. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90237-3)
- Statpoint Technologies, I., 2010. STATGRAPHICS Centurion XVI.
- Tapia Jacinto, M. (2017). *Potencial Bioquímico de metano de lodos secundarios pretratados con ácido peracético*. UNAM, IINGEN.
- Toerien, D. F., & Hattingh, W. H. J. (1969). Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. *Water Research*, 3(6), 385–416. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(69\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(69)90002-5)
- Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Tong, J., & Angelidaki, I. (2018). Nickel spiking to improve the methane yield of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 270(August), 732–737. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.136>
- Turovskiy, I. S., & Mathai, P. K. (2006). *Wastewater sludge processing*. John Wiley & Sons.
- USEPA. (1999). Biosolids generation, use, and disposal in the United States. *Epa530-R-99-009*, (September), 81.
- Van Lier Jules B, Nidal, M., & Grietje, Z. (2008). *Anaerobic Wastewater Treatment. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. <https://doi.org/10.1021/es00154a002>
- Varnero Moreno, M. T. (2011). *Manual de Biogás. Physiological Research* (Vol. 64). <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>
- Viguera-Carmona, S. E., Ramírez-Vives, F., Noyola-Robles, A., & Monroy-Hermosillo, O. (2011). Efecto del pretratamiento termo-alcalino en la digestión anaerobia mesofílica y termofílica de lodos residuales secundarios. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(2), 247–255.
- Xiao, K., Deng, J., Zeng, L., Guo, T., Gong, Y., Yang, B., ... Duan, H. (2018). Enhancement of municipal sludge dewaterability by electrochemical pretreatment. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.007>
- Yuan, H., Zhu, N., & Song, L. (2010). Bioresource Technology Conditioning of sewage sludge with electrolysis : Effectiveness and optimizing study to improve dewaterability. *Bioresource Technology*, 101(12), 4285–4290. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.147>

- Yun, S., Zhang, C., Wang, Y., Zhu, J., Huang, X., Du, T., ... Wei, Y. (2019). Synergistic effects of Fe salts and composite additives on anaerobic digestion of dairy manure. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 136(November 2018), 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.10.011>
- Yin, Y., Liu, Y. J., Meng, S. J., Kiran, E. U., & Liu, Y. (2016). Enzymatic pretreatment of activated sludge, food waste and their mixture for enhanced bioenergy recovery and waste volume reduction via anaerobic digestion. *Applied Energy*, 179, 1131–1137. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.083>
- Zhang, N., Peng, H., Li, Y., Yang, W., Zou, Y., & Duan, H. (2018). Ammonia determines transcriptional profile of microorganisms in anaerobic digestion. *Brazilian Journal of Microbiology*, 49(4), 770–776. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2018.04.008>
- Zhang, W., Cao, B., Wang, D., Ma, T., Xia, H., & Yu, D. (2016). Influence of wastewater sludge treatment using combined peroxyacetic acid oxidation and inorganic coagulants re-flocculation on characteristics of extracellular polymeric substances (EPS). *Water Research*, 88, 728–739. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.049>
- Zhou, A., Zhang, J., Varrone, C., Wen, K., Wang, G., Liu, W., ... Yue, X. (2017). Process assessment associated to microbial community response provides insight on possible mechanism of waste activated sludge digestion under typical chemical pretreatments. *Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.166>

## 7 ANEXOS

---

Técnicas empleadas para el monitoreo de los reactores y la evaluación de PBM en lodos SP, APA y PEO.

### **Tratamiento de las muestras de lodos**

- Colectar las muestras dentro recipientes de plástico que estén libres de contaminación de materia orgánica procedentes de la PTAR cerro de la estrella.
- Almacenar a una temperatura  $0 \leq T \leq 6$  °C.

### **Demanda Química de Oxígeno**

La determinación de la demanda química de oxígeno proporciona la cantidad de oxígeno requerida para oxidar bajo condiciones específicas la materia orgánica soluble susceptible de oxidarse, contenida en una muestra de agua. Se expresa en mg/L de oxígeno y proporciona una medida de la cantidad de sustancias contaminantes. Condiciones en las que se efectúa esta prueba.

#### Procedimiento

- Para la DQOs se centrifugó la muestra de lodo a 10,500 rpm y se tomó el sobrenadante para hacer diluciones de 1:10.
- Para la DQOt se hicieron disoluciones 1:50 del lodo correspondiente.
- Se llevaron las muestras a 1.5 mL de muestra diluida con agua destilada en tubos Hach y se agregó las soluciones digestora y catalítica.
- Se realizó la digestión de las muestras a 150 °C por dos horas. Se midió la concentración de DQO en un espectrofotómetro HACH a una longitud de onda de 610 nm para la curva de calibración correspondiente.

- Las unidades para reportar los resultados son mg/L de DQO.

### **Determinación de sólidos contenidos**

La determinación de los sólidos es una prueba indispensable para la operación de reactores biológicos, ya sean aerobios o anaerobios; que junto con otros parámetros proporciona información de la eficiencia de remoción del proceso e indirectamente de la concentración de biomasa bacteriana en el reactor.

Se evapora una muestra correctamente mezclada en una cápsula de porcelana a peso constante en un horno a 103-105 °C. El aumento de peso sobre la cápsula vacía representa los ST.

Para la determinación de la fracción volátil y fija de la muestra, el residuo obtenido después del secado a 103-105 °C se incinera en un horno o mufla a una temperatura de 550 ± 50 °C. Los sólidos remanentes representan los ST fijos (cenizas), mientras que la pérdida de peso por ignición representa los SV.

#### **Procedimiento**

- Se colocaron a peso constante cápsulas de porcelana, para después meterlas en la mufla a 550 °C por una hora.
- Se transfirieron con pinzas a la estufa durante 15 min y después al desecador para permitir que se enfríen (1 a 2 horas). Pesar cada cápsula en la balanza analítica y anotar su peso exacto (P1).
- Se agregó 5 g de la muestra de lodo en la capsula y posteriormente se introdujo a la estufa a 103 °C hasta que la muestra se haya evaporado totalmente (aproximadamente 24 h).
- Se trasfirieron las cápsulas al desecador hasta que se enfriaron y se pesaron, registrando su peso (P2).
- Posteriormente se introdujeron las cápsulas a la mufla a 550 °C durante 30 min y después a la estufa a 103 °C durante 15 min.
- Las muestras se llevaron al desecador para permitir que se enfríen.

- Se pesó y anotó el peso de las cápsulas (P3).

### **Alcalinidad**

Es la capacidad para neutralizar un ácido y es la suma de todas las bases titulantes presentes en la muestra.

#### Procedimiento

- Se calibró el potenciómetro de acuerdo a lo indicado en su manual.
- Se tomó 25mL de la muestra de lodo y se midió el pH inicial.
- Se tituló con  $H_2SO_4$  0.02 N agitando suavemente la muestra hasta alcanzar un valor de pH a 5.75 y se anotó el volumen de ácido consumido.
- Se continuó la titulación hasta alcanzar un pH de 4.30, nuevamente se anotó el volumen de ácido consumido (este volumen debe incluir el volumen gastado para alcanzar un pH de 5.75).
- Se determinó la relación  $\alpha$  (factor de alcalinidad) dividiendo los mililitros de ácido consumido a un pH de 5.75 entre los mililitros de ácido consumido a un pH de 4.30.

### **Cuantificación de biogás y AGV's (Cromatografía de gases y de líquidos)**

Cromatografía: Conjunto de técnicas de análisis basadas en la separación de los componentes de una mezcla y su posterior detección.

### **Biogás**

Biogás: Gas derivado de la fermentación anaerobia de la biomasa, mezcla de metano y bióxido de carbono en proporción de 7 a 3.

#### Procedimiento

- De los ensayos en lote de los frascos Pyrex con una jeringa Pressure Locked se purgó tres veces para poder tomar después la muestra representativa.
- Se tomó 0.5 mililitros de biogás con la jeringa.

- Se inyectó el volumen de biogás a un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (Cromatógrafo de Gases Fisher Partition 1200).
- Con ayuda del programa Clarity 7.1, se registró la determinación de los componentes del biogás (metano y dióxido de carbono).

### **AGV's**

AGV's: Subgrupo de ácidos grasos producto de la fermentación anaerobia que son solubles en agua.

#### Procedimiento

- Se tomaron dos mililitros de sobrenadante de lodo centrifugado a 3,500 rpm y se depositaron en tubos Eppendorf.
- Se agregaron dos gotitas de ácido clorhídrico (solución 1:1) para evitar la volatilización de estos.
- Se inyectaron las muestras en el cromatógrafo de líquidos SRI 8610 junto con un estándar de concentración conocida, de acuerdo a su manual de operación.
- Las muestras se corrieron en el cromatógrafo de gases SRI con una columna de 15 m \* 0.53 mm\* 1.00 µm e hidrógeno como gas acarreador.
- El registro de la cuantificación de las concentraciones fue realizado con la ayuda del programa Clarity 7.1.)