



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

ELECTROOXIDACIÓN DE LODOS SECUNDARIOS COMO PRETRATAMIENTO PARA SU
DIGESTIÓN ANAEROBIA.

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

PRESENTA:
MÓNICA PÉREZ RODRÍGUEZ

TUTOR PRINCIPAL
Dr. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
Dr. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA
Dra. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL
AGUA, IMTA
Dra. IRMA ROBLES, CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA, CIDETEQ
Dra. ANAID CANO QUIROZ, TECNOLÓGICO DE MONTERREY. ESCUELA DE INGENIERÍA
Y CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2019

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. PANDIYAN THANGARASU
Secretario: Dra. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
1er. vocal: Dra. IRMA ROBLES GUTIÉRREZ
2do. vocal: Dra. ANAID CANO QUIROZ
3er. vocal: Dr. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ

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

TUTOR DE TESIS:

Dr. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ

FIRMA

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

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

DEDICATORIA

A Dios, por la vida, salud y las oportunidades que me brinda.

A mi mamá, por su amor, su siempre cálida bienvenida, por preocuparse y estar pendiente de mí, por sus enseñanzas y valores inculcados, por darme un ejemplo de ser una buena persona, por sus consejos y apoyo y sobre todo por siempre motivarme y desearme lo mejor.

A mi papá, por su cariño y esfuerzo para que nunca nos faltara lo necesario, por brindarme educación y buscar siempre mi bienestar, se todo el trabajo que haces por nosotros y estoy muy orgullosa de ti.

A mis hermanos, por brindarme alegría en momentos difíciles, por las aventuras y experiencias compartidas, los quiero mucho y siempre voy a estar ahí para ustedes.

A Arturo, te agradezco infinitamente todo lo que haces por mí, gracias por brindarme tu amor, comprensión, compañía, apoyo y consejo, por hacerme feliz, por tantos momentos y éxitos compartidos y por vivir.

AGRADECIMIENTOS

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

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

Al Dr. José Antonio Barrios, por todo el apoyo brindado, por compartirme sus conocimientos, por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo y por motivarme a ser mejor cada día.

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

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

A los miembros de mi comité tutor integrado por el Dr. Pandiyan Thangarasu, a la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, a la Dra. Anaid Cano Quiroz y a la Dra. Irma Robles Gutiérrez por su tiempo y comentarios para el enriquecimiento del presente trabajo.

A la Dra. Anaid Cano Quiroz por sus recomendaciones a lo largo del desarrollo de mi trabajo, por su apoyo incondicional y por brindarme su amistad, en verdad aprecio mucho todo lo que hace por mí.

Al Dr. José Elías Becerril Bravo, a la Dra. Catalina Maya Rendón, al Dr. Gustavo Velásquez y a la Dra. Lilian Domínguez por sus consejos y apoyo durante mi estancia en el instituto.

A Andrea, Francisco y Otho por todo su apoyo en el laboratorio, a mis compañeros y amigos Carlos, Diego, Elizabeth, Francisco, Frida, José, Juan, Hiram, Karol, Laura, Mariana, Noé, Otho, Rubén, Silvia, Tania, Ulises, en especial a Abdiel, Arnold, y Lorena por su amistad, apoyo y momentos compartidos.

A mis amigos de licenciatura Mariana, Adriana, Sara y Aziel, por seguir brindándome su amistad durante todo este tiempo a pesar de la distancia.

A Todos los que contribuyeron a la realización de este trabajo ¡Muchas gracias!

ÍNDICE

RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN.....	2
2 ANTECEDENTES.....	5
2.1 Lodos residuales	5
2.2 Generación de lodos residuales	6
2.3 Caracterización de lodo residual	7
2.3.1 Composición química	7
2.3.2 Conductividad eléctrica.....	7
2.3.3 Sustancias poliméricas extracelulares (SPE)	8
2.4 Tratamiento de lodos residuales	9
2.4.1 Digestión aerobia.....	9
2.4.2 Producción de composta	10
2.4.3 Estabilización alcalina.....	10
2.4.4 Digestión anaerobia.....	11
2.4.5 Comparación de la digestión anaerobia con otros métodos de tratamiento 12	
2.4.6 Opciones para incrementar la producción de biogás.....	16
3 MARCO TEÓRICO	25
3.1 Electroquímica	25
3.2 Electrooxidación.....	26
3.3 Materiales electródicos.....	28
3.3.1 Electroodos de BDD	31
3.4 Radical hidroxilo OH [*] y sus mecanismos de generación	32
3.5 Oxidantes secundarios.....	33
3.6 Grado de solubilización (GS)	33
3.7 Diseño de experimentos Taguchi.....	34
3.8 Coeficiente de correlación de Pearson.....	35
4 HIPÓTESIS.....	36
5 OBJETIVOS.....	36
5.1 Objetivo general	36
5.2 Objetivos específicos	36
6 METODOLOGÍA	37
6.1 Etapa 1. Muestreo y preparación de la muestra.....	37

6.1.1	Muestreo.....	37
6.1.2	Sedimentación, decantación y centrifugación.....	39
6.1.3	Preparación de la muestra.....	39
6.2	Etapa 2. Pretratamiento electroquímico	39
6.2.1	Definición de variables del proceso	39
6.2.2	Factores controlables	40
6.2.3	Procedimiento electroquímico	41
6.3	Equipos	45
6.3.1	Celda electroquímica.....	45
6.3.2	Contenedor con agitación y control de temperatura.	45
6.3.3	Fuente de poder	46
6.3.4	Bombas	46
6.3.5	Centrífuga.....	47
6.4	Técnicas analíticas.....	48
6.4.1	Demanda química de oxígeno total y soluble (DQOt y DQOs) (20-1500 mg L ⁻¹)	48
6.4.2	Sólidos totales (ST), volátiles (SV) y fijos (SF)	48
6.4.3	Valor del pH y conductividad	48
6.4.4	Determinación de sustancias poliméricas extracelulares (SPE)	49
6.4.5	Pruebas de degradación de cafeína.....	51
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
7.1	Pretratamiento; Corrida 1	52
7.1.1	Muestreo.....	52
7.1.2	Calibración de bombas	60
7.1.3	Degradación de cafeína.....	60
7.1.4	Grado de solubilización	62
7.1.5	Comportamiento del potencial durante los pretratamientos.....	64
7.1.6	Limpieza de celda.....	64
7.2	Pretratamiento; corrida 2.....	66
7.2.1	Muestreo.....	66
7.2.2	Calibración de bombas	66
7.2.3	Degradación de cafeína.....	67
7.2.4	Curvas de calibración de las técnicas de carbohidratos y proteínas	67
7.2.5	Grado de solubilización	69
7.2.6	Comportamiento del potencial durante los pretratamientos.....	71

7.2.7	Limpieza de la celda	71
7.2.8	Sustancias poliméricas extracelulares (SPE)	72
7.3	Pretratamiento; corrida 3.....	73
7.3.1	Muestreo.....	73
7.3.2	Calibración de bombas	73
7.3.3	Degradación de cafeína.....	73
7.3.4	Grado de solubilización	74
7.3.5	Comportamiento del potencial durante los pretratamientos.....	76
7.3.6	Limpieza de celda.....	76
7.3.7	Análisis visual de los electrodos de BDD de la celda electroquímica	80
7.4	Resultados promedio	82
7.4.1	Análisis de mejores condiciones de pretratamiento.....	82
7.4.2	Análisis del diseño de experimentos.....	86
7.4.3	Análisis de pH.....	87
7.4.4	Análisis de sólidos volátiles	88
7.4.5	Análisis de carbohidratos y proteínas	89
7.5	Estimación del potencial bioquímico de metano (EPBM)	93
7.6	Balance energético.....	94
8	CONCLUSIÓN.....	96
9	RECOMENDACIONES.....	98
10	REFERENCIAS.....	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Generación de lodos por diversos procesos de tratamiento de aguas residuales.....	6
Tabla 2 Métodos para la determinación de proteínas aplicados en lodos. Todos los métodos utilizan albúmina de suero bovino como estándar.....	8
Tabla 3 Métodos para la determinación de carbohidratos aplicados en lodos. Todos los métodos utilizan glucosa como estándar.	9
Tabla 4. Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de lodos. Fuente: (de Lemos Chernicharo, 2007; Girovich, 1996; Houtmeyers et al., 2014; Song et al., 2010)	13
Tabla 5 Mecanismo y efecto de cada pretratamiento en lodo biológico	20
Tabla 6. Efecto de diferentes pretratamientos sobre la digestión anaerobia.....	21
Tabla 7. Clasificación de los materiales anódicos basada en la evolución de oxígeno. Fuente: (Barrera Díaz, 2014).....	28
Tabla 8 Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes	32
Tabla 9. Ecuaciones reportadas en la bibliografía para determinar en grado de solubilización.....	34
Tabla 10 Variables de proceso.....	41
Tabla 11 Factores controlables del proceso.....	41
Tabla 12 Repeticiones y corridas por cada diseño experimental (resumen)	42
Tabla 13 Repeticiones y corridas por cada diseño experimental (desarrolladas).....	42
Tabla 14 Características principales de la celda electroquímica	45
Tabla 15 Condiciones experimentales de las pruebas de degradación de cafeína...	51
Tabla 16 Caracterización del lodo; muestreos preliminares a la realización de la corrida 1	52
Tabla 17 Caracterización del lodo; muestreo 4	52
Tabla 18 Caracterización del lodo; muestreo 5	53
Tabla 19 Plantas Municipales de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación en el Distrito Federal	55
Tabla 20 Resultados de análisis de laboratorio de las muestras obtenidas en las plantas visitadas.....	57
Tabla 21 Caracterización inicial del lodo residual, PTAR Chapultepec	59
<i>Tabla 22 Calibración de bombas para la corrida 1</i>	<i>60</i>
Tabla 23 Resultados del grado de solubilización de la Corrida 1	62
Tabla 24 Resultados generales del lodo crudo y pretratado en cada experimento correspondiente a la corrida 1.	63
Tabla 25 Caracterización inicial del lodo residual, PTAR Cerro de la estrella	66
Tabla 26 Calibración de bombas para la corrida 2	66
Tabla 27 Resultados del grado de solubilización de la Corrida 2.....	69
Tabla 28 Resultados generales del lodo crudo y pretratado en cada experimento correspondiente a la corrida 2.....	70
Tabla 29 Concentración de carbohidratos y proteínas del lodo crudo y pretratado en la fase soluble.	72
Tabla 30 Coeficiente de correlación de Pearson aplicado a los resultados de la corrida 2	72

Tabla 31 Caracterización inicial del lodo residual, PTAR Cerro de la estrella	73
Tabla 32 Calibración de bomba para corrida 3.....	73
Tabla 33 Resultados del grado de solubilización de la Corrida 3.....	74
Tabla 34 Resultados generales del lodo crudo y pretratado en cada experimento correspondiente a la corrida 3.....	75
Tabla 35 Calibración de bombas para corrida 3.1.....	77
Tabla 36 Grado de solubilización obtenido en la corrida 3.1.....	78
Tabla 37 Resultados de la corrida 3.2.....	79
Tabla 38 Grado de solubilización obtenido después de realizar la limpieza con ácido sulfúrico.....	81
Tabla 39 Resultados promedio correspondientes al grado de solubilización.....	82
Tabla 40 Resultados de la relación S/N.....	86
Tabla 41 Valores de delta para cada factor experimental.....	87
Tabla 42 Concentración de carbohidratos y proteínas durante la corrida 2.....	90
Tabla 43 Coeficiente de correlación de Pearson entre las variables : grado de solubilización, concentración de proteínas y carbohidratos.....	92
Tabla 44 Estimación del potencial bioquímico de metano, Corrida 2.....	94
Tabla 45 Balance energético.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de lodos en plantas de tratamiento de agua residual en México (Fuente: Grupo Tratamiento y Reúso, II-UNAM).....	7
Figura 2 Esquema de las etapas de la digestión anaerobia. Fuente: (Dentel & Qi, 2014)	12
Figura 3 Imágenes SEM de células de lodo a) crudo; b) pretratado electroquímicamente (Song et al., 2010).....	15
Figura 4 Imágenes SEM de células de lodo a) crudo; b) pre-tratado electroquímicamente (Hai ping Yuan, Yan, Yang, & Zhu, 2011).	16
Figura 5. Esquema del proceso electroquímico para la remoción de compuestos orgánicos (R). (a) Electrolisis directa; (b) Por radicales hidroxilo; (c) Por mediadores inorgánicos (Barrera-Díaz et al., 2014).	27
Figura 6 Etapas de la oxidación con electrodos no activos (Barrera Díaz, 2014).	30
Figura 7 Metodología de la investigación	37
Figura 8 Diagrama de planta general. PTAR Cerro de la Estrella	38
Figura 9 Celda electroquímica DiaCell® 106	45
Figura 10 Contenedor de doble efecto	46
Figura 11 Agitador con controlador, Applikon ADI 1012.....	46
Figura 12 Calentador de circulación por inmersión, Polystat 12112-00	46
Figura 13 Fuente de poder BK Precision, 9184.....	46
Figura 14 Bomba peristáltica Cole-Pharmer, 7553-70, 6-600 rpm, cabezal 77200-60.	47
Figura 15 Bomba Cole-Parmer 7553-20, 6-600 rpm con dos rotores Cole-Parmer modelo 7017-21	47
Figura 16 Centrífuga Beckman Coulter, modelo Avanti J-26S XPI	47
Figura 17 Equipo multiparámetros Orion Star A329, marca Thermo Scientific	48
Figura 18 Diagrama de flujo para la determinación de carbohidratos	49
Figura 19 Diagrama de flujo para la determinación de proteínas	50
Figura 20 Diagrama de flujo para la degradación de cafeína en la celda electroquímica	51
Figura 21 Lodo obtenido en el muestreo 5	53
Figura 22 Acceso a punto de muestreo.....	54
Figura 23 Seguimiento del parámetro sólidos volátiles (SV) en los muestreos preliminares.....	54
Figura 24 Ubicación de PTAR en la Ciudad de México. Fuente: Google Maps	56
Figura 25 PTAR San Juan de Aragón	57
Figura 26 PTAR Ciudad deportiva.....	58
Figura 27 PTAR Chapultepec.....	58
Figura 28 Sólidos fijes; a) PTAR Coyoacán, b)PTAR Chapultepec, c)PTAR Cerro de la Estrella	59
Figura 29 Calibración de bomba para corrida 1	60
Figura 30 Gráfico de degradación de cafeína b)Barrido de longitud de onda de la muestra de cafeína a diferentes tiempos de tratamiento (AC1)	60
Figura 31 Gráfico de degradación de cafeína b)Barrido de longitud de onda de la muestra de cafeína a diferentes tiempos de tratamiento (DC1)	61

Figura 32 Comparación de los gráficos de degradación de cafeína antes (AC1) y después (DC1) de los 9 pretratamientos de la corrida 1.	61
Figura 33 Comportamiento del potencial de celda durante los pretratamientos experimentales.	64
Figura 34 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda.	65
Figura 35 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la segunda limpieza de la celda.	65
Figura 36 Calibración de bomba para corrida 2	66
Figura 37 Comparación de degradación después de la corrida 2 (DC2) en comparación con los resultados obtenidos antes y después de la corrida 1 (AC1 y DC1).	67
Figura 38 Barrido de longitud de onda. Determinación de carbohidratos.....	67
Figura 39 Curva de calibración promedio para la determinación de carbohidratos... ..	68
Figura 40 Barrido de longitud de onda. Determinación de proteínas	68
Figura 41 Curva de calibración promedio para la determinación de proteínas.	69
Figura 42 Comportamiento del potencial de celda durante los pretratamientos experimentales.	71
Figura 43 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda, corrida 2.	71
Figura 44 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda, corrida 2	72
Figura 45 Calibración de bomba para corrida 3	73
Figura 46 Comparación de degradación después de la corrida 3 (DC3) en comparación con los resultados obtenidos antes y después de la corrida 1 (AC1 y DC1) y después de la corrida 2 (DC2).	74
Figura 47 Comportamiento del potencial de celda durante los pretratamientos experimentales.	76
Figura 48 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda, corrida 3.	76
Figura 49 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la segunda limpieza de la celda, corrida 3	77
Figura 50 Calibración de bombas para corrida 3.1.....	77
Figura 51 Comportamiento del potencial durante la limpieza 1, el cambio de polaridad y la limpieza 2.....	78
Figura 52 Comportamiento del potencial durante el pretratamiento	79
Figura 53 Degradación de cafeína	79
Figura 54 Ánodo de la celda electroquímica	80
Figura 55 Gráfico de contorno; grado de solubilización en función del tiempo y la densidad de corriente.....	83
Figura 56 Gráfico de contorno; grado de solubilización en función del tiempo y el flujo de tratamiento.	84
Figura 57 Gráfico de contorno; grado de solubilización en función de la densidad de corriente y el flujo de tratamiento.	85
Figura 58 Promotor de turbulencia	85
Figura 59 Gráfico de efectos principales para las relaciones S/N	86
Figura 60 pH promedio de la corridas 1 y 2 correspondiente al lodo crudo (LC) y lodo pretratado (LP)	88

Figura 61 Análisis de sólidos volátiles.....	89
Figura 62 Vía de degradación de un lodo residual secundario pretratado.	91
Figura 63 Regresión lineal entre el grado de solubilización y la solubilización de carbohidratos y proteínas.	92

RESUMEN

Los lodos residuales secundarios formados durante el proceso de lodos activados en las plantas de tratamiento de agua residual, son un problema ambiental importante debido a las grandes cantidades generadas y su impacto en el ambiente y la salud pública. Existen diversos procesos de tratamiento para su adecuada disposición final, un proceso ampliamente utilizado, es la digestión anaerobia dado que la principal ventaja es la obtención de energía renovable en forma de biogás, además de la posibilidad de emplear el biosólido generado como mejorador de suelos en la agricultura. Sin embargo, la digestión anaerobia está limitada en la etapa de hidrólisis, ya que las bacterias presentes en este proceso necesitan descomponer la materia orgánica compleja, es decir de alto peso molecular en compuestos más simples para permitir una alta conversión a biogás (solubilización).

Por consiguiente, este trabajo presenta la aplicación de un pretratamiento electroquímico utilizando electrodos de diamante dopado con boro, en lodos secundarios para evaluar la solubilización de la materia orgánica bajo diferentes variables del proceso (densidad de corriente, flujo y tiempo de tratamiento) para evaluar su influencia en el grado de solubilización de materia orgánica. Teniendo como resultados que el grado de solubilización osciló entre 0.31 y 1.78%, siendo este último a las mejores condiciones de operación: densidad de corriente 19.3 mA cm^{-2} , flujo de tratamiento de 4 L min^{-1} y tiempo de tratamiento de 30 minutos.

Durante el desarrollo de esta investigación se identificó un aumento en la concentración de sustancias poliméricas extracelulares (proteínas y carbohidratos) en la fase soluble del lodo pretratado con respecto al lodo crudo, mismas que permitieron ser relacionadas con la ruptura de la pared celular de los microorganismos presentes en el lodo residual. También se estimó el potencial bioquímico de metano (EPBM) teórico en cada uno de los pretratamientos, basadas en la concentración de las Sustancias Poliméricas Extracelulares (SPE) liberadas a la fase soluble, obteniendo incrementos desde 3.93 hasta 7.27 L kgSV^{-1} . Finalmente se incluye un balance energético que considera la energía generada por el metano calculado y la energía requerida por la fuente de poder, con valores de recuperación de energía del 14 hasta el 83%.

1 INTRODUCCIÓN

Con el propósito de proteger la calidad del agua en los cuerpos receptores, se ha establecido la política de tratar las descargas de agua residual para remover gran parte de los contaminantes presentes en ellas. En este sentido, los procesos de tratamiento aplicados generan como subproductos lodos residuales que deben ser manejados adecuadamente para reducir su impacto en la salud y el ambiente. Así, una mayor cobertura de tratamiento resulta en un incremento en la generación de lodos lo que representa un reto para los ingenieros ambientales.

En el panorama mundial actual, África, algunas partes de Asia, centro y Sudamérica, existen muy pocos sistemas de tratamiento y los que existen se enfocan únicamente en el saneamiento. En contraste, Norte América, Europa, Turquía, Rusia, y algunos países de Sudamérica, cuentan con importante infraestructura para el tratamiento del agua residual, y en algunas ocasiones también para el manejo de lodos residuales (de Lemos Chernicharo, 2007; LeBlanc, Matthews, & Richard, 2008a).

Lo anterior ha venido acompañado del desarrollo de normatividad para regular el reúso, en forma de biosólidos, o la disposición de los lodos para limitar su contenido de contaminantes como microorganismos y metales pesados. Sin embargo, la preocupación creciente ante el cambio climático, la contaminación ambiental y la escasez de recursos, genera una gran necesidad de utilizar benéficamente los lodos, por lo que se les considera un subproducto que puede ser aprovechado de diversas formas y no solamente como un residuo.

En este rubro, el manejo del lodo residual involucra la generación, el tratamiento así como el reúso o disposición del producto final, lo cual puede representar en conjunto hasta el 50-60% de los costos de operación y mantenimiento de una planta de tratamiento de aguas residuales (L Appels et al., 2010; Lise Appels, Baeyens, Degreève, & Dewil, 2008; Dentel & Qi, 2014; Pilli, More, Yan, Tyagi, & Surampalli, 2016, 2015; Pilli, Yan, Tyagi, & Surampalli, 2016; Vlyssides & Karlis, 2004; Xu, Yuan, Lin, & Yuan, 2014; Yang, Chun, & Pak, 2014; Haiping Yuan et al., 2016; Zhen, Lu, Kato, Zhao, & Li, 2017a).

Debido a ello, la tendencia mundial es tratar los lodos por medio de un proceso de digestión anaerobia para convertir parcialmente la materia orgánica en biogás y el metano contenido pueda ser empleado para producir energía (se estima que este proceso se emplea para tratar el 70% de los lodos a nivel mundial (de Lemos Chernicharo, 2007; Tyagi, Lo, Appels, & Dewil, 2014; Tyagi & Lo, 2011; Zhen, Lu, Kato, Zhao, & Li, 2017b).

Al aplicar esta técnica, se reduce la masa de lodos y los biosólidos producidos pueden ser reutilizados en la agricultura. Sin embargo, el proceso tiene como limitante la etapa de hidrólisis (L Appels et al., 2010; Lise Appels et al., 2008; Kim et al., 2003; Pilli, More, et al., 2015; Song, Zhu, Yuan, Hong, & Ding, 2010; Xu et al., 2014; Zhen et al., 2017b), la cual requiere que las moléculas orgánicas complejas sean convertidas en productos fácilmente biodegradables por los microorganismos y por lo tanto en la mayoría de las ocasiones reduce la eficiencia del proceso (Lise Appels et al., 2008; Lise Appels, Degreève, Van der Bruggen, Van Impe, & Dewil, 2010; Martínez-Arce, 2013; Morita & Sasaki, 2012; Vicente, Coteron, Martinez, & Aracil, 1998).

Por lo anterior, han sido propuestos diferentes métodos de pretratamiento para modificar las características del lodo, la mayoría de los cuales se enfoca en solubilizar la materia orgánica mediante el rompimiento de la pared celular y la consecuente liberación del material intracelular haciéndolo más accesible a la acción microbiana para mejorar la producción de biogás (Zhen et al., 2017b). De manera general, éstos pueden ser físicos, químicos, mecánicos, biológicos o térmicos (Lise Appels et al., 2008; Pilli, More, et al., 2016; Xu et al., 2014; Zhen et al., 2017b).

A este respecto, recientemente se ha evaluado la electrooxidación de lodos para acondicionarlos, degradar compuestos emergentes, o como pretratamiento para la digestión aerobia o anaerobia. En el caso del pretratamiento para la digestión anaerobia, los estudios indican que se obtiene una mayor producción de biogás (Barrios, Becerril, De León, Barrera-Díaz, & Jiménez, 2015; Song et al., 2010; Xu et al., 2014; Hai ping Yuan, Yan, Yang, & Zhu, 2011).

La electrooxidación es un proceso de oxidación avanzada que se basa en la producción de radicales hidroxilo (OH^\bullet) los cuales son altamente reactivos, oxidantes y no selectivos; además, este proceso no necesita la adición de reactivos químicos o sales, y ha demostrado ser efectivo en una variedad de aplicaciones, principalmente en el tratamiento de agua residual con compuestos difíciles de degradar (Barrera-Díaz, Cañizares, Fernández, Natividad, & Rodrigo, 2014; Feki, Khoufi, Loukil, & Sayadi, 2015; X. Yu, Zhou, Hu, Groenen Serrano, & Yu, 2014). El proceso puede aplicarse en una gran variedad de configuraciones y con una diversidad de materiales electródicos.

Entre ellos, los electrodos de diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés) han sido reportados como uno de los materiales más estables y eficientes para la electrooxidación debido a su eficiencia en la oxidación anódica de varios contaminantes orgánicos (Cui, Li, & Chen, 2009; Souza, Saéz, Lanza, Cañizares, & Rodrigo, 2016). Sin embargo, este tipo de electrodos está siendo recientemente evaluado como pretratamiento para la digestión anaerobia, por lo que las condiciones de operación para garantizar la factibilidad del proceso deben ser definidas.

Este trabajo tiene como objetivo determinar las condiciones óptimas de operación del pretratamiento electroquímico utilizando electrodos de BDD, en términos de tiempo de tratamiento, densidad de corriente y flujo de alimentación, para solubilizar la materia orgánica presente en lodos residuales y con ello favorecer la producción de metano en un proceso de digestión anaerobia.

2 ANTECEDENTES

2.1 Lodos residuales

De acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002 que establece las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para el aprovechamiento y disposición final de lodos y biosólidos, los lodos residuales están definidos como sólidos provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, con un contenido variable de humedad y que no han sido sometidos a procesos de estabilización, una vez que dichos lodos han sido sometidos a un proceso de tratamiento que los haga aptos para su reúso o disposición se les denomina biosólidos.

Desde el punto de vista del proceso de tratamiento que genera los lodos, estos se pueden clasificar en lodos primarios, lodos secundarios y lodos fisicoquímicos. Los primeros se generan en los procesos de sedimentación primaria y son fácilmente tratados en procesos de digestión por su alta biodegradabilidad (Carlsson, Lagerkvist, & Morgan-Sagastume, 2012), los lodos secundarios provienen de procesos biológicos como lodos activados, filtros percoladores o los biodiscos y están constituidos principalmente por biomasa. Finalmente, los lodos fisicoquímicos provienen de procesos que involucran la coagulación-floculación como tratamiento del agua empleando sales metálicas, principalmente de aluminio y hierro.

En general, los lodos residuales, independientemente del proceso que los genera, consisten en una mezcla heterogénea de materia orgánica, microorganismos y diversos compuestos asociados a una gran cantidad de agua. La materia orgánica contiene proteínas, carbohidratos y grasas además de compuestos formados por largas cadenas de moléculas de alto peso molecular. El porcentaje de agua puede llegar a ser de hasta el 99%, ésta se encuentra en forma libre, capilar, intracelular y contenida en flóculos (Spinosa & Vesilind, 2001). Por su parte, el contenido de sólidos totales (ST, que a su vez refleja el contenido de agua) varía aproximadamente del 0.2 a 7.0% con un contenido de materia orgánica de 35 a 80%. En particular, los lodos secundarios usualmente contienen de 0.5 a 2.0% de ST con un contenido de materia orgánica entre 50 a 60% (Girovich, 1996).

Estos lodos son difíciles de tratar y presentan poca deshidratabilidad debido a que algunas sustancias contenidas en ellos, por su química o por su posición dentro del flóculo son difícilmente hidrolizables, estas sustancias son conocidas como "sustancias poliméricas extracelulares (SPE) (Feki et al., 2015; Hai ping Yuan et al., 2011) y por esta razón, existen autores que sugieren su tratamiento separado de los lodos primarios los cuales presentan una mayor biodegradabilidad (Carlsson et al., 2012).

2.2 Generación de lodos residuales

Diversos autores coinciden en que la generación de lodos va en aumento (Pilli, More, et al., 2015), además de que es altamente variable en función de factores como la región de la población, proporción conectada al sistema de alcantarillado, tipo de tratamiento del agua residual (primario, secundario o terciario), tipo de tratamiento de lodos aplicado, así como tamaño y número de industrias que descargan al alcantarillado (Dentel & Qi, 2014).

No obstante, existen diferentes métodos para estimar la generación de lodos residuales para distintos procesos de tratamiento de agua residual y todos ellos definen la producción en términos de masa seca por volumen de agua residual tratada. En este sentido (Metcalf, & Eddy, 2003) presentan intervalos de valores para cada proceso, así como un valor típico para cada uno de ellos Tabla 1.

Tabla 1. Generación de lodos por diversos procesos de tratamiento de aguas residuales.

Proceso	Generación de lodos kg ST** 10^{-3} m^{-3}	
	Intervalo	Valor típico
Sedimentación primaria	110-170	150
Lodos activados	70-100	80
Laguna aireada*	80-120	100
Filtro percolador	60-100	70
Adición química (350-500 mg L ⁻¹)	240-400	300

*Asumiendo que no hay tratamiento primario

** Base seca

A pesar de que la Tabla 1 puede ser aplicada para obtener un cálculo aproximado de la producción de lodos, se han llevado a cabo estudios para establecer empíricamente ecuaciones de generación de lodos en plantas de tratamiento. Por ejemplo, el Grupo Tratamiento y Reúso del Instituto de Ingeniería de la UNAM ha evaluado la producción de lodos en plantas de tratamiento de México con caudales de 1.2 L s^{-1} a 4300 L s^{-1} obteniendo una buena correlación que permite su estimación de manera confiable.

La Figura 1 presenta los datos de generación de lodos y el caudal de operación de las plantas estudiadas. A partir de los datos obtenidos, se realiza una regresión lineal obteniendo una ecuación con un coeficiente de determinación R^2 de 0.9231 el cual es un valor alto (cercano a 1.0) y por lo tanto indica que los datos se ajustan a una recta. Para corroborar la relación que existe entre el caudal tratado y la producción de lodos se procedió a calcular el coeficiente de correlación de Pearson el cual tiene un valor de 0.9614 lo que confirma una correlación positiva muy alta.

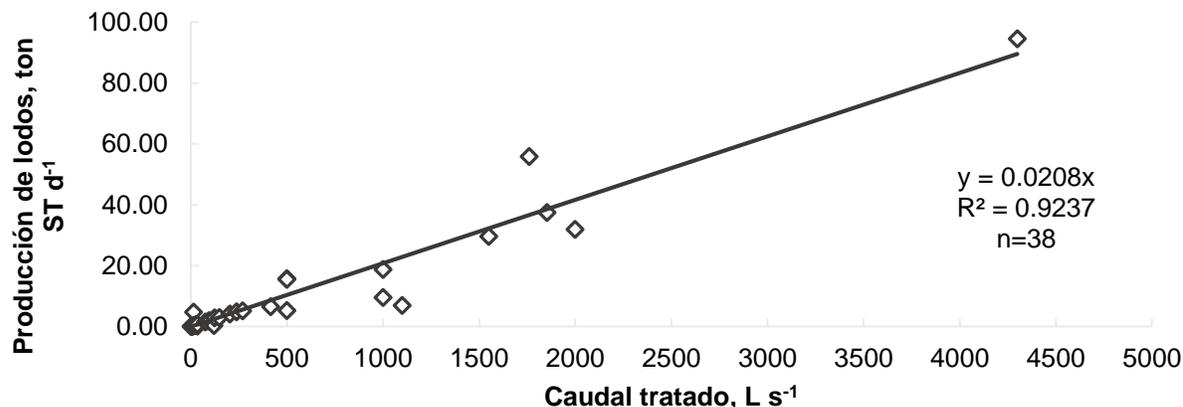


Figura 1. Producción de lodos en plantas de tratamiento de agua residual en México (Fuente: Grupo Tratamiento y Reúso, II-UNAM).

A partir de la ecuación obtenida y considerando el caudal de agua residual tratada en México al cierre de 2014 (111 253.51 L s⁻¹; (CONAGUA, 2015)), se estima la producción de lodos en el país en poco más de 844,000 toneladas en base seca al año. Esta cantidad es menor que la que se genera en países como Estados Unidos (6.514-10.0 millones de toneladas anuales en base seca (LeBlanc, Matthews, & Richard, 2008b). China (4.54-6.25 millones de toneladas en base seca (J. Liu et al., 2016; Tyagi et al., 2014) y el Reino Unido (1.5 millones de toneladas anuales en base seca (LeBlanc et al., 2008b), no obstante, la producción de lodos en México es relevante y deben buscarse soluciones para su manejo adecuado. En este sentido, debe mencionarse que en México cerca del 60% del caudal de agua residual es tratado por un proceso de lodos activados (CONAGUA, 2015) que como ya se mencionó, produce un lodo difícil de tratar.

2.3 Caracterización de lodo residual

2.3.1 Composición química

La composición de lodos residuales municipales varía dependiendo de su origen y de los métodos de tratamiento. En general los lodos están compuestos por diversos elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio, hierro, boro, sodio, yodo, selenio y cobalto. El material mineral disuelto está presente como cationes (H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Zn²⁺) y aniones (HCO₃⁻, CO₃⁻, HSO₄⁻, SO₄⁻, Cl⁻, F⁻, HPO₄⁻, H₂PO₄⁻ (Girovich, 1996).

2.3.2 Conductividad eléctrica

En general, la conductividad del lodo se relaciona con el contenido de sodio o compuestos inorgánicos como aniones de cloruro, nitrato, sulfato y fosfato los cuales son relativamente buenos conductores, además de cationes como Mn²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺ (Ortíz-Hernández, Gutiérrez-Ruiz, & Sánchez-Salinas, 1995).

2.3.3 Sustancias poliméricas extracelulares (SPE)

Las SPE están presentes en la fase acuosa (SPE disueltas, también llamadas productos microbianos solubles, PMS) pero también se unen en los flóculos de lodos, donde mantienen a éstos unidos (Koustrup et al., 2017). Aunque las SPE consisten de diferentes sustancias, los carbohidratos son los principales constituyentes en muestras de lodos, seguidos por las proteínas (H. Liu & Fang, 2002). Estas sustancias contienen altas concentraciones de materia orgánica, incluyendo carbohidratos (2109 mg L⁻¹) y proteínas (12,036 mg L⁻¹), y por lo tanto representan una fracción significativa de la energía no recuperada del proceso de tratamiento (Karthikeyan, Selvam, Yu, & Wong, 2016).

Aunque la composición del lodo depende principalmente del tipo de agua residual y el proceso de tratamiento utilizado, en general el lodo residual es una matriz compuesta de partículas orgánicas e inorgánicas, aglomeraciones de bacterias (flóculos), una gran cantidad de agua y sustancias poliméricas extracelulares (EPS) (Zhen et al., 2017b). Entre las principales EPS se encuentran proteínas, carbohidratos, ácidos nucleicos, sustancias húmicas y lípidos, las cuales son originadas a partir de la actividad microbiana tanto de la secreción de las células así como de la lisis, e incluso se encuentran libres en el agua residual y su función principal es evitar la deshidratación de la célula (Eskicioglu, Kennedy, & Droste, 2006; Pilli, Yan, Tyagi, & Surampalli, 2015). Entre las SPE, las más estudiadas y cuantificadas en lodos secundarios son las proteínas y carbohidratos (Eskicioglu et al., 2006) mismas que han sido determinadas utilizando diferentes métodos (Tabla 2 y la Tabla 3).

Tabla 2 Métodos para la determinación de proteínas aplicados en lodos. Todos los métodos utilizan albúmina de suero bovino como estándar.

Método	Referencia
Lowry	(Charnier et al., 2017)
Bradford	(Xu et al., 2014)
Coomassie Brilliant Blue G-250	(Hai ping Yuan et al., 2011)
Bradford	(Eskicioglu et al., 2006)
Bradford	(B. Yu et al., 2014)
Lowry	(J. Liu et al., 2016)
Lowry	(Tian, Trzcinski, Lin, & Ng, 2016)
Lowry	(Nah, Kang, Hwang, & Song, 2000)
Bradford	(Kim et al., 2003)

Tabla 3 Métodos para la determinación de carbohidratos aplicados en lodos. Todos los métodos utilizan glucosa como estándar.

Método	Referencia
Antrona	(Xu et al., 2014)
Antrona	(B. Yu et al., 2014)
Antrona	(Hai ping Yuan et al., 2011)
Antrona	(Houtmeyers, Degreève, Willems, Dewil, & Appels, 2014)

2.4 Tratamiento de lodos residuales

Con el objetivo de reducir los problemas relacionados con el manejo de lodos como los grandes volúmenes generados, costo de disposición final, generación de olores, y las implicaciones asociadas a la salud relacionadas con los contaminantes presentes, estos lodos deben someterse a un proceso de tratamiento que los haga aptos para su reúso o disposición, permita la recuperación o generación de energía y/o la generación de productos benéficos dándole de este modo un valor agregado al lodo (Lise Appels et al., 2008; Girovich, 1996; Hai ping Yuan et al., 2011).

Los métodos de tratamiento más utilizados están relacionados principalmente con la reducción del contenido de materia orgánica (medida como sólidos volátiles) o la adición de agentes químicos, siendo la digestión aerobia, la estabilización alcalina, la producción de composta y la digestión anaerobia los métodos más utilizados (Metcalf et al., 2003; Sanin, Clarkson, & Vesilind, 2011). A continuación, se describen los principales procesos empleados en el tratamiento de lodos.

2.4.1 Digestión aerobia

La digestión aerobia es un proceso de conversión biológica de materia orgánica en presencia de oxígeno (aire) usualmente en un tanque abierto (Metcalf et al., 2003), en el cual, los microorganismos son forzados entrar a una fase endógena, en donde, en ausencia de materia orgánica disponible, la masa de la célula biodegradable (75-80%) es oxidada aeróbicamente a dióxido de carbono, amonio y agua para obtener energía (de Lemos Chernicharo, 2007).

Así, las células se someterán a una lisis, liberando materia orgánica degradable por otros microorganismos. El material remanente después del proceso de digestión aerobia es considerado biológicamente estable y está ilustrado por las siguientes reacciones (USEPA, 1979):



La digestión aerobia se usa típicamente en plantas de tratamiento medianas y pequeñas (Zhang, Zhou, Zhang, Xia, & Hermanowicz, 2016) con capacidades menores a 220 L s^{-1} . La principal desventaja que presenta es un elevado costo de operación, ya que requiere suministro de aire, el cual consume energía (Dentel & Qi, 2014).

2.4.2 Producción de composta

El proceso de compostaje consiste en la conversión biológica de la materia orgánica en un reactor o en pilas (Metcalf et al., 2003) en el cual los constituyentes orgánicos son descompuestos bajo condiciones controladas; el producto final obtenido es un material rico en materia orgánica y nutrientes que puede ser utilizado como mejorador de suelos en la agricultura.

La descomposición de la materia orgánica durante el proceso depende de la actividad de los microorganismos y porosidad suficiente para facilitar el intercambio de oxígeno, por lo que en el caso de los lodos los cuales son muy densos, se necesita agregarles un material de abultamiento para incrementar su porosidad (Dentel & Qi, 2014).

El proceso consiste de cuatro etapas descritas a continuación (USEPA, 1979):

- 1) Preparación con algún material de abultamiento como suelo, aserrín o madera; para un buen proceso de compostaje se recomienda un porcentaje de humedad de 45 a 65%;
- 2) Degradación: consiste en la aireación del material provocando que el proceso biológico implicado se descomponga de forma acelerada; esta etapa puede elevar la temperatura hasta $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o más destruyendo todos los patógenos y dura aproximadamente 6 semanas;
- 3) Curado: en esta etapa se desarrolla una descomposición adicional con la cual se estabiliza el lodo, se destruyen patógenos y el material se desgasifica; el compostaje se considera completo cuando la temperatura retorna a los niveles ambientales.
- 4) Secado: este proceso puede variar de días a meses y es necesario sólo si el material va a ser comercializado ya que debe tener de 50 a 60% de sólidos.

2.4.3 Estabilización alcalina

La estabilización alcalina es un proceso de adición de un material alcalino, usualmente cal viva o hidratada, para mantener un pH alto que crea un ambiente que retrasa o detiene las reacciones microbianas que podrían conducir a la producción de olores y la atracción de vectores, y al mismo tiempo destruye organismos patógenos (Metcalf et al., 2003; Turovskiy & Mathai, 2005).

Este proceso puede producir lodos Clase A o Clase B, sin embargo, para obtener material Clase A es necesario mantener el pH por encima de 12 unidades durante 72 horas y una temperatura de 52 °C por 12 horas. Por su parte, para obtener un biosólido clase B, el pH se debe mantener por encima de 12 unidades durante 2 horas. Los investigadores que consideran la zona segura, recomiendan mantener temperaturas mayores a 62 °C durante 1 hora, o mayores a 50 °C por 1 día y a 46 °C por 1 semana (Torres Lozada, Arturo Madera, & Silva Leal, 2009).

2.4.4 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia pertenece a los procesos más antiguos utilizados para la estabilización de lodos y es ampliamente utilizada en todo el mundo (Gavala, Yenal, Skiadas, Westermann, & Ahring, 2003; Houtmeyers et al., 2014). En particular, los países desarrollados utilizan aproximadamente el 15% de los lodos en este proceso para abastecer de energía eléctrica tanto al proceso de digestión como a la PTAR (Rojas Remis & Mendoza Espinosa, 2012).

La digestión anaerobia es considerada como un proceso favorable debido a la generación de energía en forma de biogás (Pilli, More, et al., 2016), además, este proceso reduce el volumen de lodos (Pilli, Yan, et al., 2016; Haiping Yuan et al., 2016).

Fundamentos

La digestión anaerobia es un proceso microbiológico de degradación que convierte materia orgánica biodegradable a metano y dióxido de carbono en ausencia de oxígeno (Pilli, Yan, et al., 2016; Wickham, Galway, Bustamante, & Nghiem, 2016; Zhen et al., 2017a). Los estudios bioquímicos y microbiológicos realizados hasta ahora, dividen el proceso de degradación anaerobia de la materia orgánica en cuatro etapas: hidrólisis, fermentativa o acidogénica, acetogénica y metanogénica (Dentel & Qi, 2014).

Hidrólisis: La primera fase es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas (proteínas, hidratos de carbono y lípidos) que son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos acidogénicos o fermentativos a moléculas solubles de bajo peso molecular. Esta etapa está considerada como la etapa limitante debido a que en ciertos casos la tasa de hidrólisis no es suficiente para proveer las moléculas necesarias para la siguiente fase del proceso. Como resultado de esta etapa, se generan compuestos solubles más sencillos como aminoácidos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga (Lise Appels et al., 2008; Morita & Sasaki, 2012; Xu et al., 2014).

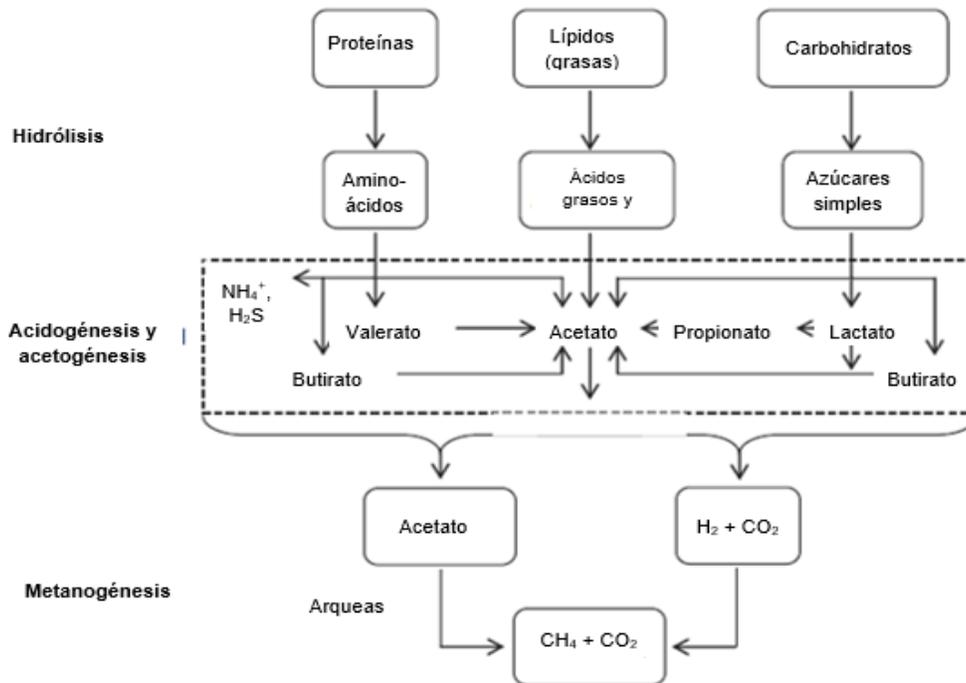


Figura 2 Esquema de las etapas de la digestión anaerobia. Fuente: (Dentel & Qi, 2014)

Fermentación: una vez dentro de la célula, las moléculas simples son transformadas por las bacterias acidogénicas dando lugar, principalmente, a ácidos grasos volátiles (AGV's) de cadena corta, alcoholes, hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2) y otros productos intermedios (Martínez-Arce, 2013).

Acetogénesis: Los ácidos grasos volátiles de cadena corta son transformados en ácido acético, hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2), mediante la acción de microorganismos acetogénicos (Lise Appels et al., 2008; Morita & Sasaki, 2012).

Metanogénesis: los microorganismos metanógenos, como las arqueas anaerobias estrictas, producen metano (CH_4) a partir de acetato o a partir de H_2 y CO_2 (de Lemos Chernicharo, 2007; Martínez-Arce, 2013).

2.4.5 Comparación de la digestión anaerobia con otros métodos de tratamiento

El proceso de digestión anaerobia comparado con otros procesos de tratamiento como digestión aerobia, composteo, estabilización alcalina e incineración en cuanto a costo y requerimientos de operación se muestran en la (Tabla 4). Aunque los demás tratamientos presentan ciertas ventajas con respecto a la digestión anaerobia como su operación sencilla, la disminución en el volumen de lodos, reducción de olores, la transformación del lodo a un residuo estable, la digestión anaerobia también presenta esas ventajas y pese a que los costos de inversión inicial son altos, esta inversión se recupera al aprovechar el metano en forma de energía.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de lodos. Fuente: (de Lemos Chernicharo, 2007; Girovich, 1996; Houtmeyers et al., 2014; Song et al., 2010)

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
<i>Digestión aerobia</i>	<p>Se obtiene un subproducto menos agresivo que el anaeróbico. Operación sencilla. No emite olores desagradables Reduce la masa total de lodo. Produce un lodo digerido biológicamente estable. Presenta un impacto ambiental bajo. Inversión inicial, costo de operación y mantenimiento medio.</p>	<p>Es más simple que la digestión anaerobia pero no es posible recuperar energía. Es de alto consumo energético por las necesidades de mezclado y transferencia de oxígeno. Existe una dispersión potencial de patógenos a través de aerosoles. No hay reducción significativa del volumen ni de patógenos.</p>
<i>Composteo</i>	<p>Una gran variedad de lodos puede ser composteados. Costo de inversión, operación y mantenimiento medio. Impacto ambiental medio.</p>	<p>Requiere la adición de un agente de abultamiento para proveer un ambiente óptimo para la actividad biológica. El volumen de lodo aumenta. No se obtiene energía y se generan muchos olores.</p>
<i>Estabilización alcalina</i>	<p>Reducción considerable de microorganismos patógenos. Costo de inversión bajo y de operación y mantenimiento medio. Impacto ambiental medio.</p>	<p>El volumen se incrementa por la adición de material alcalino. No es posible la recuperación de energía.</p>
<i>Incineración</i>	<p>Se logra la destrucción de patógenos. Alta disminución de volumen. La ceniza puede ser reutilizada.</p>	<p>Costo de inversión, operación y mantenimiento muy alto. Impacto ambiental medio.</p>
<i>Digestión anaerobia</i>	<p>El gas metano puede ser utilizado para la generación de calor y/o electricidad. Los biosólidos obtenidos pueden ser utilizados para su aplicación en suelos. Reduce la masa total de los lodos. Tiene un costo de mantenimiento bajo. Impacto ambiental bajo.</p>	<p>El proceso requiere una operación especializada. Vulnerabilidad ante inhibidores. Descomposición parcial de la fracción orgánica Altos costos de inversión inicial. Riesgos de seguridad relativos al manejo del biogás. Potencial de emisión de olores. No reduce significativamente los patógenos en condiciones mesofílicas. Generación de otros gases como el ácido sulfhídrico (H₂S).</p>

El biogás generado durante la digestión anaerobia representa una fuente de energía renovable, contiene cerca del 65 al 70% en volumen de metano (CH₄), 25 a 30% de dióxido de carbono (CO₂) y pequeñas cantidades de nitrógeno (N₂), hidrógeno (H₂), ácido sulfhídrico (H₂S), vapor de agua y otros gases (Wickham et al., 2016). El gas metano a presión y temperatura estándar (20 °C y 1 atm) tiene un poder calorífico aproximado de 35800 kJ m⁻³ (960 BTU ft⁻³) y debido a que el biogás sólo contiene 65% de metano, el poder calorífico es de aproximadamente 22,400 kJ m⁻³ (600 BTU ft⁻³), en comparación con el gas natural, el cual es una mezcla de metano, propano y butano que tiene un poder calorífico de 37,300 kJ m⁻³ (1,000 BTU ft⁻³).

Debido al énfasis en el uso de los lodos para la obtención de energía, la digestión anaerobia continúa siendo el proceso dominante para su estabilización (trata el 70% de los lodos a nivel mundial); además, al convertir el biogás a energía eléctrica o térmica puede satisfacer las necesidades de energía de operación de una planta. La eficiencia y la estabilidad del proceso de digestión anaerobia son variables y directamente relacionadas con las características del lodo y las condiciones de operación del digester. Normalmente la presencia de micro y macro nutrientes en el lodo son suficientes para asegurar el desarrollo del proceso de digestión anaerobia. Previo al proceso, el espesamiento de los lodos es utilizado con el objetivo de reducir el volumen requerido para la digestión.

Lodo como sustrato para la digestión anaerobia

Generalmente el proceso de digestión anaerobia es considerado como el más utilizado para el tratamiento de lodo residual (L Appels et al., 2010). Sin embargo, como ya se mencionó, una de las mayores desventajas es la descomposición parcial de la fracción orgánica en el lodo, es decir, una tasa de degradación incompleta debido a su alta resistencia provocada por la compleja composición del lodo y la estructura del flóculo (diferentes grupos de microorganismos, materia orgánica e inorgánica aglomerada en una red polimérica formada por SPE, (Carlsson et al., 2012; Eskicioglu et al., 2006), lo cual afecta directamente la eficiencia del proceso (L Appels et al., 2010; Eskicioglu et al., 2006; Haiping Yuan et al., 2016) debido a que los materiales solubles como carbohidratos, proteínas y lípidos entre otros, se encuentran dentro de las estructuras de los flóculos y de las células (B. Yu et al., 2014).

Por lo tanto, utilizando procesos biológicos convencionales, una gran parte de la DQO del lodo (45–70%) permanece refractaria. Se supone que esta DQO recalcitrante está hecha de moléculas apenas hidrolizables debido a su química o su disposición dentro del flóculo (Dumas, Perez, Paul, & Lefebvre, 2010). Durante las etapas del proceso de digestión anaerobia, la primera etapa, la hidrólisis, es considerada por muchos investigadores como la etapa limitante del proceso (L Appels et al., 2010; Doğan & Sanin, 2009; Pilli, Yan, et al., 2016; Zhen et al., 2017a). Esta etapa está limitada por la baja biodegradabilidad de la pared celular y la presencia de SPE, requiriendo tiempos

de retención más largos, el correspondiente incremento en el volumen del reactor y una menor producción de biogás (Anjum, Al-Makishah, & Barakat, 2016; Carlsson et al., 2012; Eskicioglu et al., 2006; Feki et al., 2015; Pilli, More, et al., 2015).

La presencia de SPE en el lodo provee algunas propiedades fisicoquímicas a la matriz de lodo como deshidratabilidad, estructura del flóculo (Eskicioglu et al., 2006), y por su naturaleza se consideran resistentes a la degradación anaerobia (Carrère et al., 2010; Hosseini Koupaie & Eskicioglu, 2016). Además, proveen a la célula protección ante la ruptura de la pared celular y la lisis, aunado a esto, la pared celular es una estructura semi-rígida compuesta de hebras de glicano vinculadas por cadenas de péptido (Zhen et al., 2017b) y compuestos recalcitrantes como lignina, celulosa y hemicelulosa que presentan barreras ante la acción de las enzimas en el proceso de digestión anaerobia (Anjum et al., 2016; Lise Appels et al., 2008; Parkin & Owen, 1986). En consecuencia el lodo residual con una gran cantidad de EPS y con una pared celular rígida será más difícil de hidrolizar (Zhen et al., 2017b).

De acuerdo con (Anjum et al., 2016) la eficiencia de degradación de un lodo residual está limitada a 30-50% incluso con tiempos de retención de hasta 40 días, así mismo, (Dumas et al., 2010) reporta un rango de 25 a 60% con tiempos de retención de 20 días, también menciona que algunos autores indican que son necesarios tiempos de retención de hasta 60 días para lograr una biodegradación total del lodo (Zhen et al., 2017b).

(Song et al., 2010) ha comprobado que el pretratamiento electroquímico logra romper la pared celular logrando la liberación de material intracelular mediante la captura de imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés *scanning electron microscope*) (Figura 3). Por su parte (Hai ping Yuan et al., 2011) también ha reportado imágenes SEM (Figura 4) comprobando la ruptura celular por acción del pretratamiento electroquímico.

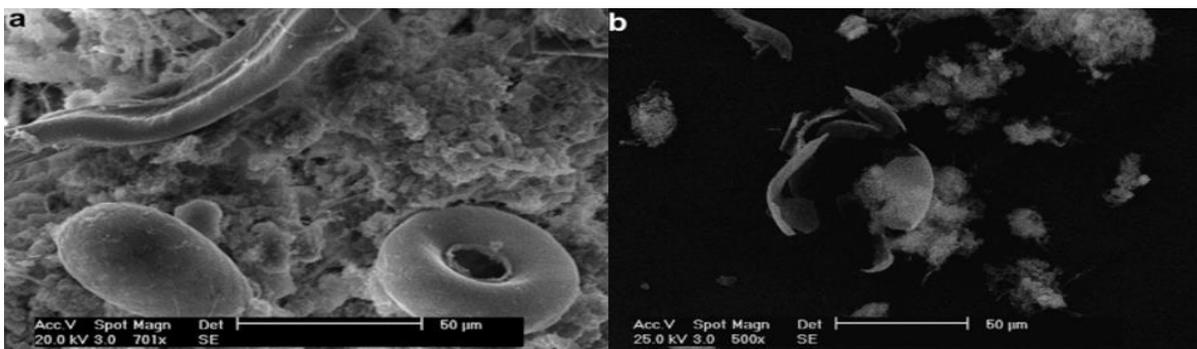


Figura 3 Imágenes SEM de células de lodo a) crudo; b) pretratado electroquímicamente (Song et al., 2010)

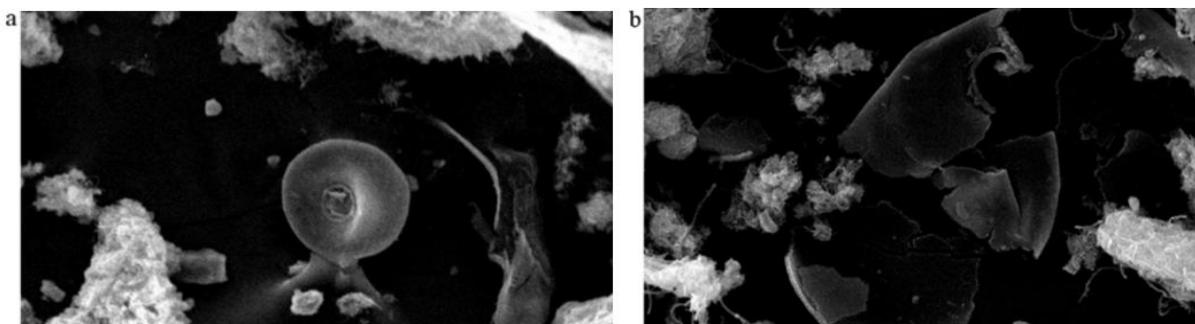


Figura 4 Imágenes SEM de células de lodo a) crudo; b) pre-tratado electroquímicamente (Hai ping Yuan, Yan, Yang, & Zhu, 2011).

2.4.6 Opciones para incrementar la producción de biogás

Dentro de este marco, la poca degradabilidad en el lodo implica el interés en aplicar un pretratamiento antes de ser sometido al proceso de digestión anaerobia (Carlsson et al., 2012). El pretratamiento tiene como objetivo lograr la desintegración de los flóculos y el rompimiento de la pared celular para solubilizar el material intracelular a la fase acuosa para que se encuentre fácilmente disponible para los microorganismos además de transformar el material orgánico refractario a especies fácilmente biodegradables durante el proceso de digestión anaerobia (Lise Appels et al., 2008; Song et al., 2010; Zhen et al., 2017a). Lo anterior mejora la biodegradabilidad del lodo y por lo tanto la velocidad de degradación y la consecuente disminución del tiempo de tratamiento, además de la producción de biogás (Eskicioglu et al., 2006; Pilli, More, et al., 2015) lo cual se ve reflejado en el dimensionamiento de los reactores y los costos de inversión (Sambusiti, Monlau, Ficara, Carrère, & Malpei, 2013).

En la literatura se reportan diferentes tipos de pretratamientos; físicos, químicos, mecánicos, biológicos o térmicos (Lise Appels et al., 2008; Carrère et al., 2010; Doğan & Sanin, 2009; Erden & Filibeli, 2010; Pilli, Yan, et al., 2016) varios de los cuales han reportado importantes beneficios al proceso de digestión principalmente debido al rompimiento de la pared celular, la ruptura del flóculo, la liberación del material intracelular, sin embargo, muchos de ellos siguen siendo investigados para evaluar su aplicación en procesos a escala real (Tyagi et al., 2011).

PRETRATAMIENTO TÉRMICO

Este pretratamiento consiste en la aplicación de calor al lodo por un periodo de tiempo determinado. El proceso ha demostrado ser efectivo en incrementar la degradabilidad del lodo residual y por lo tanto en la optimización de la digestión anaerobia ya que logra solubilizar la materia orgánica (Lise Appels et al., 2008). No obstante, en el caso de plantas que producen menos de 5 toneladas de lodo seco al día, no es viable utilizar este tipo de técnicas ya que puede haber formación de sustancias refractarias a altas temperaturas (Carlsson et al., 2012).

PRETRAMIENTO MECÁNICO

El pretratamiento mecánico tiene el objetivo de desintegrar y/o triturar las partículas sólidas de los sustratos, liberando así los compuestos intracelulares y aumentando el área superficial específica, la cual proporciona un mejor contacto entre el sustrato y las bacterias anaerobias, mejorando así el proceso (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014).

Ultrasonido

El ultrasonido puede definirse como una onda de presión cíclica sonora con una frecuencia mínima de 20 kHz. Los principales efectos son la ruptura de los flóculos de los lodos y de las células microbianas, que conduce a la liberación de material extracelular e intracelular a la fase líquida en función del tiempo de tratamiento y la energía aplicada (Houtmeyers et al., 2014). Es importante aclarar que el efecto principal del pretratamiento ultrasónico es la reducción del tamaño de partícula mediante ondas sonoras de baja frecuencia (20-40 kHz), las cuales también dan lugar a la formación de radicales ($H\cdot$, $OH\cdot$ y $HO_2\cdot$), que provocan la oxidación de las sustancias (Ariunbaatar, Panico, Esposito, et al., 2014). En resumen, la cavitación provoca (Houtmeyers et al., 2014):

- (i) Reacciones químicas como resultado de las altas temperaturas (hasta 5000 K) y presiones (hasta 500 bar);
- (ii) Formación de radicales altamente reactivos ($H\cdot$ y $OH\cdot$) que facilitan la degradación de contaminantes orgánicos;
- (iii) Destrucción adicional de compuestos específicos ya que las burbujas de cavitación están rodeadas por una capa límite hidrófoba líquida, que permea preferentemente sustancias volátiles e hidrófobas, reaccionando posteriormente en la burbuja de gas.

Microondas

La irradiación por microondas como técnica de pretratamiento causa principalmente hidrólisis térmica por calentamiento del lodo, pero también se han descrito efectos atórmicos (no están asociados con el aumento de temperatura en la muestra). Dentro de estos efectos se encuentra la alineación de las cadenas laterales polarizadas de las macromoléculas con los polos del campo electromagnético que inducirá la posible ruptura de los enlaces de hidrógeno (Tyagi et al., 2014).

Eventualmente, esto conducirá a la desintegración de la matriz de flóculo y a cambios en las estructuras secundarias y terciarias de las proteínas en la membrana celular de los microorganismos. La combinación de estos efectos conduce a la liberación de compuestos orgánicos fácilmente disponibles y por lo tanto el aumento de la producción de biogás durante la digestión (Houtmeyers et al., 2014). Es importante mencionar que la energía que puede recuperarse aplicando este pretratamiento es

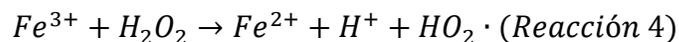
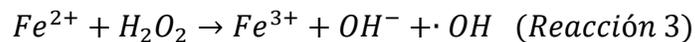
menor que la energía que fue consumida, resultando en un balance energético negativo (Houtmeyers et al., 2014).

PRETRATAMIENTO QUÍMICO

El pretratamiento químico se utiliza para lograr la degradación de los compuestos orgánicos por medio de ácidos fuertes, álcalis u oxidantes, a continuación, se describen algunos de los más utilizados (Ariunbaatar, Panico, Esposito, et al., 2014).

Fenton

A la combinación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con iones ferrosos (sales de hierro) en un medio ácido se le denomina reactivo Fenton, el cual logra la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) y de perhidroxilo (HO_2^\bullet) como se muestra en las siguientes reacciones.



Estos radicales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable siendo los radicales perhidroxilo los que presentan menor poder oxidante (Pilli, Yan, et al., 2016; Rubio-Clemente, Chica, & Peñuela, 2014), en contraste, los radicales hidroxilo, dada su elevada reactividad, son capaces de atacar y degradar eficazmente los compuestos orgánicos que constituyen la pared celular, logrando su ruptura y por consecuencia la liberación de contenido intracelular el cual será fácilmente disponible para los microorganismos, mejorando la producción de biogás durante el proceso de digestión (Feki et al., 2015).

Adición de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un oxidante fuerte, se descompone exotérmicamente en agua y en oxígeno dependiendo de la temperatura, pH, la presencia de impurezas y estabilizantes en la solución. Es importante resaltar que el exceso en la aplicación de peróxido de hidrógeno y altas concentraciones de radicales OH^\bullet originan reacciones competitivas que producen efectos inhibitorios en la degradación de los compuestos (Ince, 1999), además, en el caso del tratamiento de efluentes químicos, este proceso presenta una baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas (Benitez, Acero, & Real, 2002). Aunado a esto, enzimas como la catalasa, presentes en los microorganismos inactivan al peróxido de hidrógeno (Baldry, 1983). Se ha reportado que mediante un tratamiento de dos horas se logra un incremento en el grado de solubilización al adicionar H_2O_2 en condiciones de pH óptimas aumentando así la producción de biogás (Feki et al., 2015).

Ozono

Debido a sus fuertes propiedades oxidantes, el ozono se ha utilizado ampliamente en el tratamiento de agua residual y lodos. La efectividad del pretratamiento durante la oxidación con ozono depende en la mayoría de los casos del pH de la solución; de este modo, en condiciones ácidas la oxidación se produce mediante ozono molecular, mientras que, para condiciones básicas o combinación con UV y/o peróxido de hidrógeno predomina la oxidación debida al radical hidroxilo OH^{\bullet} (Catalkaya & Kargi, 2007).

Para obtener resultados satisfactorios en el tratamiento, es necesario que el ozono se produzca continuamente en el lugar de la aplicación; sin embargo, esta recomendación representa la mayor desventaja del proceso debido a los altos costos que ello genera (Catalkaya & Kargi, 2007). Se sabe que el ozono puede hidrolizar polímeros orgánicos a compuestos más pequeños incrementando su biodegradabilidad, provocando que los grados de solubilización reportados en la literatura se encuentren de 20 a 26% medido como demanda química de oxígeno (DQO) (Weemaes, Grootaerd, Simoens, & Verstraete, 2000).

Pretratamiento alcalino

Durante el pretratamiento con un álcali, las primeras reacciones que se producen son la solvatación y la saponificación, que inducen el hinchamiento de los sólidos. Como resultado, el área superficial específica se incrementa y los sustratos son fácilmente accesibles a los microorganismos anaerobios. Así, la solubilización se incrementa a través de diversas reacciones simultáneas tales como la saponificación de ácidos urónicos y ésteres de acetilo o la neutralización de diversos ácidos formados por la degradación de las partículas (Ariunbaatar, Panico, Esposito, et al., 2014). El tratamiento alcalino consiste en la adición de hidróxido de sodio en solución, el cual es mezclado con el lodo durante un tiempo especificado. El hidróxido de sodio a bajas dosis logra solubilizar la materia orgánica e incrementar la producción de biogás (Jih-Gaw, Chang, & Chang, 1997).

Electrooxidación

La electrooxidación al igual que los procesos de ultrasonido, fenton, ozono y adición de peróxido de hidrogeno pertenecen a la clasificación de procesos de oxidación avanzada puesto que involucran la formación de radicales oxidantes, especialmente el radical hidroxilo (Barrera-Díaz et al., 2014; Feki et al., 2015). Los radicales hidroxilo (OH^{\bullet}) son altamente reactivos, oxidantes y no selectivos capaces de degradar contaminantes incluso contaminantes recalcitrantes (Barrera-Díaz et al., 2014). Recientemente, se ha evaluado la electrooxidación de lodos como pretratamiento para la digestión aerobia o anaerobia empleando diferentes tipos de electrodos (Barrios, Duran, Cano, Cisneros-Ortiz, & Hernández, 2016; Song et al., 2010; B. Yu et al., 2014; Hai ping Yuan et al., 2011; Zhen, Lu, Li, & Zhao, 2014).

A manera de resumen, y la Tabla 5 presenta el mecanismo y los efectos de cada pretratamiento en el lodo biológico y la Tabla 6 presenta una recopilación del efecto de diferentes procesos de pretratamiento de lodos sobre el grado de solubilización y la digestión anaerobia.

Tabla 5 Mecanismo y efecto de cada pretratamiento en lodo biológico

Tratamiento	Mecanismo	Efectos	Resultado	Parámetros analizados	Referencia
Térmico	Modificación de la temperatura del lodo (70 °C a 140 °C por 1 hora).	Desintegración de las membranas celulares. Solubilización de proteínas y disminución de carbohidratos en partículas.	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica.	DQO soluble.	(Ariunbaatar, Panico, Frunzo, et al., 2014)
Ultrasonido	Cavitación. Generación de radicales (H• y OH• HO ₂ •). Aumento de temperatura.	Lisis celular. Ruptura de flocos.	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica.	DQO soluble, carbohidratos y proteínas solubles.	(Houtmeyers et al., 2014)
Microondas	Hidrólisis térmica. Ruptura de enlaces de hidrogeno.	Ruptura de flocos. Cambios en las estructuras de las proteínas.	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica.	DQO soluble, carbohidratos y proteínas solubles.	(Houtmeyers et al., 2014)
Fenton	Formación de radicales OH• y de perhidroxilo (HO ₂ •).	Liberación del contenido intracelular.	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica.	DQO soluble.	(Feki et al., 2015)
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	Formación de radicales OH•.	Ruptura de la pared celular de los microorganismos.	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica. Reducción del tamaño de partícula.	DQO soluble.	(Feki et al., 2015)
Ozono	Ataque de ozono sobre las partículas de lodo.	Desintegración de las células del lodo. Ozonólisis. Hidrolisis de polímeros orgánicos, incremento en la biodegradabilidad.	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica. Reducción drástica de la deshidratabilidad. Mejora la sedimentación de las partículas macroscópicas.	DQO soluble	(Weemaes et al., 2000; Zhen et al., 2017a)
Alcalino	Reacciones de solvatación y la saponificación	Transforma macromoléculas a	Incrementa el grado de solubilización de la materia orgánica	DQO soluble	(Weemaes et al., 2000; Zhen et al., 2017a)

Tratamiento	Mecanismo	Efectos	Resultado	Parámetros analizados	Referencia
		compuestos más pequeños. Lisis celular. Hinchamiento de los sólidos.			

Tabla 6. Efecto de diferentes pretratamientos sobre la digestión anaerobia.

Pretratamiento		Digestión anaerobia			Referencia
Condiciones	Solubilización DQO (%)	Condiciones	Producción acumulada de biogás mL g ⁻¹ SV	Contenido de metano (% CH ₄)	
Fenton					
D: 60 g H ₂ O ₂ kg ⁻¹ ST 0.07 g Fe ²⁺ g ⁻¹ H ₂ O ₂ Agitación: 1 h ST:3.0%, pH: 3	ND	T: 35 °C t: 30 días	5.6	58.6	(Pilli, More, et al., 2016)
D: 60 g H ₂ O ₂ kg ⁻¹ ST 0.067 g de Fe ²⁺ g ⁻¹ H ₂ O ₂ , Agitación: 1 h ST: 1.81%, pH: 3	ND	T: 55 °C t: 20 días	547	100	(Erden & Filibeli, 2010)
Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)					
D: 1.8 g L ⁻¹ H ₂ O ₂ t: 2 h pH: 3-10	14.5 - 19.2	T: 37 °C t: 35 días	82.9	ND	(Feki et al., 2015)
Ozono					
D: 0.1 a 0.16 g g ⁻¹ ST ST: 20 mg L ⁻¹ Flujo O ₃ : 1 L min ⁻¹ Concentración: 30 mg L ⁻¹	18.5-22%	T:35 °C t: 24 días	246-276*	74-77	(Bougrier, Albasi, Delgenès, & Carrère, 2006)
D: 0.5-2 g g ⁻¹ ST Flujo O ₃ : 200 L h ⁻¹ Concentración: 35 mg L ⁻¹	29%	T:33 °C t:30 días	120-160*	100	(Weemaes et al., 2000)
Alcalino					
D: NaOH 1-21 g L ⁻¹ ST: 38.0 g L ⁻¹	18-46%	T: 37 °C	4.147**	66	(Kim et al., 2003)
D: 20 meq L ⁻¹ ST 2%	ND	T: 35 °C t:20 días	432	74	(Jih-Gaw et al., 1997)

Pretratamiento		Digestión anaerobia			Referencia
Condiciones	Solubilización DQO (%)	Condiciones	Producción acumulada de biogás mL g ⁻¹ SV	Contenido de metano (% CH ₄)	
D: 20-40 meq L ⁻¹ ST 1%	ND	T: 35 °C t: 20 días	531	84	(Jih-Gaw et al., 1997)
Térmico					
T: 20-120 °C Tiempo: 30 min	ND	T: 37 °C t: 22días	135-180*	64-68	(L Appels et al., 2010)
T 121 °C t: 30 min ST: 38.0 g L ⁻¹	17	T: 37 °C	4.843**	66	(Kim et al., 2003)
T 170-190 °C t: 30-60 min ST: 38.0 g L ⁻¹	42-29	T: 35 °C T:24 d	328-333*	70	(Bougrier et al., 2006)
Ultrasonido					
96 kJ kg ⁻¹ 100 W t: 8 min	41-48***	T: 37 °C t: 67 días	278	64	(Houtmeyers et al., 2014)
31 kHz Intensidad 10 W cm ⁻² t: 90 min	38.1	T: 37 °C t: 8 d	2.48**	ND	(Nickel & Neis, 2007)
31 kHz Intensidad 10 W cm ⁻² 90 min	42.4	T: 37 °C t:16 días	4.96	ND	(Nickel & Neis, 2007)
20 kHz 225 W 6250-9350 kJ kg ⁻¹ SV	15-16	T: 35 °C t: 24 d	325-334**	73-74	(Bougrier et al., 2006)
Microondas					
42 kHz ST: 38.0 g L ⁻¹ T: 120 min	10-17	T: 37 °C	4.413**	65	(Kim et al., 2003)
2.45 GHz t: 1 min 800 W 96 kJ kg ⁻¹	48***	T: 37 °C t: 67 días	263	64	(Houtmeyers et al., 2014)

Pretratamiento		Digestión anaerobia			Referencia
Condiciones	Solubilización DQO (%)	Condiciones	Producción acumulada de biogás mL g ⁻¹ SV	Contenido de metano (% CH ₄)	
Electrooxidación					
Ti/RuO ₂ 5 A, 60 V Flujo: 10 L min ⁻¹ t: 40 min ST: 3%	22%	T: 32 °C t: 45 días	600	64	(Xu et al., 2014)
BDD 21.4 mA cm ⁻² Flujo: 2.8 L min ⁻¹ t: 30 min ST: 2 %	0.5%	T: 36 °C t: 21 días	70	46%	(Barrios, Duran, et al., 2016)
BDD 28.6 mA cm ⁻² Flujo: 2.8 L min ⁻¹ t: 30 min ST: 3 %	2.6 %	T: 36 °C t: 21 días	80	46%	(Barrios, Duran, et al., 2016)
IrO ₂ /Ti 9.48 mA cm ⁻² T:60 min ST:0.7%	20%	T: Ambiente t:25 días	495	100	Yang, et al., 2014

*Unidades en mL g⁻¹ DQO

** Unidades en mL mL⁻¹ residuo

*** Remoción DQO

A partir de los procesos presentados, el presente trabajo evaluará la electrooxidación de lodos residuales secundarios, siendo que es una tecnología amigable con el medio ambiente y que aunque presenta una desventaja en el aspecto económico, este puede ser minimizado por la generación de biogás y la posterior conversión a energía eléctrica lo que produciría un ahorro tanto al proceso de pretratamiento como a la operación de la PTAR (Feki et al., 2015; X. Yu et al., 2014).

Otras ventajas de la electrooxidación son (Barrera Díaz, 2014; Martínez-Huitle & Andrade, 2011):

- No utilizar reactivos químicos, evitándose así los riesgos y costos asociados al transporte y a la manipulación de compuestos oxidantes (Bagastyo et al., 2014).
- Utiliza el electrón como agente oxidante, por lo cual es considerada una tecnología limpia (Cui et al., 2009).
- El desarrollo del proceso a presión atmosférica y temperatura ambiente.
- El equipo requerido es relativamente sencillo pues consiste en un reactor electroquímico en donde el medio a tratar esté en contacto con los dos electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial por medio de una fuente de alimentación.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Electroquímica

Es una disciplina que estudia las relaciones que se establecen entre los sistemas eléctricos y los sistemas químicos en un proceso (Mantell, 2003). A continuación, se presentan algunos conceptos básicos (Chávez Guerrero, 2006):

Anión: Especie iónica (sea átomo o molécula) con carga eléctrica negativa, esto es con exceso de electrones. Los aniones se describen con un estado de oxidación negativo. Estas especies migran hacia el ánodo por efecto de un campo eléctrico.

Ánodo: Electrodo internamente positivo de una célula electrolítica hacia donde migran los aniones dentro del electrolito y en donde ocurre la oxidación.

Catión: Especie iónica (sea átomo o molécula) con carga eléctrica positiva. Los cationes se describen con un estado de oxidación positivo. Estas especies migran hacia el cátodo por efecto de un campo eléctrico.

Cátodo: Electrodo internamente negativo de una celda electrolítica hacia donde migran los cationes dentro del electrolito y donde ocurre la reducción.

Electrodo: extremo de un conductor en contacto con un medio, al que transmite o del que recibe una corriente eléctrica. El electrodo de carga positiva se le denomina ánodo y el de carga negativa cátodo.

Corriente eléctrica: es el flujo de carga eléctrica (Q), que pasa por cualquier punto de un conductor por unidad de tiempo. Se debe al movimiento de las cargas (normalmente electrones) en el interior del material. Su símbolo es (I) y su unidad es el ampere (A) (Ecuación 1).

$$I = \frac{Q}{t} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Densidad de corriente eléctrica: Es la corriente que pasa a través del área transversal (A), perpendicular a la dirección de esta corriente. Su símbolo es (j) o (i) y sus unidades principales son $A\ m^{-2}$ y $A\ cm^{-2}$ (Ecuación 2).

$$i = \frac{I}{A} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Resistencia (R): Es la oposición que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica. La resistencia de un circuito eléctrico determina —según la llamada ley de Ohm— cuánta corriente fluye en el circuito cuando se le aplica un voltaje determinado. La unidad de resistencia es el ohmio (Ω). Según la ley de Ohm, la resistencia R de un trozo de material es igual a la diferencia de potencial eléctrico V (volts) dividida entre la corriente eléctrica (I) (Ecuación 3).

$$R = \frac{V}{I} \text{ (Ecuación 3)}$$

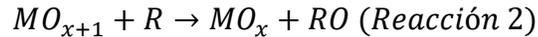
Conductividad (k): Es la habilidad o capacidad de un medio para permitir el paso de la corriente eléctrica. También es definida como la propiedad natural característica de cada cuerpo que representa la facilidad con la que los electrones pueden pasar por él. Su unidad es el siemens (S) por metro ($S\ m^{-1}$, $\Omega^{-1}\ m^{-1}$ ó $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$).

3.2 Electrooxidación

El proceso de electrooxidación se lleva a cabo en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (ánodo) y un contraelectrodo que completa el circuito (cátodo) sumergidos en una solución (electrolito) de la molécula de interés que debe ser capaz de conducir la electricidad con la finalidad de degradar los contaminantes o volverlos biodegradables (Barrera Díaz, 2014). En un reactor electrolítico se tienen dos electrodos conectados a una fuente de alimentación de corriente continua que provoca un transporte de electrones entre ellos (Barrera, 2014). El electrodo conectado al polo negativo de la fuente de alimentación se denomina “cátodo”, y en él tienen lugar los procesos de reducción (transferencia electrónica desde el electrodo a la especie química) (Comninellis & Chen, 2010).

Por su parte, el electrodo conectado al polo positivo se denomina “ánodo”, y en él se lleva a cabo la oxidación (transferencia electrónica hacia el electrodo desde la especie química) de algún compuesto presente en la disolución (electrooxidación), o bien la oxidación de parte del material electrodico (electrodisolución) (Comninellis & Chen, 2010). La oxidación puede efectuarse de manera directa o indirecta (Figura 5) (Barrera Díaz, 2014):

- Indirecta: los compuestos orgánicos no interactúan con la superficie del electrodo, sino que la oxidación se desarrolla a partir de especies electroactivas generadas durante el proceso, las cuales reaccionan con el compuesto de interés.
- Directa: involucra la transferencia de electrones entre las especies orgánicas y la superficie del electrodo (ánodo), asimismo, la oxidación también puede ocurrir por la generación de “oxígeno activo” adsorbido físicamente (radicales OH^*) o adsorbido químicamente (óxidos metálicos MO_{x+1}/MO_x). El oxígeno activo adsorbido físicamente causa la combustión completa de compuestos orgánicos (R) (Reacción 1) mientras que el oxígeno adsorbido químicamente participa en la formación de productos oxidados (RO ; MO_x) (Reacción 2) (Chen, 2004; Comninellis & Chen, 2010). En este caso, las reacciones son de tipo superficial y, en consecuencia, adquieren gran importancia los fenómenos de transporte de contaminantes hacia el electrodo (transferencia de masa).



Por otra parte, la reacción de generación de oxígeno activo adsorbido química y físicamente compite con otra reacción secundaria, la evolución de oxígeno, la cual provoca una baja eficiencia en el proceso. No obstante, está reportado que los electrodos de BDD, son ideales para el tratamiento de agua ya que además de favorecer la oxidación completa de los compuestos orgánicos, presentan un débil efecto catalizador en la reacción de evolución de oxígeno (Comninellis & Chen, 2010).

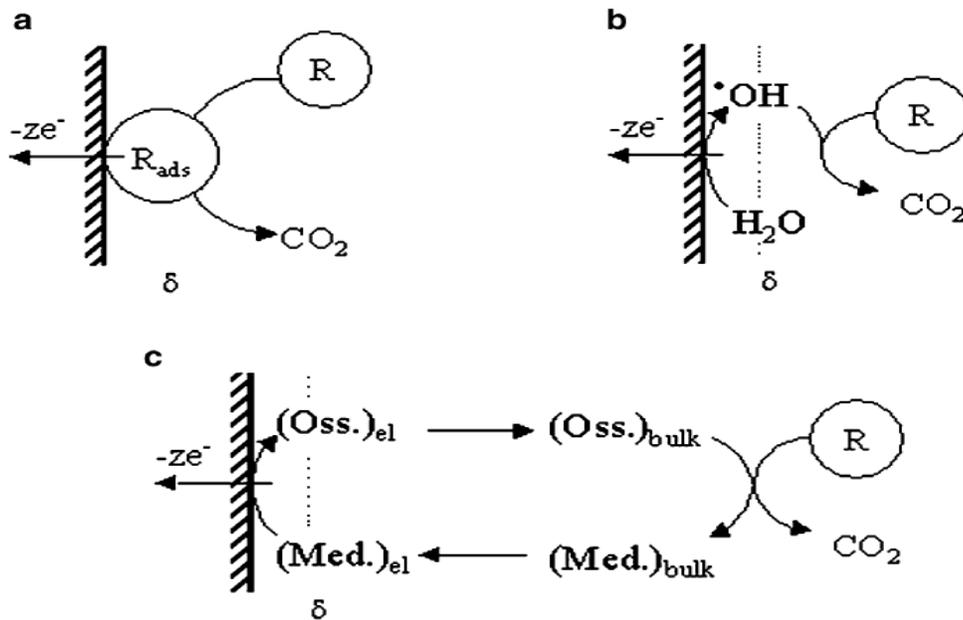


Figura 5. Esquema del proceso electroquímico para la remoción de compuestos orgánicos (R). (a) Electrólisis directa; (b) Por radicales hidroxilo; (c) Por mediadores inorgánicos (Barrera-Díaz et al., 2014).

Los principales factores que determinan la eficiencia de la electrooxidación son (Comninellis & Chen, 2010):

1. Potencial del electrodo y densidad de corriente: controla la reacción que debe ocurrir y su velocidad.
2. Distribución de corriente: determina la distribución espacial del consumo y, por lo tanto, debe ser lo más homogénea posible.
3. Régimen de transporte de masa: un coeficiente alto de transferencia de masa conduce a una mayor uniformidad en la concentración de contaminantes en la capa de reacción cerca de la superficie del electrodo y a una mayor eficiencia general.
4. Diseño de la celda: la dimensión de la celda, la presencia o ausencia de un separador, así como el diseño del electrodo afectan el proceso electroquímico.
5. Medio de electrólisis: la correcta elección del electrolito, su concentración, el pH y la temperatura del medio.
6. Material del electrodo: el material ideal del electrodo debe ser totalmente estable en el medio electrolítico, altamente activo en la oxidación orgánica, y tener baja actividad hacia reacciones secundarias.

3.3 Materiales electródicos.

La naturaleza de los materiales del electrodo influye en la selectividad y eficiencia del grado de oxidación ya que estos materiales en se comportan de maneras diferentes cuando los contaminantes o compuestos orgánicos contenidos se oxidan sobre ellos (Cui et al., 2009; Pereira, Rocha-Filho, Bocchi, & Biaggio, 2012; Xiuping, Jinren, & Peng, 2009).

Los materiales electródicos presentados en la clase 1 de la Tabla 7 producen una baja oxidación de los compuestos orgánicos, pueden llegar a dar lugar a la formación de polímeros y especies refractarias como productos finales del proceso electrolítico.

Tabla 7. Clasificación de los materiales anódicos basada en la evolución de oxígeno. Fuente: (Barrera Díaz, 2014).

Material	Clase	Potencial de evolución de oxígeno
RuO ₂	1	1.47
IrO ₂	1	1.52
Pt	1	1.60
Grafito	1	1.70
SnO ₂	2	1.90
PbO ₂	2	1.90
BDD	2	2.3

Por el contrario, la oxidación producida durante la electrolisis de los compuestos orgánicos con los materiales electródicos de la clase 2 es muy alta, lo que provoca que los compuestos orgánicos sean fácilmente oxidados hasta dióxido de carbono sin ocasionar la formación de polímeros y la escasa o nula concentración de especies refractarias (Barrera Díaz, 2014). En este tipo de electrodos los radicales OH^\bullet reaccionan directamente con los compuestos orgánicos muy cerca de la superficie del electrodo (debido a que el tiempo de vida de los radicales es muy corto). Así, el espesor tan pequeño de esta zona permite considerar este proceso “casi directo”, aunque es claramente una oxidación electroquímica mediada, en tal sentido, la transferencia de masa del contaminante de la solución a la proximidad de la superficie del electrodo es el punto más importante, por lo tanto en este tipo de electrodos deben completar tres etapas (Figura 6):

- 1) Transferencia de contaminantes del medio a la superficie del electrodo;
- 2) Reacción electródica u oxidación mediada por radicales hidroxilo
- 3) Transferencia de producto oxidado de la superficie del electrodo al medio.

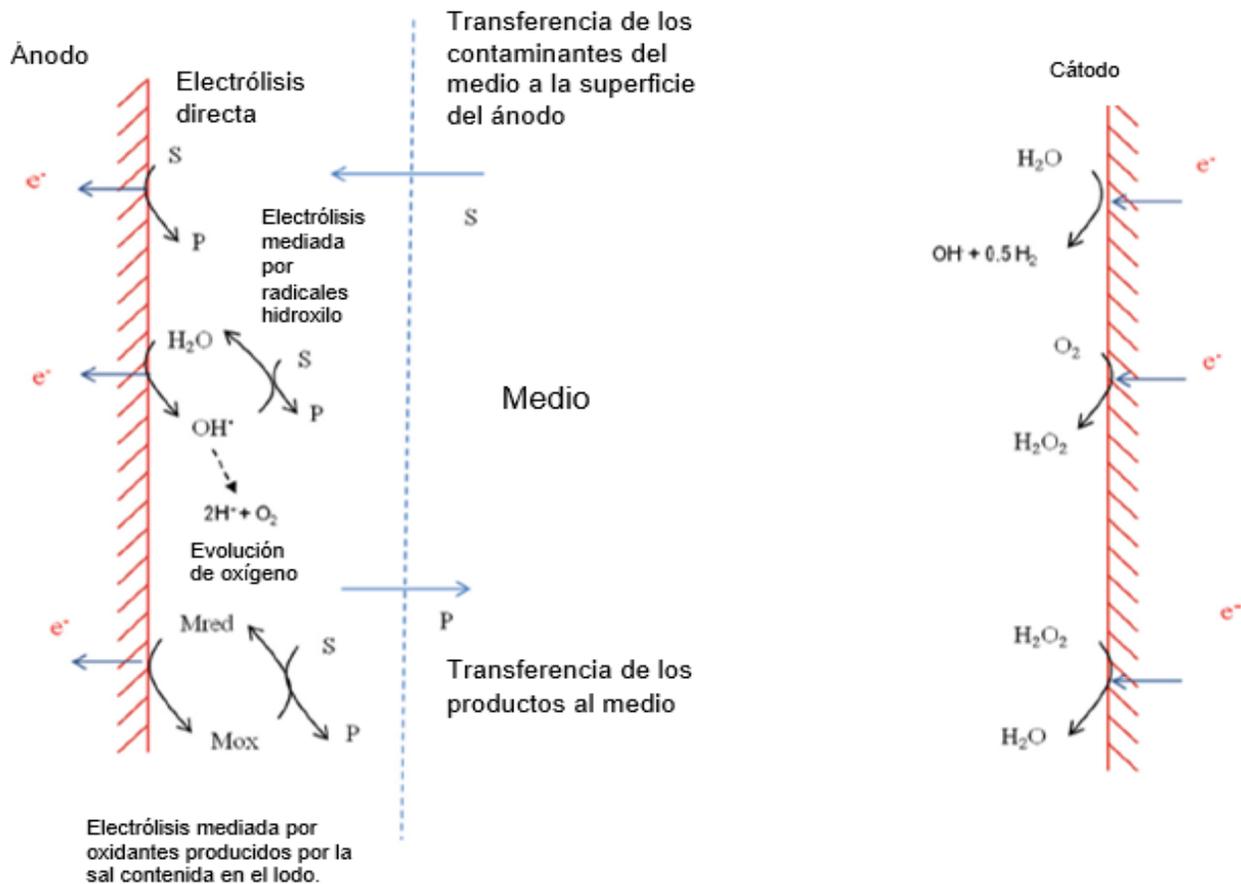


Figura 6 Etapas de la oxidación con electrodos no activos (Barrera Díaz, 2014).

La Tabla 7 también muestra que los electrodos de BDD presentan el valor más alto de potencial de evolución de oxígeno, en consecuencia, la oxidación anódica puede llevarse a cabo en la superficie del electrodo a altas densidades de corriente con una mínima cantidad de evolución de oxígeno producido por la reacción secundaria haciendo de este un proceso eficiente (Chen, 2004).

Los materiales de la clase 1 también son clasificados como “electrodos activos” o dimensionalmente estables (ánodos base-platino, ánodos con IrO_2 y RuO_2 con revestimiento de óxido), estos electrodos evolucionan fácilmente el oxígeno y tienen baja actividad química para la oxidación de orgánicos debido a su baja generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) y a su baja reactividad (Bagastyo et al., 2011; Cui et al., 2009). No obstante, como consecuencia de su baja estabilidad y durabilidad su aplicación es muy limitada (Cui et al., 2009; Frontistis, Brebou, Venieri, Mantzavinos, & Katsaounis, 2011).

Dentro de los electrodos no activos, los materiales de óxido de plomo (PbO_2) y óxido de estaño (SnO_2), aunque pueden llegar a ser altamente efectivos en la oxidación

completa de compuestos orgánicos, presentan una baja estabilidad y durabilidad lo cual ha limitado su aplicación (Cui et al., 2009; Frontistis et al., 2011). Por su parte, el desarrollo de electrodos de (BDD) ha permitido superar todos los inconvenientes que presentan los electrodos anteriores para lograr la efectiva degradación de compuestos orgánicos debido a su alto poder de oxidación y la generación de radicales (OH^*) débilmente adsorbidos en la superficie (Frontistis et al., 2011).

3.3.1 Electrodos de BDD

En los electrodos de BDD las películas de diamante se sintetizan por deposición química de vapor (DQV) en diversos sustratos como sílice, titanio, niobio, tántalo, molibdeno o carbón vítreo (Asselin, Drogui, Benmoussa, & Blais, 2008), su función es facilitar el flujo de corriente a través del electrodo y dar soporte mecánico a la fina película de diamante, los materiales que se pueden usar como sustratos deben tener buena conductividad eléctrica y resistencia mecánica (Barrera-Díaz et al., 2014).

La DQV se efectúa por la descomposición térmica de carbón en presencia de gases como metano y monóxido de carbono a una temperatura entre 600 °C y 1200 °C, a presión total del gas de 13-133 mbar y tiempo de reacción de 3 horas. La conductividad del diamante puede mejorar significativamente mediante el dopaje con boro. El dopaje se lleva a cabo adicionando diborano (B_2H_6) o metil borato [$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$] en la corriente del gas o colocando el boro pulverizado cerca de los bordes del sustrato antes de introducir a la cámara de DQV.

Para realizar el dopaje con boro debe mantenerse una relación boro/carbón de 0.02 a 10^{-6} . El potencial de inicio para la producción de oxígeno en una solución 0.5 M de H_2SO_4 es alrededor de 2.3 V, lo cual representa 0.4 V más alto que PbO_2 y SnO_2 , incrementando el sobre-potencial de oxígeno. Este proceso es importante puesto que la eficiencia del electrodo depende tanto del procedimiento de preparación como del nivel de dopaje (Bogdanowicz et al., 2013).

En general, los electrodos de BDD presentan una gran cantidad de ventajas; alta estabilidad anódica (Barrios et al., 2015; Cui et al., 2009; Souza et al., 2016; Wu, Zhao, Li, Liu, & Li, 2009; X. Yu et al., 2014), amplia ventana de potencial de trabajo (Barrios et al., 2015; Bogdanowicz et al., 2013; Xiuping et al., 2009; X. Yu et al., 2014), resistencia a la corrosión, inocuos en medios muy agresivos (Comninellis & Chen, 2010; Martínez-Huitle & Andrade, 2011; Xiuping et al., 2009; X. Yu et al., 2014), tiempo de vida prolongado (Pacheco, Santos, Ciríaco, & Lopes, 2011) y por último algunos autores afirman que su superficie es inerte (Ciríaco, Anjo, Correia, Pacheco, & Lopes, 2009; Martínez-Huitle & Andrade, 2011) o con bajas propiedades de adsorción (Comninellis & Chen, 2010; Iniesta et al., 2001; Martínez-Huitle & Andrade, 2011; Xiuping et al., 2009). Aunado a todo lo anterior, debido a su estabilidad química los

electrodos pueden ser polarizados inversamente para eliminar cualquier suciedad que pudiera quedar atrapada sin causar ningún tipo de degradación en el electrodo (Asselin et al., 2008; Raut et al., 2014).

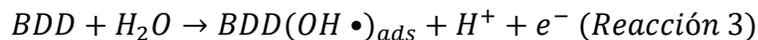
3.4 Radical hidroxilo OH• y sus mecanismos de generación

El radical hidroxilo (OH•) es un agente oxidante altamente reactivo y puede degradar rápidamente compuestos recalcitrantes (Barrera-Díaz et al., 2014). De acuerdo con la Tabla 8 este radical presenta un potencial de oxidación de +2.80 V siendo mayor comparado con otros radicales utilizados en el pretratamiento de lodos como el peróxido de hidrógeno (+1.36 V) y el ozono (+2.07 V) (Zhen et al., 2017b) (Pilli, More, et al., 2016).

Tabla 8 Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes

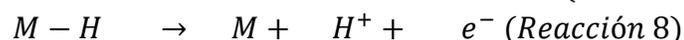
Agente oxidante	Potencial de oxidación (V)
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno (atómico)	2.42
Ozono	2.08
Hipoclorito	1.49
Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78
Dióxido de cloro	1.27

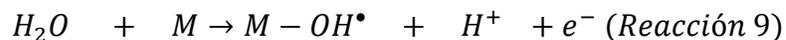
En particular, la generación de los radicales OH• en los electrodos de BDD se ha representado como lo muestra la (Reacción 3), en donde se ha demostrado que estos se encuentran débilmente adsorbidos en la superficie y al ser muy reactivos pueden oxidar completamente los compuestos en ella, con una alta eficiencia (Martínez-Huitle & Andrade, 2011).



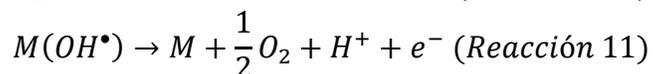
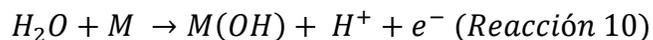
Este radical es producido por la oxidación del agua (Barrios, Cano, Becerril, & Jiménez, 2016; Iniesta et al., 2001), es decir, el agua debe activarse y dependiendo del material del electrodo se presentan dos posibilidades de activación (Comninellis & Chen, 2010):

1. Adsorción disociativa: en la región potencial de la estabilidad termodinámica el agua es disociativamente adsorbida en el electrodo (Reacción 7), seguido de una descarga de hidrógeno (Reacción 8), resultando en la formación de radicales OH• quimisorbidos en la superficie del electrodo (Reacción 9).





2. Descarga electrolítica: a potenciales por encima de la estabilidad termodinámica, el agua recibe una descarga en el electrodo produciendo radicales adsorbidos (Reacción 10), los cuales son los principales intermediarios para la evolución del oxígeno (Reacción 11). La reactividad de estos radicales OH^\bullet es muy diferente de los enlazados químicamente en la activación disociativa.



3.5 Oxidantes secundarios

A pesar de que el radical OH^\bullet es el agente oxidante principal generado en electrodos de BDD, está comprobado que también pueden ser generadas otras especies oxidantes (Pacheco et al., 2011), dependiendo de la composición de la muestra y de las condiciones de operación (P. Cañizares, Lobato, Paz, Rodrigo, & Sáez, 2005; Särkkä, Bhatnagar, & Sillanpää, 2015).

Estas especies oxidantes son generadas in situ a partir de iones metálicos oxidados en el ánodo desde un estado estable a un estado de valencia altamente reactivo (Särkkä et al., 2015) que participarán en la oxidación de sustancias orgánicas. Por ejemplo, peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$), sulfato (SO_4^-), perfosfato ($P_2O_4^{8-}$) y fosfato (PO_4^{2-}) se forman a partir de la oxidación de electrolitos basados en sulfato y fosfato en los ánodos BDD y contribuirán significativamente a la mineralización de la materia orgánica en la superficie del electrodo (Bagastyo, Batstone, Rabaey, & Radjenovic, 2013; Pacheco et al., 2011) o difundirse en el medio lejos de la superficie del electrodo (Bagastyo et al., 2013).

3.6 Grado de solubilización (GS)

El grado de solubilización (GS) medido a partir de la DQO soluble (sobrenadante recuperado después de centrifugación y filtración de una muestra) y la DQO total (Carlsson et al., 2012), se ha utilizado para reportar el efecto de diferentes pre-tratamientos de lodo residual, midiendo la solubilización de la materia orgánica presente mediante el uso de diversas ecuaciones (Tabla 9), sin embargo, la ecuación que destaca es la definida por Appels et al., 2010, la cual ha sido aplicada

ampliamente, evaluando la proporción de materia orgánica que se vuelve soluble después del tratamiento.

Tabla 9. Ecuaciones reportadas en la bibliografía para determinar en grado de solubilización.

Ecuación	Referencia
$GS (\%) = \frac{DQO \text{ soluble lodo tratado} - DQO \text{ soluble lodo sin tratamiento}}{DQO \text{ total lodo sin tratamiento}} \times 100$	Appels et al., 2010
$GS (\%) = \frac{DQO \text{ soluble medida después del pretratamiento}}{DQO \text{ total medida después del pretratamiento}} \times 100$	Kim et al., 2002 Yang et al., 2014
$GS (\%) = \frac{DQO \text{ soluble} - DQO \text{ soluble inicial}}{DQO \text{ total inicial}} \times 100$	Bougrier et al., 2006
$GS (\%) = \frac{DQO \text{ soluble lodo pretratado} - DQO \text{ soluble lodo control}}{DQO \text{ total lodo control}} \times 100$	Xu et al, 2014

3.7 Diseño de experimentos Taguchi

El diseño de experimentos Taguchi es un método estadístico que ha sido ampliamente utilizado en la industria para la optimización e identificación de los parámetros críticos. Este método se basa en el concepto de matrices ortogonales, que ayudan a planificar el esquema de los experimentos, con el objetivo de obtener los ajustes óptimos de los parámetros seleccionados e identificar así el parámetro más influyente (Sadzadeh & Mohammadi, 2008; Uday, J.N.V., Singh, & Apte, 2015). Se ha demostrado que el método de Taguchi se puede emplear para minimizar el número de experimentos sin ninguna pérdida de generalidad y perturbación a la combinación de diversos parámetros (Uday et al., 2015). Como tal, el plan de experimentos basado en el número de parámetros de control y diferentes niveles se obtiene a partir de una matriz ortogonal estándar. Estos conjuntos ortogonales proporcionan un conjunto de experimentos bien distribuidos, cuyos resultados se expresan en forma de relaciones señal-ruido (S/N), donde S y N se refieren a la media y la desviación estándar respectivamente del parámetro de entrada. Los valores S / N son funciones de registro de los parámetros de salida deseada que sirven no sólo como funciones objetivas para la optimización, sino que también se emplean en el análisis de datos y la predicción de resultados óptimos. Según lo propuesto por Taguchi, podría haber tres valores S / N dependiendo de las características objetivo de la salida (Sadzadeh & Mohammadi, 2008; Uday et al., 2015).

La relación S/N es un parámetro que mide la desviación entre los factores evaluados y puede ser evaluada de tres formas dependiendo el estudio: “ más pequeño es mejor” para minimizar la respuesta, “nominal es mejor” (mejor condición establecida por el usuario) y “más grande es mejor” (maximizar la respuesta) (Derdour, Kezzar, &

Khochemane, 2018a), y es calculada utilizando la ecuación correspondiente a cada tipo de relación.

El valor de la relación S/N “más grande es mejor” se obtiene con la Ecuación 6 en donde y_i es la variable de respuesta y n el número de experimentos (Adewale, Vithanage, & Christopher, 2017) (Derdour, Kezzar, & Khochemane, 2018b).

$$relación \frac{S}{N} = -10 \log_{10} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \text{ (Ecuación 6)}$$

3.8 Coeficiente de correlación de Pearson

El coeficiente de correlación de Pearson es un método utilizado en estadística, para determinar relaciones entre variables (Chang, Yang, & Guo, 2018; Mu, Liu, & Wang, 2018). La relación entre las dos variables está indicada por la letra (r) y cuantificada con un número, que varía entre -1 y $+1$. Cero significa que no hay correlación, uno, significa una correlación completa o perfecta. El signo de la r muestra la dirección de la correlación, así, una r negativa significa que las variables están inversamente relacionadas (Akoglu, 2018).

4 HIPÓTESIS

El grado de solubilización de la materia orgánica en el sistema de pretratamiento electroquímico presentado en este trabajo, está controlado por las variables de operación; tiempo de tratamiento, flujo y densidad de corriente.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Determinar las mejores condiciones de operación de un pretratamiento electroquímico en función del aumento en el grado de solubilización.

5.2 Objetivos específicos

- 1) Identificar las mejores condiciones de operación del pretratamiento por electrooxidación tomando en cuenta la influencia de la densidad de corriente, el tiempo de tratamiento y el flujo de alimentación sobre el grado de solubilización de la materia orgánica.
- 2) Determinar cuál de los factores anteriores tiene más influencia en el grado de solubilización.
- 3) Evaluar la liberación de sustancias poliméricas extracelulares (SPE) al aplicar el pretratamiento electroquímico.
- 4) Determinar el balance energético del proceso para evaluar la factibilidad de su aplicación.

6 METODOLOGÍA

La planeación experimental consistió de dos etapas, mostradas en la Figura 7. En la primera etapa se realizó la toma y preparación de la muestra y en la segunda etapa el pretratamiento electroquímico.

Etapa 1. Muestreo y preparación de la muestra



Etapa 2. Procedimiento electroquímico

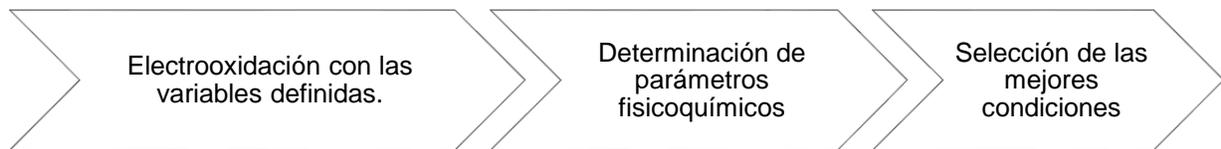


Figura 7 Metodología de la investigación

6.1 Etapa 1. Muestreo y preparación de la muestra

6.1.1 Muestreo

Las muestras de lodo residual secundario fueron obtenidas de la Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) Cerro de la estrella, ubicada en Iztapalapa, Ciudad de México, específicamente de la purga de los sedimentadores secundarios. Esta planta inicio operaciones en el año de 1971, tiene una capacidad de tratamiento de 3,000 L s⁻¹, y el agua tratada se utiliza principalmente en el riego agrícola y para el llenado de canales de la zona chinampera de Xochimilco (CONAGUA, 2015). El proceso de tratamiento en la planta consiste básicamente en los procesos de cribado, desarenado, sedimentación primaria seguidos de un reactor biológico de lodos activados, un proceso de sedimentación secundaria y finalmente un tanque de contacto de cloro. La Figura 8 muestra el diagrama general de la planta.

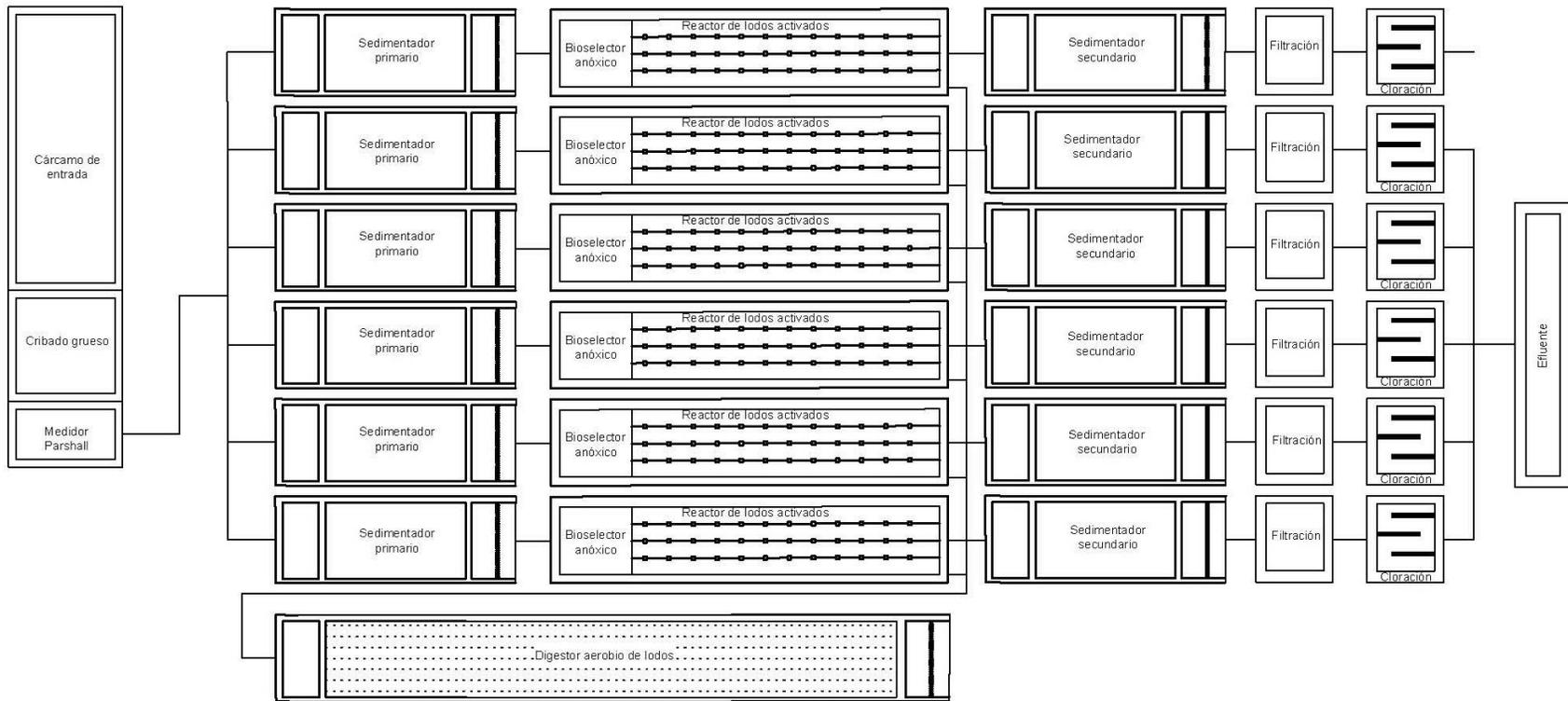


Figura 8 Diagrama de planta general. PTAR Cerro de la Estrella

6.1.2 Sedimentación, decantación y centrifugación.

Una vez finalizado el muestreo de lodos, éstos se sometieron a un proceso de sedimentación para lograr la separación parcial del lodo y agua. Este procedimiento se realizó con el objetivo de aumentar la concentración de los sólidos totales en el lodo. Debido a que aún después de este proceso la concentración no fue la deseable (aproximadamente 1.5% de sólidos totales (ST), se optó por centrifugar el lodo hasta alcanzar una concentración mayor de sólidos. Los procesos de sedimentación y decantación previos a la centrifugación ayudaron a disminuir el volumen de agua, y por consecuencia el lodo que fue centrifugado.

6.1.3 Preparación de la muestra

Debido a que el proceso de centrifugación permitió obtener una concentración de sólidos de alrededor del 5%, la muestra fue diluida para obtener la concentración de sólidos totales deseada. También se realizó un tamizado con el objetivo de eliminar material de gran tamaño presente en el lodo residual y así evitar el taponamiento de mangueras y de la celda; este tamizado se realizó con un tamiz de 0.3 mm.

6.2 Etapa 2. Pretratamiento electroquímico

6.2.1 Definición de variables del proceso

El pretratamiento por electrooxidación tiene como objetivo el promover la degradabilidad de la materia orgánica, a través de la lisis de células microbianas sin llegar a su mineralización, así como la conversión de sustancias de alto peso molecular a productos de bajo peso para así favorecer la degradabilidad del lodo residual y con ello reducir el tiempo en el que se lleva a cabo el proceso de digestión anaerobia. Dentro de los principales factores que afectan el proceso electroquímico se encuentran el material electrodico, la densidad de corriente, la geometría de la celda (Pablo Cañizares, García-Gómez, Lobato, & Rodrigo, 2004; Juang, Nurhayati, Huang, Pan, & Huang, 2013), el régimen de transporte de masa y el medio electrolítico (Martínez-Huitle & Andrade, 2011).

Entre estos parámetros, la densidad de corriente es el parámetro más importante ya que influye en la velocidad de reacción del proceso electroquímico (Feki et al., 2014). Algunos trabajos reportados acerca del tratamiento de aguas residuales industriales con electrodos de diamante dopado con boro, para la mineralización de contaminantes, utilizan rangos de densidades de corriente que van desde 30 mA cm⁻² hasta 100 mA cm⁻² con las cuales se logran remociones de los contaminantes cercanas al 99 % (Rodrigo, Cañizares, Llanos, Lobato, & Sáez, 2014).

Sin embargo, este trabajo se enfoca únicamente en la solubilización de los compuestos orgánicos, por lo cual, la densidad de corriente debe ser suficiente para lograr la solubilización de la materia orgánica, pero evitando llegar a la mineralización. En este sentido (Barrios, Duran, et al., 2016) realizó pruebas en lodo residual secundario con densidades de corriente de 14.3, 21.4 y 28.6 mA cm⁻², obteniendo mejores resultados

en cuanto a solubilización a una densidad de corriente de 28.6 mA cm^{-2} . En otro estudio, Yang et al., 2014, logró un 20% de solubilización con una densidad de corriente de 9.48 mA cm^{-2} . Para este trabajo se seleccionaron las densidades de corriente de 14.3, 21.4 y 28.6 mA cm^{-2} a partir del estudio de (Barrios, Duran, et al., 2016) y de las características máximas de intensidad de corriente de la fuente de poder utilizada.

Para obtener buena eficiencia en el proceso electroquímico debe asegurarse en todo momento que el proceso limitante sea el propiamente electroquímico, y no la transferencia de masa. Así, el flujo, y la concentración de sólidos son factores importantes. De acuerdo con lo anterior, se propone utilizar flujos de alimentación dentro del rango determinado por el fabricante de la celda electroquímica (5 L min^{-1}) y de las bombas disponibles, con el objetivo de generar condiciones de flujo turbulento al interior de la celda para favorecer la transferencia de masa a la superficie del electrodo en la cual se lleva a cabo la generación de radicales $\text{OH}\cdot$. Los valores seleccionados para este parámetro fueron 1.8, 2.8 y 3.8 L min^{-1} , los cuales parten de tomar valores menores y mayores al estudio anterior de Barrios et al., (2017) y limitados por la configuración de los equipos.

El tiempo de tratamiento también fue tomado como variable de proceso ya que el régimen de operación es por lote con modo de recirculación (la muestra se almacena en un contenedor de vidrio y se hace circular a través de la celda electrolítica por medio de una bomba peristáltica) y por lo tanto fue necesario definirlo. Barrios et al., (2017), utilizó un tiempo de tratamiento de 30 min, por lo que nuevamente se seleccionaron valores menores y mayores (15, 30 y 45 minutos).

6.2.2 Factores controlables

Contenido de sólidos totales en el lodo

El uso de lodos biológicos secundarios se debe principalmente a que este tipo de lodos requieren un pre-tratamiento para incrementar su biodegradabilidad a diferencia de los primarios los cuales son altamente biodegradables (Parkin & Owen, 1986). Además, la operación de la celda presenta ciertas limitantes debido a que por su configuración (separación entre electrodos de 1 mm) no permite la entrada de partículas de gran tamaño ya que se corre el riesgo de obstruir la celda, en consecuencia, el uso de lodos primarios no es recomendable.

De acuerdo con la literatura (Luduvic, 2007), es deseable tener concentraciones de sólidos totales en el lodo crudo alimentado a los procesos de digestión anaerobia que no superen 8%. Otros autores incluso, no se recomiendan concentraciones de sólidos más altas a 4% ya que se puede correr el riesgo de que los equipos de alimentación y mezclado no sean capaces de manejar el aumento de sólidos y la viscosidad del lodo, además de que no se garantiza un flujo adecuado al interior de la celda (Pilli, Yan, et al., 2016). De igual forma no se recomiendan concentraciones de sólidos inferiores al

2,5%, ya que el exceso de agua tiene un efecto negativo en el proceso de digestión (Luduvic, 2007). Debido a estos factores y con base en la experimentación realizada por (Barrios, Duran, et al., 2016), se determinó que el contenido de sólidos totales fuera de 3%, además algunos otros autores también utilizan esta concentración para el pretratamiento de lodos (Pilli, More, et al., 2016).

Temperatura, agitación y volumen de tratamiento

A partir de los resultados obtenidos por (Barrios, Duran, et al., 2016), se definieron otros parámetros como volumen de tratamiento, agitación y temperatura. El valor de temperatura utilizada corresponde a 25 °C, los cuales serán mantenidos por un intercambiador de calor. La velocidad de agitación fue de 500 rpm con el fin de evitar la ruptura del floculo, pero sin dejar de garantizar condiciones homogéneas y evitar la separación de fases (líquido-sólido). De acuerdo con todo lo anterior las variables del proceso y los factores controlables con sus respectivos niveles propuestos para el pretratamiento se muestran en la Tabla 10 y Tabla 11 respectivamente.

Tabla 10 Variables de proceso

Variables	Niveles	Unidades
Densidad de corriente	14.3, 21.4 y 28.6	mA cm ⁻²
Flujo de alimentación	1.8, 2.8 y 3.8	L min ⁻¹
Tiempo de tratamiento	15, 30 y 45	min

Tabla 11 Factores controlables del proceso

Factor	Valor	Unidades
Contenido de sólidos	3.0	%ST
Temperatura	25	°C
Volumen de tratamiento	1	L
Agitación	500	rpm

6.2.3 Procedimiento electroquímico

El procedimiento electroquímico fue realizado de acuerdo con las corridas indicadas en el diseño experimental que se describe a continuación.

Diseño de experimentos

Inicialmente se evaluaron diferentes diseños de experimentos, los cuales incluyeron el diseño factorial completo, el diseño de superficie de respuesta, el cuadrado latino y el Diseño Taguchi. De entre ellos, se descartaron los primeros tres debido a que en algunos casos se requería un gran número de corridas experimentales mientras que en otros no permiten evaluar el efecto de diferentes variables. Como resultado, se

seleccionó el Diseño Taguchi que garantiza robustez estadística y reproducibilidad, minimizando el número de experimentos con la finalidad de disminuir costos (Pacheco et al., 2011). A continuación, se muestran las corridas y repeticiones resumidas (Tabla 12) y desarrolladas (Tabla 13) correspondientes a cada uno de los diseños de experimentos anteriores obtenidas con el programa Minitab® (Minitab Inc.).

Tabla 12 Repeticiones y corridas por cada diseño experimental (resumen)

Diseño	Repeticiones	Corridas
Factorial 1	2	54
Factorial 2	3	81
Factorial	1	27
Superficie de respuesta Box-Behnken, sin bloques	2	30
Cuadrado latino	2	18
Taguchi	3	27

Tabla 13 Repeticiones y corridas por cada diseño experimental (desarrolladas)

Corridas		Factorial 1	Factorial 2	Factorial 3	Superficie	Cuadrado latino	Taguchi
1	45, 28.6, 2.8	X	X	X		X	X
2	45, 21.4, 2.8	X	X				
3	15, 21.4, 2.8	X	X			X	X
4	45, 21.4, 1.8	X	X		X	X	X
5	15, 21.4, 1.8	X	X		X		
6	45, 28.6, 1.8	X	X				
7	45, 21.4, 3.8	X	X		X		
8	45, 14.3, 1.8	X	X				
9	15, 14.3, 2.8	X	X	X	X		
10	30, 14.3, 1.8	X	X		X		
11	30, 21.4, 1.8	X	X				
12	30, 28.6, 2.8	X	X				
13	45, 21.4, 1.8	X	X			X	X
14	30, 28.6, 2.8	X	X				
15	30, 21.4, 3.8	X	X			X	X
16	15, 21.4, 3.8	X	X	X	X		
17	15, 28.6, 2.8	X	X		X		
18	15, 21.4, 1.8	X	X		X		

Corridas		Factorial 1	Factorial 2	Factorial 3	Superficie	Cuadrado latino	Taguchi
19	45, 21.4, 3.8	X	X				
20	15, 28.6, 3.8	X		X		X	
21	30, 14.3, 2.8	X	X	X		X	X
22	15, 14.3, 2.8	X	X				
23	15, 14.3, 1.8	X	X	X		X	X
24	45, 14.3, 3.8	X	X				X
25	15, 28.6, 1.8	X	X	X			
26	15, 14.3, 3.8	X	X				
27	15, 14.3, 3.8	X	X				
28	30, 21.4, 2.8	X	X		X		
29	30, 28.6, 1.8	X	X	X	X	X	X
15	15, 28.6, 2.8	X	X		X		
31	15, 28.6, 1.8	X	X				
32	45, 14.3, 3.8	X	X			X	X
33	30, 21.4, 2.8	X	X	X	X		
34	30, 28.6, 3.8	X			X		
35	30, 28.6, 3.8	X	X	X			
36	30, 28.6, 1.8	X	X		X	X	X
37	45, 28.6, 3.8	X	X	X			
38	30, 21.4, 1.8	X	X	X			
39	30, 14.3, 2.8	X	X				X
40	45, 14.3, 2.8	X	X	X	X		
41	30, 14.3, 3.8	X	X		X		
42	15, 28.6, 3.8	X	X			X	X
43	30, 14.3, 3.8	X	X				
44	45, 21.4, 2.8	X	X	X			
45	30, 14.3, 1.8	X	X	X	X		
46	45, 28.6, 2.8	X	X		X	X	X
47	45, 28.6, 1.8	X	X	X			
48	45, 28.6, 3.8	X	X				
49	15, 21.4, 2.8	X	X	X			X
50	45, 14.3, 2.8	X	X		X		
51	15, 21.4, 3.8	X	X		X		
52	45, 14.3, 1.8	X	X	X			

Corridas		Factorial 1	Factorial 2	Factorial 3	Superficie	Cuadrado latino	Taguchi
53	30, 21.4, 3.8	X	X			X	X
54	15, 14.3, 1.8	X	X			X	X
55	15, 28.6, 3.8		X				X
56	45, 21.4, 3.8		X	X	X		
57	30, 14.3, 2.8		X			X	X
58	45, 21.4, 1.8		X	X	X		X
59	15, 28.6, 3.8		X				X
30	15, 21.4, 3.8		X				
61	45, 14.3, 1.8		X				
62	30, 21.4, 2.8		X		X		
63	45, 28.6, 1.8		X				
64	30, 28.6, 2.8		X	X			
65	30, 21.4, 1.8		X				
66	15, 28.6, 3.8		X		X		
67	45, 28.6, 3.8		X				
68	45, 28.6, 2.8		X		X		X
69	15, 21.4, 1.8		X	X			
70	30, 28.6, 3.8		X				
71	15, 14.3, 2.8		X		X		
72	45, 21.4, 2.8		X				
73	30, 14.3, 1.8		X				
74	30, 21.4, 3.8		X	X			X
75	15, 28.6, 1.8		X				
76	45, 14.3, 3.8		X	X		X	X
77	15, 14.3, 1.8		X				X
78	45, 14.3, 2.8		X				
79	15, 14.3, 3.8		X	X			
80	30, 28.6, 1.8		X				X
81	15, 21.4, 2.8		X			X	X
82	15, 28.6, 2.8		X	X			
83	30, 14.3, 3.8		X	X	X		
84	30, 21.4, 2.8				X		
85	30, 21.4, 2.8				X		
86	30, 21.4, 2.8				X		

6.3 Equipos

6.3.1 Celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica marca WaterDiam, DiaCell® 106 (Figura 9) constituida por dos electrodos, conformados por una película de diamante dopado con boro soportada sobre un sustrato de silicio de geometría circular. La Tabla 14 muestra las características principales (Waterdiam, Switzerland).

Tabla 14 Características principales de la celda electroquímica

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

Se realizó una limpieza de la celda para evitar que cualquier impureza quede adsorbida en la superficie de los electrodos después de cada pre-tratamiento. Para ello, se utilizó una solución de sulfato de sodio (0.5% m/v) a un pH de 2 unidades ajustado con ácido sulfúrico y aplicando la corriente máxima (2 A equivalentes a 28.6 mA cm⁻²) durante 30 minutos (Pereira et al., 2012). Posteriormente se enjuagó con agua destilada durante 15 minutos recirculando el agua por la celda y al final uno sin recirculación.



Figura 9 Celda electroquímica DiaCell® 106

6.3.2 Contenedor con agitación y control de temperatura.

Se utilizó un contenedor compuesto por un recipiente cilíndrico de vidrio de 320 mm de altura, con un diámetro de 210 mm, equipado con un cilindro de doble efecto donde se coloca el agua de refrigeración para mantener la temperatura constante durante la experimentación (Figura 10). También fue utilizado un agitador con controlador (Figura 11) marca Applikon, modelo ADI 1012, recomendado en reactores de 1 a 3 litros en un rango de velocidad del agitador de 0-1250 rpm. La temperatura en la chaqueta del

contenedor fue controlada por un calentador de circulación por inmersión marca Plystat modelo 12112-00 (Figura 12) con un control de temperatura de diseño de 0 °C hasta 100 °C.



Figura 10 Contenedor de doble efecto



Figura 11 Agitador con controlador, Applikon ADI 1012



Figura 12 Calentador de circulación por inmersión, Polystat 12112-00

6.3.3 Fuente de poder

Se utilizó una fuente de poder marca BK Precision, modelo 9184 (Figura 13) con una potencia (intensidad de corriente) de salida máxima de 2A.



Figura 13 Fuente de poder BK Precision, 9184

6.3.4 Bombas

La alimentación del lodo a la celda se realizó mediante el acoplamiento de dos bombas peristálticas, la primera bomba acoplada de la marca Cole-Parmer, modelo 7553-70, 6-600 rpm y cabezal marca Easy-load masterflex L/S modelo 77200-60 (Figura 14). La segunda bomba marca Cole-Parmer, modelo 7553-20 6-600 rpm y dos cabezales marca Cole-Parmer modelo 7017-21 (Figura 15). Ambas bombas fueron calibradas a un controlador de potencia utilizando como fluido lodo al 3% antes de comenzar los experimentos, utilizando un cronometro y una probeta de 1 L. Ambas bombas utilizaron

manguera masterflex L/S 18 (9.5mm). En particular, en la corrida 3 fue utilizada una bomba peristáltica marca ISMATEC, modelo VC-280 y manguera de 11.1 mm.

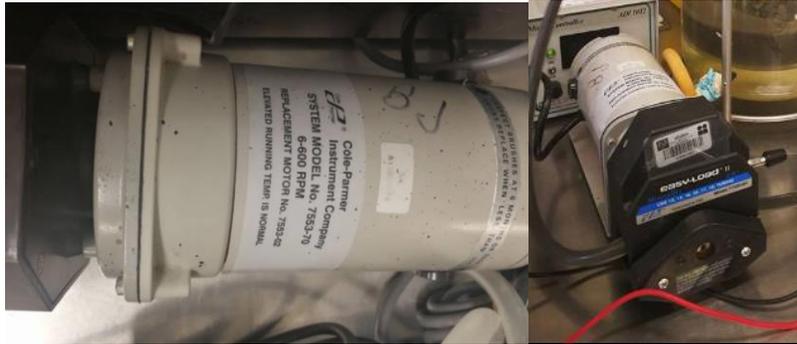


Figura 14 Bomba peristáltica Cole-Parmer, 7553-70, 6-600 rpm, cabezal 77200-60.



Figura 15 Bomba Cole-Parmer 7553-20, 6-600 rpm con dos rotores Cole-Parmer modelo 7017-21

6.3.5 Centrífuga

La centrífuga utilizada se muestra en la (Figura 16) marca Beckman Coulter, modelo Avanti J-26S XPI, rotor JA-10, programada de acuerdo con las especificaciones de las técnicas de DQO soluble y SPE así como la centrifugación realizada después del muestreo (1400 g durante 15 minutos a temperatura ambiente).



Figura 16 Centrífuga Beckman Coulter, modelo Avanti J-26S XPI

6.4 Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas que se mencionan a continuación, se utilizaron para caracterizar la muestra antes y después del pretratamiento.

6.4.1 Demanda química de oxígeno total y soluble (DQOt y DQOs) (20-1500 mg L⁻¹)

La demanda química de oxígeno total fue determinada por el método 5220 (APHA, 2005). Este método se basa en la oxidación total de la materia orgánica de la muestra de lodo residual sin diluir en presencia de un oxidante fuerte en condiciones ácidas y a una temperatura de 150° C. Para el caso de la determinación de la DQO soluble, las muestras fueron centrifugadas a 1400g por 15 minutos, el sobrenadante fue filtrado por membranas de ésteres de celulosa de 0,45 micras y de 25 mm de diámetro. Posteriormente se siguió el mismo procedimiento que para la DQO total.

6.4.2 Sólidos totales (ST), volátiles (SV) y fijos (SF)

La determinación de sólidos totales, volátiles y fijos se realizó de acuerdo con el método 2710 (APHA, 2005).

6.4.3 Valor del pH y conductividad

El análisis del valor del pH y conductividad se midió directamente sobre la muestra mediante un equipo multiparámetros Orion Star modelo A329 (Figura 17). El electrodo de medición del valor de pH fue calibrado con soluciones buffer de 7,4 y 10 unidades corroborando una pendiente de calibración promedio mayor a 95 %. Por su parte, el electrodo de conductividad fue calibrado con estándares de 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ y 12.88 mS cm^{-1} obteniendo una constante de celda k de 0.477 referenciada como la óptima en el manual de usuario.



Figura 17 Equipo multiparámetros Orion Star A329, marca Thermo Scientific

6.4.4 Determinación de sustancias poliméricas extracelulares (SPE)

De acuerdo con los métodos para la determinación de proteínas y carbohidratos mostrados en la Tabla 2 y la Tabla 3 respectivamente, para objeto de este estudio se seleccionaron los métodos de Lowry de Antrona debido a que son los más utilizados. En estos métodos se busca modificar las propiedades ópticas del análisis de interés para que exhiba una coloración determinada que pueda ser detectada empleando un espectrofotómetro. No obstante, antes de la cuantificación de SPE, éstas deben ser extraídas de la matriz de lodo, ya que después del pretratamiento, en teoría, estas serán liberadas a la fase soluble. Diversos métodos han sido propuestos pero el más utilizado es el de centrifugación (6000g, 4 °C, 20 min) (Nouha, NV, Song, RD, & RY, 2016). A continuación, se muestran los procedimientos para la determinación de carbohidratos y proteínas.

Determinación de carbohidratos; Método de Antrona

Mediante este método, los carbohidratos de la muestra al reaccionar con el ácido sulfúrico experimentan un hidrolisis convirtiéndose en furfural o hidroximetilfurfural (monosacáridos); estos productos reaccionan con la antrona produciendo compuestos coloreados, en donde, la intensidad de color desarrollado durante la reacción está en función de la concentración. Se debe fijar un valor de longitud de onda en el que el complejo muestra su máxima absorción y finalmente, para cuantificar la cantidad de carbohidratos presentes en la muestra se debe preparar una curva de calibración con los valores de absorbancia ajustados a una recta (Rodríguez Arzave, 1987).

Las soluciones de reactivos utilizadas fueron Antrona al 0.2% en ácido sulfúrico concentrado, una solución madre de glucosa de 5000 mg L⁻¹ en agua destilada. El procedimiento realizado se muestra en la Figura 18:

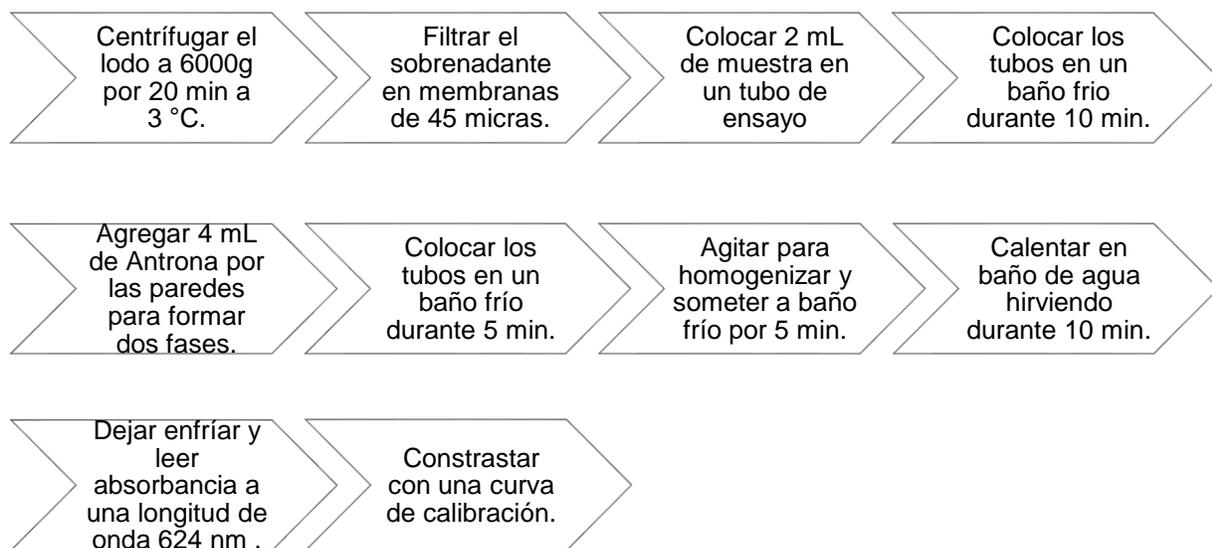


Figura 18 Diagrama de flujo para la determinación de carbohidratos

Determinación de proteínas; Método de Lowry

Este método se basa en la adición de un reactivo que forma un complejo coloreado con las proteínas y se desarrolla en dos etapas:

1. Los iones Cu^{2+} , en medio alcalino, se unen a las proteínas formando complejos con los átomos de nitrógeno de los enlaces peptídicos. Estos complejos Cu^{2+} -proteína tienen un color azul claro. Además, provocan el desdoblamiento de la estructura tridimensional de la proteína, exponiéndose los residuos fenólicos de tirosina que van a participar en la segunda etapa de la reacción.
2. El ácido fosfomolibdotúngstico (constituyente principal del reactivo de Folin-Ciocalteu), es reducido por los grupos fenólicos de los residuos de tirosina presentes en la mayoría de las proteínas, dando lugar a un complejo de color azul intenso.

A continuación, se muestran las soluciones de reactivos utilizados y el procedimiento realizado (Figura 19):

- Reactivo A: Na_2CO_3 al 2% en NaOH 0.1 N.
- Reactivo B: CuSO_4 al 1%.
- Reactivo C: Na-tartrato al 2%
- Reactivo D: Mezclar los reactivos A, B y C en una proporción 100:1:1
- Reactivo E: Reactivo de Folin diluido 1:4

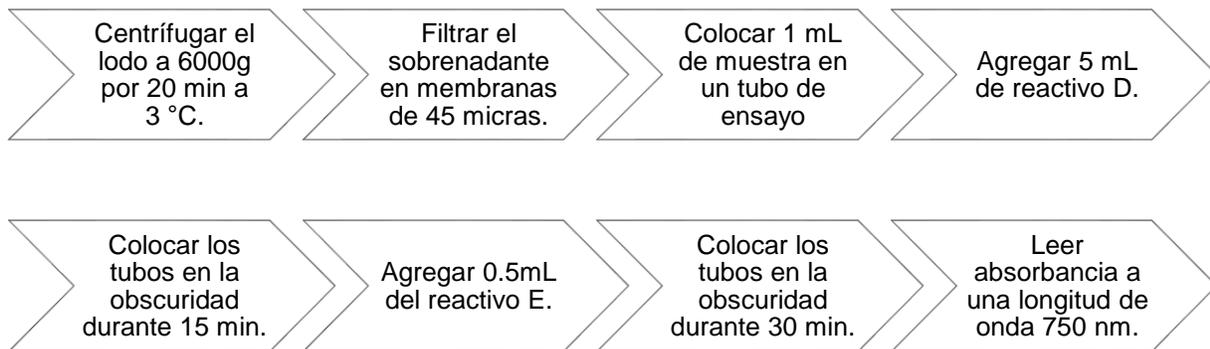


Figura 19 Diagrama de flujo para la determinación de proteínas

6.4.5 Pruebas de degradación de cafeína

Para validar el buen funcionamiento de la celda electroquímica DiaCell® 106, se realizaron pruebas de degradación de cafeína, puesto que su degradación está comprobada al utilizar electrodos de diamante dopado con boro (Indermuhle et al., 2013; Vidales et al., 2015), su identificación por espectrofotometría es sencilla (Arfanis et al., 2017; Wang, Sun, Jiang, & Feng, 2017) y es un reactivo disponible en el laboratorio. Estas pruebas se realizaron aplicando la densidad de corriente máxima suministrada por la fuente de poder (28.6 mA cm^{-2}) y el seguimiento de la degradación se determinó mediante un barrido en el espectro visible (Indermuhle et al., 2013; Vidales et al., 2015). Las condiciones experimentales utilizadas se resumen en la Tabla 15 y el procedimiento seguido se muestra en la Figura 20.

Tabla 15 Condiciones experimentales de las pruebas de degradación de cafeína

Parámetro	Valor
Densidad de corriente	28.6 mA cm^{-2} o 2A
Flujo de tratamiento	2.9 L min^{-1}
Concentración de cafeína	100 mg L^{-1}
Solución electrolito	0.035 M de Na_2SO_4
pH (ajustado con H_2SO_4)	3.0
Tiempo de tratamiento	30 minutos
Frecuencia de muestreo	Cada 5 minutos



Figura 20 Diagrama de flujo para la degradación de cafeína en la celda electroquímica

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con el diseño de experimentos presentado en la sección 6.2.3, a continuación se muestran los resultados de las 9 corridas, separando los resultados por repeticiones (1 y 2) ya que un lote de lodo diferente fue utilizado en cada repetición.

7.1 Pretratamiento; Corrida 1

7.1.1 Muestreo

Se realizaron tres muestreos preliminares en la planta tratamiento antes de iniciar con los experimentos correspondientes a la corrida 1 con el objetivo de caracterizar el lodo en términos de sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos fijos, pH y conductividad, además el lodo fue utilizado para hacer las calibraciones correspondientes de las bombas. La Tabla 16 muestra las características de los lodos muestreados, siendo los sólidos volátiles la característica más importante, debido a que indican el buen estado de los mismos, también se puede observar que aunque los lodos son una matriz heterogénea, las características fueron similares.

Tabla 16 Caracterización del lodo; muestreos preliminares a la realización de la corrida 1

Muestreo	pH (unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
1	6.58 ± 0.03	1069 ± 10	1.22 ± 0.01	71.03 ± 0.17	28.97
2	6.64 ± 0.05	1150 ± 8	1.58 ± 0.02	61.70 ± 0.03	38.30
3	6.63 ± 0.02	1351 ± 7	2.52 ± 0.17	63.02 ± 0.11	36.98

Una vez que todas las actividades anteriormente descritas fueron terminadas, se muestreó el lodo para la realización de la corrida 1 (muestreo 4), sin embargo, en esta ocasión, el lodo presentaba organismos vivos, los cuales anteriormente no se habían encontrado y al caracterizar el lodo el resultado de los sólidos volátiles (Tabla 17) el resultado indicó que el lodo estaba parcialmente degradado, en consecuencia, no fue utilizado, además no era representativo de acuerdo con la caracterización del lodo en los muestreos preliminares.

Tabla 17 Caracterización del lodo; muestreo 4

Muestreo	pH (unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
4	6.85 ± 0.06	535 ± 4	1.33 ± 0.01	54.80 ± 0.38	45.2

Se decidió muestrear nuevamente (muestreo 5), con la intención de verificar si el lodo obtenido fue debido a error de muestreo o a una posible falla de operación de la planta. La Tabla 18 muestra los resultados obtenidos de este muestreo y de igual forma la Figura 21 muestra el estado físico del lodo.

Tabla 18 Caracterización del lodo; muestreo 5

Muestreo	pH (unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
5	7.61 ± 0.01	721 ± 10	0.16 ± 0.01	53.20 ± 0.24	46.80



Figura 21 Lodo obtenido en el muestreo 5

Debido a que el lodo seguía sin presentar las características adecuadas, se agendó una visita a la planta de tratamiento con el Ing. Martín Victoria (supervisor de la planta) quien nos indicó que la planta estaba en un proceso de mantenimiento correctivo ya que algunos equipos se dañaron, y por lo tanto el tren de tratamiento en donde se tomaron las muestras había estado operando en malas condiciones (muestreo 4) y finalmente dejó de operar (muestreo 5) corroborando los resultados obtenidos en el seguimiento de los sólidos volátiles que se muestran en la Figura 23. Se acudió a revisar otro punto de muestreo disponible, sin embargo, este era de difícil acceso (Figura 22) debido a la rampa de acceso, y presentaba un problema en la válvula de purga provocando una concentración del lodo residual muy baja. Todos estos problemas en la planta se suman a que el requerimiento de agua tratada en ese momento era muy bajo (500 L s^{-1} , cuando la planta está diseñada para tratar hasta 3000 L s^{-1} .) y como consecuencia el proceso de tratamiento se detuvo para realizar mantenimiento correctivo.



Figura 22 Acceso a punto de muestreo

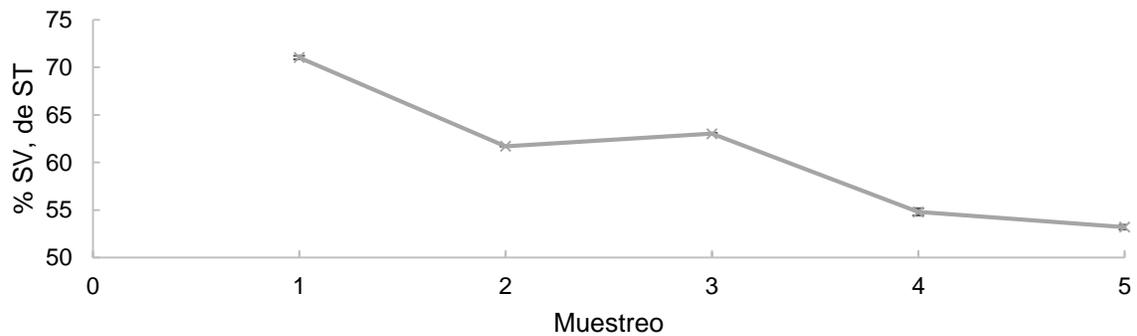


Figura 23 Seguimiento del parámetro sólidos volátiles (SV) en los muestreos preliminares

Con el objetivo de continuar con la experimentación y evitar la pérdida de tiempo a causa del restablecimiento de operaciones, se procedió a muestrear lodo en diferentes PTAR para seleccionar un lodo con características semejantes a la planta de Cerro de la Estrella ya que en esta planta se cuenta con todos los permisos necesarios para desarrollar el presente proyecto. Las plantas fueron seleccionadas de acuerdo con el flujo de tratamiento de agua residual, la facilidad de transporte y la cercanía a la UNAM. La Tabla 19 muestra la descripción de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales con proceso de lodos activados en operación en el la Ciudad de México (CONAGUA, 2015) y la Figura 24 muestra su ubicación.

Tabla 19 Plantas Municipales de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación en el Distrito Federal

Municipio	Nombre de la planta	Capacidad instalada (L s ⁻¹)	Caudal tratado (L s ⁻¹)	Cuerpo receptor o reúso
Álvaro Obregón	Santa Fe	280	59	Usos varios en la industria
Coyoacán	Ciudad Universitaria	40	25	Riego de áreas verdes
Coyoacán	Ciudad Universitaria "FCPS"	7.5	3	Inodoros y mingitorios del Instituto de Ingeniería
Coyoacán	Coyoacán	250	179	Riego de áreas verdes
Cuauhtémoc	Tlatelolco	22	10	Riego de áreas verdes
Gustavo A. Madero	Acueducto de Guadalupe	110	59	Procesos industriales
Gustavo A. Madero	San Juan de Aragón	500	167	Lago de San Juan de Aragón y riego de áreas verdes.
Iztacalco	C.D. Deportiva	230	93	Riego de áreas verdes
Iztacalco	Iztacalco	13	10	Riego de áreas verdes
Iztapalapa	Cerro de la estrella	3000	2190	Canales de Xochimilco, riego agrícola, industrial y comercios, riego de áreas verdes.
Iztapalapa	Santa María Acatitla	14	11	Riego de áreas verdes del reclusorio
La Magdalena Contreras	Magdalena Contreras	50	23	Río Magdalena y Eslava
Miguel Hidalgo	Bosques de Lomas	25	14	Riego de áreas verdes
Miguel Hidalgo	Campo Militar No. 1-A	30	30	Riego de áreas verdes
Miguel Hidalgo	Chapultepec	160	53	Lagos de Chapultepec y riego de áreas verdes
Milpa Alta	San Pedro Atocpan	60	15	Riego agrícola
Tláhuac	El Llano	250	13	Riego agrícola
Tláhuac	San Juan Ixtayopan (La Lupita)	15	15	Riego agrícola
Tláhuac	Tetelco	15	10	Riego agrícola
Tláhuac	San Lorenzo	225	59	Riego agrícola
Tlalpan	Parres	7.5	3	Riego de áreas verdes
Tlalpan	Abasolo	15	3	Riego de áreas verdes
Tlalpan	H. Colegio Militar	30	26	Riego de áreas verdes
Tlalpan	San Miguel Xicalco	7.5	5	Riego de áreas verdes
Tlalpan	U. H. Pemex Picacho	13	13	Riego de áreas verdes
Xochimilco	Reclusorio Sur	30	12	Riego de áreas verdes
Xochimilco	San Luis Tlaxialtemalco	150	53	Canales de Xochimilco

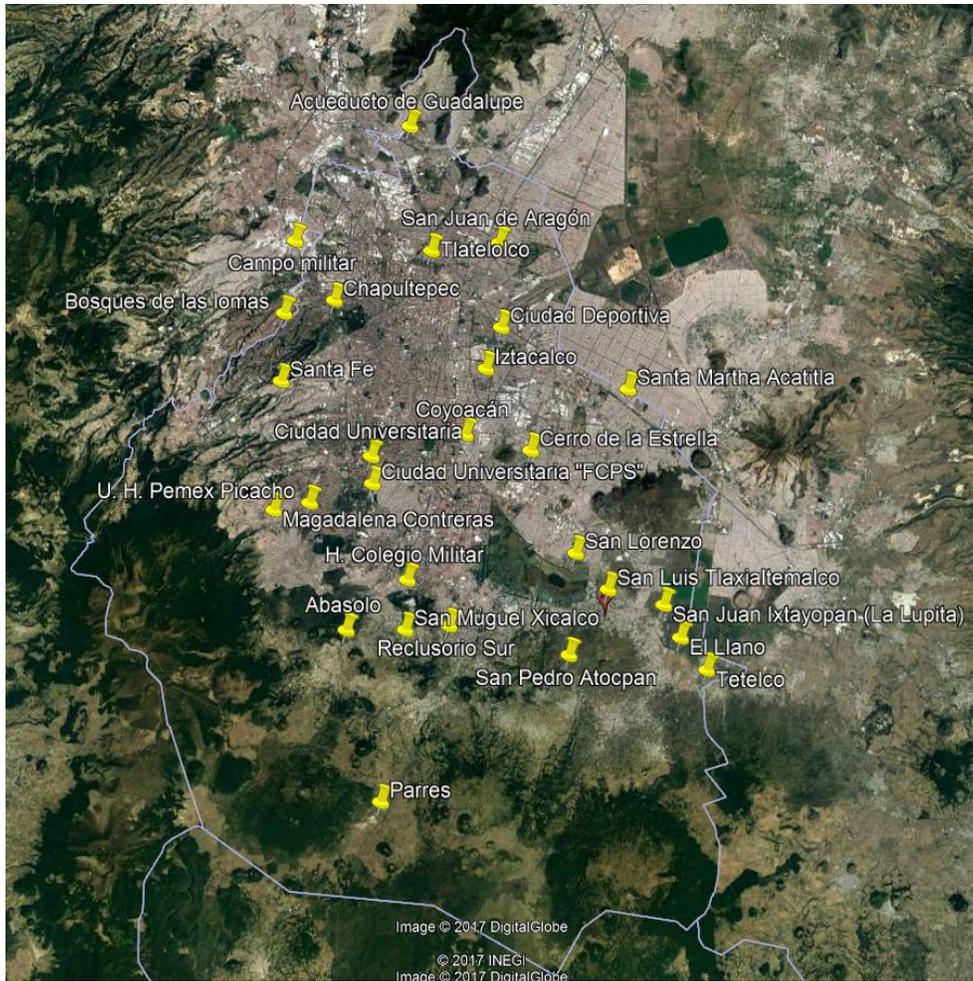


Figura 24 Ubicación de PTAR en la Ciudad de México. Fuente: Google Maps

En primera instancia se acudió a las plantas Coyoacán, San Juan de Aragón (Figura 25), Ciudad Deportiva (Figura 26) y Chapultepec (Figura 27) por ser plantas de tratamiento con el proceso de lodos activados, el fácil traslado a sus instalaciones y de su considerable caudal de tratamiento. Los resultados del análisis fisicoquímico del lodo secundario muestreado en cada una de las plantas se presenta en la Tabla 20. Es importante mencionar que, en todas las plantas (excepto Chapultepec) el funcionamiento de la planta no se encontraba en condiciones óptimas por problemas de operación y por la época del año (tiempo de lluvias).

Tabla 20 Resultados de análisis de laboratorio de las muestras obtenidas en las plantas visitadas.

PTAR	pH (Unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
Coyoacán	7.30 ± 0.05	672 ± 3	0.21 ± 0.01	54.70 ± 3.2	45.30
San Juan de Aragón	7.97 ± 0.1	1941 ± 2	0.37 ± 0.01	51.47 ± 2.6	48.53
Ciudad Deportiva	6.72 ± 0.02	617 ± 5	1.07 ± 0.01	56.80 ± 4.1	43.20
Chapultepec	6.76 ± 0.01	333 ± 3	0.12 ± 0.01	73.77 ± 4.6	26.23



Figura 25 PTAR San Juan de Aragón



Figura 26 PTAR Ciudad deportiva



Figura 27 PTAR Chapultepec

La Tabla 21 muestra la caracterización del lodo residual secundario obtenido en la PTAR Chapultepec, el cual fue seleccionado por su semejanza en porcentaje a los sólidos volátiles de la planta Cerro de la estrella, así como en la apreciación física de los sólidos fijos (Figura 28) y la adecuada operación de la planta. El lodo fue tamizado y centrifugado hasta obtener una concentración de sólidos totales de 3%.

Tabla 21 Caracterización inicial del lodo residual, PTAR Chapultepec

pH (Unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
6.73 ± 0.03	622 ± 5	18.2 ± 1	1.66 ± 0.01	86.0 ± 0.13	14.0

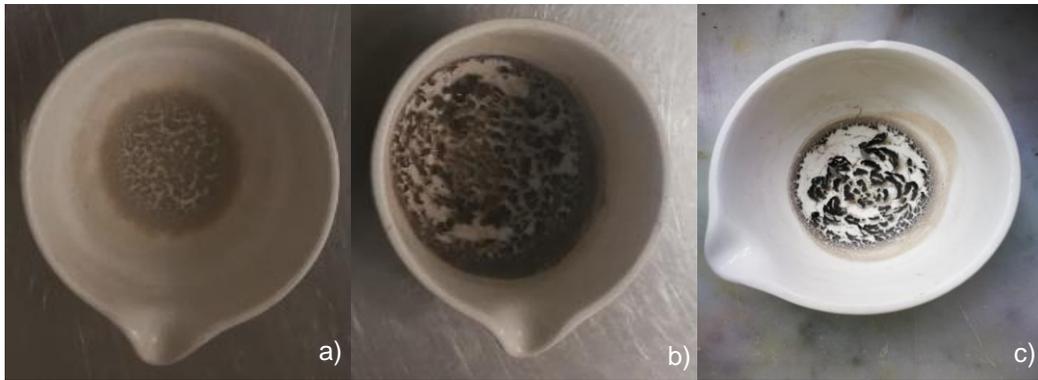


Figura 28 Sólidos fijos; a) PTAR Coyoacán, b)PTAR Chapultepec, c)PTAR Cerro de la Estrella

7.1.2 Calibración de bombas

Como se mencionó anteriormente, se probaron tres flujos de tratamiento promedio (1.8, 2.8 y 3.8 L min⁻¹), para el flujo de 1.8 L min⁻¹ se utilizó una bomba y para los flujos de 2.8 y 3.8 L min⁻¹ se acoplaron las dos bombas disponibles. La Tabla 22 y la Figura 29 muestran los resultados de la calibración de las dos bombas acopladas (Coleparmer modelo 7553-70 y 7553-20) con respecto a distintos niveles en el controlador.

Tabla 22 Calibración de bombas para la corrida 1

Nivel (rpm)	Flujo (L min ⁻¹)
2	0.57 ± 0.01
4	1.29 ± 0.02
6	2.43 ± 0.02
8	3.36 ± 0.01
10	3.96 ± 0.03

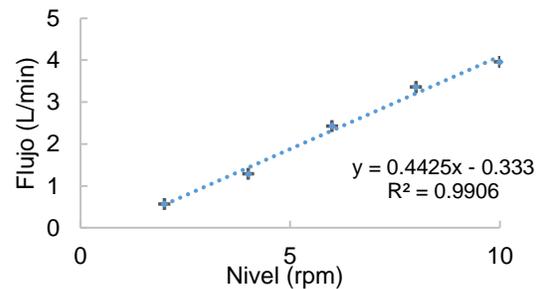


Figura 29 Calibración de bomba para corrida 1

7.1.3 Degradación de cafeína

Se realizaron pruebas de degradación de cafeína antes y después de realizar la corrida 1 para validar el funcionamiento de la celda. La Figura 30 muestra la degradación de la cafeína antes de realizar la experimentación de la corrida 1 (AC1).

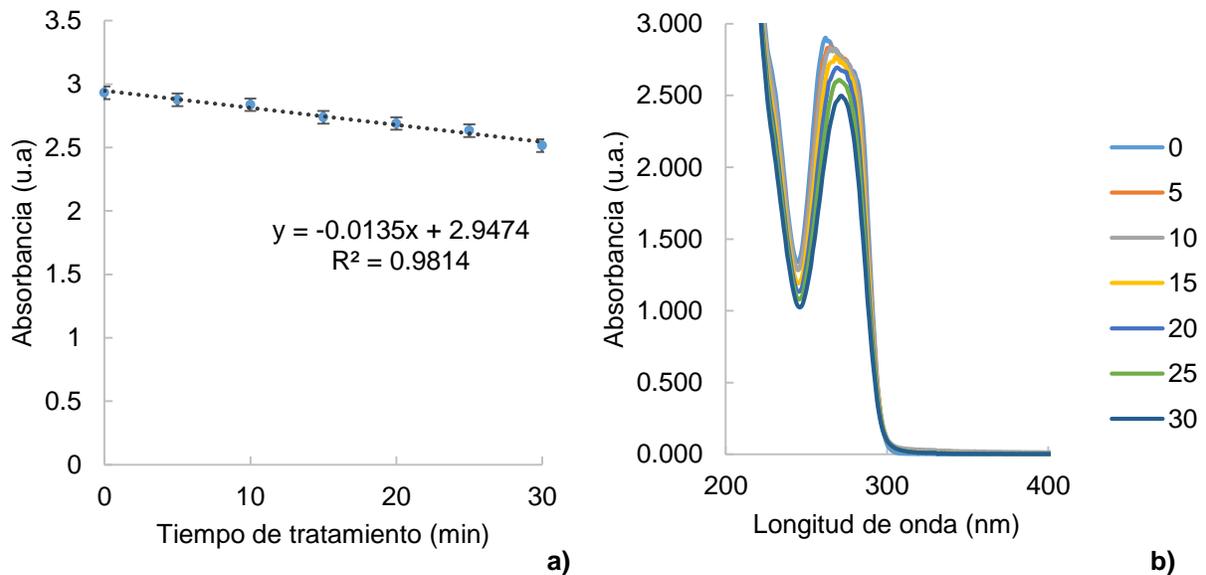


Figura 30 Gráfico de degradación de cafeína b) Barrido de longitud de onda de la muestra de cafeína a diferentes tiempos de tratamiento (AC1)

Por su parte, la Figura 31 muestra la degradación de la cafeína después de realizar los 9 pretratamientos correspondientes a la corrida 1 (DC1).

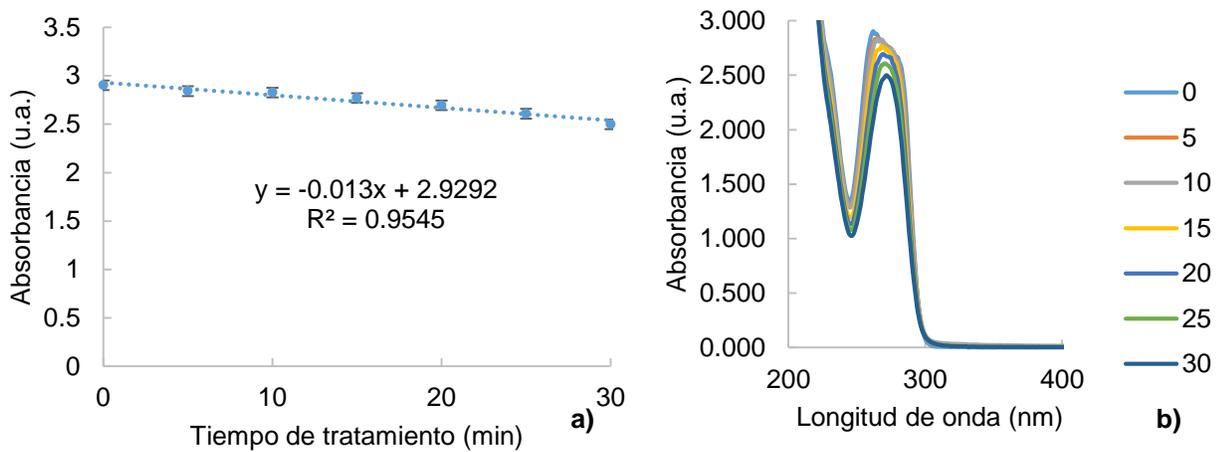


Figura 31 Gráfico de degradación de cafeína b) Barrido de longitud de onda de la muestra de cafeína a diferentes tiempos de tratamiento (DC1)

De este modo, en la Figura 31 se puede observar que la cafeína se degrada en función de tiempo de tratamiento. (Vidales et al., 2015) atribuye la degradación principalmente a los radicales hidroxilo generados y a la posible generación de especies oxidantes a partir de la solución electrolito que contiene sulfato de sodio. Así mismo, las lecturas donde se obtiene la máxima absorbancia coinciden con la longitud de onda de 272 nm reportada por (Arfanis et al., 2017; Wang et al., 2017).

La Figura 32 corrobora que los electrodos de la celda no sufrieron algún tipo de daño debido a que la degradación antes y después de los pretratamientos es igual.

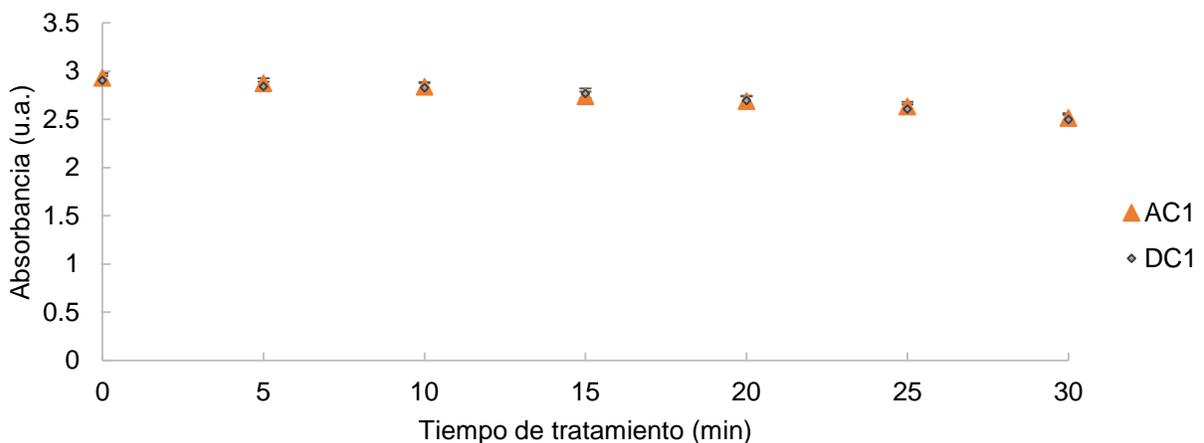


Figura 32 Comparación de los gráficos de degradación de cafeína antes (AC1) y después (DC1) de los 9 pretratamientos de la corrida 1.

7.1.4 Grado de solubilización

La Tabla 23 muestra las características de operación de los 9 pretratamientos realizados, así como los resultados del grado de solubilización (GS) obtenido. Por su parte, La Tabla 24 muestra los parámetros físico-químicos del lodo crudo y pretratado, ambas tablas corresponden a la corrida 1.

Tabla 23 Resultados del grado de solubilización de la Corrida 1

Pretratamiento (ID)	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Flujo (L min ⁻¹)	GS (%)
A	15	10.0 ± 0.0001	1.8 ± 0.02	0.63 ± 0.0111
B	45	19.3 ± 0.0001	1.8 ± 0.02	0.90 ± 0.0012
C	15	28.6 ± 0.0002	3.8 ± 0.02	1.47 ± 0.0030
D	30	19.3 ± 0.0001	3.8 ± 0.02	1.78 ± 0.0099
E	30	28.6 ± 0.0002	1.8 ± 0.02	0.53 ± 0.0014
F	15	19.3 ± 0.0001	2.8 ± 0.02	0.51 ± 0.0139
G	45	28.6 ± 0.0002	2.8 ± 0.02	0.66 ± 0.0039
H	30	10.0 ± 0.0001	2.8 ± 0.02	0.31 ± 0.0494
I	45	10.0 ± 0.0001	3.8 ± 0.02	0.59 ± 0.0001

Tabla 24 Resultados generales del lodo crudo y pretratado en cada experimento correspondiente a la corrida 1.

Pretratamiento		A	B	C	D	E	F	G	H	I
Lodo crudo	pH (unidades de pH)	6.74 ± 0.2	6.69 ± 0.2	6.78 ± 0.3	6.78 ± 0.3	6.73 ± 0.2	6.73 ± 0.2	6.70 ± 0.3	6.70 ± 0.3	6.70 ± 0.3
	Conductividad (μS cm ⁻¹)	1502 ± 5	1651 ± 2	1776 ± 3	1776 ± 3	1835 ± 2	1835 ± 2	1861 ± 3	1861 ± 3	1861 ± 3
	Temperatura (°C)	18.7 ± 0.1	18.7 ± 0.1	14.8 ± 0.1	14.8 ± 0.1	20.1 ± 0.1	20.10 ± 0.1	21.6 ± 0.1	21.6 ± 0.1	21.6 ± 0.1
	Sólidos totales (%)	3.06 ± 0.02	3.03 ± 0.02	3.02 ± 0.01	3.02 ± 0.01	3.01 ± 0.01	3.01 ± 0.01	2.98 ± 0.02	2.98 ± 0.02	2.98 ± 0.02
	Sólidos volátiles (%)	86.5 ± 0.05	86.4 ± 0.07	85.9 ± 0.13	85.9 ± 0.13	86 ± 0.05	86.00 ± 0.05	86.3 ± 0.04	86.3 ± 0.04	86.3 ± 0.04
	DQOt (mg L ⁻¹)	37173 ± 7	38136 ± 26	38755 ± 46	38755 ± 46	39930 ± 50	39930 ± 50	40899 ± 1	40899 ± 1	40899 ± 1
	DQOs (mg L ⁻¹)	1072 ± 1	1070 ± 2	946 ± 1	946 ± 1	1271 ± 6	1271 ± 6	1390 ± 3	1390 ± 3	1390 ± 3
Lodo pretratado	pH (unidades de pH)	7.19 ± 0.2	6.9 ± 0.02	7.01 ± 0.2	7.16 ± 0.02	7.12 ± 0.03	7.11 ± 0.02	7.13 ± 0.03	7.09 ± 0.03	7.04 ± 0.03
	Conductividad (μS cm ⁻¹)	1553 ± 7	1845 ± 7	1864 ± 1	1768 ± 4	1786 ± 5	1895 ± 5	1896 ± 5	1058 ± 2	1999 ± 2
	Temperatura (°C)	19.5 ± 0.1	20.9 ± 0.1	26.1 ± 0.1	25.48 ± 0.1	22.8 ± 0.1	23.1 ± 0.1	18.2 ± 0.1	22.7 ± 0.1	24 ± 0.1
	Sólidos totales (%)	3.04 ± 0.01	2.94 ± 0.01	2.96 ± 0.01	2.90 ± 0.01	2.99 ± 0.01	2.97 ± 0.01	2.94 ± 0.01	2.92 ± 0.02	2.95 ± 0.01
	Sólidos volátiles (%)	86.5 ± 0.01	86.1 ± 0.13	86.10 ± 0.19	85.40 ± 0.13	86.30 ± 0.02	86.40 ± 0.07	86.00 ± 0.05	84.20 ± 0.09	85.90 ± 0.35
	DQOt (mg L ⁻¹)	40025 ± 21	37241 ± 9	38773 ± 18	37545 ± 13	40462 ± 39	38817 ± 43	40170 ± 10	39117 ± 7	38686 ± 15
	DQOs (mg L ⁻¹)	1307 ± 4	1411 ± 3	1515 ± 1	1636 ± 4	1484 ± 6	1474 ± 2	1658 ± 4	1517 ± 17	1632 ± 3

7.1.5 Comportamiento del potencial durante los pretratamientos

Adicionalmente a las pruebas de degradación de cafeína se verificó el comportamiento del potencial de celda a lo largo de las pruebas de los 9 pretratamientos para determinar el funcionamiento de los electrodos de BDD. La Figura 33 muestra el seguimiento del potencial de cada una de las corridas experimentales, en donde se aprecia que la diferencia de potencial varía un máximo de 0.43 volts. De acuerdo con (Indermuhle et al., 2013; Vidales et al., 2015) si el voltaje de la celda no varía con respecto al tiempo durante la electrooxidación, como es el caso, se puede decir la superficie del electrodo de BDD no presenta deterioro o fenómenos de pasivación. El comportamiento inicial del diferencial de potencial se atribuye a la estabilización del proceso.

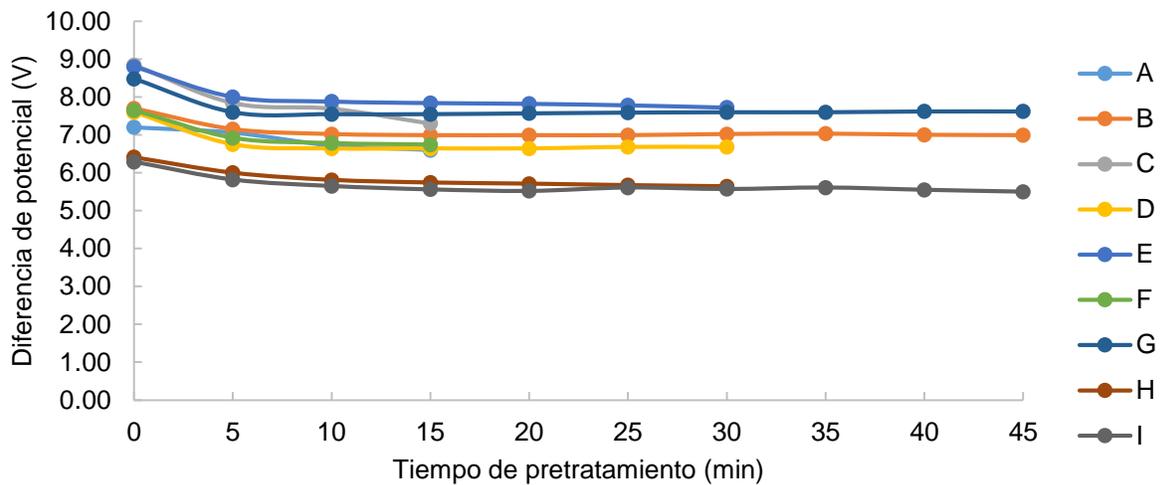


Figura 33 Comportamiento del potencial de celda durante los pretratamientos experimentales.

7.1.6 Limpieza de celda

La limpieza de la celda se realizó dos veces después de cada pretratamiento de acuerdo con el procedimiento detallado en el apartado 6.3.1. La Figura 34 muestra los resultados obtenidos en la primera limpieza y la Figura 35 muestra los correspondientes a la segunda durante la realización de la corrida 1.

Debido a que los valores de potencial durante la primera y segunda limpieza tienen una baja desviación estándar 0.40 y 0.30 respectivamente, se puede concluir la limpieza permitió remover las posibles impurezas de la superficie además de que nos permitió evaluar cualquier deterioro del electrodo.

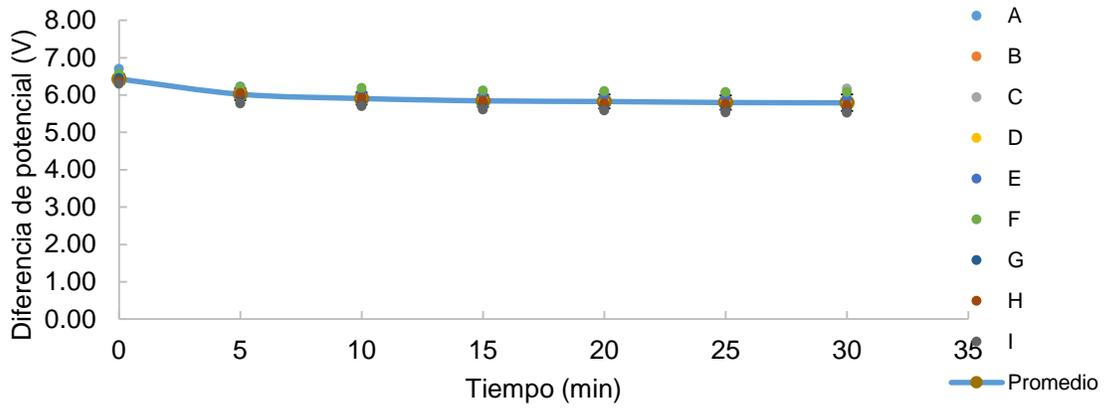


Figura 34 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda.

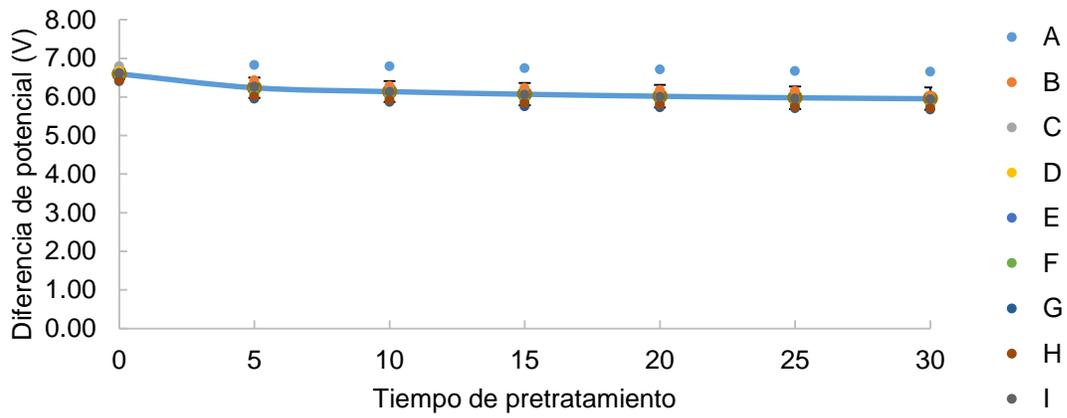


Figura 35 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la segunda limpieza de la celda.

7.2 Pretratamiento; corrida 2

7.2.1 Muestreo

Una vez que el proceso de la planta de tratamiento de Cerro de la Estrella operaba adecuadamente, se procedió a realizar la corrida 2, la Tabla 25 muestra la caracterización del lodo residual secundario obtenido, una vez más el lodo fue tamizado y centrifugado hasta obtener una concentración de sólidos totales de 3%.

Tabla 25 Caracterización inicial del lodo residual, PTAR Cerro de la estrella

pH (Unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
7.21 \pm 0.1	874.5 \pm 7	17.2 \pm 0.1	1.04 \pm 0.1	71.78 \pm 0.75	28.22

7.2.2 Calibración de bombas

Se utilizaron las mismas bombas y los acoplamientos mencionados en la corrida 1, sin embargo, como las bombas son utilizadas para diferentes experimentos y por diferentes usuarios, con fines de garantizar condiciones similares a la corrida anterior, se realizó nuevamente la calibración de las mismas (Tabla 26 y Figura 36).

Tabla 26 Calibración de bombas para la corrida 2

Nivel (rpm)	Flujo (L min^{-1})
2	0.60 \pm 0.01
4	1.35 \pm 0.02
6	2.28 \pm 0.01
8	2.93 \pm 0.02
10	3.62 \pm 0.04

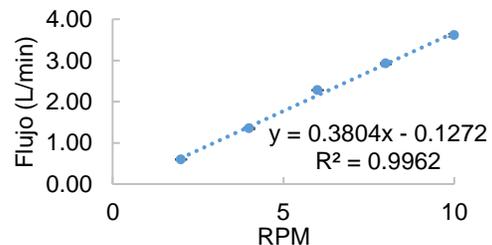


Figura 36 Calibración de bomba para corrida 2

7.2.3 Degradación de cafeína

Nuevamente, se realizó una prueba de degradación de cafeína al finalizar la corrida 2 para validar el funcionamiento de la celda, de acuerdo con La Figura 37, se obtuvieron los mismos resultados con respecto a la corrida 1 corroborando que los electrodos de la celda no sufrieron alteraciones.

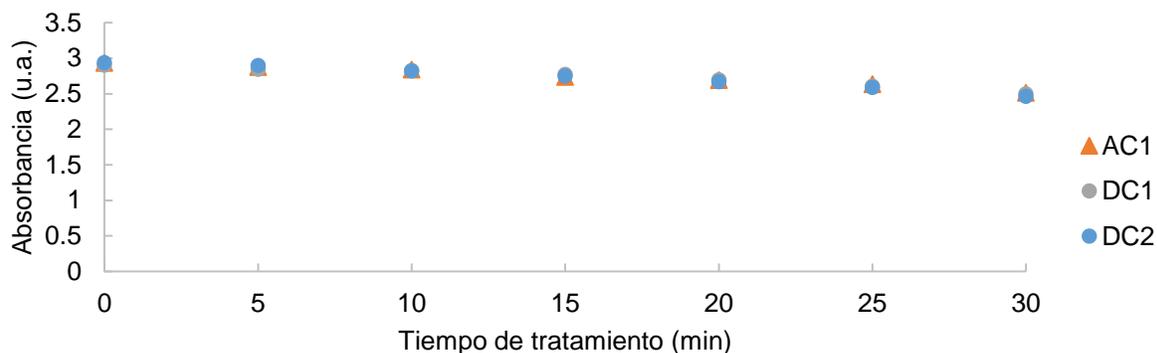


Figura 37 Comparación de degradación después de la corrida 2 (DC2) en comparación con los resultados obtenidos antes y después de la corrida 1 (AC1 y DC1).

7.2.4 Curvas de calibración de las técnicas de carbohidratos y proteínas

Determinación de carbohidratos

En primera instancia se procedió a determinar la longitud de onda de absorción de las muestras, el barrido de longitud de onda (Figura 38) muestra la máxima absorbancia a 624 nm, lo coincide con lo reportado (Frølund, Palmgren, Keiding, & Nielsen, 1996).

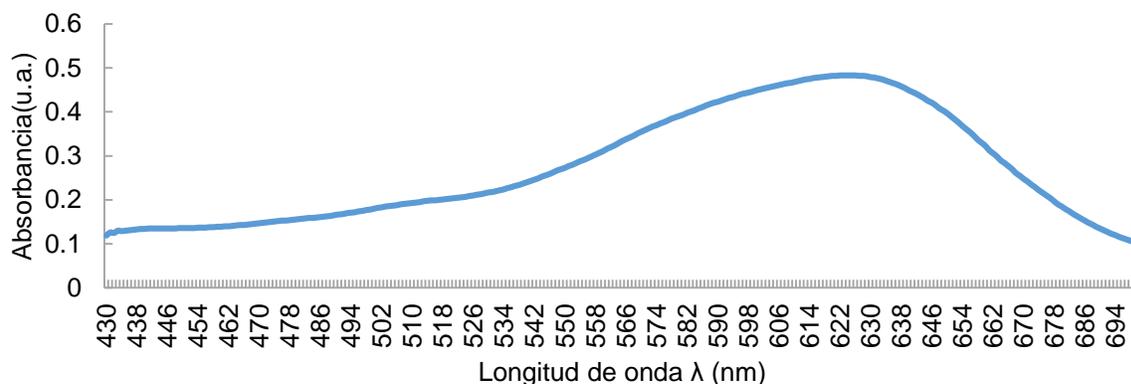


Figura 38 Barrido de longitud de onda. Determinación de carbohidratos.

Posteriormente, se realizó una prueba de curva de calibración (por triplicado) utilizando una solución de glucosa a diferentes concentraciones, obteniendo los resultados mostrados en Figura 39, también se muestra la ecuación de la línea de regresión para la curva de calibración promedio. Sin embargo, esto sólo es una prueba inicial la validación de la técnica debido a que diversos autores recomiendan generar una curva de calibración cada vez que se realiza alguna determinación analítica.

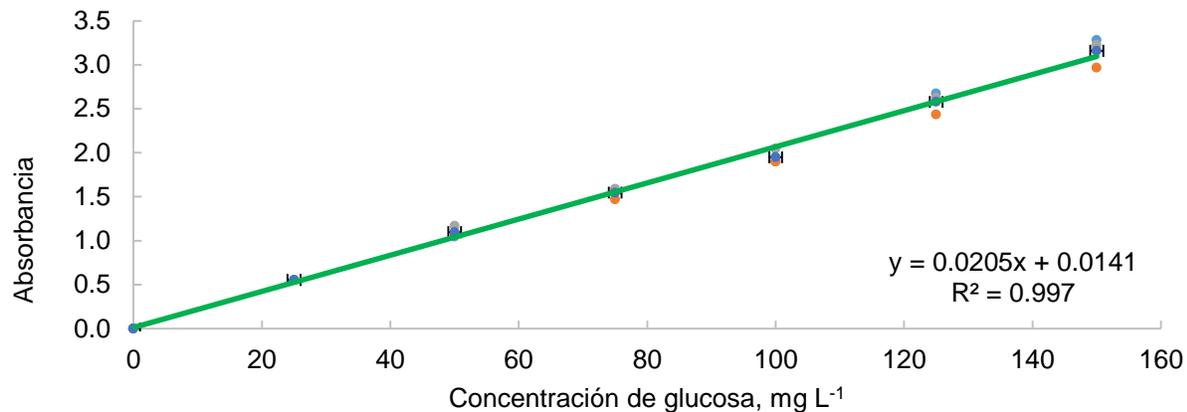


Figura 39 Curva de calibración promedio para la determinación de carbohidratos.

Determinación de proteínas

Con respecto a la determinación de proteínas, el barrido de longitud de onda (Figura 40) muestra la máxima absorbancia a 750 nm, lo coincide con lo reportado (Frølund et al., 1996).

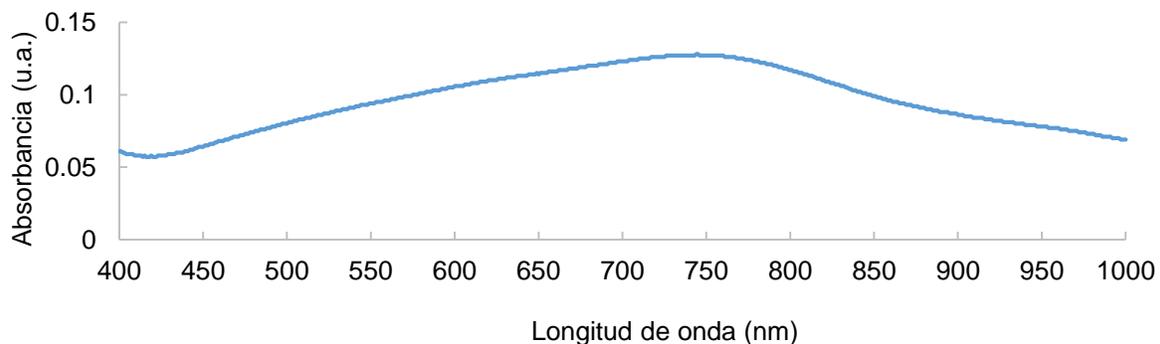


Figura 40 Barrido de longitud de onda. Determinación de proteínas

A diferencia de la técnica de carbohidratos, los autores no hacen referencia a realizar una curva de calibración durante cada determinación, por lo tanto, para la validación de la técnica se realizó la curva de calibración (por duplicado) utilizando una solución de albúmina de suero bovina a diferentes concentraciones, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 41, siendo la ecuación de la línea de regresión para la curva de calibración promedio la utilizada como referencia en todas las determinaciones.

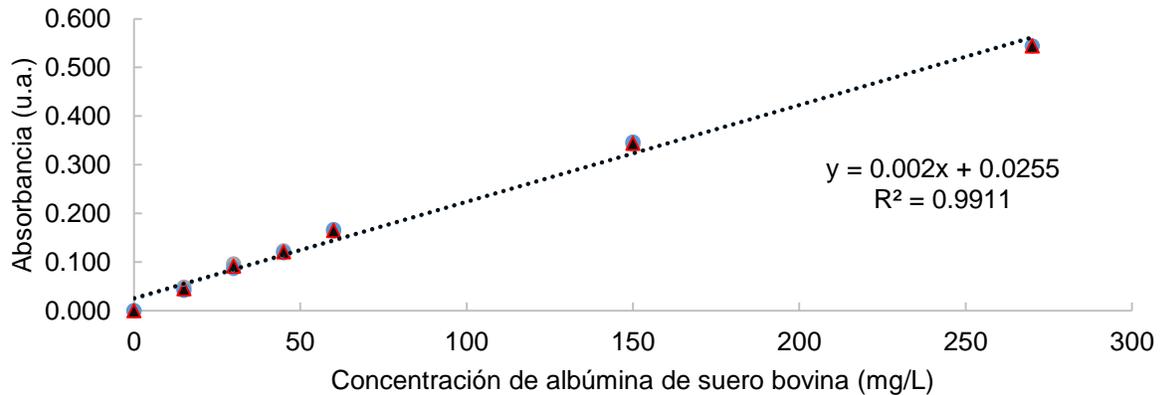


Figura 41 Curva de calibración promedio para la determinación de proteínas.

7.2.5 Grado de solubilización

La Tabla 27 muestra las características de operación durante los 9 pretratamientos realizados, así como los resultados del grado de solubilización (GS) obtenido. Por su parte, la Tabla 28 muestra los parámetros físico-químicos del lodo crudo y pretratado, ambas tablas corresponden a la corrida 1.

Tabla 27 Resultados del grado de solubilización de la Corrida 2

Pretratamiento (ID)	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Flujo (L min ⁻¹)	GS (%)
A	15	10.0 ± 0.0010	1.8 ± 0.02	0.73 ± 0.0038
B	45	19.3 ± 0.0020	1.8 ± 0.02	1.47 ± 0.0061
C	15	28.6 ± 0.0020	3.8 ± 0.02	0.90 ± 0.0225
D	30	19.3 ± 0.0010	3.8 ± 0.02	1.54 ± 0.0469
E	30	28.6 ± 0.0030	1.8 ± 0.02	0.66 ± 0.0449
F	15	19.3 ± 0.0010	2.8 ± 0.02	0.79 ± 0.0158
G	45	28.6 ± 0.0030	2.8 ± 0.02	1.35 ± 0.0294
H	30	10.0 ± 0.0001	2.8 ± 0.02	0.51 ± 0.0159
I	45	10.0 ± 0.0010	3.8 ± 0.02	1.12 ± 0.0436

Tabla 28 Resultados generales del lodo crudo y pretratado en cada experimento correspondiente a la corrida 2.

Pretratamiento		A	B	C	D	E	F	G	H	I
Lodo crudo	pH (Unidades de pH)	6.99 ± 0.2	6.97 ± 0.1	7.03 ± 0.2	7.07 ± 0.2	7.05 ± 0.2	7.10 ± 0.2	7.28 ± 0.2	7.11 ± 0.2	7.24 ± 0.1
	Conductividad (µS cm ⁻¹)	1263 ± 5	1295 ± 7	1325 ± 5	1982 ± 2	1390 ± 2	1623 ± 2	1485 ± 3	1541 ± 5	1535 ± 5
	Temperatura (°C)	15.7 ± 0.1	16.8 ± 0.1	17.8 ± 0.1	15.6 ± 0.1	16.0 ± 0.1	10.5 ± 0.1	13.7	12.1	14.8
	Sólidos totales (%)	2.77 ± 0.03	2.95 ± 0.03	2.94 ± 0.02	2.92 ± 0.01	2.94 ± 0.01	2.96 ± 0.2	2.94 ± 0.01	2.90 ± 0.01	2.89 ± 0.01
	Sólidos volátiles (%)	71.4 ± 0.17	72.1 ± 0.31	72.6 ± 0.13	73.3 ± 0.17	72.8 ± 0.11	72.4 ± 0.28	72.4 ± 0.01	72.4 ± 0.11	72.9 ± 0.13
	DQOt (mg L ⁻¹)	32036 ± 6	31878 ± 5	32171 ± 7	32055 ± 18	33245 ± 7	34481 ± 34	34609 ± 12	34899 ± 8	34962 ± 12
	DQOs (mg L ⁻¹)	156 ± 1	198 ± 6	246 ± 1	245 ± 11	304 ± 7	321 ± 7	359 ± 4	369 ± 3	345 ± 4
	Proteínas (mg L ⁻¹)	45 ± 4	46 ± 7	52 ± 8	57 ± 9	54 ± 1	55 ± 8	76 ± 6	68 ± 4	59 ± 8
	Carbohidratos (mg L ⁻¹)	18 ± 1	19 ± 1	24 ± 1	26 ± 1	28 ± 2	27 ± 2	30 ± 3	21 ± 3	35 ± 1
	Lodo pretratado	pH (Unidades de pH)	7.2 ± 0.1	7.05 ± 0.1	7.11 ± 0.1	7.14 ± 0.2	7.15 ± 0.2	7.24 ± 0.2	7.23 ± 0.2	7.25 ± 0.2
Conductividad (µS cm ⁻¹)		1104 ± 5	1125 ± 5	1259 ± 2	1333 ± 2	1213 ± 2	1422 ± 2	1379 ± 2	1363 ± 1	1273 ± 1
Temperatura (°C)		23.4 ± 0.1	24.4 ± 0.1	23.1 ± 0.1	23.4 ± 0.1	24 ± 0.1	25.4 ± 0.1	21.8 ± 0.1	23.5 ± 0.1	22.8 ± 0.1
Sólidos totales (%)		2.89 ± 0.01	2.91 ± 0.01	2.97 ± 0.02	2.91 ± 0.01	2.92 ± 0.01	2.93 ± 0.02	2.88 ± 0.01	2.87 ± 0.01	2.84 ± 0.01
Sólidos volátiles (%)		71.9 ± 0.12	72.6 ± 0.16	73.3 ± 0.28	72.8 ± 0.09	73.3 ± 0.38	72.8 ± 0.25	72.5 ± 0.07	72.2 ± 0.14	73.3 ± 0.16
DQOt (mg L ⁻¹)		33020 ± 1	32567 ± 15	32790 ± 1	33290 ± 6	32674 ± 6	35216 ± 14	34785 ± 14	34571 ± 25	34713 ± 32
DQOs (mg L ⁻¹)		389 ± 1	668 ± 4	535 ± 8	738 ± 26	522 ± 22	592 ± 13	825 ± 14	547 ± 9	738 ± 9
Proteínas (mg L ⁻¹)		142 ± 10	294 ± 13	213 ± 3	310 ± 1	165 ± 8	186 ± 1	330 ± 10	176 ± 3	216 ± 4
Carbohidratos (mg L ⁻¹)		49 ± 1	89 ± 1	67 ± 3	94 ± 1	82 ± 8	72 ± 1	81 ± 1	46 ± 7	92 ± 9

7.2.6 Comportamiento del potencial durante los pretratamientos

La Figura 42 muestra el seguimiento del potencial de cada una de las corridas experimentales, en donde se aprecia que la diferencia de potencial con respecto al tiempo de tratamiento presenta una desviación estándar de 0.55 volts y al igual que los resultados obtenidos en la corrida 1, la superficie del electrodo de BDD no presenta deterioro o fenómenos de pasivación.

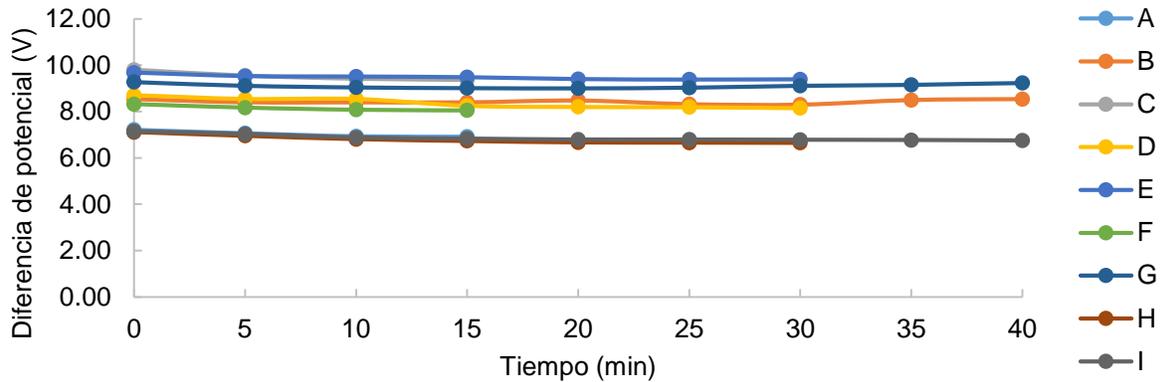


Figura 42 Comportamiento del potencial de celda durante los pretratamientos experimentales.

7.2.7 Limpieza de la celda

La Figura 43 muestra los resultados obtenidos en la primera limpieza y la Figura 44 muestra los correspondientes a la segunda. Al igual que en la corrida 1, los valores de diferencia de potencial durante la primera y segunda limpieza tienen una baja desviación estándar 0.49 y 0.38 respectivamente.

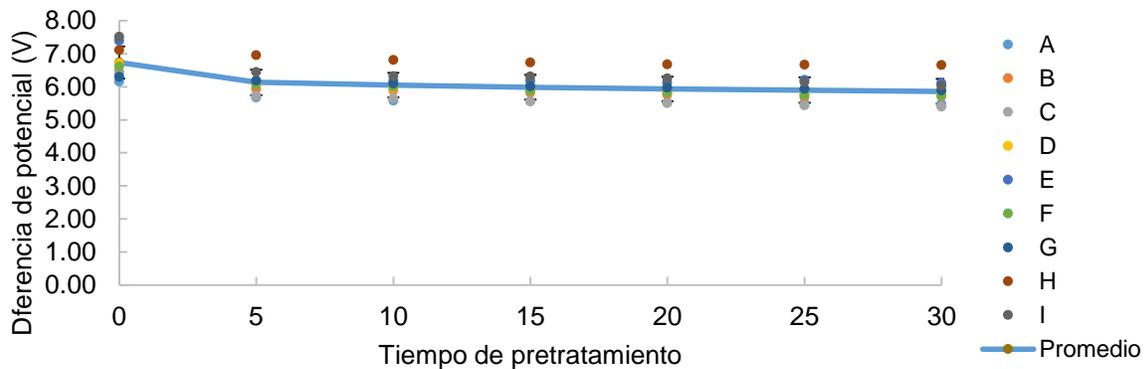


Figura 43 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda, corrida 2.

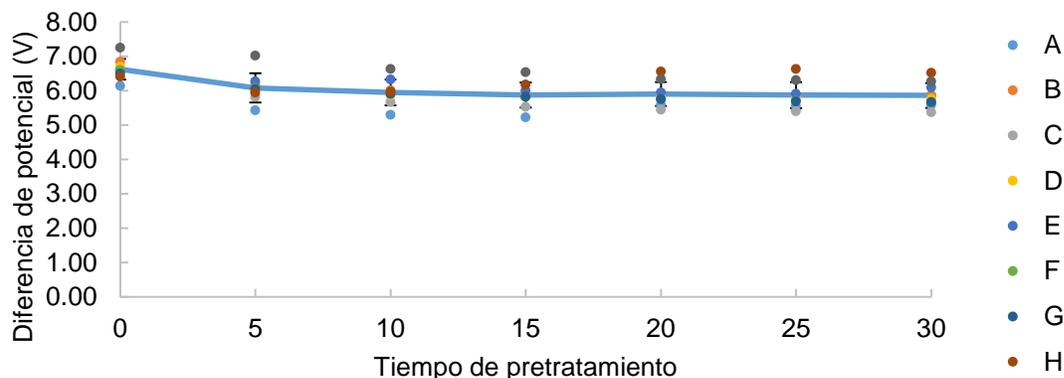


Figura 44 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda, corrida 2

7.2.8 Sustancias poliméricas extracelulares (SPE)

La Tabla 29 muestra los resultados de la concentración de carbohidratos y proteínas en la fase soluble del lodo crudo y del lodo pretratado correspondiente a cada pretratamiento de la corrida 2. La columna nombrada como resta, indica la diferencia en concentración de carbohidratos y proteínas entre el lodo crudo y el lodo pretratado.

Tabla 29 Concentración de carbohidratos y proteínas del lodo crudo y pretratado en la fase soluble.

ID	GS (%)	Concentración de proteínas (mg L ⁻¹)			Concentración de carbohidratos (mg L ⁻¹)		
		Lodo crudo	Lodo pretratado	Resta	Lodo crudo	Lodo pretratado	Resta
A	0.73 ± 0.0038	45 ± 4	142 ± 10	97	18 ± 1	49 ± 1	31
B	1.47 ± 0.0061	46 ± 7	294 ± 13	248	19 ± 1	89 ± 1	70
C	0.90 ± 0.0225	52 ± 8	213 ± 3	161	24 ± 1	67 ± 3	43
D	1.54 ± 0.0469	57 ± 9	310 ± 1	253	26 ± 1	94 ± 1	68
E	0.66 ± 0.0449	54 ± 1	165 ± 8	111	28 ± 2	82 ± 8	54
F	0.79 ± 0.0158	55 ± 8	186 ± 1	131	27 ± 2	72 ± 1	45
G	1.35 ± 0.0294	76 ± 6	330 ± 10	254	30 ± 3	81 ± 1	51
H	0.51 ± 0.0159	68 ± 4	176 ± 3	108	21 ± 3	46 ± 7	25
I	1.12 ± 0.0436	59 ± 8	216 ± 4	157	35 ± 1	92 ± 9	57

La Tabla 30 muestra el coeficiente de correlación de Pearson aplicado a los resultados de la Tabla 29, en el caso de la relación entre el grado de solubilización y la liberación de proteínas, este es de 0.96; la relación entre el grado de solubilidad y los carbohidratos liberados es de 0.83 y entre proteínas y carbohidratos liberados la relación disminuye a 0.75.

Tabla 30 Coeficiente de correlación de Pearson aplicado a los resultados de la corrida 2

GS-Proteínas	GS-Carbohidratos	Proteínas-Carbohidratos
0.96	0.83	0.75

7.3 Pretratamiento; corrida 3

7.3.1 Muestreo

Para realizar la corrida 3, nuevamente se utilizó lodo proveniente de la PTAR Cerro de la Estrella, la Tabla 31 muestra la caracterización del lodo residual secundario obtenido que fue tamizado y centrifugado hasta obtener una concentración de sólidos totales de 3%.

Tabla 31 Caracterización inicial del lodo residual, PTAR Cerro de la estrella

pH (Unidades de pH)	Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	ST, %	SV, % de ST	SF, % de ST
7.27 ± 0.03	732 ± 5	19.0 ± 1	0.62 ± 0.02	69.7 ± 1.32	30.3

7.3.2 Calibración de bombas

En el caso particular de esta corrida se utilizó otra bomba peristáltica marca ISMATEC, modelo VC-280 y manguera de 11.1 mm. La calibración de esta bomba se presenta en la Tabla 32 y Figura 45.

Tabla 32 Calibración de bomba para corrida 3

Nivel (rpm)	Flujo (L min^{-1})
20	1.0
40	2.0
60	2.8
80	3.5
99	3.9

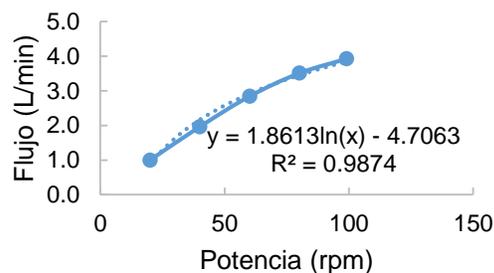


Figura 45 Calibración de bomba para corrida 3

7.3.3 Degradación de cafeína

Nuevamente, se realizó una prueba de degradación de cafeína después de realizar la corrida 3 para validar el funcionamiento de la celda, de acuerdo con La Figura 46, se obtuvieron los mismos resultados con respecto a la corrida 1 y 2 corroborando que los electrodos de la celda no sufrieron alteraciones durante esta corrida.

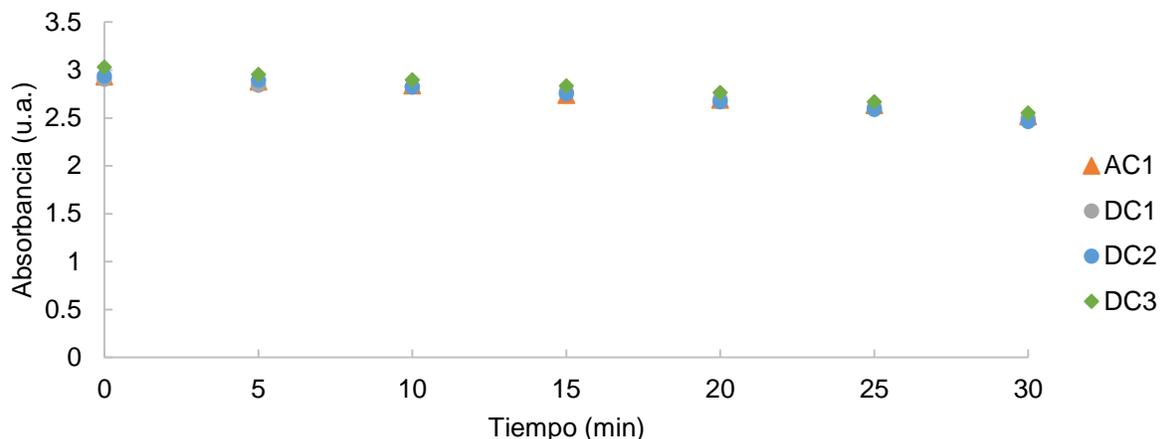


Figura 46 Comparación de degradación después de la corrida 3 (DC3) en comparación con los resultados obtenidos antes y después de la corrida 1 (AC1 y DC1) y después de la corrida 2 (DC2).

Al obtener todos los datos de degradación de las corridas AC1, DC1, DC2 y DC3 se procedió a realizar un ANOVA con el cual al ser ($F=0.42 < F_c=3.00$) no hay diferencia significativa entre la degradación en cada una de las corridas, confirmando que la celda degrada a la cafeína de igual forma antes o después de los pretratamientos.

7.3.4 Grado de solubilización

La Tabla 33 muestra las características de los pretratamientos correspondientes a la corrida 3 así como de los resultados en cuanto al grado de solubilización (GS). Como se puede observar, en esta corrida únicamente se realizaron los experimentos correspondientes de A-E debido a que los resultados en cuanto al grado de solubilización no fueron los esperados y pareciera que no hay diferencia entre ellos tomando en cuenta que son diferentes condiciones experimentales. Debido a que en este caso se utilizó otra bomba, se adjudica los malos resultados al efecto en el cambio de equipo.

Tabla 33 Resultados del grado de solubilización de la Corrida 3

Pretratamiento (ID)	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA cm^{-2})	Flujo (L min^{-1})	GS (%)
A	15	10 ± 0.0010	1.8 ± 0.02	0.77 ± 0.0114
B	45	19.3 ± 0.0020	1.8 ± 0.02	0.36 ± 0.0062
C	15	28.6 ± 0.0020	3.64 ± 0.02	0.46 ± 0.0013
D	30	19.3 ± 0.0010	3.64 ± 0.02	0.33 ± 0.0001
E	30	28.6 ± 0.0030	1.8 ± 0.02	0.34 ± 0.0073

La Tabla 34 muestra los parámetros físico-químicos del lodo crudo y pretratado de cada pretratamiento correspondiente a la corrida 3.

Tabla 34 Resultados generales del lodo crudo y pretratado en cada experimento correspondiente a la corrida 3

Pretratamiento		A	B	C	D	E
Lodo crudo	pH (Unidades de pH)	6.88 ± 0.02	6.75 ± 0.03	6.84 ± 0.02	6.88 ± 0.02	6.97 ± 0.02
	Conductividad (µS cm ⁻¹)	1342 ± 8	1477 ± 13	1535 ± 2	1574 ± 2	1627 ± 3
	Temperatura (°C)	17.5 ± 0.01	12.7 ± 0.01	14.3 ± 0.01	16.0 ± 0.01	14.2 ± 0.01
	Sólidos totales (%)	3.04 ± 0.19	3.01 ± 0.04	2.98 ± 0.01	2.95 ± 0.02	2.95 ± 0.01
	Sólidos volátiles (%)	70.2 ± 0.04	70.1 ± 0.33	69.9 ± 0.59	69.9 ± 0.29	69.8 ± 0.22
	DQOt (mg L ⁻¹)	27984 ± 13	30220 ± 5	25807 ± 7	25958 ± 9	25471 ± 9
	DQOs (mg L ⁻¹)	47 ± 1	293 ± 2	256 ± 2	285 ± 4	284 ± 3
	Proteínas (mg L ⁻¹)	42 ± 9	63 ± 3	49 ± 11	51 ± 7	74 ± 10
	Carbohidratos (mg L ⁻¹)	46 ± 9	22 ± 3	24 ± 1	52 ± 2	29 ± 1
	Lodo pretratado	pH (Unidades de pH)	7.05 ± 0.02	7.08 ± 0.02	7.13 ± 0.02	7.15 ± 0.02
Conductividad (µS cm ⁻¹)		1284 ± 8	1258 ± 15	1368 ± 3	1417 ± 2	1414 ± 2
Temperatura (°C)		23.5 ± 0.01	24.8 ± 0.01	22.1 ± 0.01	21.2 ± 0.01	23.9 ± 0.01
Sólidos totales (%)		3.08 ± 0.05	2.96 ± 0.01	2.96 ± 0.01	2.93 ± 0.01	2.92 ± 0.01
Sólidos volátiles (%)		69.9 ± 0.35	70.1 ± 0.44	69.9 ± 0.40	69.4 ± 0.17	70.1 ± 0.08
DQOt (mg L ⁻¹)		26591 ± 4	29706 ± 4	25799 ± 5	25987 ± 9	26352 ± 9
DQOs (mg L ⁻¹)		264 ± 3	401 ± 5	373 ± 3	371 ± 2	371 ± 2
Proteínas (mg L ⁻¹)		126 ± 2	201 ± 4	187 ± 6	186 ± 3	136 ± 6
Carbohidratos (mg L ⁻¹)		133 ± 7	71 ± 3	68 ± 1	154 ± 4	63 ± 3

7.3.5 Comportamiento del potencial durante los pretratamientos

La Figura 47 muestra el seguimiento de la diferencia de potencial de cada una de los pretratamientos, en donde se aprecia que la diferencia de potencial varía un máximo de 0.37 volts y al igual que los resultados obtenidos en la corrida 1 y 2, la superficie del electrodo de BDD no presenta deterioro.

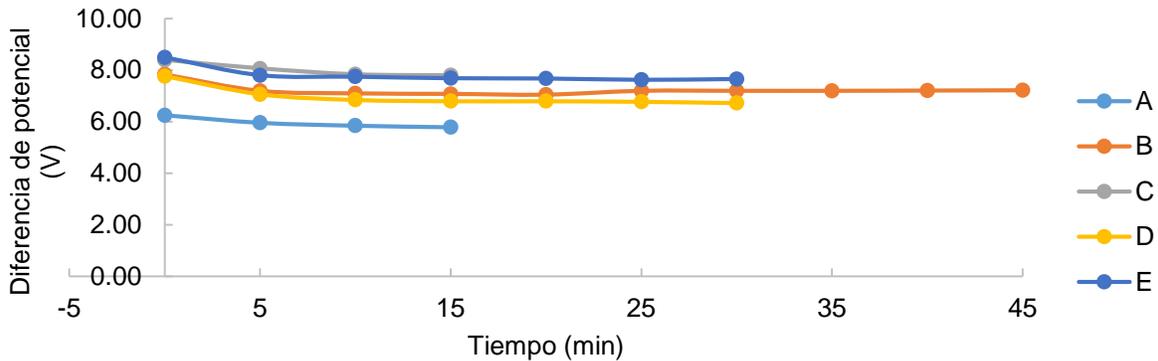


Figura 47 Comportamiento del potencial de celda durante los pretratamientos experimentales.

7.3.6 Limpieza de celda

La Figura 48 muestra los resultados obtenidos en la primera limpieza y la Figura 49 muestra los correspondientes a la segunda. Al igual que en la corrida 1, los valores de diferencia de potencial durante la primera y segunda limpieza tienen una baja desviación estándar 0.32 y 0.39 respectivamente.

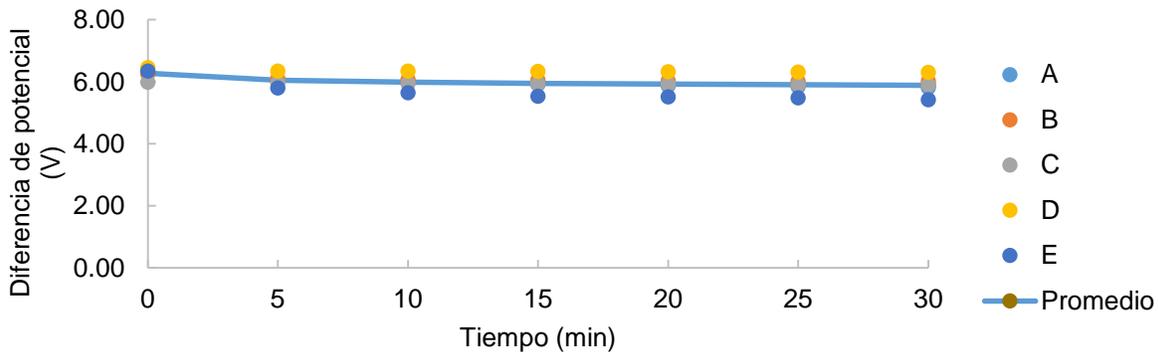


Figura 48 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la primera limpieza de la celda, corrida 3.

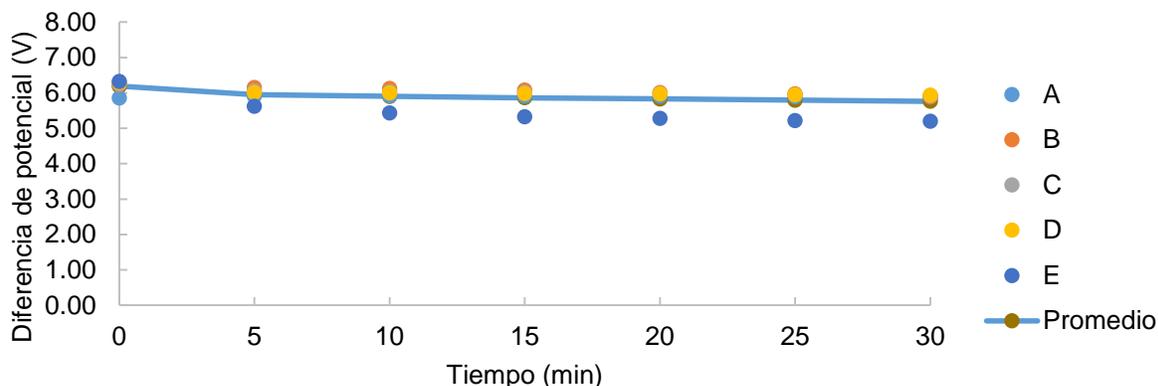


Figura 49 Comportamiento del potencial de celda obtenido durante la segunda limpieza de la celda, corrida 3

Como se mencionó anteriormente los resultados en el grado de solubilización no fueron los esperados, el primer factor a descartar es la celda ya que los resultados de la degradación de cafeína de la Figura 46 muestran que los electrodos no sufrieron alteraciones, siendo el siguiente factor a considerar el cambio en la bomba utilizada, otro factor que pudo haber afectado el proceso es el cambio en el diámetro de la manguera utilizada ya que esta característica puede generar un efecto en la velocidad del fluido dentro de la celda. Se decidió volver a realizar la calibración y utilizar un tamaño de manguera igual al utilizado en las corridas 1 y 2 (L/S 18; 9.5 mm), sin embargo, al hacer los ajustes mencionados el flujo máximo obtenido fue de 3.3 L min^{-1} .

De este modo, se utilizó nuevamente el acoplamiento de bombas para obtener el flujo deseado (3.8 L min^{-1}). Los resultados de la calibración del acoplamiento de la bomba Cole-Parmer, modelo 7553-70, 6-600 rpm con el cabezal 77200-60 se muestran en la Figura 50 y en la Tabla 35.

Tabla 35 Calibración de bombas para corrida 3.1

Cole-Parmer 7553-70 Nivel (rpm)	Ismatec VC-280 Nivel (rpm)	Flujo (L min^{-1})
8	79	5.0 ± 0.4680
7	69	4.3 ± 0.0110
6	59	3.7 ± 0.0001
5	49	3.0 ± 0.0001
4	39	2.3 ± 0.0200
3	29	1.7 ± 0.0120
2	19	1.0 ± 0.0001
1	9	0.4 ± 0.0001

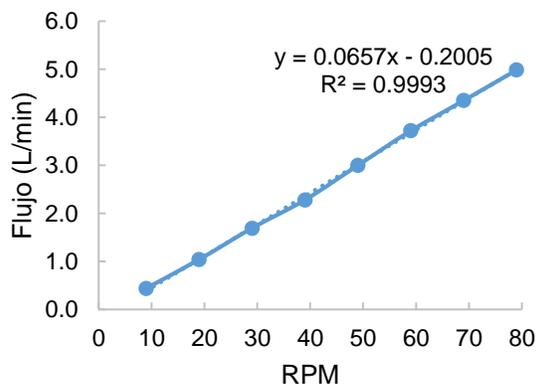


Figura 50 Calibración de bombas para corrida 3.1

Se decidió correr únicamente las condiciones del experimento D para evaluar el proceso (Corrida 3.1), el flujo para este tratamiento es de 3.8 L min^{-1} por lo que con la ecuación de la Figura 50, se obtiene el nivel a utilizarse para esta corrida (Cole-Parmer: 6 e Ismatec:60), sin embargo, como el sistema de bombeo es un acoplamiento de equipos de diferente potencia y marca, se corroboró nuevamente el flujo antes de iniciar la experimentación, obteniendo los mismos resultados en cuanto a las rpm en el controlador.

El resultado del grado de solubilidad esperado es de 1.66, sin embargo, tomando las medidas mencionadas el resultado es de -0.45% (Tabla 36), muy bajo comparado con los resultados esperados, incluso es negativo, lo cual puede ser un indicativo de que la materia orgánica soluble está siendo oxidada y por lo tanto el pretratamiento tiene un efecto contrario. Al analizar el diferencial de potencial en el pretratamiento nos podemos dar cuenta que nuevamente estuvo constante ya que la desviación estándar es de 0.25.

Tabla 36 Grado de solubilización obtenido en la corrida 3.1

Tipo de lodo	DQO soluble (mg L^{-1})	DQO total (mg L^{-1})	GS (%)
Lodo crudo	716 ± 18	29741 ± 7	-0.45 ± 0.0507
Lodo pretratado	583 ± 3	29170 ± 10	

Se decidió realizar una limpieza (limpieza 1), un cambio de polaridad y finalmente otra limpieza (Limpieza 2), los resultados se muestran en la Figura 51.

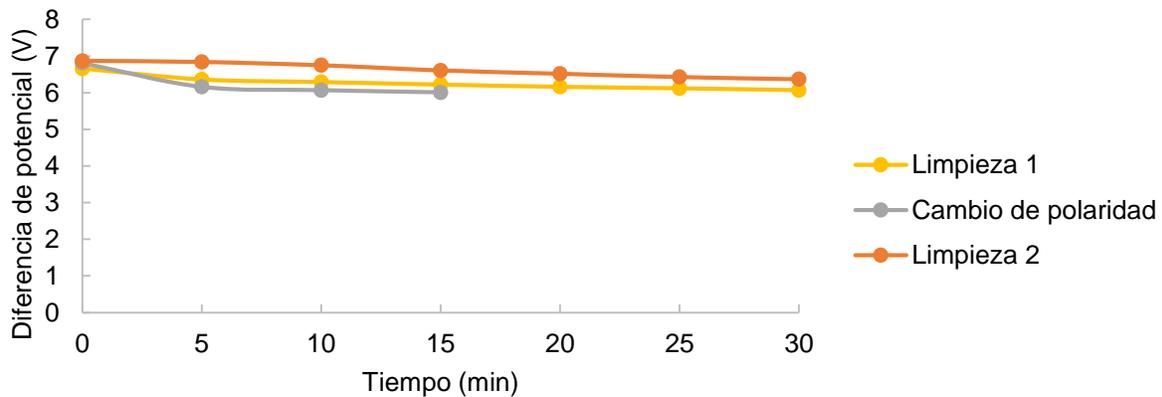


Figura 51 Comportamiento del potencial durante la limpieza 1, el cambio de polaridad y la limpieza 2

Una vez realizado esto se procedió a repetir el experimento “D”, los resultados se muestran en la Tabla 37(Corrída 3.2) donde se puede apreciar que el grado de solubilidad sigue sin ser el deseado.

Tabla 37 Resultados de la corrida 3.2

	DQO soluble (mg L ⁻¹)	DQO total (mg L ⁻¹)	GS (%)
Lodo crudo	208 ± 5	32923 ± 9	0.78 ± 0.0085
Lodo pretratado	464 ± 8	32858 ± 5	

Se procede a hacer nuevamente las limpiezas y el cambio de polaridad Figura 52.

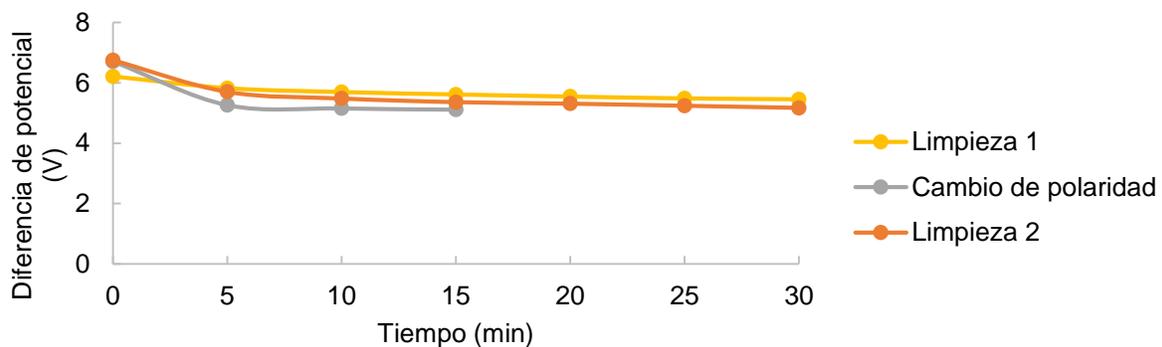


Figura 52 Comportamiento del potencial durante el pretratamiento

Se realizó nuevamente la degradación de cafeína con fin de evaluar nuevamente el estado de la celda, sin embargo, se obtienen resultados similares (Figura 53).

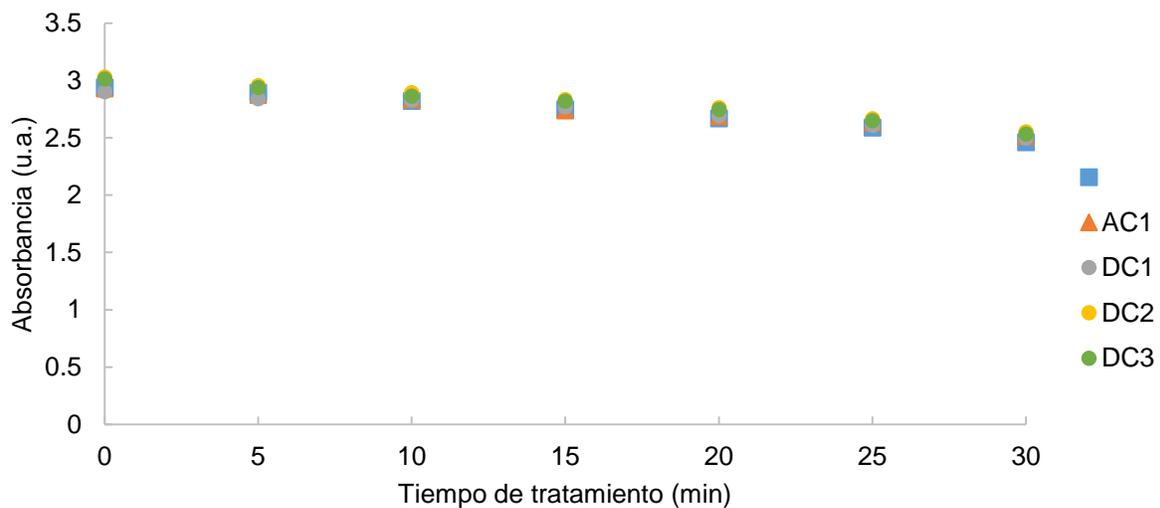


Figura 53 Degradación de cafeína

7.3.7 Análisis visual de los electrodos de BDD de la celda electroquímica

Con el objetivo de analizar las condiciones de los electrodos físicamente se procede con la apertura de la misma por un usuario autorizado y con experiencia en este tipo de celdas ya que de no ser abierta correctamente puede dar lugar al rompimiento de los electrodos. La Figura 54 muestra el interior de la celda y los electrodos de BDD.



Figura 54 Ánodo de la celda electroquímica

Aunque se sabe que los electrodos de BDD tienen una superficie inerte y por lo tanto tienen propiedades de adsorción débiles, la Figura 54 muestra el estado del ánodo de la celda, en donde aparentemente hay una formación de película polimérica, no obstante a que el potencial de celda fue constante durante cada pretratamiento. Hay varios autores que han reportado este fenómeno, uno de ellos es (Iniesta et al., 2001) quién reportó una disminución en la actividad del electrodo de BDD debida a la deposición de productos adhesivos poliméricos sobre la superficie del electrodo.

(Pereira et al., 2012) menciona que valores bajos de densidad de corriente, puede beneficiar el proceso de polimerización de compuestos fenólicos en la superficie del electrodo, disminuyendo así la eficiencia del proceso y por su parte (Zhao, Zhang, Liu, & Qu, 2010) indica que los electrodos deben limpiarse periódicamente para eliminar cualquier material de pasivación, con el objetivo de mantener la integridad de los electrodos. De la misma forma (Iniesta et al., 2001) menciona que la superficie del electrodo puede restaurar su actividad inicial mediante una polarización anódica en el mismo electrolito en la región de la descomposición del agua produciendo radicales hidroxilo, que oxidan la película polimérica en la superficie. Sin embargo, durante la corrida 3 se realizaban cambios de polaridad que no fueron suficientes como para reestablecer la actividad del electrodo.

Con el objetivo de reestablecer la actividad de los electrodos, se realizó una limpieza de los mismos, recirculando una solución de ácido nítrico al 10%, para tratar de eliminar las impurezas observadas en los electrodos, seguido de un cambio de polaridad durante 30 minutos bajo el mismo procedimiento indicado en las limpiezas. Después del cambio de polaridad se realizó otra prueba aplicando las condiciones del pretratamiento “D”, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 38, en donde, el resultado en el grado de solubilización no es el esperado.

Tabla 38 Grado de solubilización obtenido después de realizar la limpieza con ácido sulfúrico

Tipo de lodo	DQO soluble (mg L ⁻¹)	DQO total (mg L ⁻¹)	GS (%)
Lodo crudo	700 ± 53	29618 ± 12	-0.51 ± 0.0572
Lodo pretratado	550 ± 36	29077 ± 6	

Todos estos resultados muestran que la celda electroquímica no opera de manera correcta, lo cual, puede atribuirse al deterioro observado en los electrodos (Figura 54), los cuales presentan una película de material sobre la superficie así como la pérdida de material en la superficie del electrodo, efectos atribuidos al uso de la celda y a la poca eficiencia en la limpieza.

7.4 Resultados promedio

7.4.1 Análisis de mejores condiciones de pretratamiento

De lo anteriormente expuesto, se procedió a hacer un promedio de los resultados del grado de solubilización obtenidos de la corrida 1 y corrida 2 (Tabla 39).

Tabla 39 Resultados promedio correspondientes al grado de solubilización

Pretratamiento (ID)	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Flujo (L min ⁻¹)	GS (%)
A	15	10.0	1.8	0.68 ± 0.07
B	45	19.3	1.8	1.18 ± 0.41
C	15	28.6	3.8	1.18 ± 0.40
D	30	19.3	3.8	1.66 ± 0.17
E	30	28.6	1.8	0.59 ± 0.09
F	15	19.3	2.8	0.65 ± 0.20
G	45	28.6	2.8	1.00 ± 0.49
H	30	10.0	2.8	0.41 ± 0.14
I	45	10.0	3.8	0.86 ± 0.38

De esta manera, en la Tabla 39 podemos observar que el rango del grado de solubilidad obtenido en cada condición experimental osciló entre 0.41 hasta 1.66%. Es importante mencionar que, aunque las corridas 1 y 2 se realizaron con dos lodos provenientes de diferentes plantas de tratamiento que presentaban diferencias en el valor de pH (0.48 unidades), sólidos volátiles (14%) y conductividad (252 $\mu\text{S cm}^{-1}$) los resultados de cada pretratamiento con respecto al grado de solubilidad fueron semejantes lo que se atribuye a que la composición de los lodos es muy similar.

A continuación, se procedió a generar gráficos de contorno los cuales nos permiten la visualización del grado de solubilización en función de diferentes condiciones de operación, siendo las áreas más oscuras las que indican una mayor solubilización. La Figura 55 muestra el gráfico de contorno del grado de solubilización en función de diferentes condiciones en tiempo y densidad de corriente, en donde, el mayor grado de solubilización se obtiene en las condiciones de pretratamiento medias (19.3 mA cm⁻² y 30 min), en este sentido, a estas condiciones de densidad de corriente se favorece el rompimiento de flóculos asociado a la formación de radicales hidroxilo. El rompimiento de la pared celular provoca la liberación del material intracelular a la fase acuosa tal como ha sido reportado por (Hai ping Yuan et al., 2011) quien afirma que el rompimiento provoca un aumento en la concentración de proteínas y carbohidratos a la fase soluble.

En contraste, la parte izquierda del gráfico en donde se grafican las condiciones de pretratamiento bajas pareciera que bajo estas condiciones de densidad de corriente se necesitan tiempos de contacto más largos para alcanzar grados de solubilización alrededor del 1% lo que representa únicamente 45% del máximo grado de solubilización que puede ser obtenido. Opuesto a lo esperado, altas densidades de corriente no resultan en un mayor grado de solubilidad, lo cual puede explicarse por la aplicación de energía suficiente para la generación de radicales hidroxilo e incluso la formación de otras especies oxidantes (Feng, van Hullebusch, Rodrigo, Esposito, & Oturan, 2013), que favorecen la oxidación de la materia orgánica hasta su mineralización reduciendo de esta forma la cantidad de material orgánica disponible para la digestión anaerobia. Por el contrario, el grado de solubilización es bajo en tiempos de tratamiento muy cortos y densidades de corriente bajas, lo cual corresponde con lo reportado por (Hai ping Yuan et al., 2011) en donde, bajo estas condiciones únicamente se afecta la estructura externa del floculo.

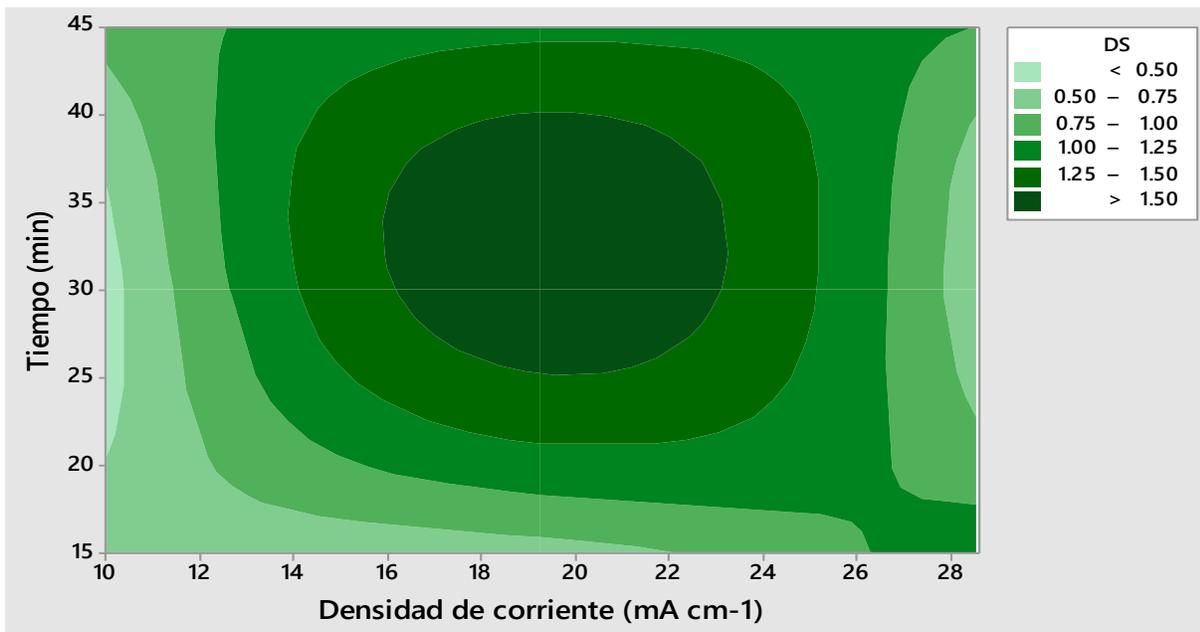


Figura 55 Gráfico de contorno; grado de solubilización en función del tiempo y la densidad de corriente.

La Figura 56 muestra el gráfico de contorno del grado de solubilización en función de diferentes condiciones en tiempo y flujo, el mayor grado de solubilización se obtiene cuando se aplican tiempos de tratamiento medios (30 min) y el flujo más alto (3.8 L min⁻¹). Estos resultados muestran claramente que el proceso está controlado por transferencia de masa a causa de que el lodo necesita entrar en contacto con la superficie del electrodo para que se lleve a cabo la oxidación, es decir, los radicales adsorbidos en la superficie del electrodo oxidan las moléculas orgánicas cerca de la superficie, generando así las limitaciones de transferencia de masa (Pereira et al., 2012).

La hidrodinámica de la celda también juega un papel muy importante en estos procesos (Nava, Butrón, & González, 2008) a consecuencia de que promueve el contacto entre los radicales y la materia orgánica. En este respecto (Feng et al., 2013) sugiere que estos procesos necesitan un diseño mecánico que promueva la turbulencia para así aumentar las eficiencias de oxidación, sin embargo, aunque la celda utilizada es comercial y no es posible alterar su geometría, el proveedor de la celda indica que dentro de la misma se encuentra un promotor de turbulencia que mejora el flujo del medio dentro de la misma (Figura 58). Otra reacción que promueve la turbulencia dentro de la celda es la formación de burbujas de hidrógeno en el ánodo (Ilhan, Kurt, Apaydin, & Gonullu, 2008), este fenómeno puede apreciarse mejor durante las limpiezas de la celda.

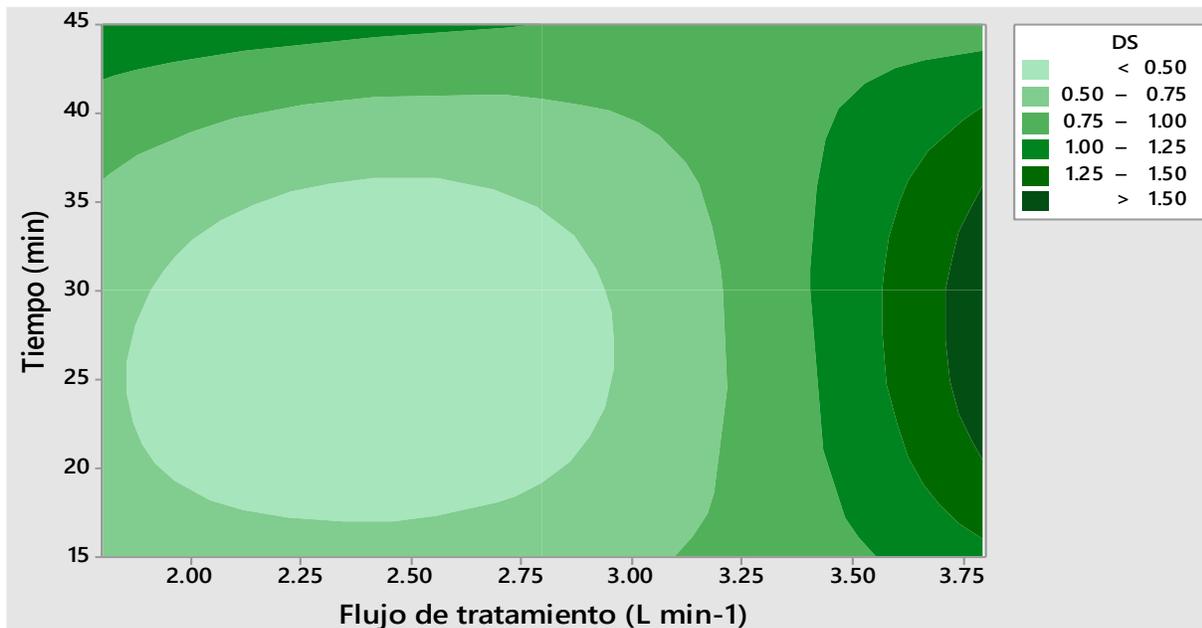


Figura 56 Gráfico de contorno; grado de solubilización en función del tiempo y el flujo de tratamiento.

La Figura 57 muestra el gráfico de contorno del grado de solubilización en función de diferentes condiciones en densidad de corriente y flujo de tratamiento, como se puede apreciar en la figura, al aumentar el flujo de tratamiento aumenta el grado de solubilización, bajo estas condiciones, pareciera que el grado de solubilización seguiría aumentando al utilizar flujos aún mayores a los probados (3.8 L min^{-1}). En términos de ahorro de energía la aplicación de densidades de corriente bajas es benéfico.

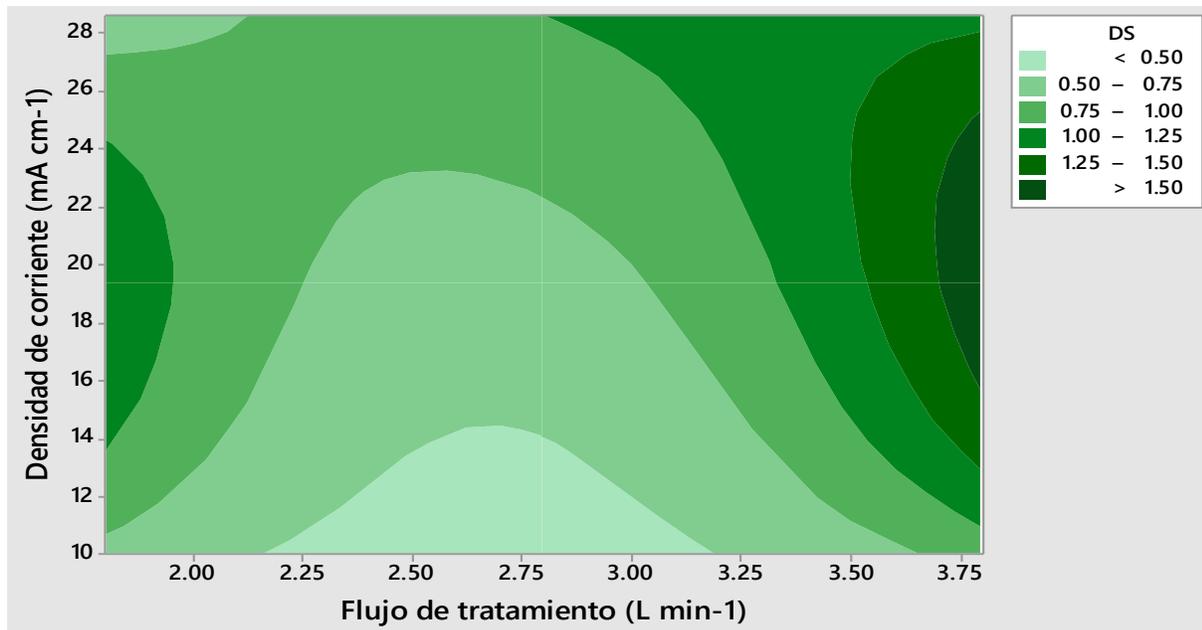


Figura 57 Gráfico de contorno; grado de solubilización en función de la densidad de corriente y el flujo de tratamiento.

En tal sentido, las mejores condiciones en donde el grado de solubilidad es mayor, se resumen a densidad de corriente media (19.3 mA cm⁻²), tiempo de tratamiento medio (30 min) y flujo alto (3.8 L min⁻¹).



Figura 58 Promotor de turbulencia

7.4.2 Análisis del diseño de experimentos

La Tabla 40 muestra los resultados de la relación S/N “grande es mejor” para cada pretratamiento ordenados de menor a mayor con respecto a la relación S/N, los valores obtenidos están dentro del rango de -7.7443 a 4.4022, de esta forma la mejor condición en cada nivel está relacionada con la relación S/N más alta, siendo el experimento D (S/N: 4.4022; 30 min, 19.3 mA cm⁻² y 3.8 L min⁻¹) el que cumple con esta característica, corroborando de esta forma las observaciones obtenidas mediante los gráficos de contorno.

Tabla 40 Resultados de la relación S/N

Pretratamiento (ID)	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Flujo (L min ⁻¹)	% GS	Relación S/N
H	30	10	2.8	0.41 ± 0.14	-7.7443
E	30	28.6	1.8	0.59 ± 0.09	-4.5830
F	15	19.3	2.8	0.65 ± 0.20	-3.7417
A	15	10	1.8	0.68 ± 0.07	-3.3498
I	45	10	3.8	0.86 ± 0.38	-1.3100
G	45	28.6	2.8	1.00 ± 0.49	0.0000
C	15	28.6	3.8	1.18 ± 0.40	1.4376
B	45	19.3	1.8	1.18 ± 0.41	1.4376
D	30	19.3	3.8	1.66 ± 0.17	4.4022

A partir de del gráfico de efectos principales (Figura 59), cada variable de diseño (tiempo, densidad de corriente y flujo de tratamiento) muestra su comportamiento en función de los tres niveles utilizados, siendo los valores más altos los correspondientes a las mejores condiciones de operación, tiempo de tratamiento 45 min, densidad de corriente 19.3 mA cm⁻² y flujo de 3.8 L min⁻¹.

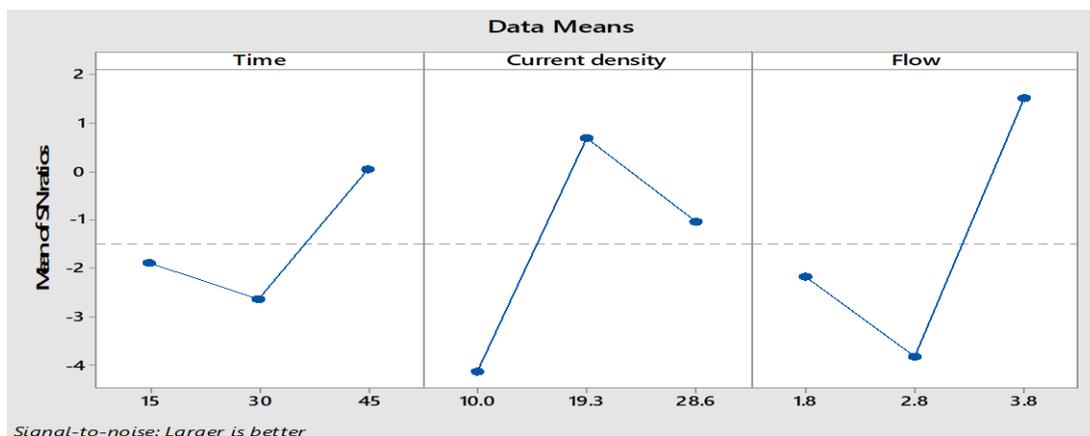


Figura 59 Gráfico de efectos principales para las relaciones S/N

Es importante resaltar que el único parámetro que hasta ahora no concuerda con las observaciones realizadas es el tiempo en el que ahora es 45 min, este comportamiento se atribuye al experimento “B” en donde el grado de solubilización es de 1.18%, sin embargo, el flujo utilizado en este experimento es de 1.8 L min⁻¹ y, por tanto, aunque es un grado de solubilización considerable, no estaríamos garantizando únicamente la solubilización si no también la mineralización.

El diseño de experimentos Taguchi también nos permite determinar el factor con mayor influencia en el grado de solubilización, mediante la variable “Delta” la cual se calcula restando los valores máximos de las relaciones S/N y los valores mínimos de las relaciones S/N para cada factor en donde el valor más alto de delta indica el factor experimental más significativo. De acuerdo con la Tabla 41 el valor mayor de Delta le corresponde al factor flujo (5.33) seguido de la densidad de corriente (4.83) y el factor que ejerció la menor influencia fue el tiempo (2.68) (Derdour et al., 2018b).

Tabla 41 Valores de delta para cada factor experimental

Nivel	Tiempo	Densidad de corriente	Flujo
1	-1.88464	-4.13473	-2.16505
2	-2.64171	0.69936	-3.82869
3	0.04254	-1.04844	1.50992
Delta	2.68424	4.83408	5.33861
Rank	3	2	1

Al realizar un análisis de varianza (ANOVA) da como resultado las mismas conclusiones que la relación S/N obtenida con el diseño de Taguchi en un intervalo de confianza del 95%, en este caso, los factores influyentes tendrán valores superiores a 1 (Googerdchian, Moheb, Emadi, & Asgari, 2018). Este análisis concuerda con los resultados obtenidos del valor delta, en donde el flujo (F = 1.91) es el factor más influyente, seguido por la densidad de corriente (F = 1.54), mientras que el tiempo tiene la menor importancia (F = 0.19).

7.4.3 Análisis de pH

La Figura 60 muestra el comportamiento de los valores de pH promedio de las corridas 1 y 2, en los cuales se puede observar un ligero incremento en todos los pretratamientos. (Pacheco et al., 2011) también reportó un incremento en el pH el cual atribuyó a los productos finales obtenidos, también comenta que en el caso de que se observe una disminución en este parámetro, este comportamiento se podría explicar por la formación de ácidos carboxílicos, generalmente los productos principales al final de la electrooxidación de compuestos orgánicos en los electrodos BDD (Pacheco et al., 2011), de esta manera, el valor del pH también puede ser un indicativo de la solubilización de la materia orgánica y no de la mineralización.

Al realizar el ANOVA correspondiente hay suficiente evidencia ($p=9.8 \times 10^{-07}$) para determinar estadísticamente que hay diferencia significativa entre el valor de pH del lodo crudo y del lodo pretratado ($F=53.53 > F_c=4.49$), siendo el lodo pretratado el que presenta valores mayores.

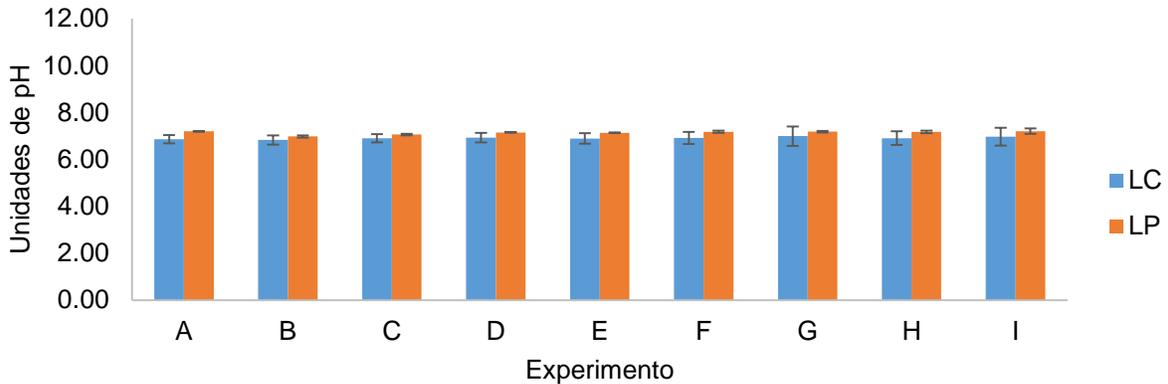


Figura 60 pH promedio de la corridas 1 y 2 correspondiente al lodo crudo (LC) y lodo pretratado (LP)

7.4.4 Análisis de sólidos volátiles

Debe recordarse que los residuos de lodos activados utilizados en esta investigación son una mezcla heterogénea de agua (~ 97%), sólidos inorgánicos (~ 0.6%) y sólidos orgánicos (~ 2.4%) que tienen variaciones espaciales y temporales en la concentración y calidad. Como los sólidos volátiles son un indicador de materia orgánica en el lodo, no mostraron variabilidad en las muestras analizadas (Figura 61). De acuerdo con el análisis de varianza (ANOVA), después del tratamiento electroquímico, los sólidos volátiles no mostraron una reducción significativa valor de $F(0,001) < F_{\text{crítico}}(4,130)$, lo que indica que no existe una oxidación aparente de la materia orgánica, a diferencia de estudios anteriores (> 13%) (Barrios, Cano, et al., 2016) en los que el objetivo era oxidar compuestos orgánicos.

Esto significa esencialmente que a medida que aumenta la densidad de corriente, los radicales hidroxilo generados reaccionan sólo con las partículas sólidas que alcanzan la superficie de los electrodos. Como resultado, también puede haber formación de otras especies oxidantes (persulfatos, percarbonatos o peróxido de hidrógeno) en la superficie del electrodo, las cuales viajarán a la solución teniendo un potencial de oxidación limitado sobre las partículas sólidas, ya que son oxidantes más débiles que el hidroxilo (Barrios, Cano, et al., 2016). Además, como se mencionó anteriormente, los lodos activados están compuestos principalmente de agua (~ 97%) y, por lo tanto, la posibilidad de que las partículas sólidas lleguen a la superficie del electrodo para que se oxiden completamente parece ser baja.

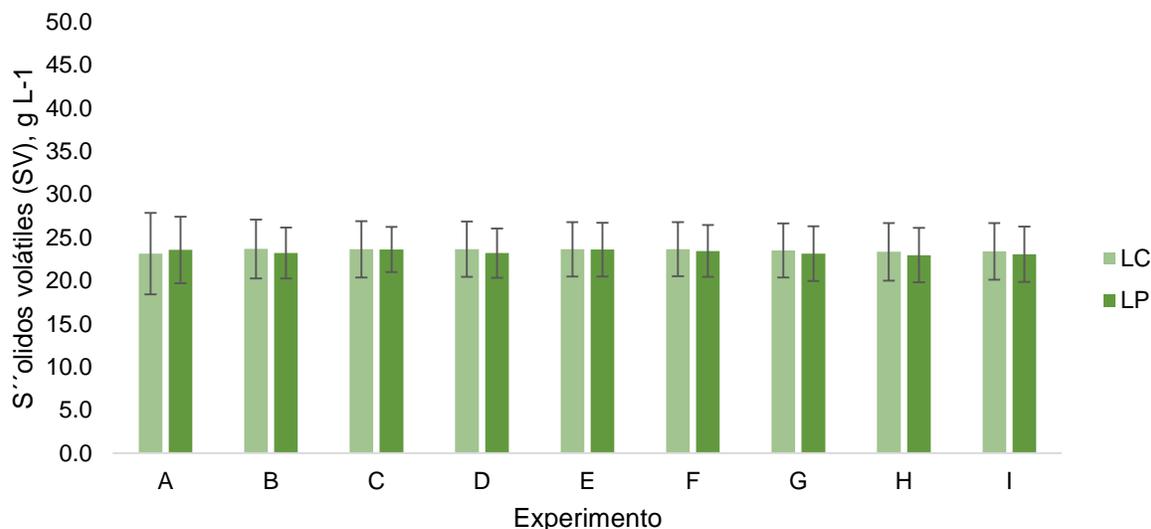


Figura 61 Análisis de sólidos volátiles

7.4.5 Análisis de carbohidratos y proteínas

Como se mencionó anteriormente, los procesos de pretratamiento tienen el objetivo de incrementar la degradabilidad del lodo por medio de la desintegración de los flóculos del lodo y la destrucción de la pared celular provocando la solubilización de materiales extracelulares e intracelulares en la fase acuosa (Pilli, Yan, et al., 2016), lo que hace que la materia orgánica extracelular e intracelular esté disponible para la degradación anaerobia (Feki et al., 2015; Tyagi et al., 2014), mejorando la tasa de digestión y reduciendo así el tiempo de retención hidráulico y por lo tanto el tamaño del reactor (Pilli, More, et al., 2015).

Diversos autores confirman que el pretratamiento electroquímico causa la ruptura de los flóculos del lodo y de las células microbianas, y por consiguiente dan lugar a la liberación de grandes cantidades de materia orgánica soluble, como proteínas y carbohidratos (J. Liu et al., 2016; Song et al., 2010; Haiping Yuan et al., 2016). En el caso de esta experimentación, la Tabla 42 muestra la concentración de carbohidratos y proteínas en la fase soluble antes y después de los pretratamientos de la corrida 2 (los resultados de la corrida 1 no se muestran debido a que en ese momento aún no estaba montada la técnica), en los cuales se presenta un aumento en la concentración de proteínas y de carbohidratos en la fase soluble después de aplicar las diferentes condiciones experimentales, este aumento está identificado en la tabla como “diferencia”.

Tabla 42 Concentración de carbohidratos y proteínas durante la corrida 2

ID	GS (%)	Concentración de proteínas (mg L ⁻¹)			Concentración de carbohidratos (mg L ⁻¹)		
		Lodo crudo	Lodo pretratado	Resta	Lodo crudo	Lodo pretratado	Resta
A	0.73 ± 0.0038	45 ± 4	142 ± 10	97	18 ± 1	49 ± 1	31
B	1.47 ± 0.0061	46 ± 7	294 ± 13	248	19 ± 1	89 ± 1	70
C	0.90 ± 0.0225	52±8	213 ± 3	161	24 ± 1	67 ± 3	43
D	1.54 ± 0.0469	57 ± 9	310 ± 1	253	26 ± 1	94 ± 1	68
E	0.66 ± 0.0449	54 ± 1	165 ± 8	111	28 ± 2	82 ± 8	54
F	0.79 ± 0.0158	55 ± 8	186 ± 1	131	27 ± 2	72 ± 1	45
G	1.35 ± 0.0294	76 ± 6	330 ± 10	254	30 ± 3	81 ± 1	51
H	0.51 ± 0.0159	68 ± 4	176 ± 3	108	21 ± 3	46 ± 7	25
I	1.12 ± 0.0436	59 ± 8	216 ± 4	157	35 ± 1	92 ± 9	57

Muchos autores coinciden en que estos resultados son el indicador de la lisis de las células microbianas por la acción directa de los radicales OH^{*} (L Appels et al., 2010; Doğan & Sanin, 2009; Tian et al., 2016; Yang et al., 2014; B. Yu et al., 2014; Hai ping Yuan et al., 2011). En particular, (Pilli, Yan, et al., 2016) ha definido 3 etapas durante el pretratamiento electroquímico en lodos:

1. La ruptura del flóculo
2. La lisis celular y la liberación del material intracelular
3. Conversión del material intracelular a proteínas lípidos y carbohidratos.

(Zhen et al., 2017a) ha propuesto una vía de degradación anaerobia a partir de un lodo pretratado (Figura 62). En una etapa previa a la hidrólisis, que se puede denominar como “solubilización”, la materia orgánica compleja es convertida a compuestos solubles como proteínas y carbohidratos por la aplicación de un pretratamiento. Estas sustancias serán hidrolizadas en la etapa de la “hidrólisis” que corresponde a la primer etapa de digestión anaerobia, en donde las proteínas y carbohidratos de la etapa anterior serán convertidos a aminoácidos, ácidos grasos de cadena larga, monosacáridos y alcoholes bajo la acción de enzimas extracelulares, convirtiéndolos en la segunda etapa “acidogénesis” a ácidos grasos volátiles (AGV’s) de cadena corta (por ejemplo propiónico, butírico, valérico) u otros subproductos como amoníaco (NH₃), hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂). En la siguiente etapa, la “acetogénesis” los ácidos grasos de cadena corta son convertidos en acetato e hidrógeno. Finalmente, en la etapa metanogénica se lleva a cabo como se menciona en el apartado 2.4.4.

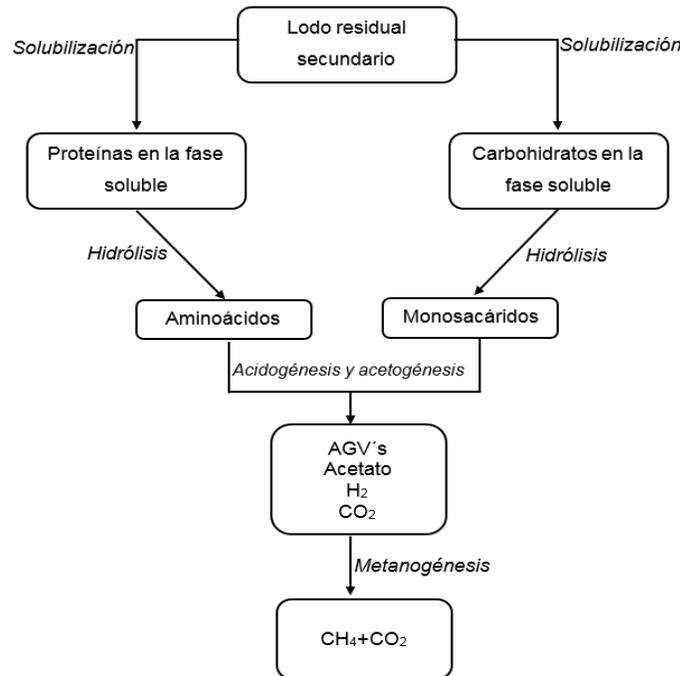


Figura 62 Vía de degradación de un lodo residual secundario pretratado.

La Tabla 42 muestra las concentraciones de carbohidratos y proteínas en la fase soluble del lodo crudo las cuales en promedio son 25 mg L^{-1} y 57 mg L^{-1} respectivamente. Estos valores no concuerdan con (Kim et al., 2003) quién reporta concentraciones de proteínas de 30 mg L^{-1} o con (Xu et al., 2014) quien reporta concentraciones de carbohidratos de 87 mg L^{-1} y proteínas de 28 mg L^{-1} . Por su parte, (Hai ping Yuan et al., 2011) ha reportado valores de proteínas en el orden de 4.33 a 11.5 mg L^{-1} y de 0.72 a 2.72 mg L^{-1} para carbohidratos. Con estos datos se corrobora que el lodo al ser una matriz heterogénea, presenta características que dependerán de factores como el proceso de operación de la planta, las características del agua residual, entre otros.

Por otra parte, los resultados de la Tabla 42 indican que hay una mayor solubilización de proteínas que de carbohidratos, lo cual concuerda con otros autores (Hai ping Yuan et al., 2011). Así mismo, si analizamos el experimento D, el cual, de acuerdo al análisis del diseño de experimentos es el pretratamiento óptimo, corresponde a la mayor cantidad de carbohidratos y proteínas solubilizados. La Figura 63 muestra las regresiones lineales entre el grado de solubilización obtenido por la Ecuación propuesta por (Lise Appels et al., 2010) y la concentración de carbohidratos en la fase soluble, esta relación tiene un coeficiente de correlación lineal de 0.69, mientras que el grado de solubilización y la concentración de proteínas tiene un coeficiente de correlación de 0.91.

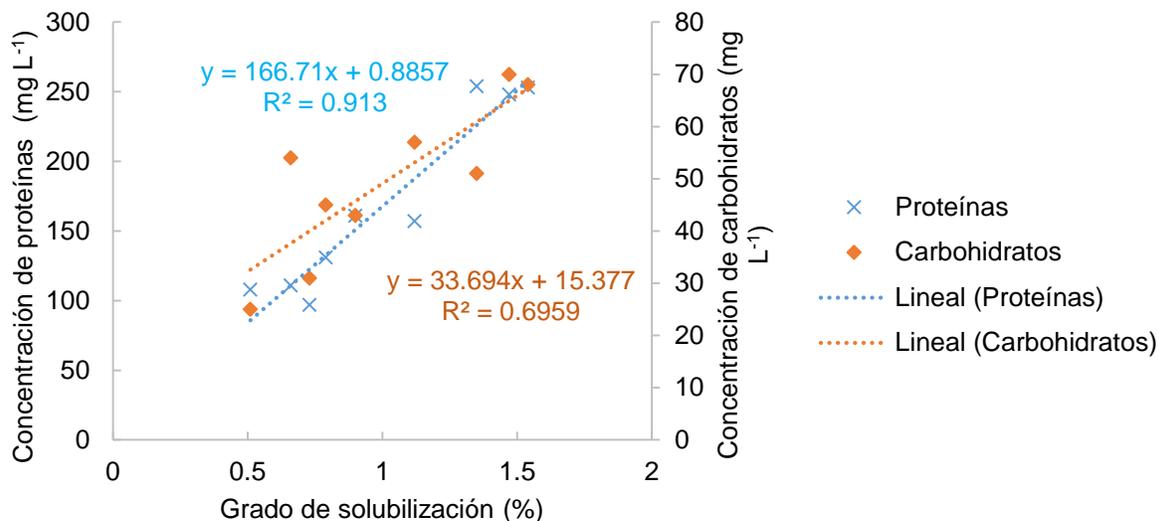


Figura 63 Regresión lineal entre el grado de solubilización y la solubilización de carbohidratos y proteínas.

La Tabla 43 presenta el análisis para determinar la relación entre el grado de solubilidad y la concentración de carbohidratos y proteínas en la fase soluble después de aplicar diferentes condiciones de operación durante los pretratamientos electroquímicos. El coeficiente de correlación mayor corresponde a la relación entre el grado de solubilidad y la concentración de proteínas ($r=0.96$). Este valor es muy cercano a 1 por lo que sugiere una correlación positiva perfecta o muy fuerte, por lo tanto, a medida que una variable aumenta la otra también lo hace. En el caso del grado de solubilidad y la concentración de carbohidratos ($r=0.83$) la correlación es positiva muy alta o fuerte.

Tabla 43 Coeficiente de correlación de Pearson entre las variables : grado de solubilización, concentración de proteínas y carbohidratos.

Variables	Coeficiente de correlación (r)
Grado de solubilidad y concentración de carbohidratos	0.83
Grado de solubilidad y concentración de proteínas	0.96

Diversos autores concluyen que la solubilización de carbohidratos y proteínas en diferentes proporciones también puede explicarse por la ruptura de las paredes celulares, sin embargo las proporciones reportadas no son generalizadas, por ejemplo, (L Appels et al., 2010) señala que los carbohidratos se encuentran primordialmente en las SPE y las proteínas dentro de las células por lo que la solubilización debería darse en proporciones iguales, por su parte (Houtmeyers et al., 2014) plantea que la lisis se daría cuando hay una mayor cantidad de proteínas que de carbohidratos solubilizados ya que la pared celular presenta una mayor cantidad de proteínas.

En tal contexto aún no hay un acuerdo en cuanto a la acción de los radicales en el rompimiento de las células debido a la heterogeneidad de la muestra o las diferentes condiciones en los pretratamientos electroquímicos.

7.5 Estimación del potencial bioquímico de metano (EPBM)

Existen varios métodos de estimación de metano para predecir su producción basados en la medición de los componentes orgánicos del sustrato, (Gunaseelan, 2007) por ejemplo, reporta valores fijos con respecto al contenido de carbohidratos y proteínas de 415 y 496 L CH₄ kgSV⁻¹ respectivamente. Otros autores reportan modelos matemáticos incluyendo diferentes componentes, uno de los más utilizados es el propuesto por (Møller, Sommer, & Ahring, 2004) y ampliamente utilizado por (Triolo, Sommer, Møller, Weisbjerg, & Jiang, 2011).

$$EPBM = ((AGV's * 373) + (G * 1014) + (P + 496) + (C + 415) + (L * 727)) * 0.001 \text{ (Ecuación 4)}$$

Donde, EPBM está en L CH₄ kgSV⁻¹, AGV's son ácidos grasos volátiles, G son lípidos, P proteínas, C carbohidratos y L Lignina todos expresados en unidades de g kgSV⁻¹. (Nielfa, Cano, & Fdz-Polanco, 2015) propone el siguiente modelo, utilizando las mismas variables y unidades que el modelo anterior:

$$EPBM = ((415 * C) * (496 * P) + (1014 * G)) * 0.001 \text{ (Ecuación 5)}$$

De las ecuaciones anteriores podemos decir que son iguales con respecto al coeficiente de cada término independientemente si pertenecen a un modelo o a un valor de referencia, también podemos ver que la descomposición de carbohidratos proporciona una menor cantidad de metano, mientras que la composición de lípidos conduce a una mayor cantidad.

A este respecto, se utilizó la ecuación 5 para predecir la producción de metano de los pretratamientos realizados, se utilizarán los datos de la Corrida 2 ya que son los datos que se encuentran completos. La Tabla 44 muestra la diferencia entre los valores de potencial bioquímico de metano del lodo crudo con respecto al lodo pretratado para cada pretratamiento, en donde el pretratamiento "D" muestra una mayor diferencia de metano con respecto al lodo crudo de 1.8 a 9.1 L CH₄ kgSV⁻¹.

Tabla 44 Estimación del potencial bioquímico de metano, Corrida 2

ID	EPBM (L kgSV ⁻¹)		
	Lodo crudo(L kgSV ⁻¹)	Lodo pretratado(L kgSV ⁻¹)	Diferencia (L kgSV ⁻¹)
A	1.506	4.369	2.863
B	1.444	8.652	7.208
C	1.675	6.133	4.457
D	1.826	9.102	7.276
E	1.794	5.412	3.619
F	1.795	5.727	3.932
G	2.357	9.445	7.089
H	2.023	5.132	3.109
I	2.079	6.983	4.904

7.6 Balance energético

Una consideración importante para evaluar la aplicación de este pretratamiento es el beneficio económico y aunque el pretratamiento electroquímico incrementa la producción de metano, el proceso requiere energía en equipos como bombas, mezclador y la celda electroquímica. (Rojas Remis & Mendoza Espinosa, 2012) reporta que la implementación de un sistema de digestión anaerobia reduce hasta un 24% el volumen de lodos residuales y produce un 25% adicional de energía, resultando en una reducción del 30% en el costo anual de manejo y disposición de lodos residuales y que como parte de la viabilidad económica para la instalación de un sistema de digestión anaeróbica se debe considerar que la producción mínima por hora de CH₄ debe ser de 5 m³.

La Tabla 45, se presenta el balance de energía correspondiente a cada pretratamiento con las siguientes consideraciones: el volumen de biogás generado es el presentado en la Tabla 44 producido únicamente bajo la consideración de sustratos a los carbohidratos y proteínas presentes en la fase soluble. De acuerdo con lo anterior y con fines de una comparación al pretratamiento, únicamente se considera la energía utilizada por la fuente de poder.

La energía utilizada por la fuente de poder se obtuvo dividiendo el consumo de energía (Wh) (Tiempo de tratamiento*corriente aplicada*diferencia de potencial promedio) entre el volumen de muestra (1L). El potencial de generación de energía a partir del metano se consideró de 9.8 kWh por cada 1 m³ de CH₄ (Rojas Remis & Mendoza Espinosa, 2012). La energía neta se obtuvo mediante la resta entre la energía generada por el metano y la utilizada por la fuente de poder y el porcentaje de energía recuperado se obtuvo aplicando una regla de tres en donde, el 100% es la energía utilizada por la fuente de poder.

Tomando en cuenta todas las consideraciones anteriores, la energía neta en ninguno de los pretratamientos anteriores es positiva, sin embargo, este balance al ser realizado únicamente con la fracción soluble de proteínas y carbohidratos es sólo una aproximación de la producción real ya que hace falta considerar la fracción particulada además de algunos otros componentes como lípidos. No obstante, el porcentaje de energía recuperado va desde el 17 al 83 % el cual es bastante alto.

Tabla 45 Balance energético

ID	Energía utilizada por la fuente de poder	Energía generada por el metano	Energía neta	Energía recuperada
	(Wh L ⁻¹)	(Wh L ⁻¹)	(Wh L ⁻¹)	(%)
A	1.2	1.01	-0.21	83
B	7.9	1.97	-5.97	25
C	4.4	1.42	-2.95	32
D	5.2	2.07	-3.14	40
E	8.8	1.25	-7.60	14
F	2.6	1.32	-1.25	51
G	12.7	2.14	-10.55	17
H	2.3	1.15	-1.10	51
I	3.4	1.58	-1.78	47

8 CONCLUSIÓN

Las diferentes condiciones de operación de un proceso electroquímico en términos de densidad de corriente, flujo y tiempo, dieron como resultado diversos grados de solubilización de la materia orgánica. El grado máximo de solubilización obtenido fue de 1.78%, que parece ser bajo en comparación con otros tratamientos de oxidación avanzada, sin embargo, es comparable con los valores obtenidos en condiciones similares (2.1 - 2.8%) (Barrios, Duran, et al., 2016), destacando esta similitud independientemente de las características del lodo residual municipal. Se logró identificar las mejores condiciones de operación del pretratamiento, densidad de corriente 19.3 mA cm^{-2} , flujo 3.8 L min^{-1} y tiempo de tratamiento 30min, siendo así todos los resultados obtenidos en el presente trabajo relevantes para el posterior seguimiento de la línea de investigación.

El diseño de experimentos confirmó que el factor más importante en el pretratamiento, el cual es el flujo de tratamiento, indicando que el proceso está limitado por la transferencia de masa y requiere flujos altos que promuevan la turbulencia dentro de la celda. Estos resultados también fueron corroborados por gráficos de contorno y un análisis de varianza ANOVA.

La acción de los radicales generados en la celda electroquímica y los agentes oxidantes provenientes de la solución electrolito (peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y/o sulfato (SO_4^-)) logran la misma degradación, lo que preliminarmente sugiere que la superficie activa del electrodo no sufrió algún daño, al mismo tiempo el comportamiento de la diferencia del potencial durante los pretratamientos y limpiezas corroboran el buen estado de los mismo, sin embargo, al abrir la celda y observar físicamente el estado de la superficie electródica hay la posible formación de una película polimérica indicando así que la degradación de cafeína y la diferencia de potencial no son necesariamente indicadores del buen estado de los mismos.

Al igual que el incremento en la materia orgánica soluble después de los pretratamientos con respecto al lodo crudo, se demostró la solubilización de carbohidratos y proteínas, incrementos relacionados con la ruptura celular y la consecuente liberación de material intracelular y extracelular provocado por los radicales generados durante el pretratamiento electroquímico. Aunque diversos autores concuerdan en que los radicales provocan la ruptura de la pared celular, las proporciones en las que los carbohidratos y proteínas son liberadas aún sigue en estudio y cambia en función del pretratamiento utilizado.

Los parámetros como pH y sólidos volátiles no presentan diferencia significativa durante el pretratamiento, ni indicativos de mineralización ya que en el caso del valor de pH este puede decrecer por la formación de ácidos durante el proceso de mineralización de materia orgánica y en el caso de los sólidos volátiles un decremento en su valor también sería atribuido a la mineralización.

La energía teórica recuperada considerando únicamente la producción de metano proveniente de los carbohidratos y proteínas solubles con respecto al consumo de energía suministrado por la fuente de poder presenta un balance negativo al recuperar un porcentaje del 14 al 83%.

De acuerdo con la bibliografía presentada, el pretratamiento puede mejorar el proceso de digestión anaerobia a través de la disminución de los tiempos de digestión (Nah et al., 2000), y su consecuente efecto en la reducción del tiempo de retención hidráulico y por lo tanto su efecto en el tamaño del digestor, el costo de fabricación y mantenimiento del mismo (Lise Appels et al., 2008; Xu et al., 2014) (Xu et al., 2014).

9 RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto y tomando en consideración que el factor “flujo de tratamiento” es el que tiene una mayor influencia en el grado de solubilización de la materia orgánica, se recomienda realizar un nuevo diseño de experimentos aumentando el flujo de tratamiento.

Así mismo, sería interesante conocer el efecto que provocan los radicales al romper la pared celular o la destrucción de los flóculos, en las características físicas y químicas del lodo. por ejemplo, viscosidad, resistencia a la filtración, tamaño de partícula, liberación de ácidos grasos volátiles, los cuales son factores que podrían de alguna forma influir en un mejor desempeño del proceso de digestión anaerobia. Así mismo, se recomienda la obtención de imágenes de SEM para la visualización y evidencia del rompimiento del floculo.

Se sugiere también la adquisición de un electrodo de referencia en cada compra de electrodos para poder realizar algunas otras pruebas de utilidad como, por ejemplo, la realización de un voltamperograma cíclico para determinar la densidad de corriente en la que se obtiene el potencial para la generación del radical, así como para conocer el potencial de reacción.

Mediante la apertura constante de la celda, buscar un método de limpieza efectivo para garantizar la limpieza adecuada de la superficie de los electrodos y evitar la formación de películas poliméricas o acumulación de material inerte en el distribuidor de flujo.

Se sugiere realizar análisis para la cuantificación de iones presentes en las muestras de lodo residual crudo y pretratado con la finalidad de evaluar el efecto en la formación de diversos agentes oxidantes además del radical hidroxilo, que puedan coadyuvar en la solubilización de la materia orgánica.

10 REFERENCIAS

- Adevale, P., Vithanage, L. N., & Christopher, L. (2017). Optimization of enzyme-catalyzed biodiesel production from crude tall oil using Taguchi method. *Energy Conversion and Management*, 154(July), 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.045>
- Akoglu, H. (2018). User's guide to correlation coefficients. *Turkish Journal of Emergency Medicine*, 18(August), 91–93. <https://doi.org/10.1016/j.tjem.2018.08.001>
- Anjum, M., Al-Makishah, N. H., & Barakat, M. A. (2016). Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 615–632. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.022>
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Appels, L., Degreè, J., Van der Bruggen, B., Van Impe, J., & Dewil, R. (2010). Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 101(15), 5743–5748. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.068>
- Appels, L., Nys, B., Lauwers, J., Van Impe, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2010). Thermal hydrolysis as a pre-treatment for enhancing the anaerobic digestion of waste activated sludge: influence on sludge characteristics and digestibility, 8–11.
- Arfanis, M. K., Adamou, P., Moustakas, N. G., Triantis, T. M., Kontos, A. G., & Falaras, P. (2017). Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.098>
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., & Lens, P. N. L. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, 123, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.035>
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P. N. L., & Pirozzi, F. (2014). Enhanced anaerobic digestion of food waste by thermal and ozonation pretreatment methods. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.042>
- Asselin, M., Drogui, P., Benmoussa, H., & Blais, J. F. (2008). Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, 72(11), 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.067>
- Bagastyo, A. Y., Batstone, D. J., Kristiana, I., Escher, B. I., Joll, C., & Radjenovic, J. (2014). Electrochemical treatment of reverse osmosis concentrate on boron-doped electrodes in undivided and divided cell configurations. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.060>
- Bagastyo, A. Y., Batstone, D. J., Rabaey, K., & Radjenovic, J. (2013). Electrochemical oxidation of electro-dialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb and boron-doped diamond electrodes. *Water Research*, 47, 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.001>
- Bagastyo, A. Y., Radjenovic, J., Mu, Y., Rozendal, R. A., Batstone, D. J., & Rabaey, K. (2011). Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal

- oxide (MMO) titanium coated electrodes. *Water Research*, 45(16), 4951–4959. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.039>
- Baldry, M. G. C. (1983). The Bactericidal, fungicidal and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid. Vol. 54, 417-423. *J. of Appl. Bact.*, 54, 417–423.
- Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Chem. Soc. J. Mex. Chem. Soc.*, 58(3), 256–275.
- Barrera Díaz, C. E. (2014). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*.
- Barrios, J. A., Becerril, E., De León, C., Barrera-Díaz, C., & Jiménez, B. (2015). Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. *Fuel*, 149, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.055>
- Barrios, J. A., Cano, A., Becerril, J. E., & Jiménez, B. (2016). Influence of solids on the removal of emerging pollutants in electrooxidation of municipal sludge with boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.018>
- Barrios, J. A., Duran, U., Cano, A., Cisneros-Ortiz, M., & Hernández, S. (2016). Sludge electrooxidation as pre-treatment for anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 1–7. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.555>
- Benitez, F. J., Acero, J. L., & Real, F. J. (2002). Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 89, 51–65.
- Bogdanowicz, R., Fabiańska, A., Golunski, L., Sobaszek, M., Gnyba, M., Ryl, J., ... Siedlecka, E. M. (2013). Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes. *Diamond and Related Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.004>
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P., & Carrère, H. (2006). Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.005>
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2004). Modeling of Wastewater Electro-oxidation Processes Part II. Application to Active Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 1923–1931. <https://doi.org/10.1021/ie0341303>
- Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., & Sáez, C. (2005). Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research*, 39, 2687–2703. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.042>
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., & Morgan-Sagastume, F. (2012). The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, 32, 1634–1650. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.016>
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Ferrer, I. (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Catalkaya, E. C., & Kargi, F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill

- effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.023>
- Chang, Y., Yang, D., & Guo, Y. (2018). Laser ultrasonic damage detection in coating-substrate structure via Pearson correlation coefficient. *Surface and Coatings Technology*, #pagerange#. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.005>
- Charnier, C., Latrille, E., Jimenez, J., Lemoine, M., Boulet, J.-C., Miroux, J., & Steyer, J.-P. (2017). Fast characterization of solid organic waste content with near infrared spectroscopy in anaerobic digestion. *Waste Management*, 59, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.029>
- Chávez Guerrero, E. I. (2006). *Construcción de dos celdas electroquímicas escala laboratorio para la electrogeneración del reactivo de fenton y para oxidación anódica. (Tesis de maestría)*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M. J., & Lopes, A. (2009). Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.022>
- Comninellis, C., & Chen, G. (2010). *Electrochemistry for the environment. Electrochemistry for the Environment*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8>
- CONAGUA. (2015). Inventario Nacional De Plantas Municipales De Potabilización Y De Tratamiento De Aguas Residuales En Operación. Diciembre 2014. *Semarnat*, 308.
- Cui, Y. hong, Li, X. yan, & Chen, G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.026>
- de Lemos Chernicharo, C. A. (2007). Biological Wastewater Treatment Series. In *Biological Wastewater Treatment Series*.
- Dentel, S. K., & Qi, Y. (2014). Management of Sludges, Biosolids, and Residuals. In *Comprehensive Water Quality and Purification* (pp. 225–243). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00049-9>
- Derdour, F. Z., Kezzar, M., & Khochemane, L. (2018a). Optimization of penetration rate in rotary percussive drilling using two techniques: Taguchi analysis and response surface methodology (RMS). *Powder Technology*, 339, 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.030>
- Derdour, F. Z., Kezzar, M., & Khochemane, L. (2018b). Optimization of penetration rate in rotary percussive drilling using two techniques: Taguchi analysis and response surface methodology (RMS). *Powder Technology*, 339, 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.030>
- Doğan, I., & Sanin, F. D. (2009). Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Research*, 43, 2139–2148. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.023>
- Dumas, C., Perez, S., Paul, E., & Lefebvre, X. (2010). Combined thermophilic aerobic process and conventional anaerobic digestion: Effect on sludge biodegradation and methane production. *Bioresource Technology*, 101, 2629–2636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.065>
- Erden, G., & Filibeli, A. (2010). Improving anaerobic biodegradability of biological

- sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.144>
- Eskicioglu, C., Kennedy, K. J., & Droste, R. L. (2006). Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment. *Water Research*, *40*, 3725–3736. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.017>
- Feki, E., Khoufi, S., Loukil, S., & Sayadi, S. (2015). Improvement of anaerobic digestion of waste-activated sludge by using H₂O₂ oxidation, electrolysis, electro-oxidation and thermo-alkaline pretreatments. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4677-2>
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. a., Esposito, G., & Oturan, M. a. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, *228*, 944–964. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>
- Frølund, B., Palmgren, R., Keiding, K., & Nielsen, P. H. (1996). Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research*, *30*(8), 1749–1758. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00323-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00323-1)
- Frontistis, Z., Brebou, C., Venieri, D., Mantzavinos, D., & Katsaounis, A. (2011). BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1002/jctb.2669>
- Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P., & Ahring, B. K. (2003). Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research*, *37*, 4561–4572. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00401-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00401-9)
- Girovich, M. J. (1996). *Biosolids treatment and Management: Processes for beneficial use*. New York: CRC Press.
- Googerdchian, F., Moheb, A., Emadi, R., & Asgari, M. (2018). Optimization of Pb(II) ions adsorption on nanohydroxyapatite adsorbents by applying Taguchi method. *Journal of Hazardous Materials*, *349*(August 2017), 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.056>
- Google. (s.f). [Mapa de la Ciudad de México en Google maps]. Recuperado el 29 de septiembre, 2017, de <https://www.google.com/maps/@19.4126307,-99.2116702,12z>
- Gunaseelan, V. N. (2007). Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresource Technology*, *98*(1), 1270–1277.
- Hosseini Koupaie, E., & Eskicioglu, C. (2016). Conventional heating vs. microwave sludge pretreatment comparison under identical heating/cooling profiles for thermophilic advanced anaerobic digestion. *Waste Management*, *53*, 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.014>
- Houtmeyers, S., Degrève, J., Willems, K., Dewil, R., & Appels, L. (2014). Comparing the influence of low power ultrasonic and microwave pre-treatments on the solubilisation and semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, *171*, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.029>
- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullu, M. T. (2008). Treatment of leachate by

- electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.035>
- Ince, N. H. (1999). “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00295-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00295-4)
- Indermuhle, C., Martín, M. J., Sáez, C., Robles, J., Cañizares, P., García-reyes, J. F., ... Rodrigo, M. A. (2013). Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 93(9), 1720–1725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.047>
- Iniesta, J., Michaud, P. A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., & Comninellis, C. (2001). Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46, 3573–3578. Retrieved from www.elsevier.com/locate/electacta
- Jih-Gaw, L., Chang, C. N., & Chang, S. C. (1997). Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Bioresource Technology*, 62(3), 85–90. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00121-1)
- Juang, Y., Nurhayati, E., Huang, C., Pan, J. R., & Huang, S. (2013). A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.042>
- Karthikeyan, R., Selvam, A., Yu, K., & Wong, J. W. (2016). Bioresource Technology Influence of ionic conductivity in bioelectricity production from saline domestic sewage sludge in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 200, 845–852. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.101>
- Kim, J., Park, C., - Hyun Kim, T., Lee, M., Kim, S., Eung - Wook Kim, S., & Lee, J. (2003). Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(3), 271–275. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(03\)80028-2](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(03)80028-2)
- Koustrup, M., Nierychlo, M., Haaning, A., Larsen, P., Lykkegaard, M., & Halkjær, P. (2017). Unified understanding of physico-chemical properties of activated sludge and fouling propensity. *Water Research*, 120, 117–132. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.056>
- LeBlanc, R. J., Matthews, P., & Richard, R. P. (2008a). *Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource. Proceedings of the Water Environment Federation*. <https://doi.org/10.2175/193864709793846402>
- LeBlanc, R. J., Matthews, P., & Richard, R. P. (2008b). *Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource. Proceedings of the Water Environment Federation*. <https://doi.org/10.2175/193864709793846402>
- Liu, H., & Fang, H. H. P. (2002). Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges. *Journal of Biotechnology*, 95(3), 249–256. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00025-1)
- Liu, J., Yu, D., Zhang, J., Yang, M., Wang, Y., Wei, Y., & Tong, J. (2016). Rheological properties of sewage sludge during enhanced anaerobic digestion with microwave-H₂O₂ pretreatment. *Water Research*, 98, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.073>
- Luduvic, M. (2007). Sludge Treatment and Disposal. In *Biological Wastewater*

- Treatment Series* (6ta ed.). New York: Biological Wastewater Treatment Series. IWA Publishing.
- Mantell, C. L. (2003). *Electrochemical Engineering* (4th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Martínez-Arce, A. (2013). *Optimización de la producción de metano a partir de la codigestión anaerobia de residuos orgánicos. (Tesis de maestría) Universidad Nacional Autónoma de México.*
- Martínez-Huitle, C. A., & Andrade, L. S. (2011). Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Quim. Nova*, *34*(5), 850–858.
- Metcalf, &, & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse.* <https://doi.org/10.1002/ep.10149>
- Møller, H. B., Sommer, S. G., & Ahring, B. K. (2004). Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*, *26*(5), 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.008>
- Morita, M., & Sasaki, K. (2012). Factors influencing the degradation of garbage in methanogenic bioreactors and impacts on biogas formation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *94*(3), 575–582. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-3953-z>
- Mu, Y., Liu, X., & Wang, L. (2018). A Pearson's correlation coefficient based decision tree and its parallel implementation. *Information Sciences*, *435*, 40–58. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2017.12.059>
- Nah, W., Kang, Y. W., Hwang, K.-Y., & Song, W.-K. (2000). Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research*, *34*(8), 2362–2368.
- Nava, J. L., Butrón, E., & González, I. (2008). Importance of Hydrodynamic Conditions on the Electrochemical Incineration of Cresols, Indigo Textile Dye and Vinasses Present in Industrial Wastewater Using a Filter-Press- Type Fm01-Lc Reactor With Bdd Electrodes. *J. Environ. Eng. Manage*, *18*(3), 221–230.
- Nickel, K., & Neis, U. (2007). Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation. *Ultrasonics Sonochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.012>
- Nielfa, A., Cano, R., & Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.10.005>
- Nouha, K., NV, H., Song, Y., RD, T., & RY, S. (2016). Characterization of Extracellular Polymeric Substances (Eps) Produced by Cloacibacterium normanense Isolated from Wastewater Sludge for Sludge Settling and Dewatering. *Journal of Civil & Environmental Engineering*, *05*(06). <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000191>
- Ortíz-Hernández, M. L., Gutiérrez-Ruiz, M. E., & Sánchez-Salinas, E. (1995). Propuesta de manejo de los lodos residuales de la planta de tratamiento de la ciudad industrial del valle de Cuernavaca, Estado de Morelos, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, *11*(2), 105–115. Retrieved from <http://www.aba-agroecologia.org.br/revistas/index.php/cad/article/view/4730>
- Pacheco, M. J., Santos, V., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2011). Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.108>
- Parkin, G. F., & Owen, W. F. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering*, *112*(5), 867–920.

- Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2012). Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemical Engineering Journal*, 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.057>
- Pilli, S., More, T. T., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2016). Fenton pre-treatment of secondary sludge to enhance anaerobic digestion: Energy balance and greenhouse gas emissions. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.056>
- Pilli, S., More, T., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2015). Anaerobic digestion of thermal pre-treated sludge at different solids concentrations e Computation of mass-energy balance and greenhouse gas emissions. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.023>
- Pilli, S., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2015). Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(6), 669–702. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.876527>
- Pilli, S., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2016). Anaerobic digestion of ultrasonicated sludge at different solids concentrations - Computation of mass-energy balance and greenhouse gas emissions. *Journal of Environmental Management*, 166, 374–386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.041>
- Raut, A. S., Cunningham, G. B., Parker, C. B., Klem, E. J. D., Stoner, B. R., Deshusses, M. A., & Glass, J. T. (2014). Disinfection of E. Coli Contaminated Urine Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(12), 81–85. <https://doi.org/10.1149/2.1121410jes>
- Rodrigo, M. A., Cañizares, P., Llanos, J., Lobato, J., & Sáez, C. (2014). Fundamentos de Electroquímica Ambiental. In *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*.
- Rodríguez Arzave, J. A. (1987). *Manual de prácticas de observación*.
- Rojas Remis, R., & Mendoza Espinosa, L. G. (2012). Utilización de biosólidos para la recuperación energética en México. *Producción+Limpia*, 7(2), 74–94.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater, 16(2), 211–223.
- Sadrzadeh, M., & Mohammadi, T. (2008). Sea water desalination using electrodialysis. *Desalination*, 221(1–3), 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.103>
- Sambusiti, C., Monlau, F., Ficara, E., Carrère, H., & Malpei, F. (2013). A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Applied Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.060>
- Sanin, F. D., Clarkson, W., & Vesilind, P. A. (2011). *Sludge Engineering: The treatment and disposal of wastewater sludges*. Pennsylvania: DEStech Publications Inc.
- Särkkä, H., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2015). Recent developments of electro-oxidation in water treatment - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.016>
- Song, L. J., Zhu, N. W., Yuan, H. P., Hong, Y., & Ding, J. (2010). Enhancement of waste activated sludge aerobic digestion by electrochemical pre-treatment. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.052>
- Souza, F. L., Saéz, C., Lanza, M. R. V., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2016). The

- effect of the sp³/sp²carbon ratio on the electrochemical oxidation of 2,4-D with p-Si BDD anodes. *Electrochimica Acta*, 187, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.031>
- Spinosa, L., & Vesilind, P. A. (2001). *Sludge into biosolids: Processing, Disposal, Utilization*. London: IWA publishing.
- Tian, X., Trzcinski, A. P., Lin, L., & Ng, W. J. (2016). Enhancing sewage sludge anaerobic " re-digestion " with combinations of ultrasonic, ozone and alkaline treatments. *Environmental Chemical Engineering*, 4, 4801–4807. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.032>
- Torres Lozada, P., Arturo Madera, C., & Silva Leal, J. A. (2009). Eliminación de patógenos en biosólidos por estabilización alcalina. *Acta Agronómica*, 58, 197–205.
- Triolo, J. M., Sommer, S. G., Møller, H. B., Weisbjerg, M. R., & Jiang, X. Y. (2011). A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential. *Bioresource Technology*, 102(20), 9395–9402. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.026>
- Turovskiy, I. S., & Mathai, P. K. (2005). *Wastewater Sludge Processing*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Tyagi, V. K., Lo, S.-L., Appels, L., & Dewil, R. (2014). Ultrasonic Treatment of Waste Sludge: A Review on Mechanisms and Applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 1220–1288. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763587>
- Tyagi, V. K., & Lo, S. L. (2011). Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: An up to date review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 10(3), 215–242. <https://doi.org/10.1007/s11157-011-9244-9>
- Uday, K. V., J.N.V., P., Singh, D. N., & Apte, P. R. (2015). Application of the Taguchi Method in Establishing Criticality of Parameters that Influence Cracking Characteristics of Fine-Grained Soils. *Drying Technology*, 33, 1138–1149.
- USEPA. (1979). *Process design manual for sludge treatment and disposal*. 625/1-79-011.
- Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., & Aracil, J. (1998). Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 8(1), 29–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)10003-6](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)10003-6)
- Vidales, M. J. M. De, Millán, M., Sáez, C., Pérez, J. F., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2015). Conductive diamond electrochemical oxidation of caffeine-intensified biologically treated urban wastewater, 136, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.077>
- Vlyssides, A. G., & Karlis, P. K. (2004). Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 91, 201–206. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00176-7)
- Wang, J., Sun, Y., Jiang, H., & Feng, J. (2017). Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite. *Journal of Saudi Chemical Society*. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.08.002>
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., & Verstraete, W. (2000). Anaerobic

- digestion of ozonized biosolids. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00373-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00373-5)
- Wickham, R., Galway, B., Bustamante, H., & Nghiem, L. D. (2016). Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and organic wastes. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.03.018>
- Wu, M., Zhao, G., Li, M., Liu, L., & Li, D. (2009). Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.050>
- Xiuping, Z., Jinren, N., & Peng, L. (2009). Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes. *Water Research*, 43, 4347–4355. <https://doi.org/10.1002/jctb.4006>
- Xu, J., Yuan, H., Lin, J., & Yuan, wenxiang. (2014). Evaluation of thermal, thermal-alkaline, alkaline and electrochemical pretreatments on sludge to enhance anaerobic biogas production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.029>
- Yang, H. G., Chun, H. Y., & Pak, D. (2014). Improvement of sludge anaerobic degradability by combined electro-flotation and electro-oxidation treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 90, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.05.010>
- Yu, B., Xu, J., Yuan, H., Lou, Z., Lin, J., & Zhu, N. (2014). Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by electrochemical pretreatment. *Fuel*, 130, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.031>
- Yu, X., Zhou, M., Hu, Y., Groenen Serrano, K., & Yu, F. (2014). Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: A mini review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8417–8431. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2820-0>
- Yuan, H. ping, Yan, X. fei, Yang, C. feng, & Zhu, N. wen. (2011). Enhancement of waste activated sludge dewaterability by electro-chemical pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.106>
- Yuan, H., Yu, B., Cheng, P., Zhu, N., Yin, C., & Ying, L. (2016). Pilot-scale study of enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge by electrochemical and sodium hypochlorite combination pretreatment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 110, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.001>
- Zhang, Z., Zhou, Y., Zhang, J., Xia, S., & Hermanowicz, S. W. (2016). Effects of short-time aerobic digestion on extracellular polymeric substances and sludge features of waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.047>
- Zhao, X., Zhang, B., Liu, H., & Qu, J. (2010). Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.058>
- Zhen, G., Lu, X., Kato, H., Zhao, Y., & Li, Y. Y. (2017a). Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.187>
- Zhen, G., Lu, X., Kato, H., Zhao, Y., & Li, Y. Y. (2017b). Overview of pretreatment

strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69(November 2016), 559–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.187>

Zhen, G., Lu, X., Li, Y. Y., & Zhao, Y. (2014). Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion. *Applied Energy*, 128, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.062>