



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Efecto de la hidrólisis térmica sobre la solubilización de materia orgánica y
generación de compuestos recalcitrantes en lodos de depuradora**

Autor: Cristofer Chambi Mamani
Tutor: Dr. Sara Isabel Pérez Elvira
M. Sc. Kevin Matute Feria
Valladolid, septiembre, 2024



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Efecto de la hidrólisis térmica sobre la solubilización de materia orgánica y generación de compuestos recalcitrantes en lodos de depuradora

Autor: Cristofer Chambi Mamani
Tutor: Dr. Sara Isabel Pérez Elvira
M. Sc. Kevin Matute Fera
Valladolid, septiembre, 2024

RESUMEN

El pretratamiento por hidrólisis térmica modifica de manera irreversible la estructura y las propiedades de los lodos de la depuradora. Aunque mejora la producción de metano durante la digestión anaeróbica, es fundamental identificar los posibles efectos negativos asociados a este proceso, como las altas temperaturas que se aplican habitualmente. Estas condiciones pueden llevar a la formación de compuestos recalcitrantes o biorrefractarios indeseables, como los productos de la reacción de Maillard, que presentan un color café oscuro caramelizado. Sin embargo, a pesar de que la presencia de estos compuestos recalcitrantes ha sido ampliamente documentada, aún se requiere más información sobre su formación, especialmente considerando la variabilidad en los tipos de lodo utilizados. Este estudio se centró en comprender cómo los compuestos refractarios influyen en las propiedades de solubilización del lodo hidrolizado y en identificar los compuestos recalcitrantes en fase soluble mediante espectros infrarrojos (IR). Se encontró que la solubilización de la materia orgánica medida fue de 10.13%, 15.07% y 22.09% a 110°, 140°C y 200 °C a los 30 min respectivamente en comparación con el lodo sin tratar. De manera similar, para el COT, se observó un aumento del 89.6%. No obstante, es a esta temperatura donde se demostró que la espectroscopia infrarroja es una técnica poderosa para identificar y diferenciar los compuestos recalcitrantes y diversos grupos funcionales como N-H, O-H, C-N y C-H. Esta investigación aporta nueva información sobre la estructura de los compuestos recalcitrantes después del pretratamiento por hidrólisis térmica por los espectros IR.

Palabras claves: Maillard, recalcitrantes, Espectros infrarrojos, Hidrólisis térmica

ABSTRACT

Thermal hydrolysis pretreatment irreversibly alters the structure and rheological properties of sewage sludge. Although it improves methane production during anaerobic digestion, it is crucial to identify the potential negative effects associated with this process, such as the high temperatures that are commonly applied. These conditions can lead to the formation of undesirable recalcitrant or biorefractory compounds, such as the products of the Maillard reaction, which exhibit a dark caramel-brown color. However, despite the extensive documentation of the presence of these recalcitrant compounds, more information is still needed about their formation, especially considering the variability in the types of sludge used. This study focused on understanding how refractory compounds influence the solubilization properties of hydrolyzed sludge and on identifying recalcitrant compounds in the soluble phase using infrared spectroscopy (IR). The solubilization of organic matter was found to be 12.45%, 32.54%, and 46.27% at 110°C, 140°C, and 200°C respectively, compared to untreated sludge. Similarly, an increase of 89.6% was observed for COT. However, at this temperature, infrared spectroscopy proved to be a powerful technique for identifying and differentiating recalcitrant compounds and various functional groups such as N-H, O-H, and C-N. This research provides new insights into the structure of recalcitrant compounds after thermal hydrolysis pretreatment.

Keywords: Maillard: Recalcitrants, infrared spectra, thermal hydrolysis

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero reconocer y agradecer a mis tutores, Sara Isabel Pérez Elvira, y a su equipo por su apoyo en especial a Kevin Matute Feria, paciencia, orientación y guía a lo largo de la maestría. La capacidad y experiencia que me transmitieron son invaluable, y su pasión por la investigación ha sido una fuente constante de inspiración. De igual forma, quiero agradecer al Dr. Raúl Muñoz Torre y a la Dra. Mónica Coca Sanz, grandes personas apasionadas por la investigación, cuyas enseñanzas y consejos para mejorar han sido verdaderamente admirables.

También quiero expresar mi agradecimiento a los miembros del ISP por su disposición a enseñar y aprender nuevas técnicas y por su capacidad para enfrentar los retos que surgen en la investigación.

Agradezco igualmente al Dr. Javier Paul Montalvo Andía, mi mentor en Perú, por brindarme la oportunidad de cursar esta maestría. Asimismo, quiero dar las gracias a mis amigos del grupo de investigación, especialmente a Patricia Pacheco Umpire, por su apoyo incondicional en todo momento.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. SITUACION Y/O ESTADO DEL ARTE/TECNICA	5
3.1. Fases de la digestión anaerobia	5
3.2. Tipos de hidrólisis de fango anaerobio.....	8
3.3. Métodos de detección de compuestos recalcitrantes	12
3.3.2. Reacción de Maillard	13
3.3.3. Análisis espectrofotométricos y fisicoquímicos	14
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	18
4.1. Características del lodo secundario	18
4.2. Descripción de la planta de hidrólisis térmica y condiciones de operación	19
4.3. Caracterización de la solubilización de materia orgánica por parámetros físico químicos con y sin tratamiento térmico.	20
4.3.1. Análisis de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles	20
4.3.2. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	20
4.3.3. Determinación del Carbón Orgánico Total Soluble y Nitrógeno Total Soluble....	21
4.3.4. Determinación del Nitrógeno de Kjeldahl y Amonio Total.....	22
4.4. Identificación de los compuestos recalcitrantes	23
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
5.1. Efecto del PHT a diferentes temperaturas en las propiedades de los lodos	24
5.1.1. Cambios en los ST/SV después de la Hidrólisis Térmica.....	24
5.1.2. Cambios en la DQO soluble y total después de la Hidrólisis Térmica.....	25
5.1.3. Cambios en la COT, TC e IC soluble después de la Hidrólisis térmica	27
5.1.4. Cambios en la NT de la fracción soluble, NKT y NAT después de la hidrólisis térmica	29
5.1.5. Análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	30
6. CONCLUSIONES.....	35
7. REFERENCIAS	37
8. ANEXOS.....	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Longitud de onda Ex/Em asociada a compuestos recalcitrantes de melanoidinas.	17
Tabla 2. Características de los lodos secundarios	18
Tabla 3. Matriz de diseño de condiciones experimentales para el proceso PHT para cada corrida.	19
Tabla 4. Cambios en los ST y SV en los diferentes tiempos y temperaturas del lodo secundario después de PHT.	24
Tabla 5. Evaluación de la DQOs y DQOt de los diferentes tratamientos y la relación expresada en porcentaje con error estándar de dos repeticiones.	25
Tabla 6. Cambios en el COT, TC e IC de las fases solubles para los diferentes tiempos y temperaturas de PHT al lodo secundario	28
Tabla 7. Resultados del NKT y NAT en la fase total y el NT en la fase soluble para los diferentes tiempos y temperaturas de PHT al lodo secundario.	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia de la materia orgánica. Adaptado de Metcalf-Eddy (1991).	8
Figura 2. Representación esquemática de los mecanismos de solubilización de lodos durante el proceso de hidrólisis térmica. (Mohammad et al., 2024).....	11
Figura 3. Ratios de la DQOs/DQOt (mg O ₂ /L) para diferentes temperaturas y duraciones de tratamientos	26
Figura 4. Espectros FTIR de los diferentes tratamientos hidrolizados de la fracción soluble.....	32
Figura 5. Cambio de color en el sobrenadante para su evaluación y determinación de compuestos recalcitrantes.	33

GLOSARIO

AR:	Agua Residual
EDAR:	Estación Depuradora de Agua Residual
UE:	Unión Europea
DQO:	Demanda Química de Oxígeno
NT:	Nitrógeno Total
DA:	Digestión Anaerobia
PHT:	Pretratamiento de Hidrolisis Térmica
AGV:	Ácidos Grasos Volátiles
COT:	Carbono Orgánico Total
CI:	Carbono Inorgánico
CT:	Carbono Total
ST:	Sólidos Totales
SV:	Sólidos Volátiles
NKT:	Nitrógeno Total de Kjeldahl
NAT:	Nitrógeno Amoniacal Total
NOD:	Nitrógeno Orgánico Disuelto
HT:	Hidrólisis Térmica
rMOD:	Materia Orgánica Disuelta refractaria
BPM:	Bajo peso molecular
APM:	Alto peso molecular
COD:	Carbono Orgánico Disuelto

MON:	Materia Orgánica Natural
MOD:	Materia Orgánica Disuelta
FT-IR:	Infrarrojos Transformada de Fourier
sCOT:	Carbono Orgánico Total soluble
sNT:	Nitrógeno Total disuelto
DQOs:	Demanda Química de Oxígeno soluble
DQOt:	Demanda Química de Oxígeno total

1. INTRODUCCION

El desarrollo de métodos para el tratamiento de aguas residuales (AR) es un desafío crucial para las industrias y la sociedad, debido a la necesidad de identificar una amplia complejidad de elementos; siendo generalmente tóxicos para el medio ambiente y los ecosistemas, estos contaminantes están presentes en las AR que son generados durante el proceso de tratamiento. Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son esenciales para la descontaminación, ya que previenen el vertido de contaminantes tóxicos antropogénicos en aguas naturales. Los estándares de vertidos son cada vez más estrictos con el fin de asegurar la prevención de problemas medioambientales como la eutrofización o la contaminación química. La Unión Europea (UE), establece límites para parámetros globales como la demanda química de oxígeno (DQO) a 125 mg O₂/L y el nitrógeno total (NT) a 10-15 mg N/L (Faixo et al., 2021). En la UE la mayoría de las EDAR urbanas utilizan procesos biológicos para tratar el agua. El principal residuo generado en estas plantas es la biomasa, conocida como lodos (Rajasulochana & Preethy, 2016). En los últimos años, el aumento de la población mundial y las crecientes exigencias sobre la calidad del agua han llevado a un notable incremento en la generación de AR. Se estima que la producción global de AR domésticas y municipales alcanza los 360000 m³ anuales, de los cuales aproximadamente 41000 m³ (11,4%) son tratados y reutilizados, 149000 m³ (41,4%) son tratados, y el resto, 170000 m³ anuales (47,2%), son efluentes sin tratamiento, lo que representa un desafío ambiental significativo (Jones E. R. et al., 2021; Sala-Garrido et al., 2023).

En la UE, se calculó que la cantidad de lodos residuales (LR) de depuradora producida en Europa (UE27) en 2020 superó los 13 millones de toneladas de materia seca, y se prevé que esta cantidad aumentará aproximadamente un 20% para 2050 (Bagheri et al., 2023; Ghorbani et al., 2022). Estos lodos contienen una gran cantidad de polímeros, incluyendo proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos, con un contenido proteico que varía entre el 30% y el 60%. Por consiguiente, a pesar de ser un producto de desecho, los LR aún tienen características valiosas como recurso (N. Yang et al., 2022).

Estos lodos residuales generalmente se tratan mediante procesos convencionales como la digestión anaeróbica (DA), un método atractivo no sólo por su capacidad para reducir significativamente la cantidad de lodos, sino también por su producción de biogás (Ortega-mart et al., 2023), debido a la naturaleza compleja de los LR, la hidrólisis es normalmente

el paso limitante durante la conversión anaeróbica, limitando la dinámica de todo el proceso. Para superar esta limitación, se han propuesto una serie de pretratamientos, físicos (Braguglia et al., 2008), químicos (Bougrier et al., 2007) y biológicos (Rashed et al., 2010), siendo algunos de estos pre – tratamientos costosos y engorrosos para las EDAR, sin embargo en la actualidad el pretratamiento de hidrólisis térmica (PHT) se ha utilizado ampliamente en plantas de tratamiento de aguas residuales para mejorar la tasa de hidrólisis de los lodos, que normalmente es el paso limitante en la DA de los residuos sólidos (Carrère et al., 2008). Este pretratamiento ofrece varios beneficios, como la mejora de la deshidratabilidad, aumento del rendimiento de biogás, una mayor solubilización de la DQO y mayores tasas de carga, lo que permite el uso de plantas de digestión más pequeñas (Barbero, 2016). No obstante, esta tecnología también presenta desventajas, como la dependencia de separadores centrífugos y polímeros para el espesamiento de lodos, la posible producción de compuestos recalcitrantes e inhibidores, y el aumento del color de la fracción líquida del concentrado (Barbero, 2016; González et al., 2018). Por otro lado, el pretratamiento térmico altera de manera irreversible la estructura y las propiedades reológicas de los lodos. Aunque se ha demostrado que el PHT incrementa la producción de metano en la DA, es fundamental considerar los posibles efectos negativos asociados, como la formación de subproductos biorrefractarios (D. Zhang et al., 2020). Un aspecto de especial preocupación son los compuestos orgánicos recalcitrantes que contienen nitrógeno y presentan un color oscuro, generados durante el proceso PHT de LR. Algunos estudios han reportado la aparición de moléculas como aminas heterocíclicas, furanos, aldehídos y cetonas (H. Chen et al., 2019; Hao et al., 2020; Usman et al., 2020). Además, se ha identificado que estas moléculas forman parte de las estructuras orgánicas típicas de la reacción de Maillard (D. Zhang et al., 2020), un proceso de pardeamiento no enzimático. La reacción de Maillard produce finalmente compuestos nitrogenados coloreados, conocidos como melanoidinas, que se asemejan a los compuestos húmicos naturales, con estructuras poliméricas de alto peso molecular (N. Yang et al., 2023). Cuando las proteínas y los polisacáridos en los lodos se hidrolizan debido al aumento de la temperatura y la duración del PHT, los productos de la reacción de Maillard de bajo peso molecular pasan por una serie de reacciones, incluyendo ciclación, deshidratación, reordenamiento, isomerización y condensación. Estas reacciones producen sustancias similares a las melanoidinas, caracterizadas por su complejidad, heterogeneidad (H. Y. Wang et al., 2011).

La aplicación de PHT a alta temperatura en los lodos promueve la generación de compuestos refractarios, entre los que destacan las melanoidinas, el incremento de nitrógeno en el efluente que están relacionados directamente con la formación de nitrógeno no biodegradable ocasionado por el PHT. Estos compuestos pueden afectar negativamente los procesos de tratamiento posteriores, como el retorno de estos compuestos al flujo principal del tratamiento de aguas que pueden ocasionar sobrecargas en el sistema. Por lo tanto, los efluentes de la DA de PHT deben tratarse por separado, especialmente en plantas grandes de tratamiento de LR. El mayor desafío en la gestión de los efluentes de la hidrólisis térmica (HT) es la presencia de amonio y sustancias orgánicas difíciles de degradar. (Phothilangka et al., 2008; Q. Zhang et al., 2020).

Además, se ha identificado que las melanoidinas son las principales responsables del color marrón oscuro (Penaud et al., 2000). La falta de comprensión sobre cómo los compuestos refractarios influyen en las propiedades fisicoquímicas del lodo durante el proceso de PHT que representa un desafío para la recuperación de los LR, especialmente en el contexto actual de sostenibilidad ambiental y para poder saber los principales cambios como la mejora de la deshidratabilidad después del PHT, la formación de ácidos grasos volátiles (AGV) que mejoran la producción de biogás en la DA y a la formación de compuestos coloreados y materiales orgánicos refractarios que, por el contrario, pueden inhibir la producción de biometano (Barber, 2016). No obstante, el impacto de las melanoidinas en la eficiencia de la deshidratación de lodos es difícil de identificar debido a la influencia del PHT en la estructura del lodo.

En consecuencia, los objetivos de este estudio se enfocan en demostrar la aparición de compuestos recalcitrantes e identificarlos a diferentes temperaturas de HT de LR mediante espectrofotometría transformada de Fourier (FT-IR). Para comprender la aparición de estos compuestos se determinará la solubilización de la materia orgánica, mediante evaluación del seguimiento de la demanda química de oxígeno total (DQOt) y soluble (DQOs), carbono orgánico total (COT), carbono inorgánico (CI), carbono total (CT), los sólidos totales (ST) sólidos volátiles (SV), nitrógeno total (NT), nitrógeno total Kjeldahl (NKT) y nitrógeno amoniacal total (NAT) del LR tratado por hidrólisis térmica (HT). Estos resultados serán beneficiosos para preservar la operación de la DA de manera eficiente para LR tratados térmicamente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la hidrólisis térmica sobre la solubilización de la materia orgánica y la generación de compuestos recalcitrantes en los lodos de la depuradora.

2.2. Objetivos específicos

1. Evaluar el efecto del pretratamiento de hidrólisis térmica (PHT) a diferentes tiempos y temperaturas, para lodos secundarios espesados (biológicos).
2. Caracterizar la solubilización de la materia orgánica de los tratamientos mediante parámetros como DQO, COT, NT, NKT y SV/ST del lodo residual con y sin tratamiento térmicamente.
3. Identificar los compuestos recalcitrantes mediante espectrofotometría transformada de Fourier (FT-IR) de los diferentes tratamientos.

3. SITUACIÓN Y/O ESTADO DEL ARTE/TÉCNICA

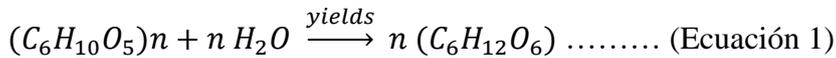
3.1. Fases de la digestión anaerobia

Los procesos anaeróbicos son aquellos que ocurren en ausencia de oxígeno, en los cuales el dióxido de carbono, otros compuestos orgánicos y el sulfato actúan como receptores finales de electrones. Durante estos procesos, los principales subproductos gaseosos generados son hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y metano (CH_4). El líquido resultante de este proceso se denomina lodo digerido, que contiene microorganismos, nutrientes como nitrógeno y fósforo, compuestos orgánicos refractarios no biodegradados y otros compuestos químicos. La DA se divide en cuatro fases principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Ning et al., 2023). La importancia de la DA radica en el impacto sobre la calidad del aire y ayuda a disminuir las emisiones de CO_2 al generar energía que puede sustituir a los combustibles fósiles. Este proceso utiliza microorganismos para transformar la biomasa en biogás, compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 (Scherzinger & Kaltschmitt, 2021).

La hidrólisis es el primer y crucial paso en el proceso de DA, y a menudo es el factor limitante de la velocidad en los digestores, especialmente cuando el sustrato tiene un alto contenido de sólidos. Este proceso es principalmente biológico, donde las bacterias hidrolíticas secretan enzimas extracelulares que descomponen carbohidratos, lípidos y proteínas en azúcares, ácidos grasos de cadena larga y aminoácidos. Sin embargo, la degradación de sustratos complejos, como aquellos que contienen lignina, celulosa y hemicelulosa, puede ser más difícil debido a la estructura compleja de estos compuestos, lo que los hace menos accesibles para los microorganismos (Y. Li et al., 2011).

Para mejorar la eficiencia de la hidrólisis y, por ende, el rendimiento global del sistema, es necesario adoptar diversas técnicas que aceleren este proceso. Entre estas técnicas se incluyen los pretratamientos físicos, como el tratamiento térmico, mecánico o con microondas, así como la adición de aditivos específicos. Estos métodos no sólo aceleran la hidrólisis, sino que también facilitan las etapas posteriores del proceso de DA. En casos donde la hidrólisis es particularmente desafiante, se pueden añadir enzimas de manera manual para mejorar la descomposición de los carbohidratos difíciles de degradar. Un claro

ejemplo es como ciertos microorganismos convertirán compuestos orgánicos insolubles como la celulosa en compuestos orgánicos más solubles como la glucosa que pueden ser consumidos por las bacterias o arqueas (Ecuación 1).



La segunda fase en los DA es la acidogénesis, en la cual los productos generados durante la hidrólisis sirven como sustrato para los microorganismos acidogénicos. Estos microorganismos absorben los productos de la hidrólisis a través de sus membranas celulares y producen AGV y otros compuestos. Los AGV son un grupo de ácidos orgánicos que incluyen acetatos y ácidos de mayor tamaño, como el propionato y el butirato, cuyas proporciones suelen variar entre 75:15:10 y 40:40:20 (Bergman, 1990).

Durante la acidogénesis, los sustratos insolubles que contienen compuestos complejos, como los polisacáridos, son descompuestos en moléculas más simples por una variedad de microorganismos hidrolíticos y sus enzimas, tales como amilasa, oxilasa, celulasa y lipasa. Además de la formación de AGV, los microorganismos acidogénicos también generan otros productos como etanol, dióxido de carbono e hidrógeno (Ecuación 2 y 3).



Las vías metabólicas de la acidogénesis se clasifican generalmente en cinco tipos: vía acetato-etanol, vía propionato, vía butirato, vía ácido mixto y vía lactato. La producción de AGV está estrechamente vinculada a las características del sustrato en el proceso de digestión como, por ejemplo, en la DA con sustratos de baja relación carbono-nitrógeno (C/N), como en el caso de los LR, es común la generación de AGV no deseados.

La concentración y proporción de AGV producidos durante la acidogénesis son cruciales para el rendimiento de biogás del sistema de DA, ya que tanto el ácido acético como el ácido butírico son precursores preferidos para la formación de metano. Sin embargo, la eficiencia de las fases de hidrólisis y acidogénesis en los DA se puede mejorar al aumentar la temperatura de operación pasando a una etapa termófila, pero esto puede afectar negativamente la fase acetogénica. Si el sistema de DA se calienta demasiado para favorecer la hidrólisis y la acidogénesis, los ácidos volátiles generados pueden dificultar la actividad de las bacterias acetogénicas y metanogénicas, que tienen una menor velocidad de reacción para convertir estos ácidos. Esto conlleva a un aumento del pH del sistema, inhibiendo así tanto la acetogénesis como la metanogénesis.

Como última etapa tiene lugar la metanogénesis, donde los productos generados durante la acidogénesis y la acetogénesis son utilizados como sustrato por los microorganismos metanogénicos para producir CH₄. El incremento en la producción de CH₄ a partir del ácido acético se logra mediante el enriquecimiento de este compuesto y la optimización de su tasa de conversión. Existen diversas técnicas que han estudiado la manera de mejorar la fase de hidrólisis, acidogénesis y acetogénesis, lo que también contribuye a una mayor producción de CH₄ debido a la disponibilidad de nutrientes en abundancia para los microorganismos metanógenos. Sin embargo, es importante considerar que la eficiencia de la conversión de nutrientes se puede optimizar mediante la aplicación de métodos como el pretratamiento y la digestión simultánea, así como la adición de aditivos minerales y biológicos u otros residuos (Pan et al., 2019).

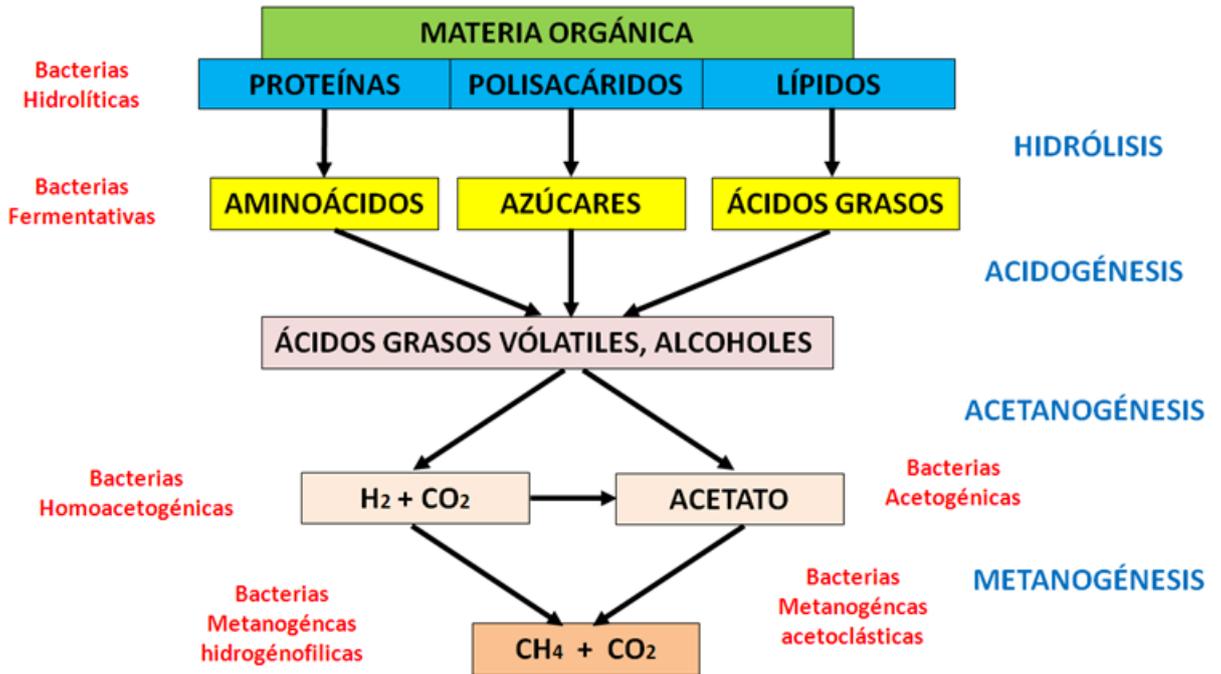


Figura 1. Etapas de la digestión anaerobia de la materia orgánica. Adaptado de Metcalf-Eddy (1991).

3.2. Tipos de hidrólisis de fango anaerobio

Los LR están compuestos principalmente por agua (>90%) y sólidos (<10%), que contienen una variedad de patógenos, nutrientes, materia orgánica degradable, así como compuestos potencialmente peligrosos y metales pesados (Yeob et al., 2019). El proceso de DA puede reducir el volumen de los lodos y eliminar los patógenos presentes en ellos. Además, la DA produce simultáneamente compuestos energéticos como el CH₄, que pueden utilizarse para generar calor o electricidad, contribuyendo a la recuperación de recursos. Sin embargo, el proceso de DA enfrenta ciertos desafíos, como largos tiempos de respuesta y una baja tasa de degradación de la materia orgánica (Abelleira-Pereira et al., 2015). Por esta razón, los lodos suelen ser sometidos a pretratamientos antes de la DA para acelerar la hidrólisis del LR. Entre los métodos más comunes de pretratamiento de lodos se encuentran los procesos físicos, químicos y biológicos, que pueden mejorar la tasa de hidrólisis y la eficiencia de la DA (Nguyen et al., 2021).

Los métodos de pretratamiento físicos tienen como objetivo reducir el tamaño de las partículas de lodo y aumentar la superficie de reacción. Entre estos métodos se incluyen principalmente el pretratamiento ultrasónico (X. Li et al., 2018), la homogeneización a alta

presión (Zhen et al., 2017), la radiación de microondas (Kuglarz et al., 2013) y el pretratamiento mecánico (X. Wang et al., 2022).

Por otro lado, el pretratamiento químico se basa en la adición de productos químicos al lodo. Las variantes más comunes de este método incluyen el pretratamiento alcalino (Atelge et al., 2020) y el pretratamiento ácido (Malhotra & Garg, 2019). Si bien estas técnicas son altamente eficientes en la hidrólisis, no son adecuadas para lodos biodegradables.

Los métodos de pretratamiento biológico utilizan diversos microorganismos funcionales para el tratamiento de lodos. Estos métodos incluyen el pretratamiento aeróbico (Brémond et al., 2018), el pretratamiento anaeróbico (Donoso-Bravo et al., 2015) y el pretratamiento asistido por enzimas (J. Chen et al., 2017). Aunque estos métodos suelen ofrecer beneficios económicos significativos, pueden incrementar el tiempo de procesamiento.

3.2.1. Pretratamiento de hidrólisis térmica (PHT)

El PHT puede descomponer las paredes celulares de los microorganismos, hidrolizar materiales orgánicos, reducir la viscosidad del lodo, aumentar su fluidez, incrementar la concentración del lodo admisible en el proceso de DA y promover la producción de CH₄. Además, bajo condiciones de alta temperatura, el PHT también tiene la capacidad de desinfectar el lodo.

La HT se clasifica en dos tipos según la temperatura: HT de alta temperatura y HT de baja temperatura, tomando los 100 °C como referencia (Pilli et al., 2014). La HT de baja temperatura opera normalmente entre 60 y 100 °C, mientras que la HT de alta temperatura se gestiona entre 100 y 200 °C. La HT de alta temperatura es ampliamente utilizada en aplicaciones comerciales debido a su alta eficiencia en la hidrólisis de lodos. Un proceso común y la temperatura típica en la escala real de la EDAR es de 165 °C. Sin embargo, la PHT también introduce nuevas complicaciones en el tratamiento de los líquidos de la DA.

En la mayoría de las plantas de tratamiento de lodos, el proceso se realiza a 165 °C, lo que puede llevar a la formación de compuestos químicos resistentes como las melanoidinas (de color marrón oscuro) y a niveles elevados de amoníaco. Si estos compuestos retornan

al flujo principal de tratamiento de aguas, pueden causar sobrecargas en el sistema. Por esta razón, los efluentes de la DA deben ser tratados de manera separada, especialmente en instalaciones de tratamiento de lodos de gran escala. El desafío más significativo en el manejo de PHT es la presencia de sustancias orgánicas refractarias y amonio ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) (Q. Zhang et al., 2020).

Aunque la relación C/N de la fracción soluble de los compuestos solubilizados por HT es generalmente menor a 1, lo que favorece la desnitrificación anaerobia, estos efluentes contienen una cantidad considerable de sustancias tóxicas, como melanina, ácido húmico, benceno y sus derivados. Debido a la baja relación entre la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la DQO de la fracción soluble en los LR tratados por PHT, es necesario añadir una cantidad significativa de fuentes de carbono adicionales para mejorar la eliminación de nitrógeno, lo que incrementa los costos operativos (Díaz et al., 2020). Cuando la nitrificación-desnitrificación convencional falla debido a una desnitrificación insuficiente, se generan óxidos de nitrógeno, tóxicos para los microorganismos, y óxido nitroso, un gas de efecto invernadero (Bernat et al., 2014).

Además, en las EDAR que emplean desinfección por UV, algunos compuestos que absorben la luz ultravioleta presentes en los PHT pueden dificultar la desinfección de los efluentes. Los residuos de polímeros en los lodos hidrolizados también pueden provocar problemas de formación de espuma, afectando directamente el funcionamiento del proceso de tratamiento de AR y provocando un desequilibrio en el tratamiento y el posible fallo de toda la planta (Lackner et al., 2014).

3.2.2. Mecanismo del proceso de hidrólisis térmica

En el proceso de HT se compone de tres etapas fundamentales: precalentamiento, reacción de hidrólisis, y reducción rápida de la presión.

Primero, el lodo destinado al pretratamiento se somete a centrifugación o filtración a presión para alcanzar el nivel adecuado de contenido de sólidos, generalmente entre el 12% y el 15% del total. Luego, el lodo se calienta utilizando vapor directo o indirecto, o mediante calefacción eléctrica.

En la segunda fase, tanto las células del lodo como la materia orgánica, proteínas, lípidos y otros componentes, son sometidos a vapor y se hidrolizan a altas temperaturas y presiones, convirtiéndose en materia orgánica de moléculas más pequeñas.

Por último, en la fase final, se libera la presión de forma abrupta, lo cual provoca la ruptura de las células y la disminución del contenido de humedad celular, facilitando así la deshidratación del lodo. El vapor y el calor generados en este proceso son reutilizados para tratar el siguiente lote de lodo, contribuyendo a una mayor eficiencia energética. Esta tercera etapa es la más crucial, ya que promueve de manera efectiva la liberación de materiales orgánicos, proteínas y lípidos (Díaz et al., 2021).

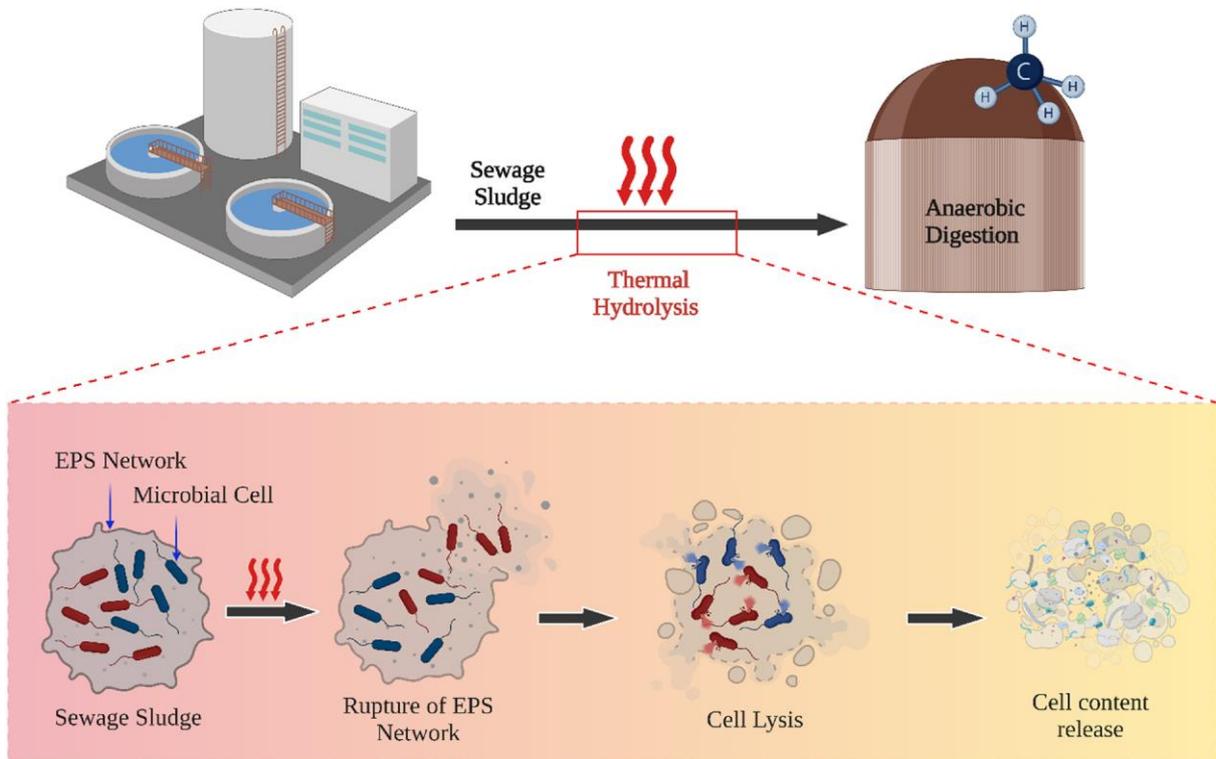


Figura 2. Representación esquemática de los mecanismos de solubilización de lodos durante el proceso de hidrólisis térmica. (Mohammad et al., 2024).

3.3. Métodos de detección de compuestos recalcitrantes

3.3.1. Especie recalcitrantes

En las EDAR, se ha observado que, a lo largo del proceso de tratamiento, suelen encontrarse cantidades bajas de compuestos recalcitrantes o refractarios. Sin embargo, los recientes tratamientos térmicos han generado nuevos compuestos recalcitrantes adicionales que pueden tener efectos biológicos y repercusiones en la salud humana, como genotoxicidad, citotoxicidad, actividad antioxidante y propiedades antimicrobianas (H. Y. Wang et al., 2011). Estos derivados pueden contener hasta 100 veces más compuestos refractarios que las aguas tratadas, lo que representa un desafío significativo para cumplir con las normativas de descarga de las EDAR. Además, algunos de los compuestos recalcitrantes formados durante PHT contienen nitrógeno, lo cual es especialmente problemático debido a las estrictas restricciones en las normativas de descarga para este elemento (D. Zhang et al., 2020). Es importante señalar que, aunque muchos compuestos recalcitrantes de origen natural son inertes, algunos de origen antropogénico pueden ser peligrosos para el medio ambiente y la salud humana (Pham et al., 2013).

Los elementos refractarios se distinguen por su complejidad química, ya que no pertenecen a una única familia o clase química. De acuerdo a revisiones bibliográficas los métodos analíticos para su detección pueden mejorarse para optimizar el límite de detección o la resolución (Chandra et al., 2008). Dependiendo de los objetivos que pueden ser regulatorios, cualitativos, cuantitativos o relacionados con el análisis estructural y los métodos utilizados pueden incluir una variedad de procesos y sistemas de detección.

Los compuestos recalcitrantes suelen estar asociada a varios parámetros fisicoquímicos, como un alto peso molecular, hidrofobicidad, aromaticidad o ciertas funciones químicas, especialmente aquellas con sustituciones específicas como los aromáticos clorados. Estas características se encuentran tanto en las sustancias húmicas, como en los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos, que constituyen la mayoría de las especies de materia orgánica disuelta refractaria (rMOD) aisladas en aguas no tratadas, así como en muchos compuestos recalcitrantes de origen antropogénico. Por ejemplo, los ácidos húmicos son polímeros orgánicos ácidos que resisten la biodegradación (Machado & Júlio, 2020). La estructura molecular de estos compuestos muestran una relación entre la aromaticidad, que puede

medirse mediante absorción UV a 254 nm o la relación Carbono:Hidrógeno, y la masa molar calculada para cada pico cromatográfico identificado en muestras de agua.

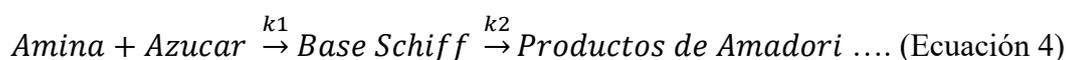
3.3.2. Reacción de Maillard

La reacción de Maillard, nombrada en honor al químico francés Louis-Camille Maillard, quien la describió por primera vez en 1912, es un proceso de pardeamiento no enzimático que se produce cuando un azúcar reductor interactúa con un grupo amino a altas temperaturas. Este proceso da lugar a la formación de polímeros de color oscuro, resistentes a la radiación UV y que presentan una baja biodegradabilidad. La reacción de caramelización del azúcar, es otro proceso de pardeamiento no enzimático, también influye en la formación del color. Este fenómeno suele ocurrir cuando el azúcar se calienta en condiciones de baja actividad de agua (D. Zhang et al., 2020).

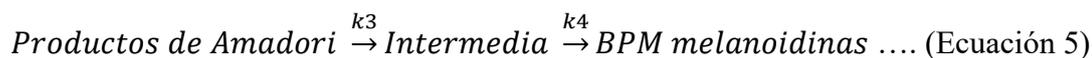
A pesar de que la reacción de Maillard fue descubierta hace más de un siglo, solo recientemente se ha comenzado a entender su rol en el proceso de HT de LR. Esto se debe a que estos lodos contienen entre un 20% y un 40% de polisacáridos, y entre un 30% y un 50% de proteínas, proporcionando los reactivos ideales para esta reacción. La reacción de Maillard se desarrolla en varias etapas. En la fase inicial, los grupos carbonilo de los azúcares reaccionan con los grupos amino de las proteínas, generando glicosilamina N-sustituida, que luego pasa por un reordenamiento de Amadori para formar 1-amino-1-desoxi-2-cetosa, productos que son incoloros. En la etapa intermedia, estos compuestos se deshidratan y fragmentan, dando lugar a diversos intermediarios como la base de Schiff, furfural, reductonas y productos de fisión, los cuales presentan un color amarillo y absorben la luz UV. En la fase final, los intermediarios sufren condensación y formación de melanoidinas, compuestos de color marrón con alta capacidad de absorción de luz UV. Durante el PHT, varias de estas reacciones pueden ocurrir simultáneamente, generando una mezcla de productos. A temperaturas relativamente bajas (<140 °C), la reacción suele detenerse en la etapa intermedia, predominando compuestos de bajo peso molecular, como los productos de Amadori (Yan et al., 2022). Sin embargo, a temperaturas más elevadas, los intermediarios se polimerizan, formando compuestos de mayor peso molecular, como las melanoidinas (Coca et al., 2005).

La cinética de la reacción de Maillard como se menciona consiste en tres etapas como se describe en la ecuación 4, 5 y 6 (D. Zhang et al., 2020). La primera etapa se forma el complejo de base Schiff y el compuesto de Amadori a partir del grupo amino y el azúcar en la ecuación 4; la segunda etapa intermedia se forma el color a través los productos de los compuestos de Amadori y diversas reacciones para formar melanoidinas de bajo peso molecular (BPM) (< 3.5 kDa) y la tercera etapa se forman melanoidinas de alto peso molecular (APM) (> 10kDa) a través de la polimerización y/o reticulación de la melanoidina de bajo peso molecular (Hofmann, 1998).

Primera etapa:



Segunda etapa:



Tercera etapa:



3.3.3. Análisis espectrofotométricos y fisicoquímicos

Los diferentes métodos físico químicos desarrollados para analizar y examinar AR están diseñados para identificar y cuantificar diversas especies químicas o funciones, como proteínas, polisacáridos y coloides cargados. Además, estos métodos permiten evaluar características importantes de las muestras, como la biodegradabilidad, la presencia de compuestos recalcitrantes y el color del agua. La popularidad de estas técnicas se debe a su rapidez en el análisis, el uso de equipos simples y la facilidad en la preparación de las muestras, lo que explica por qué siguen siendo ampliamente utilizados en la actualidad.

Por ejemplo, el Carbono Orgánico Disuelto (COD) es un indicador clave de las moléculas orgánicas disueltas en el agua, incluyendo materia orgánica natural (MON), materia orgánica disuelta (MOD) y materia orgánica disuelta recalcitrante (rMOD). La concentración de COD se mide utilizando un analizador de COT después de filtrar la

muestra (0,45–0,22 μm). Las mediciones de COT permiten obtener datos sobre el CT y el CI, y el COD se calcula restando el CI del CT (H. C. Kim & Yu, 2007). El COD biodegradable representa la fracción de COD que puede ser descompuesta por bacterias en las AR, mientras que los compuestos recalcitrantes y el COD recalcitrante se identifican analizando las fracciones que no son biodegradables (Kawai et al., 2016).

El Nitrógeno Orgánico Disuelto (NOD) se refiere a los compuestos orgánicos solubles que contienen nitrógeno, recuperados tras la filtración (0,45–0,22 μm). Su concentración se determina al restar las concentraciones de amoníaco, nitrato y nitrito del NT. Los métodos colorimétricos utilizados para medir el NT incluyen digestión con persulfato, el método del dimetilfenol para nitratos, el método de diazotación para nitritos y el método del salicilato para amoníaco. Estos métodos pueden ser menos precisos cuando las concentraciones de nitrógeno inorgánico son elevadas. En el caso de los compuestos recalcitrantes presentes en las aguas residuales, las melanoidinas son productos de la reacción de Maillard tienden a ser complejos y heterogéneos que contienen nitrógeno. Una aproximación inicial para cuantificar el rDON y las melanoidinas se puede hacer mediante mediciones de COD/NOD. La eliminación del COD biodegradable es crucial para la investigación y el tratamiento de aguas, y la normalización de las concentraciones de rMOD en relación con COD o NOD se realiza de manera rutinaria.

3.3.3.1. Espectrofotometría UV/Vis

La absorbancia de la muestra es clave, porque está relacionada con la respuesta biológica y la eliminación de la fracción coloreada en la fase líquida del lodo que ha sido tratado térmicamente. La mayoría de las sustancias que absorben la radiación UV son de alto peso molecular (APM), las cuales se cree que son mayormente refractarias. Para analizar estas macromoléculas, se pueden utilizar técnicas de preparación de muestras mediante fraccionamiento por tamaño combinadas con mediciones de espectrofotometría UV/Vis (Gupta et al., 2015). Dado que el uso de longitudes de onda específicas no permite diferenciar claramente las familias químicas dentro del rMOD, es fundamental combinar varias mediciones fisicoquímicas como la DQO, COD o COT.

La absorción espectrofotométrica UV/Vis a 254 nm es un indicador específico de la aromaticidad, una característica común de los compuestos recalcitrantes o refractarios. Un

valor mayor a 4 indica que la muestra está compuesta principalmente por MON hidrófobos y aromáticos de alto peso molecular, mientras que un valor de menor a 3 sugiere la presencia de MON hidrófilos de bajo peso molecular (Faixo et al., 2021).

3.3.3.2. Espectroscopia de fluorescencia

La espectroscopía de fluorescencia ofrece información valiosa sobre la estructura de los compuestos solubles en agua. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en el estudio de matrices acuáticas y permite el monitoreo de muestras en diversas áreas, como afluentes y efluentes de EDAR, así como en las industrias textil y alimentaria. Las longitudes de onda específicas de excitación y emisión, junto con la intensidad de fluorescencia, se pueden asociar con características estructurales particulares, como la acidez carboxílica o la presencia de grupos aromáticos en aminoácidos que forman parte de macromoléculas y compuestos recalcitrantes. Es una técnica rápida y sensible que requiere un tratamiento mínimo de las muestras, generalmente solo filtración y ajuste de pH, además de pequeños volúmenes para el análisis. Los métodos más comunes para medir espectros de fluorescencia en matrices de AR son las matrices de excitación y emisión (EEM) y la espectroscopía de fluorescencia sincrónica (SFS). Un EEM es un escaneo tridimensional que produce un gráfico de contorno que muestra la longitud de onda de emisión en función de la longitud de onda de excitación, con la intensidad de fluorescencia representada en la tercera dimensión. Estos EEM pueden proporcionar perfiles de huellas dactilares específicos de los componentes fluorescentes presentes en las AR (Rodríguez-vidal et al., 2020). Las melanoidinas generadas durante los procesos térmicos en los lodos de depuradora se han investigado utilizando EEM, y los pares de longitudes de onda de emisión/excitación correspondiente se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Longitud de onda Ex/Em asociada a compuestos recalcitrantes de melanoidinas.

Matriz	Pico 1 nm	Pico 2 nm	Referencia
Melanoidina sintética	360/440	230/440	(Dwyer et al., 2008)
Lodos de depuradora PHT	330/410	230/400	(Dwyer et al., 2008)
Lodos de depuradora PHT	320/400	280/350	(H. Chen et al., 2019)
Lodos de depuradora PHT	360/425		(Z. Xu et al., 2020)

En comparación con la absorbancia UV, la fluorescencia ofrece mayor especificidad, permitiendo medir ciertas funciones o tipos de compuestos en pares específicos de longitudes de onda de excitación/emisión.

3.3.3.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía FT-IR se ha utilizado para cuantificar y caracterizar la MON y otros compuestos presentes en AR, así como para controlar la composición de lodos y afluentes en las EDAR. Este método analítico se basa en la obtención de espectros en el rango de longitudes de onda del infrarrojo, lo que permite identificar bandas de absorción específicas que corresponden a distintas funciones y estructuras químicas. Antes de realizar las mediciones, es opcional deshidratar completamente las muestras mediante calentamiento a 105 °C durante 6 horas o mediante liofilización para eliminar toda el agua residual, dependiendo del equipo que se utiliza si tiene la capacidad de poder realizar lectura de los espectros en muestras líquidas y esto es importante para la detección de compuestos orgánicos lábiles. Al analizar estándares específicos, se aplican métodos sensibles para comparar la intensidad de las bandas de absorción y transformar espectros particulares, con el fin de realizar un análisis semicuantitativo de la MON y los compuestos recalcitrantes (Kowalski et al., 2018). Existen bases de datos espectrales que describen las bandas de absorción características de las sustancias comúnmente encontradas en AR que describen las principales estructuras químicas y funciones identificadas en LR y AR, como proteínas reactivas, azúcares, polisacáridos y aminas, que contribuyen a la formación de melanoidinas durante el PHT (Ioannou & Varotsis, 2016; Ortega-mart et al., 2023; L. Wang et al., 2023; N. Yang et al., 2023).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Características del lodo secundario

La muestra de LR fue recolectada de una EDAR en Copero, Sevilla (España). La caracterización se realizó en el laboratorio del Instituto de Procesos Sostenibles (ISP) de la Universidad de Valladolid. Las principales características de los lodos utilizados en los experimentos se enumeran en la Tabla 2.

Para los experimentos de HT, se utilizaron fangos secundarios, sometiendo aproximadamente 1 kg de lodo espesado a temperaturas de 110, 140 y 200 °C durante períodos de 30 y 50 minutos. Como control, se empleó fango secundario que no había sido sometido a HT como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 2. *Características de los lodos secundarios*

Parámetro	Resultado
ST g/kg	51.28
SV g/kg	35.04
DQO total mg/L	62010.86 ± 2228.26
DQO soluble mg/L	2195.65 ± 195.65
NKT mg/L	3292.60 ± 38.59
NT soluble mg/L	287.30 ± 28.10
NAT mg/L	440.65 ± 3.85
COT mg/L	508.85 ± 19.15
CI mg/L	62.53 ± 2.33
CT mg/L	446.22 ± 16.72

Los resultados fueron el promedio de dos repeticiones y el ± representa el error estándar.

Tabla 3. Matriz de diseño de condiciones experimentales para el proceso PHT para cada corrida.

Muestras	Condiciones de operación		Alimentación de fango secundario espesado (g)	Hidrolizado (g)	Factor de dilución
	Temperatura	Tiempo			
Control	-	-	-	-	-
1	110	30	1100	1650	1.5
2	110	50	1100	2705	2.46
3	140	30	1100	2788	2.53
4	140	50	1100	3210	2.92
5	200	30	1100	3452	3.14
6	200	50	560	3410	6.09

4.2. Descripción de la planta de hidrólisis térmica y condiciones de operación

El sistema y procedimiento de HT se llevaron a cabo en una planta piloto de la Universidad de Valladolid (UVa) (Díaz et al., 2020), cuyo esquema se muestra en Anexo Figura 1. Este sistema consiste en un reactor discontinuo de acero inoxidable (PN25 DN100) con una capacidad de trabajo entre 1 y 2 litros. El reactor está conectado a una caldera de vapor (modelo ETE H-20, fabricada en España) y a un tanque de flash de acero inoxidable con una capacidad de 35 litros. La alimentación del reactor se realiza manualmente, utilizando un cono de alimentación y una válvula de bola para introducir los lodos espesados. Posteriormente, se inyecta vapor saturado a una presión de 17 bar esto varía de acuerdo a la temperatura que se establezca, el vapor ingresa desde la caldera, ajustándose la temperatura de acuerdo con el tratamiento mediante una válvula de control (modelo RTK MV 5211, Alemania) durante un periodo de 30 ó 50 minutos. Tras el tratamiento térmico, se lleva a cabo una descompresión rápida del lodo hidrolizado abriendo una válvula de liberación (modelo PRISMA PA15S, España), liberando los vapores en el tanque de flash a presión atmosférica, un proceso conocido como explosión de vapor.

4.3. Caracterización de la solubilización de materia orgánica por parámetros físico químicos con y sin tratamiento térmico.

4.3.1. Análisis de Sólidos Totales y Sólidos Volátiles

Para la determinación de los ST y SV, se tomaron muestras de los diferentes tratamientos en frascos de plástico estériles, un volumen aproximado de 100 mL de fango. Se tomó una muestra representativa para ST, que fue anotada y colocada en un crisol. Luego, se sometió a 105 °C durante 24 horas en una estufa. Posteriormente, los crisoles fueron transportados a un desecador para que alcanzaran la temperatura ambiente. Se tomó el peso antes y después del proceso en una balanza analítica para cuantificar los sólidos totales en mg/L. Para los SV, se utilizó la misma muestra, que fue colocada en un horno mufla a 550 °C durante 24 horas. Luego, los crisoles se trasladaron a la estufa y después al desecador, anotando los pesos correspondientes para la cuantificación de los sólidos volátiles. Se utilizó la siguiente ecuación 7 y 8 para la determinación de ST/SV.

$$ST_{mg/L} = \frac{(P_1 - P_0) * 1000}{V_m} \dots\dots (7)$$

$$SV_{mg/L} = \frac{(P_1 - P_2) * 1000}{V_m} \dots\dots (8)$$

Donde P_0 : masa crisol limpio en gramos, P_1 : masa crisol estufa en gramos y, P_2 : masa crisol mufla en gramos y V_m : volumen de muestra en litros

4.3.2. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis se realizó siguiendo el método estandarizado APHA-AWWA-WPCF. Dado que el fango secundario hidrolizado presentaba características específicas, se realizaron diluciones para determinar tanto la DQOs como la DQOt. Antes de tomar cualquier muestra, se homogenizó el fango para garantizar que fuera representativa. Para la DQOs, la muestra se filtró a través de un filtro de fibra de vidrio de 0.45 μ m. Con una pipeta automática, se tomaron 2.5 mL de cada muestra y se transfirieron a tubos de vidrio con tapa rosca, los cuales fueron etiquetados según correspondiera. A cada tubo se le añadieron 1.5 mL de la solución digestora y 3.5 mL de la solución catalítica. Los tubos se taparon y

se homogenizaron suavemente. Posteriormente, todas las muestras se colocaron en un digestor a 150 °C durante 2 horas dentro de una campana extractora. Una vez finalizado el tiempo, se retiraron con cuidado y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Luego, se añadieron 3 gotas de ferroína como indicador y se introdujo un agitador magnético en cada tubo para titular el exceso de dicromato con la solución de FAS hasta el viraje a color rojo, anotando el volumen de FAS consumido según la lectura de la bureta digital. Se utilizó una muestra en blanco con 2.5 mL de agua mili-Q. Finalmente, se determinó la DQOs y DQOt utilizando la ecuación 9 correspondiente.

$$DQO = \frac{(B-F)*400}{T} * \text{factor de dilución} \dots (9)$$

Donde:

B: ml de FAS utilizados en la valoración de blanco,

F: ml de FAS utilizados en la valoración de muestra

T: Título ml consumidos en la valoración de patrón de dicromato potásico

Adicionalmente se hallará el grado de solubilización utilizando la siguiente ecuación 10.

$$\% \text{ Solubilización} = \frac{M_s - M_{s_0} \text{ mg/L}}{M_t - M_{s_0} \text{ mg/L}} \times 100 \dots (10)$$

Donde *M_s* es la DQOs inicial antes del PHT, *M_{s0}* es la DQOs final después de PHT y *M_t* es la DQOt (Donoso-Bravo et al., 2011)

4.3.3. Determinación del Carbón Orgánico Total Soluble y Nitrógeno Total Soluble

Para la determinación de carbono orgánico total soluble (sCOT) y nitrógeno total soluble (sNT), las muestras fueron inicialmente filtradas utilizando un filtro de 0.45 µm para eliminar partículas suspendidas. A continuación, se realizaron diluciones de la muestra filtrada con agua Milli-Q, preparándose para su análisis en el equipo COT-L Shimadzu. Este instrumento mide el carbono total, el carbono inorgánico y el nitrógeno total disuelto. Se utilizaron viales que contenían un blanco con agua Milli-Q y patrones con concentraciones de 500 mg/L para carbono total y carbono inorgánico, así como 100 mg/L

para NT. Antes del análisis, el equipo fue cuidadosamente calibrado utilizando curvas patrón previamente establecidas.

4.3.4. Determinación del Nitrógeno de Kjeldahl y Amonio Total

El contenido de NT en el fango secundario hidrolizado se determinó sin previa filtración o alguna separación de fases utilizando el método de NKT, que también se empleó para verificar los balances de masa del nitrógeno. Este procedimiento consta de tres etapas principales: digestión, destilación y titulación. Inicialmente, se tomaron muestras de los diferentes tratamientos utilizando una pipeta automática de 5 mL, y se transfirieron 10 mL del lodo a los tubos de digestión. A cada tubo se le añadieron 9 mL de H₂SO₄ al 98% y una pastilla catalizadora (0.3% CuSO₄·5H₂O). Los tubos se colocaron en un digestor dentro de una campana extractora durante 3 horas, alcanzando diferentes temperaturas en rampas de 150, 270 y 370 °C. Al finalizar la digestión, las muestras se dejaron enfriar durante 1 hora a temperatura ambiente, tras lo cual los frascos se trasladaron al equipo de destilación (KjeFlex K-360) para recoger el destilado sobre un exceso de ácido bórico. Finalmente, el destilado se tituló con ácido sulfúrico 0.05 M o 0.1 M hasta que la muestra cambió de color verde a violeta, indicando el punto final de la titulación. A partir del volumen y la concentración de ácido sulfúrico utilizado, se determinó la cantidad de nitrógeno presente en la muestra.

Para el análisis de amonio (NH₄⁺), de igual forma se determinó sin previa filtración o alguna separación de fases. Se utilizó el método de destilación. Se tomaron 10 mL de muestra, y el procedimiento comenzó directamente con la destilación. Durante esta etapa, el amonio presente en la muestra se convirtió en gas amoníaco (NH₃) al ser tratado con una base fuerte, como el hidróxido de sodio (NaOH). El amoníaco liberado fue arrastrado y recogido en una solución de ácido bórico (H₃BO₃), que posteriormente se tituló con una solución de ácido sulfúrico a una concentración de 0.05 M o 0.1 M, permitiendo determinar la cantidad de amonio y NKT presente en las muestras mediante la siguiente ecuación 11:

$$mgN/L = \frac{(N \times V) * 14000}{V_m} \dots (11)$$

N: normalidad sulfúrica utilizado en la valoración

V: volumen en ml de sulfúrico consumido en la valoración

V_m: volumen ml de muestra que se ha digerido

4.4. Identificación de los compuestos recalcitrantes

Para identificar los compuestos recalcitrantes en los diferentes tratamientos del PHT, se siguió una metodología modificada basada en el trabajo de (L. Wang et al., 2023), se centrifugó la muestra a 10,000 rpm durante 10 minutos para separar la fase soluble de la total. La fase soluble se retiró con cuidado, se filtró a través de un filtro de 0.45 µm y se almacenó a 4 °C hasta su análisis.

El análisis se realizó utilizando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) (Bruker, Platinum ATR) con un barrido de 4000 a 800 cm⁻¹, sumando 64 barridos a una resolución espectral de 4 cm⁻¹. Los espectros se corrigieron para eliminar la línea base y se normalizaron a 1,0 antes de las pruebas. Para facilitar una mejor interpretación de la posición e intensidad de los picos, se realizó un análisis espectral, y la deconvolución se llevó a cabo utilizando el software Origin 2019 PRO.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Efecto del PHT a diferentes temperaturas en las propiedades de los lodos

5.1.1. Cambios en los ST/SV después de la Hidrólisis Térmica

De acuerdo con los resultados de la tabla 4, se observan cambios en lodos secundarios hidrolizados. La disminución de los ST de las muestras se evidencia una solubilización debido a la inyección de vapor hacia las muestras durante el PHT que a medida que aumenta la temperatura la inyección de vapor se incrementa para alcanzar la temperatura deseada y que está correlacionada con el tiempo al mantener esta temperatura. No existe una pérdida de los SV teniendo en cuenta el ratio entre SV/ST expresado en porcentaje. Esto demuestra que la pérdida de SV por el sistema piloto de PHT evita su pérdida. Además, las altas temperaturas hacen que las moléculas orgánicas se descomponen en subproductos más pequeños, que están relacionados directamente a la ruptura de polisacáridos en compuestos más pequeños. Sin embargo, a una temperatura de 140 °C por 30 min se alcanza un equilibrio entre la descomposición de compuestos orgánicos y la solubilización de sólidos (Díaz et al., 2021).

Tabla 4. Cambios en los ST y SV en los diferentes tiempos y temperaturas del lodo secundario después de PHT.

TRATAMIENTOS	ST g/Kg	SV g/Kg	Factor de Dilución de ST	Ratio SV/ST (%)
Lodo Crudo	51,28	35,04	-	68,33
HT a 110 °C por 30 min	50,25	34,1	1,02	67,86
HT a 110 °C por 50 min	32,3	21,45	1,59	66,41
HT a 140 °C por 30 min	42,57	28,84	1,20	67,75
HT a 140 °C por 50 min	28,37	18,76	1,81	66,13
HT a 200 °C por 30 min	33,29	21,32	1,54	64,04
HT a 200 °C por 50 min	9,89	6,62	5,19	66,94

5.1.2. Cambios en la DQO soluble y total después de la Hidrólisis Térmica

Los compuestos poliméricos particulados y la materia orgánica, como las células microbianas, experimentan modificaciones significativas durante el PHT, lo que conduce a la liberación de compuestos orgánicos desde el interior de las partículas o células presentes en el lodo. Como se muestra en la Figura 3, el ratio entre DQOs/DQOt aumenta a medida que se incrementa la temperatura de PHT. Durante este proceso, los polímeros y otros compuestos insolubles presentes en las partículas se descomponen en monómeros solubles que se transfieren a la fase líquida, lo que resulta en un aumento de la DQOs. La solubilización de los compuestos orgánicos se intensifica con el aumento de la temperatura del pretratamiento. La energía del calor aplicada aumenta significativamente la reactividad del agua lo que ayuda a destruir los enlaces químicos de moléculas complejas para producir compuestos más simples (Ngo et al., 2021) . Lo que sugiere que la temperatura tiene un efecto positivo en la hidrólisis de estos compuestos en la Tabla 5 se detalla los valores absolutos y el ratio entre DQOs/DQOt expresado en porcentaje.

Tabla 5. *Evaluación de la DQOs y DQOt de los diferentes tratamientos y la relación expresada en porcentaje con error estándar de dos repeticiones.*

TRATAMIENTOS	DQOs mg/L O ₂	DQOt mg/L O ₂	Solubilización (%)
Lodo Crudo	2195.65 ± 195.65	62010,87± 2228.26	0
HT a 110 °C por 30 min	7695.65 ± 782.61	52173,91 ± 1304.35	10,13
HT a 110 °C por 50 min	5739.13 ± 391.30	38423,91 ± 1793.47	6,30
HT a 140 °C por 30 min	10027,17 ± 1005.43	34155,50 ± 482.57	15,07
HT a 140 °C por 50 min	8282,61 ± 282.61	15597,83 ± 4076.086	11,33
HT a 200 °C por 30 min	13016,30 ± 625.0	36413,04 ± 326.09	22,09
HT a 200 °C por 50 min	4151,35 ± 562.16	14918,92 ± 1081.08	3,38

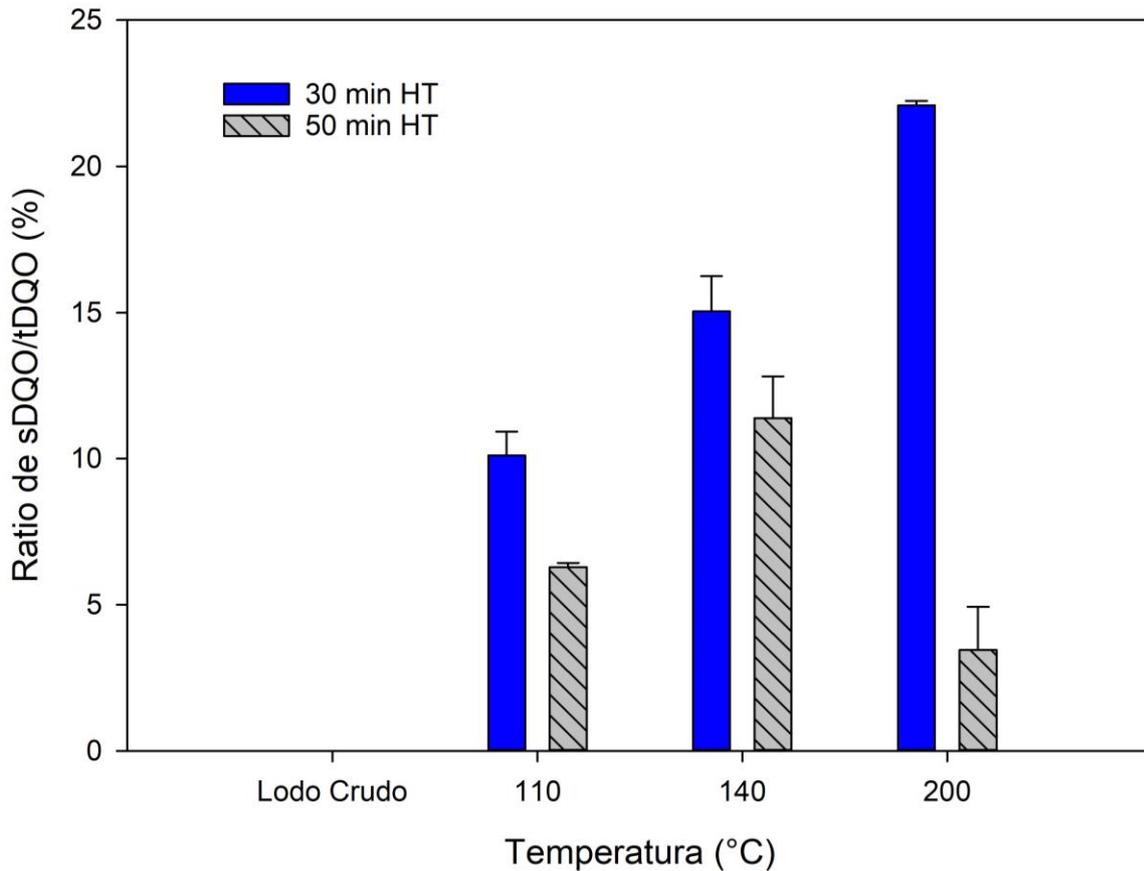


Figura 3. Ratios de la DQOs/DQOt (mg O₂/L) para diferentes temperaturas y duraciones de tratamientos

Los resultados indican que la HT a diferentes temperaturas (110, 140 y 200 °C) aumenta la solubilización de acuerdo a los ratios entre DQOs/DQOt calculados con la ecuación 10, tanto a los 30 minutos como a los 50 minutos, tomando como referencia el lodo crudo como control. A los 30 minutos, la solubilización se incrementó en un 10,13%, 15,07% y 22,09% para 110, 140 y 200 °C, respectivamente. Para los 50 minutos, los aumentos fueron del 6,30%, 11,33% y 3,38%, respectivamente. La mayor solubilización se da a una tiempo de 30 min a diferencia de los 50 min de tratamiento (figura 3) este incremento de la DQOs se le atribuye a la temperatura y a la explosión de vapor en el tanque de expansion del sistema piloto de HT lo que indica que la descompresión juega un papel importante en la HT del lodo espesado.

La etapa más relevante del sistema es la de descompresión y la variable más importante es la temperatura debido a que tiene un mayor efecto en la solubilización de la DQO que el tiempo, estos resultados tiene congruencia con la investigación de (Donoso-Bravo et al., 2011), donde evaluaron a 170 °C y 8 Bar a diferentes tiempo de 0, 5, 10, 15, 25 y 30 min de PHT no encontraron diferencias significativas entre los tratamientos respecto a la DQOs.

Sin embargo al tiempo de 50 min hubo una reducción sustancial de la eficiencia de solubilización de la DQOs, esto se atribuya a que la naturaleza de la formación de compuestos refractarios que se forman en condiciones de operación ($\geq 200^{\circ}\text{C}$ y tiempo de ≥ 50 min) disminuyendo solubilización en el PHT de la matea orgánica. De igual forma en el estudio de (H. J. Kim et al., 2020), en donde tambien hubo una disminución de la solubilización de la materia orgánica a 200°C por 60 min a diferencia de sus otros tratamientos.

Estos resultados son consistentes con otros estudios en la que la solubilización de la materia orgánica informaron que fue eficiente a los 180°C con 53.4%. (Xue et al., 2015) de igual forma en el estudio de (D. Yang et al., 2019) evaluó la solubilidad mediante un HT a una temperatura de 160°C a diferentes tiempos 30, 60 y 90, donde no encontró diferencia significativa. Por lo tanto desde la perspectiva económica el tiempo de PHT es idoneo a los 30 min. Otro estudio (Sapkaite et al., 2017), confirma que a mayor incremento de temperatura la solubilización de las sustancias poliméricas extracelulares y la lisis celular son mejoradas por estos parámetros.

5.1.3. Cambios en la COT, CT e CI soluble después de la hidrólisis térmica

La Tabla 5 presenta un resumen detallado del impacto en el COT, CT y el CI de la parte soluble durante PHT de lodos secundarios de depuradora que proporciona una visión completa de cómo varían estos niveles en función a las variables del proceso, como la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración inicial de los compuestos.

Tabla 6. Cambios en el COT, TC e IC de las fases solubles para los diferentes tiempos y temperaturas de PHT al lodo secundario

TRATAMIENTOS	COT	CT	CI
Lodo Crudo	508.9.0 ± 19.15	446.2 ± 16.7	62.5 ± 2.33
HT a 110 °C por 30 min	4005.0 ± 155.0	3983.0 ± 158.0	21.9 ± 2.86
HT a 110 °C por 50 min	3134.5 ± 145.5	3081.5 ± 133.5	52.9 ± 12.48
HT a 140 °C por 30 min	3349.5 ± 149.5	3270.3 ± 140.7	79.4 ± 9.13
HT a 140 °C por 50 min	2887.0 ± 178.0	2854.8 ± 170.8	31.9 ± 7.63
HT a 200 °C por 30 min	4901.0 ± 175.0	4883.4 ± 171.4	17.9 ± 3.70
HT a 200 °C por 50 min	1619.5 ± 85.5	1620.5 ± 71.5	13.8 ± 1.24

Una temperatura y un tiempo de reacción más altos provocan la ruptura de la pared celular de los microorganismos presentes en el lodo, liberando proteínas y carbohidratos en forma soluble, lo que aumenta el COT en la fase soluble del lodo tratado. El mayor incremento de COT soluble se observó específicamente en el tratamiento a 200 °C durante 30 minutos, con un aumento del 89.62%. Las condiciones de lisis de la planta piloto de HT favorecen la conversión de la fracción soluble en compuestos orgánicos de menor peso molecular. De la misma manera en el estudio de (Malhotra & Garg, 2019) evaluaron el tratamiento térmico para la lisis de lodos obtuvieron mayor solubilidad sin modificación del pH, sin embargo a pH extremos muestran una tendencia decreciente en el COT, debido a la degradación oxidativa de los compuesto orgánicos en forma de ácidos carboxílicos. En otro estudio de (Abelleira et al., 2012) trabajaron de la misma manera con lodos secundarios donde los mejores resultados de incremento del COT en el tratamiento TH-7 que es a 138 °C obteniendo una mayor solubilidad para el COT. Este incremento del COT se atribuye probablemente debido a la formación de compuestos recalcitrantes (por ejemplo, melanoidinas) que no son fácilmente oxidables como lo menciona (N. Yang et al., 2023) en su estudio.

5.1.4. Cambios en la NT de la fracción soluble, NKT y NAT después de la hidrólisis térmica

El nitrógeno es un factor importante a controlar en el PHT que normalmente está compuesto de nitrógeno orgánico y nitrógeno inorgánico (amoníaco, nitrato y nitrito) en líquido. En la Tabla 6 se presenta un resumen detallado del impacto en el NT soluble, NKT y el NAT después del PHT de lodos secundarios que proporciona una visión completa de cómo varían estos niveles en función a las variables del proceso, como la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración inicial de los compuestos.

Tabla 7. Resultados del NKT y NAT en la fase total y el NT en la fase soluble para los diferentes tiempos y temperaturas de PHT al lodo secundario.

TRATAMIENTOS	NT mg/L	NKT mg/L	NAT mg/L	NKT/NAT (%)
Lodo Crudo	287.3	3292,6	440,65	13,38
HT a 110 °C por 30 min	896.4	2660	339,85	12,78
HT a 110 °C por 50 min	702.6	1804,6	312,55	17,32
HT a 140 °C por 30 min	854.8	1968,4	408,45	20,75
HT a 140 °C por 50 min	814.9	1582	271,95	17,19
HT a 200 °C por 30 min	1383.6	1649,2	354,2	21,48
HT a 200 °C por 50 min	469.6	795,9	127,82	16,06

El aumento de la concentración del Nitrógeno Total Disuelto fue máximo en el PHT de 200 °C por 30 min con 1383.6 ± 53.40 mg/L donde el incremento fue del 79.24% respecto a lodo sin PHT este aumento se debe a la hidrólisis de las proteínas y aminoácidos por efectos físico químicos, que se encuentran en forma de nitrógeno, de la misma manera en la investigación de (Xue et al., 2015), evaluó a diferentes temperaturas de hidrólisis y la halló que la mayor solubilidad de nitrógeno se dio a los 180 °C >2000 mg/L. Indicando que este incremento no es beneficioso para un tratamiento biológico aerobio. Además en otra investigación por (Gupta et al., 2015) informó que el licor de retorno recolectado de

una planta a gran escala procesada secuencialmente con PHT, la DA y deshidratación tuvo poco efecto sobre el nitrógeno orgánico. Estas observaciones están estrechamente relacionadas con las características de las melanoidinas que contienen altas concentraciones de rNOD y un alto peso molecular.

Por otro lado, la disminución de los valores absolutos del NKT y NAT se debe a la dilución que ocurre durante el PHT como lo afirma (Sapkaite et al., 2017) en sus resultados mencionando que los lodos se ven afectado principalmente por la temperatura y el tiempo, siguiendo una tendencia lineal. La dilución aumenta a medida que aumentan la temperatura y el tiempo de pretratamiento.

La relación porcentual de NAT respecto al NKT aumenta desde un 13.38% del lodo crudo hasta un máximo de 21.48% a 200 °C por 30 min debido a que, en lugar de descomponerse completamente, las proteínas se solubilizan durante el proceso térmico. Esto genera una mayor liberación de NAT al medio, ya que las proteínas, que contienen nitrógeno, se hidrolizan y liberan amonio en forma soluble. Esta solubilización contribuye a que el NAT se mantenga o incluso aumente en relación con el NKT, a pesar de que el sistema está experimentando una reducción de otras formas de nitrógeno debido a las altas temperaturas (Donoso-Bravo et al., 2011). Esto indica que el Nitrógeno proteico en la fase líquida se hidroliza continuamente y se convierte en nitrógeno inorgánico durante el PHT, lo que provocó que el contenido de NAT respecto al NKT en la fase líquida aumentara (D. Xu et al., 2020).

5.1.5. Análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR se determinaron con el fin de poder evaluar las variaciones y recopilar información que pueda conducir a la identificación de compuestos formados como resultado del PHT respecto a la temperatura y tiempo para la fracción soluble de las muestras hidrolizadas. La figura 4 muestra los espectros IR de la fase soluble del fango hidrolizado antes y después del PHT, el aumento de la intensidad de los picos entre 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento de N-H y/o O-H correspondientes a grupos de aminas primarias y a su estiramiento de estos grupos en forma polimérica, de igual manera en el estudio de (Faisal et al., 2019) se observa un estiramiento entre estos picos.

Además, podemos observar que a medida que la temperatura y el tiempo incrementan el estiramiento en los espectros IR es directamente proporcional aumentando del pico, esto se atribuye a la solubilización de proteínas, que también fue reportado en el estudio de (Ortega-mart et al., 2023), en donde encontraron un estiramiento en estos picos 3390 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupos N-H y/o O-H.

Por otro lado, se observó un aumento de la intensidad entre los números de onda de 1710 cm^{-1} y 1467 cm^{-1} . Específicamente en el incremento de la onda 1650 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} que está relacionado al estiramiento del grupo N-H aminos secundarias (Coates, 2000) y a la formación de enlaces amida II estos enlaces también se observaron en el estudio de (Ortega-martínez et al., 2021), lo que sugiere a la formación temprana de la reacción de Maillard que se da entre una Amino más una azúcar para formar base Schiff, este pico se va incrementando proporcionalmente a las variables de estudio, pasando a la segunda etapa de la reacción de Maillard en melanoidinas de BPM. Adicionalmente (Ioannou & Varotsis, 2016) también afirma en su estudio que el incremento en estos picos están relacionados con etapas tempranas de la reacción de Maillard. De la misma manera en la investigación de (Faisal et al., 2018; N. Yang et al., 2022), el aumento del pico 1550 cm^{-1} menciona que están asociados al grupo N-H y a su estiramiento en los espectros IR se debe a la formación de compuestos alifáticos y heterocíclicos que contienen nitrógeno y la proteína en las melanoidinas (L. Wang et al., 2023). El incremento de la onda 1078 cm^{-1} está asociada al estiramiento del grupo funcionales C-N correspondientes al grupo amina I (Coates, 2000). En la onda 2930 cm^{-1} aparece sólo en los tratamientos de 140°C a 50 min y 200°C a 30 min como se ve en la figura 4, el incremento de este pico esta relacionado a la vibración del estiramiento de -CH en el anillo de azúcar, este resultado están acordes a la literatura (N. Yang et al., 2022, 2023).

La mayoría de estas bandas se incrementan a medida que se aumenta la temperatura y tiempo de las muestras por la polimerización de los carbohidratos y proteínas en los espectros IR de las melanoidinas. En resumen, los compuestos recalcitrantes (melanoidinas) muestran la presencia de grupos N-H, O-H, C-N y C-H.

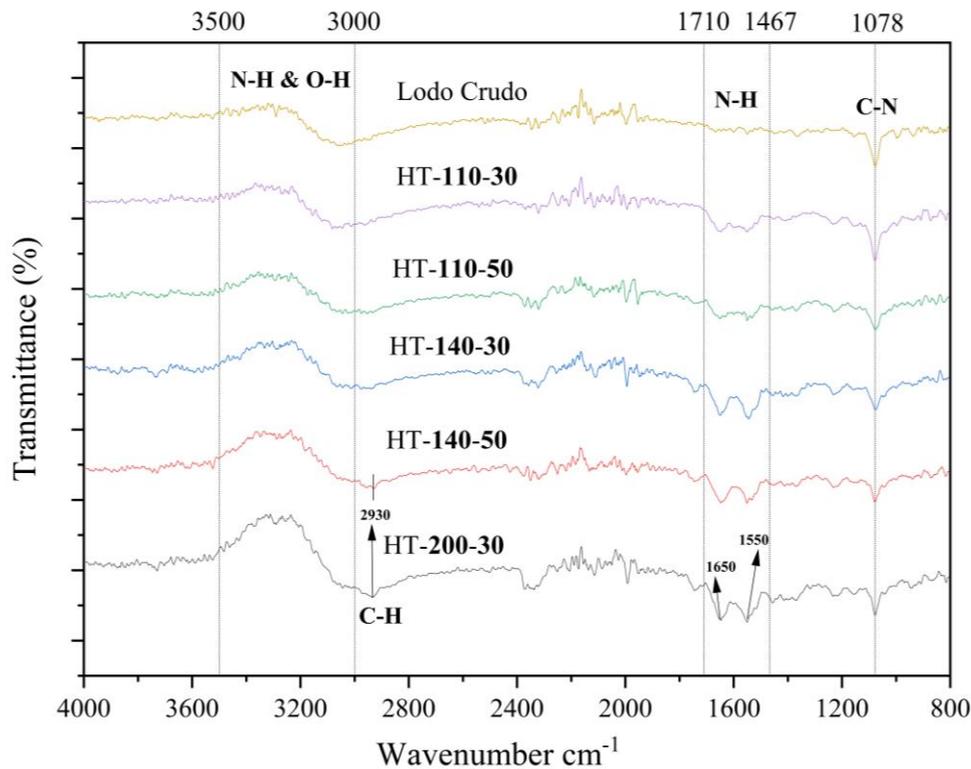


Figura 4. Espectros FTIR de los diferentes tratamientos hidrolizados de la fracción soluble

Como se sabe el PHT de lodos ofrece varios beneficios, como la mejora en la deshidratación, una mayor solubilización de la DQO, al mismo tiempo que reduce la toxicidad y aumenta la viabilidad de la ingeniería (Abelleira-Pereira et al., 2015; Ennouri et al., 2016; Sapkaite et al., 2017), lo que permite reducir el tamaño de las plantas de digestión, entre otros. No obstante, esta tecnología presenta también algunas desventajas, como la dependencia de separadores centrífugos y polímeros para el espesamiento de lodos, la posible generación de compuestos recalcitrantes e inhibidores, así como el incremento del color en la fracción líquida del concentrado y al pardeamiento del hidrolizado durante la PHT del lodo que también puede tener un efecto negativo en la DA (Ortega-martínez et al., 2021; N. Yang et al., 2023) figura 4.

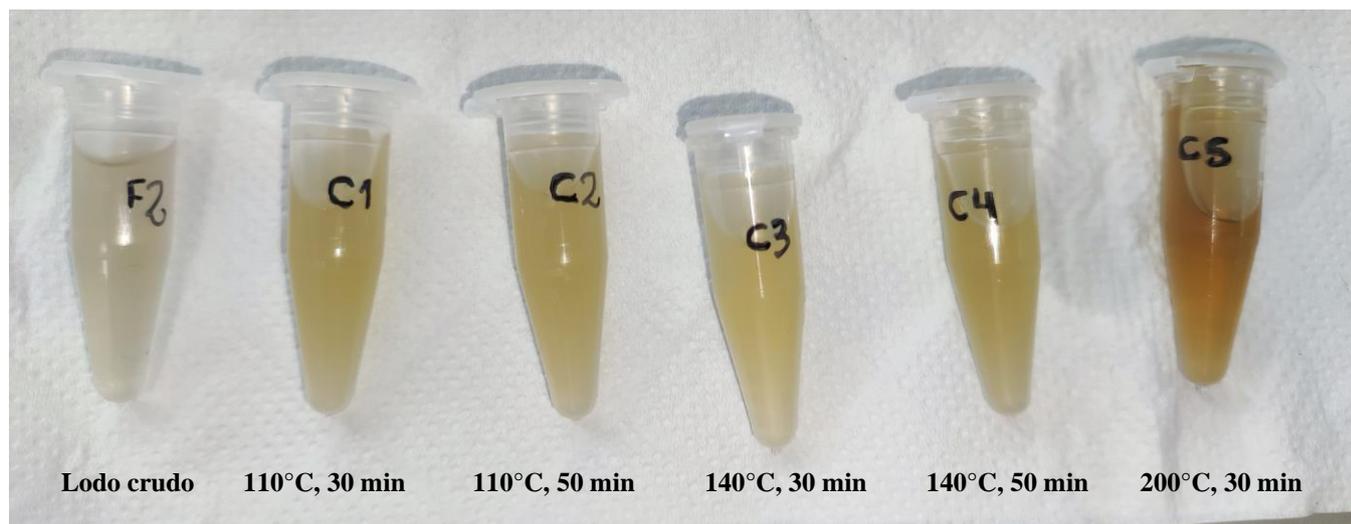


Figura 5. Cambio de color en el sobrenadante para su evaluación y determinación de compuestos recalcitrantes.

Aunque diversos estudios han documentado la formación de compuestos recalcitrantes durante la HT, todavía se requiere mayor información sobre su impacto en la DA y el mecanismo responsable de su formación (H. Chen et al., 2019; D. Zhang et al., 2020). Dado que en la HT es más probable que se produzcan reacciones de Maillard y caramelización durante este proceso (Figura 4) (Mohammad et al., 2024; Ortega-mart et al., 2023; Pavez-Jara et al., 2023; D. Yang et al., 2019). Ambas reacciones tienen los mismos intermediarios. Para el caso de la caramelización implica reacciones tanto de isomerización como de degradación del azúcar. Sin embargo para la reacción de Maillard es una serie de reacciones sucesivas y paralelas, inicialmente el azúcar se condensa en una amina para formar una base Schiff y, en consecuencia, se reorganiza en un compuesto de Amadori (1-amino-1-desoxi-cetosa) (Göncüoğlu Taş & Gökmen, 2017). Además ambas reacciones forman compuestos inhibidores, como los furfurales y el hidroximetilfurfural (HMF) que fueron identificados en el estudio de (Bolado-Rodríguez et al., 2016). También los polisacáridos durante el PHT se degradan a derivados furfural y más aún cuando se combinan con múltiples proteínas para producir las melanoidinas (Lund & Ray, 2017; N. Yang et al., 2022), que se sabe que desempeñan un papel en la formación de color. Estos compuestos son inhibitorios para la producción de biogás en la DA. Como se observa en la figura 4 la temperatura es el principal factor que afecta el pardeamiento del hidrolizado en comparación al tiempo de reacción (N. Yang et al., 2023). El grupo funcional que está relacionado con el compuesto inhibitorio (furfurales) en el análisis de FT-IR es en el estiramiento del grupo amino N-H e hidroxilo O-H entre la banda 3500 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}

(Coates, 2000; N. Yang et al., 2022) que aumenta a mayor temperatura. Diferentes derivados de furfurales como el HMF son componentes básicos para la construcción de estructuras poliméricas o pueden transformarse mediante reacciones de carbonilamina durante la reacción de Maillard. Estos grupos se encuentran en el rango de 1600 – 1690 cm^{-1} para los grupo imino $\text{C}=\text{N}$ (Nikolov & Yaylayan, 2011; D. Zhang et al., 2020). En la presente investigación el pico está presente en el rango de 1650 y 1550 cm^{-1} (figura 5).

6. CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo diferentes tratamientos a 110°C, 140°C y 200°C durante 30 y 50 minutos para evaluar el efecto del tratamiento hidrotérmico, con el objetivo de analizar la solubilización de la materia orgánica y reconocer los compuestos recalcitrantes en lodos secundarios de depuradora. Los resultados revelaron cambios en la solubilización después de la HT que se calculó a partir de la fórmula 4. Con un 10.13%, 15.07% y 22.09% respectivamente a las diferentes temperaturas 110 °C, 140°C y 200 °C por 30 minutos y a los 50 minutos, fue de 6.30%, 11.33% y 3.38%. Una explicación de esta disminución de la solubilización de la materia orgánica a los 50 min se atribuye a la formación de compuestos refractarios donde los polímeros heterogéneos con alto peso molecular como las melanoidinas producidas por el PHT son difícil de degradar en la DA.

Los cambios del COT reflejan la eficiencia del sistema de PHT, mostrando una mayor solubilidad de la materia orgánica a 200°C durante 30 minutos, con un 89.62%. Sin embargo, las diferencias respecto al tratamiento a 140°C durante 30 minutos no varían mucho, siendo del 84.81% de solubilización respecto al lodo crudo sin tratamiento.

En el caso del nitrógeno total soluble, el incremento no es favorable, debido a que los compuestos recalcitrantes como las melanoidinas contienen altas concentraciones de nitrógeno como es el caso en este estudio el incremento de un 79.24% para el tratamiento a 200°C durante 30 minutos. Estos resultados no son buenos para la DA debido a la presencia de componentes refractarios y a la polimerización entre grupos de carbono y nitrógeno forman nuevos compuestos a altas temperaturas que no son biodegradables, lo que proporciona una coloración y aroma caramelizado.

Finalmente, los espectros IR revelaron que las altas temperaturas influyen en la formación de melanoidinas a través de la polimerización de carbohidratos y proteínas. Este estiramiento se incrementa principalmente entre los picos de 3000 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹, correspondientes a los grupos funcionales N-H y O-H. Adicionalmente, en los picos de 1650 cm⁻¹ y 1550 cm⁻¹, relacionados con grupos N-H directamente asociados a la reacción de Maillard, y la onda de 1078 cm⁻¹ correspondiente al grupo funcional C-N. Otro pico que se visualiza en los espectros IR es de la onda 2930 cm⁻¹ correspondiente al grupo funcional

C-H que solo aparece a partir del tratamiento 140°C a 50 y 200°C a 30 min. Estos grupos están estrechamente relacionados con la formación de melanoidinas.

7. REFERENCIAS

- Abelleira-Pereira, J. M., Pérez-Elvira, S. I., Sánchez-Oneto, J., de la Cruz, R., Portela, J. R., & Nebot, E. (2015). Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment. *Water Research*, 71, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.027>
- Abelleira, J., Pérez-Elvira, S. I., Sánchez-Oneto, J., Portela, J. R., & Nebot, E. (2012). Advanced Thermal Hydrolysis of secondary sewage sludge: A novel process combining thermal hydrolysis and hydrogen peroxide addition. *Resources, Conservation and Recycling*, 59, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.008>
- Atelge, M. R., Atabani, A. E., Banu, J. R., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., Kumar, G., Lee, C., Yildiz, Y., Unalan, S., Mohanasundaram, R., & Duman, F. (2020). A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel*, 270, 117494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117494>
- Bagheri, M., Bauer, T., Burgman, L. E., & Wetterlund, E. (2023). Fifty years of sewage sludge management research: Mapping researchers' motivations and concerns. *Journal of Environmental Management*, 325, 116412. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116412>
- Barber, W. P. F. (2016). Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review. *Water Research*, 104, 53–71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.069>
- Bergman, E. N. (1990). Energy Contributions of Volatile Fatty Acids from the Gastrointestinal Tract in Various Species. *Physiological Reviews*, 70(2), 567–590.
- Bernat, K., Cydzik-kwiatkowska, A., Rusanowska, P., Zielin, M., & Wojnowska-baryła, I. (2014). *Bioresource Technology Structure of nitrogen-converting communities induced by hydraulic retention time and COD / N ratio in constantly aerated granular sludge reactors treating digester supernatant.* 154, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.099>
- Bolado-Rodríguez, S., Toquero, C., Martín-Juárez, J., Travaini, R., & García-Encina, P. A. (2016). Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 201, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.047>
- Bougrier, C., Battimelli, A., Delgenes, J. P., & Carrere, H. (2007). Combined ozone

- pretreatment and anaerobic digestion for the reduction of biological sludge production in wastewater treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 29(3), 201–206. <https://doi.org/10.1080/01919510701296754>
- Braguglia, C. M., Mininni, G., & Gianico, A. (2008). Is sonication effective to improve biogas production and solids reduction in excess sludge digestion? *Water Science and Technology*, 57(4), 479–483. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.003>
- Brémond, U., Buyer, R. De, Steyer, J., & Bernet, N. (2018). Biological pretreatments of biomass for improving biogas production : an overview from lab scale to full-scale. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90(June 2017), 583–604. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.103>
- Chandra, R., Naresh, R., & Rai, V. (2008). *Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation*. 99, 4648–4660. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.057>
- Chen, H., Rao, Y., Cao, L., Shi, Y., Hao, S., Luo, G., & Zhang, S. (2019). Hydrothermal conversion of sewage sludge: Focusing on the characterization of liquid products and their methane yields. *Chemical Engineering Journal*, 357(July 2018), 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.180>
- Chen, J., Liu, S., Wang, Y., Huang, W., & Zhou, J. (2017). *Effect of different hydrolytic enzymes pretreatment for improving the hydrolysis and biodegradability of waste activated sludge* Jiahao Chen , Shihu Liu , Yingmu Wang , Wei Huang and Jian Zhou. 2, 592–602. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.185>
- Coates, J. (2000). *Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach*. 10815–10837.
- Coca, M., Peña, M., & González, G. (2005). Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere*, 60(10), 1408–1415. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.090>
- Díaz, I., Díaz-Curbelo, A., Matute, K., Fdz-Polanco, M., & Pérez-Elvira, S. I. (2021). *Bioresource Technology Influence of the operating conditions of the intermediate thermal hydrolysis on the energetic efficiency of the sludge treatment process*. 333, 125114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125114>
- Díaz, I., Díaz-Curbelo, A., Pérez-Lemus, N., Fdz-Polanco, F., & Pérez-Elvira, S. I. (2020). Bioresource Technology Traceability of organic contaminants in the sludge line of wastewater treatment plants : A comparison study among schemes incorporating thermal hydrolysis treatment and the conventional anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 305, 123028. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123028>

- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S., Aymerich, E., & Fdz-Polanco, F. (2011). Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresource Technology*, *102*(2), 660–666. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.08.035>
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S., & Fdz-Polanco, F. (2015). Simplified mechanistic model for the two-stage anaerobic degradation of sewage sludge. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *36*, 1334–1346. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.988186>
- Dwyer, J., Starrenburg, D., Tait, S., Barr, K., Batstone, D. J., & Lant, P. (2008). Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability. *Water Research*, *42*(18), 4699–4709. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.019>
- Ennouri, H., Miladi, B., Diaz, S. Z., Güelfo, L. A. F., Solera, R., Hamdi, M., & Bouallagui, H. (2016). Effect of thermal pretreatment on the biogas production and microbial communities balance during anaerobic digestion of urban and industrial waste activated sludge. *Bioresource Technology*, *214*, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.076>
- Faisal, G., Schmitt, F., Kanzler, C., Dirk, J., Flemig, S., & Hornemann, A. (2018). Structural characterization of melanoidin formed from D -glucose and L - alanine at different temperatures applying FTIR , NMR , EPR , and MALDI-. *Food Chemistry*, *245*(December 2017), 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.115>
- Faisal, G., Schmitt, F., Kanzler, C., Hoehl, A., & Hornemann, A. (2019). *PCA-based identification and differentiation of FTIR data from model melanoidins with specific molecular compositions*. *281*(December 2018), 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.054>
- Faixo, S., Gehin, N., Balayssac, S., Gilard, V., Mazeghrane, S., Haddad, M., Gaval, G., Paul, E., & Garrigues, J. C. (2021). Current trends and advances in analytical techniques for the characterization and quantification of biologically recalcitrant organic species in sludge and wastewater: A review. *Analytica Chimica Acta*, *1152*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338284>
- Ghorbani, M., Konvalina, P., Walkiewicz, A., Neugschwandtner, R. W., Kopecký, M., Zamanian, K., Chen, W. H., & Bucur, D. (2022). Feasibility of Biochar Derived from Sewage Sludge to Promote Sustainable Agriculture and Mitigate GHG Emissions—A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *19*.

<https://doi.org/10.3390/ijerph191912983>

- Göncüoğlu Taş, N., & Gökmen, V. (2017). Maillard reaction and caramelization during hazelnut roasting: A multiresponse kinetic study. *Food Chemistry*, 221, 1911–1922. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.159>
- Gupta, A., Novak, J. T., & Zhao, R. (2015). Journal of Environmental Chemical Engineering Characterization of organic matter in the thermal hydrolysis pretreated anaerobic digestion return liquor. *Biochemical Pharmacology*, 3(4), 2631–2636. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.029>
- Hao, S., Ren, S., Zhou, N., Chen, H., Usman, M., He, C., Shi, Q., Luo, G., & Zhang, S. (2020). Molecular composition of hydrothermal liquefaction wastewater from sewage sludge and its transformation during anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 383(August 2019), 121163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121163>
- Hofmann, T. (1998). 4-Alkylidene-2-imino-5-[4-alkylidene-5-oxo-1,3-imidazol-2-ynyl] azamethylidene-1,3-imidazolidine - A Novel Colored Substructure in Melanoidins Formed by Maillard Reactions of Bound Arginine with Glyoxal and Furan-2-carboxaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 3896–3901. <https://doi.org/10.1021/jf980396m>
- Ioannou, A., & Varotsis, C. (2016). *Real Time Monitoring the Maillard Reaction Intermediates by HPLC- FTIR*. 6(2), 6–10. <https://doi.org/10.4172/2161-0398.1000210>
- Jones E. R., Van Vliet M. T.H., Qadir Manzoor, & Bierkens Marc F.P. (2021). Spatially-explicit estimates of global wastewater production, collection, treatment and re-use. *Earth System Science Data*, 1–29. <https://doi.org/10.5194/essd-2020-156>
- Kawai, M., Nagao, N., Kawasaki, N., Imai, A., & Toda, T. (2016). Improvement of COD removal by controlling the substrate degradability during the anaerobic digestion of recalcitrant wastewater. *Journal of Environmental Management*, 181, 838–846. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.057>
- Kim, H. C., & Yu, M. J. (2007). Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.063>
- Kim, H. J., Chon, K., Lee, Y. G., Kim, Y. K., & Jang, A. (2020). Enhanced mechanical deep dewatering of dewatered sludge by a thermal hydrolysis pre-treatment: Effects of temperature and retention time. *Environmental Research*, 188(November 2019),

109746. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109746>
- Kowalski, M., Kowalska, K., Wiszniowski, J., & Turek, J. (2018). Qualitative analysis of activated sludge using FT - IR technique. *Chemical Papers*, 72(11), 2699–2706. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0514-7>
- Kuglarz, M., Karakashev, D., & Angelidaki, I. (2013). Bioresource Technology Microwave and thermal pretreatment as methods for increasing the biogas potential of secondary sludge from municipal wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, 134, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.001>
- Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Horn, H., & Loosdrecht, M. C. M. Van. (2014). ScienceDirect Full-scale partial nitrification / anammox experiences e An application survey. *Water Research*, 55(0), 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.032>
- Li, X., Guo, S., Peng, Y., He, Y., Wang, S., & Li, L. (2018). Anaerobic digestion using ultrasound as pretreatment approach : Changes in waste activated sludge , anaerobic digestion performances and digestive microbial populations. *Biochemical Engineering Journal*, 139, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.11.009>
- Li, Y., Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 821–826. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.042>
- Lund, M. N., & Ray, C. A. (2017). Control of Maillard Reactions in Foods: Strategies and Chemical Mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(23), 4537–4552. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00882>
- Machado, W., & Júlio, C. (2020). *Heliyon Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates , Brazil*. 6(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04078>
- Malhotra, M., & Garg, A. (2019). Performance of non-catalytic thermal hydrolysis and wet oxidation for sewage sludge degradation under moderate operating conditions. *Journal of Environmental Management*, 238(September 2018), 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.094>
- Mohammad, S., Azizi, M., Haffiez, N., & Mostafa, A. (2024). Low- and high-temperature thermal hydrolysis pretreatment for anaerobic digestion of sludge : Process evaluation and fate of emerging pollutants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 200(April), 114453. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114453>
- Ngo, P. L., Udugama, I. A., Gernaey, K. V., Young, B. R., & Baroutian, S. (2021).

- Mechanisms, status, and challenges of thermal hydrolysis and advanced thermal hydrolysis processes in sewage sludge treatment. *Chemosphere*, 281(April), 130890. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130890>
- Nguyen, V. K., Kumar, D., Hari, R., Trinh, N. H., Kim, J., Chang, S. W., Hong, Y., Duc, D., & Nguyen, X. C. (2021). Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel*, 285(July 2020), 119105. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119105>
- Nikolov, P. Y., & Yaylayan, V. A. (2011). Thermal decomposition of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and its further transformations in the presence of glycine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 10104–10113. <https://doi.org/10.1021/jf202470u>
- Ning, X., Deng, C., Hickey, D. T., Hackula, A., O'Shea, R., Wall, D. M., Lin, R., & Murphy, J. D. (2023). Improving biomethane production from biochar-supplemented two-stage anaerobic digestion of on-farm feedsCOTks. *Journal of Cleaner Production*, 423(July), 138723. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138723>
- Ortega-mart, E., Chamy, R., & Jeison, D. (2023). *Formation of Recalcitrant Compounds during Anaerobic Digestion of Thermally Pre-Treated Sludge: A Critical Macromolecular and Structural Study*.
- Ortega-martínez, E., Chamy, R., & Jeison, D. (2021). Thermal pre-treatment : Getting some insights on the formation of recalcitrant compounds and their effects on anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management*, 282(January), 111940. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111940>
- Pan, J., Ma, J., Zhai, L., Luo, T., Mei, Z., & Liu, H. (2019). Achievements of biochar application for enhanced anaerobic digestion: A review. *Bioresource Technology*, 292(June), 122058. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122058>
- Pavez-Jara, J. A., van Lier, J. B., & de Kreuk, M. K. (2023). Accumulating ammoniacal nitrogen instead of melanoidins determines the anaerobic digestibility of thermally hydrolyzed waste activated sludge. *Chemosphere*, 332(May), 138896. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138896>
- Penaud, V., Delgenés, J.-P., & Moletta, R. (2000). CHARACTERIZATION OF SOLUBLE MOLECULES FROM THERMOCHEMICALLY PRETREATED SLUDGE. *Manager*, 48(May), 397–402.
- Pham, M., Schideman, L., Scott, J., Rajagopalan, N., & Plewa, M. J. (2013). *Chemical and Biological Characterization of Wastewater Generated from Hydrothermal*

Liquefaction of Spirulina.

- Phothilangka, P., Schoen, M. A., & Wett, B. (2008). Benefits and drawbacks of thermal pre-hydrolysis for operational performance of wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 58(8), 1547–1553. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.500>
- Pilli, S., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2014). Critical Reviews in Environmental Science and Thermal Pre-treatment of Sewage Sludge to Enhance Anaerobic Digestion: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, August 2014, 37–41. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.876527>
- Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.09.004>
- Rashed, I. G. A. A., Akunna, J., El-Halwany, M. M., & Atiaa, A. F. F. A. (2010). Improvement in the efficiency of hydrolysis of anaerobic digestion in sewage sludge by the use of enzymes. *Desalination and Water Treatment*, 21(1–3), 280–285. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1575>
- Rodríguez-vidal, F. J., García-valverde, M., & Ortega-azabache, B. (2020). *Characterization of urban and industrial wastewaters using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence: Searching for specific fingerprints*. 263(February). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110396>
- Sala-Garrido, R., Maziotis, A., Mocholi-Arce, M., & Molinos-Senante, M. (2023). Assessing eco-efficiency of wastewater treatment plants: A cross-evaluation strategy. *Science of the Total Environment*, 900, 165839. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165839>
- Sapkaite, I., Barrado, E., Fdz-Polanco, F., & Pérez-Elvira, S. I. (2017). Optimization of a thermal hydrolysis process for sludge pre-treatment. *Journal of Environmental Management*, 192, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.043>
- Scherzinger, M., & Kaltschmitt, M. (2021). Thermal pre-treatment options to enhance anaerobic digestibility – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137(December 2020), 110627. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110627>
- Usman, M., Ren, S., Ji, M., O-Thong, S., Qian, Y., Luo, G., & Zhang, S. (2020). Characterization and biogas production potentials of aqueous phase produced from hydrothermal carbonization of biomass – Major components and their binary mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 388(November 2019), 124201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124201>

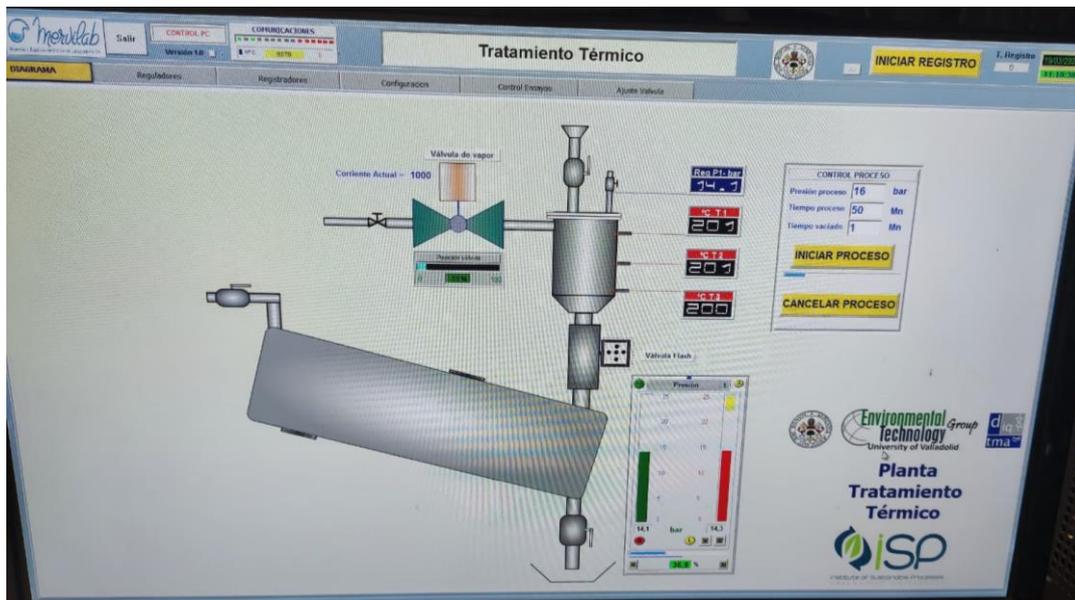
- Wang, H. Y., Qian, H., & Yao, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128(3), 573–584. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.075>
- Wang, L., Hao, J., Yu, X., Zhang, B., Sui, J., & Wang, C. (2023). Method development for the identification, extraction and characterization of melanoidins in thermal hydrolyzed sludge. *Science of the Total Environment*, 864(October 2022), 161204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161204>
- Wang, X., Xie, Y., Qi, X., Chen, T., Zhang, Y., Gao, C., & Zhang, A. (2022). Journal of Environmental Chemical Engineering A new mechanical cutting pretreatment approach towards the improvement of primary sludge fermentation and anaerobic digestion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107163. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107163>
- Xu, D., Han, X., Chen, H., Yuan, R., Wang, F., & Zhou, B. (2020). New insights into impact of thermal hydrolysis pretreatment temperature and time on sewage sludge: Structure and composition of sewage sludge from sewage treatment plant. *Environmental Research*, 191(August), 110122. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110122>
- Xu, Z., Song, H., Li, P., He, Z., Wang, Q., Wang, K., & Duan, P. (2020). *Hydrothermal carbonization of sewage sludge : Effect of aqueous phase recycling*. 387(June 2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123410>
- Xue, Y., Liu, H., Chen, S., Dichtl, N., Dai, X., & Li, N. (2015). Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chemical Engineering Journal*, 264, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.005>
- Yan, W., Xu, H., Lu, D., & Zhou, Y. (2022). Effects of sludge thermal hydrolysis pretreatment on anaerobic digestion and downstream processes: mechanism, challenges and solutions. *Bioresource Technology*, 344(PB), 126248. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126248>
- Yang, D., Dai, X., Song, L., Dai, L., & Dong, B. (2019). Effects of stepwise thermal hydrolysis and solid-liquid separation on three different sludge organic matter solubilization and biodegradability. *Bioresource Technology*, 290(May), 121753. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121753>
- Yang, N., Yang, S., Yang, L., Song, Q., & Zheng, X. (2023). Exploration of browning reactions during alkaline thermal hydrolysis of sludge: Maillard reaction, caramelization and humic acid desorption. *Environmental Research*, 217(August

- 2022), 114814. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114814>
- Yang, N., Yang, S., & Zheng, X. (2022). Science of the Total Environment Inhibition of Maillard reaction during alkaline thermal hydrolysis of sludge. *Science of the Total Environment*, 814, 152497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152497>
- Yeob, S., Woong, S., Hao, H., Guo, W., Nghiem, L. D., Banu, J. R., Jeon, B., & Duc, D. (2019). Influence of thermal hydrolysis pretreatment on physicochemical properties and anaerobic biodegradability of waste activated sludge with different solids content. *Waste Management*, 85, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.026>
- Zhang, D., Feng, Y., Huang, H., Khunjar, W., & Wang, Z. W. (2020). Recalcitrant dissolved organic nitrogen formation in thermal hydrolysis pretreatment of municipal sludge. *Environment International*, 138(March), 105629. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105629>
- Zhang, Q., Vlaeminck, S. E., Debarbadillo, C., Su, C., Al-omari, A., Wett, B., Pümpel, T., & Shaw, A. (2020). Supernatant organics from anaerobic digestion after thermal hydrolysis cause direct and / or diffusional activity loss for nitrification and anammox. *143(2018)*, 270–281. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.037>
- Zhen, G., Lu, X., Kato, H., Zhao, Y., & Li, Y. (2017). 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(September 2016), 559–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.187>

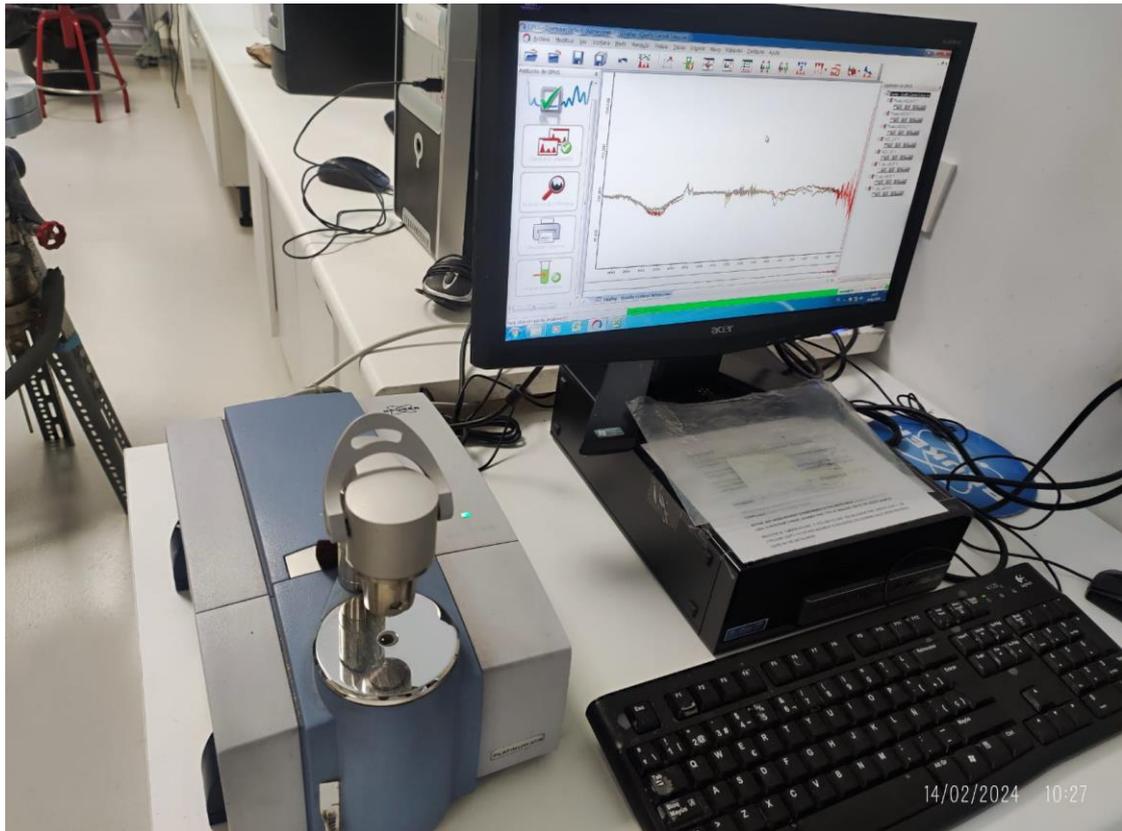
8. ANEXOS



Anexo - Figura 1. Sistema de Pretratamiento Hidrotérmico del Instituto de Procesos Sostenibles



Anexo - Figura 2. Software para el control de temperatura del sistema de Pretratamiento Hidrotérmico.



Anexo - Figura 3. Equipo Bruker para el análisis de Espectroscopia de Fourier.



Anexo - Figura 4. Preparación de muestras para el análisis del COT