



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE
ESTUDIOS AVANZADOS - IPN

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA
Y BIOINGENIERÍA

**DETERMINACIÓN DE LA EMISIÓN DE
METANO EN UNA PLANTA DE TRATAMIENTO
DE AGUAS RESIDUALES DE LODOS
ACTIVADOS**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
BIOTECNOLOGÍA**

PRESENTA

Q.F.B. JESSICA ISABEL RAMOS DÍAZ

TUTOR

DR. EN. C. FRÉDÉRIC THALASSO SIRET

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO, FEBRERO 2022

Este trabajo se desarrolló en el Centro de Investigación y de estudios avanzados (Cinvestav), del Instituto Politécnico Nacional, en el departamento de biotecnología y bioingeniería, bajo la dirección del Dr. en C. Frédéric Thalasso Siret.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ABREVIATURAS.....	VIII
1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
3. MARCO TEÓRICO.....	5
3.1 Calentamiento global y cambio climático.....	5
3.1.1 Causas del cambio climático.....	5
3.1.2 Acuerdos multilaterales para la mitigación del cambio climático.....	7
3.1.3 Compromiso de México contra el cambio climático.....	8
3.2 Emisión de gases de efecto invernadero en México.....	9
3.3 Emisión de GEI durante el tratamiento y descarga de aguas residuales en México.....	11
3.3.1 Generalidades.....	11
3.3.2 Fuentes y sumideros de metano en PTAR.....	11
3.3.3 Cálculo de las emisiones en PTAR.....	14
3.3.4 Medición directa de gases de efecto invernadero en PTAR.....	15
4. ANTECEDENTES.....	17
5. JUSTIFICACIÓN.....	19
6. OBJETIVOS.....	20
6.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
7.1 Descripción del sitio de muestreo.....	21
7.2 Muestreo.....	22
7.3 Desarrollo del método de medición de emisiones de metano en superficies aireadas.....	23
7.4 Modelo matemático.....	26
7.5 Análisis de sensibilidad de θ	28
7.6 Validación del modelo matemático.....	28
7.7 Determinación de metano disuelto.....	30

7.8	Balance de masa del metano en el reactor biológico	33
8.	RESULTADOS	35
8.1	Ajuste y validación del modelo matemático	35
8.2	Determinación de emisiones de metano <i>in situ</i>	38
8.3	Balance de masa del metano en el reactor biológico	42
9.	DISCUSIÓN.....	44
10.	CONCLUSIONES	46
11.	REFERENCIAS.....	47

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los directivos del Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX) y a los operadores de la planta de tratamiento de aguas residuales de San Juan de Aragón por su apoyo técnico.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca nacional recibida durante mis estudios de posgrado.

Gracias a mi director de tesis, el Dr. En C. Frédérick Thalasso Siret por su confianza, paciencia y valiosa guía en el desarrollo de este proyecto. Fue un gusto y un privilegio poder recibir sus enseñanzas durante mi proceso de formación profesional.

Gracias a los integrantes de mi comité tutorial, el Dr. En C. Luc Dendooven y el Dr. En C. Alberto Ordaz por sus preciados comentarios en el desarrollo de este proyecto.

Gracias a mis padres que me dieron la valiosa oportunidad de continuar mis estudios. Gracias por aceptar mis decisiones, darme su confianza, motivarme a ser mejor cada día y siempre estar ahí.

Gracias a todos mis compañeros, amigos y todas las personas que han tenido influencia en mi formación personal y profesional.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Emisiones de gases de efecto invernadero en México clasificadas por el tipo de gas.	9
Figura 2. Emisiones de CH ₄ en México en el 2015, clasificadas por sectores.	10
Figura 3. Emisiones de CH ₄ en el 2015 por el sector de Residuos en México.	10
Figura 4. Vista aérea de la PTAR “San Juan de Aragón”, CDMX.	21
Figura 5. Dimensiones de una unidad del reactor biológico.	21
Figura 6. Diagrama de la planta de tratamiento de agua residual “San Juan de Aragón” donde se muestran las zonas y los puntos de muestreo.	22
Figura 7. Cámara dinámica abierta A (CDA _A).	23
Figura 8. Cámara dinámica abierta B (CDA _B).	24
Figura 9. Diagrama de la cámara dinámica abierta (CDA _A a la izquierda y CDA _B a la derecha).	25
Figura 10. Diagrama (A) y perfil de concentraciones (B) en la CDA.	27
Figura 11. Método del equilibrio de gases.	31
Figura 12. Grafico representativo del rendimiento del modelo durante el análisis de sensibilidad de θ .	35
Figura 13. Sensibilidad del modelo al parámetro θ .	36
Figura 14. Ajuste del modelo (naranja) a los datos experimentales (azul) para el CH ₄ (A) y CO ₂ (B). Grafico 1:1 de los valores observados en campo respecto a los valores estimados por el ajuste del modelo para el CH ₄ (C) y el CO ₂ (D).	37
Figura 15. Perfil de fluxes instánaneos de CH ₄ .	39
Figura 16. Emisiones de CH ₄ (A) y CO ₂ (B) en cada celda del reactor biológico.	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Índices de los potenciales de calentamiento global de los gases controlados por el protocolo de Kioto (IPCC, 2013).....	6
Tabla 2. Factores de emisión de metano reportados en la literatura normalizados con base en la carga orgánica y el volumen de influente.	13
Tabla 3. Métodos de medición directa de gases de efecto invernadero.	16
Tabla 4. Clasificación de los índices de evaluación del modelo.	30
Tabla 5. Validación del modelo matemático de los muestreos realizados en el reactor biológico con sistema de aireación de burbuja gruesa con la CDA_A y en el reactor biológico con el sistema de aireación de burbuja fina con la CDA_B (n = número de mediciones).	38
Tabla 6. Flux promedio ponderado y emisión total del reactor biológico con el sistema de aireación de burbuja gruesa. Se muestran los resultados de las 5 campañas de muestreo.	41
Tabla 7. Flux promedio ponderado y emisión total del reactor biológico con el sistema de aireación de burbuja fina. Se muestran los resultados de las 5 campañas de muestreo..	41
Tabla 8. Balance de masa de CH_4 en los reactores biológicos.	43
Tabla 9. Porcentaje de eliminación de CH_4 en el reactor biológico.	43

ABREVIATURAS

CCVC	Contaminante climático de vida corta
CDA	Cámara dinámica abierta
CH ₄	Metano
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
CO ₂	Dióxido de carbono
COP21	XXI Conferencia de las Partes (por sus siglas en inglés)
DQO	Demanda química de oxígeno
GEI	Gases de efecto invernadero
INDC	Contribución prevista y determinada a nivel nacional de México (por sus siglas en inglés)
IPCC	Panel intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (por sus siglas en inglés)
LGCC	Ley General de Cambio Climático
NSE	Índice de eficiencia de Nash-Sutcliffe
nt	Índice de la bondad de ajuste
PCG	Índice del potencial de calentamiento global
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
RMSE	Raíz del error cuadrático medio (por sus siglas en inglés)

1. RESUMEN

Los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero son herramientas necesarias para el desarrollo de estrategias de mitigación y adaptación al cambio climático. En países con datos limitados como México, las emisiones se estiman utilizando factores de emisión predeterminados, sin embargo, su aplicación genera incertidumbre debido a su falta de especificidad. La generación de datos a partir de mediciones *in situ* es necesaria para migrar a un método de cálculo que considere las características geográficas y operativas de las fuentes de emisión en cada país.

En México, una gran parte del CH₄ se emite durante el tratamiento de agua residual. Las emisiones de los reactores de lodos activados pueden ser significativas debido al efecto del arrastre del aire, transportando el CH₄ acumulado durante las etapas anteriores de transporte y sedimentación a la atmosfera. Actualmente, las emisiones de los reactores aireados se determinan con métodos que presentan limitaciones para su uso en campo. Por lo cual, el objetivo del presente estudio fue desarrollar y validar un método de fácil aplicación para la determinación de emisiones de CH₄ en los reactores de lodos activados de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

En este estudio se midieron las emisiones de metano en dos reactores biológicos con diferentes sistemas de aireación de una planta de tratamiento de aguas residuales de lodos activados ubicada en la ciudad de México. Los factores de emisión derivados de nuestras mediciones fueron 2.08×10^{-3} y 1.02×10^{-4} kgCH₄/kgDQOr para el reactor biológico de burbujas gruesas y finas, respectivamente. Asimismo, se determinó el CH₄ disuelto en la entrada y la salida del reactor biológico para establecer el balance de CH₄ en el sistema.

Palabras clave. Factores de emisión, medición *in situ*, cámaras flotantes, metano disuelto

ABSTRACT

National greenhouse gas inventories are necessary tools for the development of climate change mitigation and adaptation strategies. In countries with limited data such as Mexico, emissions are estimated using predetermined emission factors, however, their application generates uncertainty due to their lack of specificity. The generation of data from on-site measurements is necessary to migrate to a calculation method that considers the geographic and operational characteristics of the country. The generation of data from *in situ* measurement is necessary to migrate to a calculation method that considers the geographical and operational characteristics of the emission sources in each country.

In Mexico, a large part of CH₄ is emitted during wastewater treatment. Emissions from activated sludge reactors can be significant because of air entrainment, transporting the CH₄ accumulated during the previous stages of transport and sedimentation to the atmosphere. Currently, emissions from aerated reactors are determined using methods that have limitations for field use. Therefore, the objective of this study was to develop and validate a method of easy application for the determination of CH₄ emissions in the activated sludge reactors of wastewater treatment plants.

In this study, methane emissions were measured in two biological reactors with different aeration systems of an activated sludge wastewater treatment plant located in Mexico City. The emission factors derived from our measurements were 2.08×10^{-3} and 1.02×10^{-4} kgCH₄/kgCOD_r for the coarse and fine bubble biological reactor, respectively. Likewise, the CH₄ dissolved at the inlet and outlet of the biological reactor was determined to establish the balance of CH₄ in the system.

Keywords. Emission factors, *in situ* measurement, floating chambers, dissolved methane

2. INTRODUCCIÓN

El cambio climático es un grave problema ambiental con impactos directos en los sistemas naturales, así como impactos directos e indirectos en los sistemas humanos, e.g. salud, seguridad alimentaria y seguridad de las condiciones sociales. Es el resultado del aumento acelerado en la temperatura global inducido principalmente por la absorción de la radiación infrarroja por parte de los gases de efecto invernadero antropogénicos acumulados en la atmósfera (IPCC, 2013).

El metano es el segundo gas GEI más importante con un potencial de calentamiento global 28 veces mayor que el dióxido de carbono en un horizonte de 100 años. En el año 2019, su concentración atmosférica alcanzó niveles de más del doble respecto a la época preindustrial (IPCC, 2021). Este rápido aumento es debido principalmente a las emisiones derivadas de la actividad antropogénica como la agricultura, el uso de combustibles fósiles y el manejo residuos, entre otros.

En México, gran parte de este gas proviene del tratamiento y descarga de aguas residuales (INECC and SEMARNAT, 2018). Típicamente, se genera en los sistemas de drenaje (Guisasola et al., 2008) y durante el tratamiento de aguas en unidades con baja disponibilidad de oxígeno. El metano puede ser biológicamente oxidado en los reactores de lodos activados (Daelman et al., 2012); o bien, ser emitido a la atmósfera por medio de dos mecanismos principales: difusión o transferencia líquido-gas facilitada por la turbulencia y el arrastre del aire (Czepiel et al., 1993).

Hasta el momento, las emisiones nacionales de GEI en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) se han calculado utilizando los valores propuestos por el IPCC, los cuales no toman en cuenta las especificidades del área geográfica. Debido a que la producción de metano es un proceso dinámico, las condiciones ambientales y operativas pueden tener un gran impacto en el balance de las emisiones, por lo cual, es necesario realizar mediciones *in situ* para generar información mas representativa de la situación del país.

La cámara estática cerrada es un método de determinación de emisiones *in situ* ampliamente usado por su sencillez y bajo costo. Este dispositivo consiste en un “contenedor” flotante que permite medir la acumulación de gas emitido a las superficies de agua sin aireación. En superficies aireadas se han utilizado cámaras dinámicas que se basan en contenedores flotantes a través del cual fluye una corriente de gas (aire proveniente de la aireación eventualmente acompañado por un gas trazador). Esas cámaras dinámicas incluyen medidores de flujo (Pan et al., 2016) y eventualmente inyección de gas trazador de flujo conocido que permite realizar el cálculo del flujo advectivo mediante un balance de masa (Chandran et al., 2016), sin embargo, son métodos costosos, de aplicación compleja y/o de difícil traslado, lo cual dificulta el trabajo en campo.

Por esta razón, el objetivo del presente estudio fue desarrollar y validar un método sencillo, de fácil aplicación y portátil, capaz de determinar las emisiones en un reactor de lodos activados (en lo sucesivo “reactor biológico”). Para alcanzar este objetivo, se seleccionó una planta de tratamiento de aguas por lodos activados con un diseño estándar, ubicada en la Ciudad de México. Asimismo, se determinó el metano disuelto en la entrada y la salida del reactor biológico para establecer el balance de metano en el sistema.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Calentamiento global y cambio climático

3.1.1 Causas del cambio climático

La Convención Marco de las Naciones Unidas contra el Cambio Climático define el cambio climático como la “variación del clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera global y se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos comparables”. Según la convención, los efectos adversos de este fenómeno derivan de los cambios en el medio ambiente físico o en la biota que alteran la composición, la capacidad de recuperación o la productividad de los ecosistemas naturales, así como, el funcionamiento de los sistemas socioeconómicos, la salud y el bienestar humano (CMNUCC, 1992).

En las últimas décadas se han advertido incrementos de temperatura a un ritmo sin precedentes en los últimos 2000 años. En la década de 2011 a 2020 la temperatura de la superficie global fue de 1.09 °C más alta que 1850-1900 (período referente de la época preindustrial), con mayores aumentos sobre la tierra (1,59 °C) que sobre el océano (0,88 °C). Es muy probable que el principal impulsor de este calentamiento sean las emisiones de GEI por las actividades humanas (IPCC, 2021).

La superficie terrestre absorbe parte de la radiación que emite el sol y el resto es irradiado de regreso al espacio; el cambio neto en el balance de energía (expresado en $W m^{-2}$) debido a un impulsor externo se le conoce como forzamiento radiativo. El cambio en la concentración de GEI debido a las emisiones antropogénicas da lugar a un forzamiento radiativo instantáneo positivo, esta ganancia neta de energía es lo que conduce al calentamiento de la tropósfera y de la superficie de la tierra.

Las emisiones de GEI se han incrementado notablemente desde la revolución industrial, tanto que las concentraciones anuales de CO₂ atmosférico en 2019 fueron las más altas que en cualquier momento en al menos 2 millones de años con 410 ppm; en el mismo año, las concentraciones anuales de CH₄ y de N₂O fueron las más altas que en cualquier momento en al menos 800.000 años con 1866 ppb y 332 ppb, respectivamente.

Los GEI presentan diferente capacidad de contribuir al efecto invernadero dependiendo de su eficacia para provocar el forzamiento radiativo y de su tiempo de vida en la atmósfera.

Una manera de comparar los impactos de los diferentes gases es utilizando el índice del potencial de calentamiento global (PCG), el cual mide el forzamiento radiativo que provoca la emisión de una unidad de masa de una sustancia determinada, acumulada durante un horizonte temporal elegido, en relación con el de la sustancia de referencia, el CO₂ (IPCC, 2021). La Ecuación 1 se utiliza para convertir las emisiones de un cierto gas a equivalentes de CO₂. La Tabla 1 muestra los PCG de los gases controlados por el protocolo de Kioto.

$$CO_{2\text{eq}} = PCG * M_{GEI}; \quad (1)$$

Donde CO_{2eq} es la masa equivalente de dióxido de carbono; PCG es el índice del potencial de calentamiento global del gas estudiado y M_{GEI} es la masa del gas estudiado (g).

Tabla 1. Indices de los potenciales de calentamiento global de los gases controlados por el protocolo de Kioto (IPCC, 2013).

GEI	PCG en un horizonte de 100 años
Dióxido de carbono (CO ₂)	1
Metano (CH ₄)	28
Oxido nitroso (N ₂ O)	256
Hidrofluorocarbonos (HFCs)	1-12,400
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	23,500

El CO₂ se produce durante la combustión de los energéticos fósiles, la deforestación y otros procesos de quema de biomasa. Los reportes del IPCC han indicado que su tiempo de vida en la atmósfera oscila entre los 5 y los 200 años debido a que su eliminación depende de una amplia variedad de procesos. Joos et al., (2013), establecieron un modelo para estudiar la eliminación del CO₂ y estimaron que de un pulso de 100Gt CO₂, el 59 ± 12% y 16 ± 14% son absorbidos por el océano y la tierra, respectivamente, mientras que el 25 ± 9% restante permanece en la atmósfera aún después de 1000 años.

El metano es un contaminante climático de vida corta (CCVC) con un tiempo de vida de 12 años (IPCC, 2013), se produce por una variedad de actividades antropogenicas como la extraccion y uso de combustibles fosiles, agricultura, ganaderia y el manejo de residuos. El efecto invernadero del CH₄ no se deben únicamente a su propio forzamiento radiativo, sino que también contribuye a la formación de otros compuestos de efecto invernadero como el

ozono, el vapor de agua estratosférica y el CO₂; además, dado que es eliminado a través de la reacción química con el radical hidroxilo (OH[·]), su incremento puede disminuir la concentración de OH[·] afectando su propia vida en la atmósfera.

3.1.2 Acuerdos multilaterales para la mitigación del cambio climático

La Convención Marco de las Naciones Unidas (CMNUCC) establece un marco general que rige las acciones internacionales relacionadas con la mitigación y adaptación al cambio climático, fue adoptada en Nueva York el 9 de mayo de 1992 y entró en vigor el 21 de marzo de 1994. Su objetivo es “lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropógenas peligrosas en el sistema climático”. Además, indica que ese nivel debe lograrse en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático, asegurar que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitir que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible (Artículo 2, CMNUCC, 1992).

La Conferencia de las Partes de la CMNUCC es el órgano supremo de la Convención, se compone de todos los países que han ratificado la convención (197 países en la actualidad), los cuales se reúnen anualmente para proponer y aprobar las acciones que conduzcan a lograr los objetivos de mitigación del cambio climático.

El Protocolo de Kioto es un protocolo de la CMNUCC mediante el cual se controlarán las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre. Fue aprobado el 11 de diciembre de 1997 y entró en vigor el 16 de febrero de 2005.

Por su parte, el Acuerdo de París es un tratado que fue adoptado en la XXI Conferencia de las Partes en París, y entró en vigor el 4 de noviembre de 2016. Su objetivo es limitar el calentamiento global por debajo de los 2°C, realizando grandes esfuerzos a fin de alcanzar los 1.5°C.

3.1.3 Compromiso de México contra el cambio climático

México es un país particularmente vulnerable a los impactos del cambio climático debido a sus características geográficas y sus condiciones sociales. En las últimas décadas se ha observado un aumento de temperaturas en las superficies terrestres y marinas, este calentamiento viene acompañado un aumento de días cálidos, una disminución de los días fríos, elevación del nivel del mar en algunas zonas costeras, así como un aumento en la frecuencia de sequías y de fenómenos hidrometeorológicos extremos como los ciclones tropicales y huracanes (SEMARNAT, 2015).

México reconoce su responsabilidad frente a este grave problema, por lo cual es Parte de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático desde marzo de 1992 y se rige por su Protocolo de Kioto desde febrero de 2005. Asimismo, ha tomado medidas de índole jurídico para dirigir las acciones de mitigación del cambio climático con el fin de alcanzar los objetivos de la CMNUCC, muestra de ello fue la aprobación de la Ley General de Cambio Climático (LGCC), que entró en vigor en octubre de 2012.

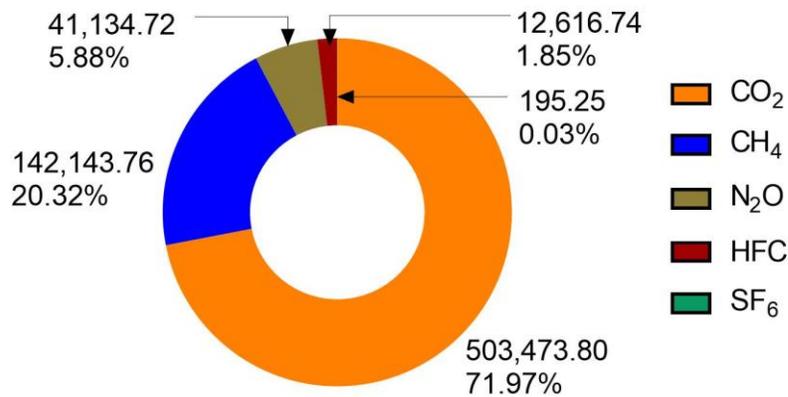
En el 2015 se realizó la actualización del Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero con el cual se construyó la Contribución Prevista y Determinada a nivel Nacional de México (INDC, por sus siglas en inglés) mediante la cual México se comprometió a reducir en un 51% sus emisiones de carbono negro y en un 22% sus emisiones de GEI para el año 2030 considerando un escenario tendencial carente de medidas para combatir el cambio climático. Este documento constituyó la aportación de México al acuerdo global de la COP21 de la CMNUCC celebrada el 2015 en París (SEMARNAT, 2015).

Además del INDC, el gobierno federal actualmente implementa la Estrategia Nacional de Cambio Climático, Visión 10-20-40 y el Programa Especial de Cambio Climático 2014-2018, los cuales priorizan la reducción de las emisiones de los llamados contaminantes climáticos de vida corta como el metano y el carbono negro, ya que esto implica emprender acciones con mayor potencial de reducción de emisiones a un menor costo.

3.2 Emisión de gases de efecto invernadero en México

En 2015, México dió a conocer la actualización de su Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero 1990-2015, en cumplimiento de lo señalado en el artículo 12° del protocolo de la CMNUCC y el artículo 74° de la Ley General del Cambio Climático; tomando en cuenta los criterios científicos y técnicos establecidos por el Panel Intergubernamental de Cambio Climático. De acuerdo con éste, en el año 2015, las emisiones, se contabilizaron en 699, 564.3 ± 7.49% Gg de CO₂eq (INECC and SEMARNAT, 2018).

El inventario comprende las emisiones de los gases de efecto invernadero no controlados por el Protocolo de Montreal, i.e. CO₂, CH₄, N₂O, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre. El gas más relevante es el CO₂ con 72% de las emisiones, seguido del CH₄ con 20.3% (Figura 1). El CH₄ es uno de los principales contaminantes climáticos de vida corta que son emitidos en el país, los cuales son considerados por la LGCC como uno de los planes primordiales en la política nacional de mitigación debido a que implica un mayor potencial de reducción de emisiones a un menor costo (SEMARNAT, 2015).



Total: 699,564.3 Gg de CO₂eq

Figura 1. Emisiones de gases de efecto invernadero en México clasificadas por el tipo de gas.

Las principales actividades que generan metano en México son los sistemas de producción pecuaria y el manejo de residuos con 46.52% y 30.32% de un total de 5,076.5 Gg de CH₄ emitidos en 2015, respectivamente (Figura 2). Entre 1990 y 2015, las emisiones de metano

aumentaron 55.5%, con una tasa de crecimiento anual de 1.78%, principalmente como resultado de las prácticas de manejo de residuos, dentro de lo que destaca la disposición final de residuos sólidos en los rellenos sanitarios y el incremento del uso del agua para actividades municipales e industriales y su posterior tratamiento o descarga como aguas residuales (Figura 3).

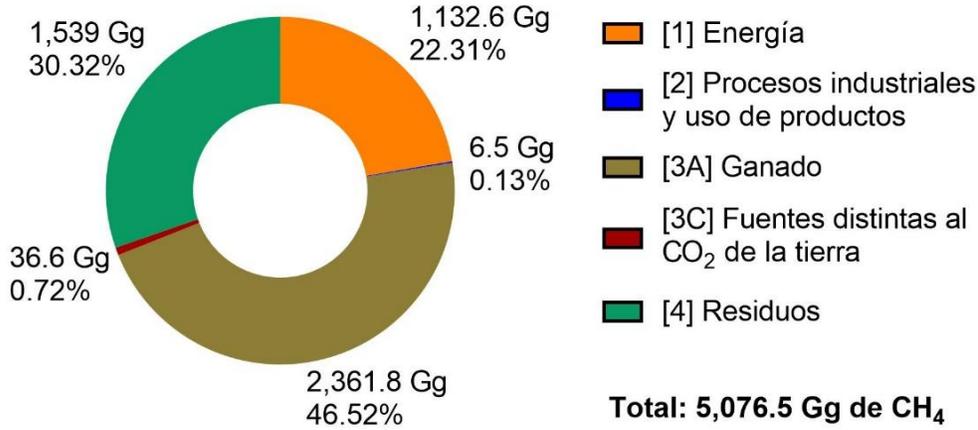


Figura 2. Emisiones de CH₄ en México en el 2015, clasificadas por sectores.

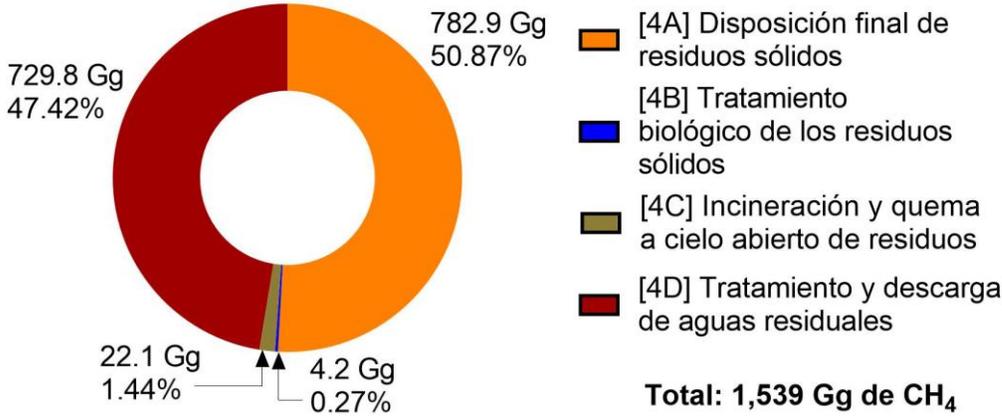


Figura 3. Emisiones de CH₄ en el 2015 por el sector de Residuos en México.

3.3 Emisión de GEI durante el tratamiento y descarga de aguas residuales en México

3.3.1 Generalidades

El agua residual es una fuente importante de metano cuando se mantiene en condiciones anaeróbicas. En menor medida, puede ser una fuente de óxido nitroso resultado de los procesos de nitrificación y desnitrificación que se presentan en plantas de tratamiento con eliminación de nutrientes. Las emisiones de CH₄ contribuyen, en promedio, con 91.6% de las emisiones de GEI, mientras que el restante 8.4% corresponde a emisiones de N₂O (INECC and SEMARNAT, 2018). Las guías del IPCC asumen que las emisiones directas de CO₂ de las PTAR son de origen biogénico, lo cual no supone una transferencia de carbono de la litósfera a la atmósfera, por esta razón, no son consideradas dentro del inventario de gases de efecto invernadero (IPCC, 2019).

El aumento en el uso, captación y tratamiento del agua ha dado lugar a un alza en las emisiones a través del tiempo, las cuales pasaron de 5,371.55 a 5,592.44 Gg de CO₂ eq por el tratamiento y descarga de aguas residuales de origen municipal en el periodo 1990-2015 con una tasa de crecimiento anual de 0.2%. Según CONAGUA, durante 2015 se generaron 6,768,887,040 m³ de aguas residuales municipales colectadas en alcantarillado con una cobertura de tratamiento de 57%, en ese año se aplicaron 26 procesos de tratamiento entre los cuales, el proceso de tratamiento de lodos activados fue el más representativo con un 55.5% del caudal tratado (INECC and SEMARNAT, 2018).

3.3.2 Fuentes y sumideros de metano en PTAR

El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales de origen municipal es la eliminación de la materia orgánica contaminante antes de la descarga a cuerpos receptores. Éste consta de un pretratamiento, donde se eliminan desechos grandes; un tratamiento primario, donde se elimina la materia orgánica e inorgánica sedimentable; un tratamiento secundario, donde se degrada la materia orgánica disuelta en condiciones aerobias o anaerobias; así como un sedimentador secundario, en donde se elimina la biomasa suspendida. En algunos casos, también se incluye un tratamiento terciario con el fin de cumplir estándares mas altos en la calidad del agua tratada como la desinfección y la eliminación de nutrientes.

Durante este proceso se genera metano como un producto biológico de la digestión anaerobia de la materia orgánica. Durante este proceso ocurren cuatro etapas importantes: la ruptura de macromoléculas complejas en monómeros solubles (hidrólisis), su conversión en alcoholes, H_2 , CO_2 y ácidos orgánicos volátiles (acidogénesis), la producción de ácido acético a partir de los ácidos orgánicos y alcoholes (acetogénesis) y finalmente la metalogénesis, durante la cual ocurre la conversión del ácido acético y H_2 en CO_2 y CH_4 , mediante la vía acetotrófica e hidrogenotrófica, respectivamente (Angelidaki and Sanders, 2004).

La magnitud de las emisiones depende de la operación y del tipo procesos que se lleven a cabo durante el tratamiento del agua residual. Los parámetros fisicoquímicos que influyen en la producción de CH_4 son la carga de materia orgánica, el pH, la temperatura y la disponibilidad de oxígeno disuelto, este último es el parámetro más crítico debido a que los microorganismos metanogénicos son estrictamente anaerobios. En las PTAR con tratamientos aerobios, la metanogénesis ocurre en unidades con tiempos de retención hidráulica largos y/o con deficiencias en las condiciones de operación que promueven la existencia de zonas anaerobias.

Por otra parte, el influente puede contener desde 0 a 30 $mgCH_4/L$ de metano generado por los microorganismos metanogénicos de los sedimentos y biopelículas del alcantarillado (Shi et al., 2018), lo que depende de las características estructurales de los alcantarillados, así como del tiempo de residencia hidráulico, la carga orgánica y la temperatura del agua residual (Foley et al., 2009; Guisasola et al., 2008). En algunos casos, las emisiones causadas por la recolección del agua residual pueden ser incluso comparables a las emisiones producidas por el consumo energético del tratamiento de las mismas (Guisasola et al., 2008).

Se ha reportado una amplia variabilidad de factores de emisión en PTAR derivado de la diversidad de procesos y condiciones de tratamiento (Tabla 2). Los desarenadores son una primera fuente de emisiones por la transferencia de masa agua-aire que se promueve con la turbulencia. El manejo y tratamiento de lodos, cuando aplica, impacta de forma significativa la emisión de CH_4 , llegando a representar hasta el 70% de las emisiones totales de la planta (Daelman et al., 2012). Asimismo, varios autores han reportado que los reactores aireados tienen contribuciones importantes en la emisión de CH_4 debido al efecto del arrastre del aire (Bao et al., 2016; Czepiel et al., 1993; Nguyen et al., 2019).

Tabla 2. Factores de emisión de metano reportados en la literatura normalizados con base en la carga orgánica y el volumen de influente.

Tipo de planta	Factor de emisión (kgCH₄/kgDQO)	Emisión volumétrica (g/m³ influente)	Referencia
PTAR	8.70×10^{-3}	2.44	STOWA (2010) Papendrecht
PTAR	5.30×10^{-3}	1.56	STOWA (2010) Kortenoord
PTAR de lodos activados y digestión de lodos	1.20×10^{-2}	2.73	STOWA (2010) Kralingseveer (octubre, 2008)
PTAR de lodos activados y digestión de lodos	8.00×10^{-3}	2.03	STOWA (2010) Kralingseveer (febrero, 2009)
PTAR A/A/O	8.00×10^{-4}	0.155	Wang et al., 2011
PTAR de lodos activados y digestión de lodos	1.13×10^{-2}	3.44	Daelman et al., 2012
PTAR de lodos activados	1.70×10^{-2}	6.4	Noyola et al., 2018

Por otro lado, los reactores aireados no solo son una fuente, sino también un sumidero de emisiones de CH₄. Se ha reportado una disminución de hasta 80% del CH₄ que ingresa a los reactores de lodos activados por la oxidación biológica (Daelman et al., 2012). El diseño y la operación de los reactores aireados influyen en la proporción de metano oxidado y emitido; e.g. tasas altas de aireación promueven la conversión al maximizar la transferencia de oxígeno, sin embargo, también puede incrementar la emisión por efecto del arrastre del aire (Baeten et al., 2021); asimismo, el tamaño de burbuja y la altura del reactor puede modificar el tiempo de residencia de la fase gaseosa y favorecer la transferencia de oxígeno del aire al agua (Daelman et al., 2014; Zhou et al., 2020).

3.3.3 Cálculo de las emisiones en PTAR

En 2006, el IPCC hizo pública el primer guía para la generación de inventarios nacionales de gases de efecto invernadero (actualizada en el año 2019), fue desarrollada con el fin de asegurar que los países que se sometan a la consideración de la CMNUCC comuniquen información consistente y comparable. En dichas guías se establecen tres niveles metodológicos que pueden ser aplicados dependiendo de la factibilidad técnica y la disponibilidad de información referente a los factores de emisión y parámetros de actividad en cada país.

En el método de nivel 1 se aplican valores predeterminados y se aplica en países que carecen de información propia. En el método de nivel 2 se incorpora un factor de emisión y datos de actividad específicos del país. Estos factores deben ser determinados a partir de mediciones de campo y deben considerar la cantidad de lodo eliminado para la incineración, los vertederos, el compostaje y las tierras agrícolas. El método de nivel 3 se basa en el uso datos específicos de grandes instalaciones de plantas de tratamiento de aguas residuales que operen en el país.

3.3.4 Medición directa de gases de efecto invernadero en PTAR

Una planta de tratamiento de agua residual es una fuente de contaminación atmosférica difusa que involucra la emisión de gases de efecto invernadero de forma directa e indirecta. Las emisiones directas pueden ocurrir desde varias unidades del proceso con tecnologías y geometrías distintas; estas condiciones, aunadas a su variación espaciotemporal plantean un desafío para su cuantificación. La determinación *in situ* de los gases requiere la adaptación de los métodos disponibles para las diferentes condiciones operativas de cada etapa de la planta de tratamiento.

Las emisiones de metano pueden ser determinadas utilizando varias metodologías. De las cuales destacan los métodos basados en el uso de cámaras flotantes por su simplicidad y bajo costo. Estos dispositivos permiten identificar las variaciones espaciotemporales de las emisiones y consisten en el uso de un “contenedor” flotante que permite medir la acumulación de gas emitido en las superficies del agua. La cámara estática cerrada es ideal para el muestreo en unidades sin aireación y con régimen laminar, e.g. sedimentadores, sin embargo, en unidades con régimen turbulento, e.g. reactor biológico, tiene dificultades de estabilidad.

En superficies aireadas se utilizan métodos que consideran el flujo de gas que cruza a través del dispositivo. El método de la bolsa es el más simple y consiste en el uso de una bolsa fijada en un soporte de madera que se vacía al inicio de la medición y se llena con los gases emitidos, la composición de los gases se determina con cromatografía de gases a partir de muestras discretas. En este método, se estima que el flujo de emisión es igual al flujo de aire de los sopladores. Más recientemente se han utilizado cámaras flotantes con medidores de flujo (Pan et al., 2016) y cámaras con inyección de gas trazador que permite realizar el cálculo del flujo de emisión mediante un balance de masa (Chandran et al., 2016). En la Tabla 3 se muestran las características más importantes de las técnicas de determinación de emisiones en reactores aireados.

Tabla 3. Métodos de medición directa de gases de efecto invernadero.

Técnica	Bolsa	Campana flotante	Cámara de flujo
Estrategia de medición	Flujo advectivo: Se estima como el flujo de aire alimentado. Concentraciones: Análisis de muestras discretas.	Flujo advectivo: medidor de flujo. Concentraciones: Análisis continuo con espectrofotometría infrarroja.	Flujo advectivo: Se calcula mediante un balance de masa de un gas trazador (He). Concentraciones: Análisis continuo con cromatografía de gases (GC-TDC).
Ventajas	Sencillo Económico Fácil ejecución.	Adquisición de datos de forma continua.	Adquisición de datos de forma continua. El flujo se determina fácilmente.
Des-ventajas	Estimación errónea del flujo advectivo 1) Diferenciales de presión, 2) Producción de gases, 3) Distribución heterogénea del flujo de aire. Poca adquisición de datos.	Poca portabilidad Costoso y complejo. Es difícil obtener un flujo advectivo estable.	Poca portabilidad Costoso y complejo
Referencia	(Czepiel et al., 1993; Masuda et al., 2015; Wang et al., 2011)	(Aboobakar et al., 2014; Pan et al., 2016)	(Chandran et al., 2016)

4. ANTECEDENTES

El agua residual es una fuente importante de metano cuando se descarga o se trata bajo condiciones anaeróbicas. La literatura muestra una gran variabilidad en la magnitud de las emisiones entre diferentes plantas que van por ejemplo de 8.00×10^{-4} hasta 1.70×10^{-2} kg de CH₄ por kg de DQO eliminada (Daelman et al., 2012; Noyola et al., 2018; Wang et al., 2011). La cuantificación de las emisiones es esencial para determinar el efecto de la infraestructura y de las estrategias de operación de las PTAR. Sin embargo, la medición de emisiones directas de GEI es compleja debido a su variación espaciotemporal.

El metano es un gas con una baja solubilidad en agua, por lo cual, es desorbido fácilmente en los reactores biológicos aireados debido al efecto del arrastre del aire (Masuda et al., 2015; Ren et al., 2013). Las emisiones de CH₄ de este proceso unitario pueden contribuir en un rango variable (5-85%) respecto a las emisiones de toda la planta (Masuda et al., 2015; Wang et al., 2011). Los métodos de medición de emisiones que se aplican en superficies aireadas; *e.g.* reactores biológicos, además de permitir el monitoreo de las concentraciones, requieren ser capaces de determinar el flujo de los gases emitidos.

Hasta ahora, la determinación del metano en superficies aireadas se ha realizado con tres métodos:

1) El método de la bolsa (Czepiel et al., 1993; Masuda et al., 2015; Wang et al., 2011) consiste en el uso de una bolsa de polietileno unida a un soporte de madera equipada con un sensor de temperatura. Dicha bolsa es vaciada al inicio de la medición y sumergida la superficie del agua. El gas acumulado se muestrea con jeringas para el análisis de la composición del gas utilizando cromatografía de gases. En este método, se hace una asunción errónea de que el flujo advectivo (flujo de emisión) es igual al flujo de aire suministrado por los sopladores, las razones para refutar esta idea provienen de la diferencia en la presión y temperatura del aire comprimido y los gases emitidos, la distribución no uniforme del flujo de aire y la producción de gases dentro del reactor.

2) El método de la campana flotante (Aboobakar et al., 2014; Pan et al., 2016) consiste en un contenedor plástico equipado con una trampa de humedad, válvulas solenoides para el muestreo del gas, una purga para el exceso de gas, sensores de temperatura y presión, un medidor de flujo, un sistema de acondicionamiento de muestras de gas y un analizador de gases infrarrojos. La composición del gas acumulado es analizada en continuo mediante el

analizador infrarrojo. El flujo advectivo es medido continuamente con medidores de flujo instalados en los tubos de escape de gas, sin embargo, es difícil obtener un flujo advectivo estable.

3) El método de la cámara de flujo (Chandran et al., 2016) consiste en un contenedor flotante equipado con una trampa de humedad, una purga para el exceso de gas, sensores de temperatura y presión, un medidor de flujo y un analizador de gases. Durante la medición, la cámara se pone en contacto con la superficie del agua donde ocurre la emisión, a la vez que es alimentado con un gas trazador (normalmente 10% de helio y 90% de aire cero) de flujo conocido (1 L/min). Durante la medición se analiza la composición del gas emitido de manera continua (incluida la concentración del gas trazador), así como el flujo de los gases emitidos en el tubo de escape. Posteriormente, el flujo advectivo se calcula con base en el balance de masa del helio en la cámara. Sin embargo, su aplicación es compleja y la inyección del gas trazador incrementa los costos de aplicación.

5. JUSTIFICACIÓN

La CMNUCC es una iniciativa internacional que surgió con el objetivo de coordinar los esfuerzos dirigidos a mitigar los efectos del calentamiento global. En el año de 2015, se llevó a cabo la XXI Conferencia de las Partes, celebrada en París (COP21), en la cual México asumió el compromiso de reducir la emisión de gases de efecto invernadero en un 22% para el año 2030, con respecto a las emisiones registradas en el año 2013 (SEMARNAT, 2015). Para cumplir este objetivo, es importante conocer las fuentes y la magnitud de las emisiones de gases de efecto invernadero que se producen en el país y de esta manera establecer políticas públicas que incluyan estrategias de control efectivas.

En México, en el año 2015, se estimó una emisión de 730 Gg de CH₄ por la descarga y tratamiento de agua residual (INECC and SEMARNAT, 2018). Debido a la carencia de datos específicos del país, estas emisiones se calculado con una metodología de análisis de nivel 1 (*Tier 1*) en la cual se utilizan factores de emisión por defecto establecidos por el panel intergubernamental del cambio climático; sin embargo, estas estimaciones conllevan un alto grado de error debido a que no consideran las variables específicas de operación y las condiciones ambientales de la región.

Para evaluar el estado actual del cambio climático e implementar soluciones acordes con la magnitud del problema es imprescindible mejorar la transparencia, exactitud y consistencia de los inventarios. En este contexto, es necesario generar datos a partir de mediciones *in situ* y migrar hacia un método de cálculo de las emisiones más exacto (*Tier 2* o *Tier 3*), que tome en cuenta las características específicas de las plantas de lodos activados del país.

Los métodos actuales de determinación de las emisiones de GEI en PTAR se basan principalmente en el uso de cámaras estáticas, de aplicación sencilla en sistemas no aireados, como lo son los sedimentadores primarios y secundarios. En el caso de los sistemas aireados, los métodos se basan en cámaras dinámicas que combinan la determinación del flujo de aire emitido y de la concentración de GEI en esta corriente de gas. Como lo hemos descrito, esos métodos de cámaras dinámicas son relativamente complejos de implementar debido a que requiere de varios equipos funcionando simultáneamente, lo que dificulta el trabajo en campo y/o representan costos de aplicación altos. Por lo anterior, se justifica el desarrollo de un método sencillo, de fácil aplicación y portátil, capaz de determinar las emisiones en un reactor aireado de lodos activados.

6. OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y validar un método para la medición de las emisiones de gases de efecto invernadero en reactores aireados.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar la emisión de metano en una planta de tratamiento de aguas residuales por lodos activados.
2. Establecer el balance de emisiones de CH₄ en el reactor biológico de una planta de tratamiento de aguas residuales por lodos activados.
3. Establecer factores de emisión característicos del reactor biológico de la planta de tratamiento de aguas residuales.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Descripción del sitio de muestreo

La prueba de los métodos y la determinación de emisiones se realizó en una planta de tratamiento de aguas residuales de lodos activados ubicada en San Juan de Aragón Sección I, al noreste de la Ciudad de México (19.457680, -99.097779). La PTAR procesa un flujo de 140-180 L/s y tiene una eficiencia de remoción de la carga contaminante promedio del 65%. El agua residual influente es principalmente de origen doméstico con un contenido de materia orgánica de 330 gDQO/m³.

La PTAR cuenta con dos unidades de tratamiento idénticas que constan cada una de dos sedimentadores primarios, dos reactores biológicos (uno con un sistema de aireación de burbujas gruesas y el otro con burbujas finas) y dos sedimentadores secundarios; cada uno de estos procesos unitarios están divididos virtualmente en celdas, los sedimentadores primarios y secundarios constan de 7 celdas, mientras que los reactores biológicos constan de 14 celdas. En la Figura 4 se presenta la vista aérea de la PTAR y en la Figura 5 se presentan las dimensiones de un reactor biológico.



Figura 4. Vista aérea de la PTAR “San Juan de Aragón”, CDMX.

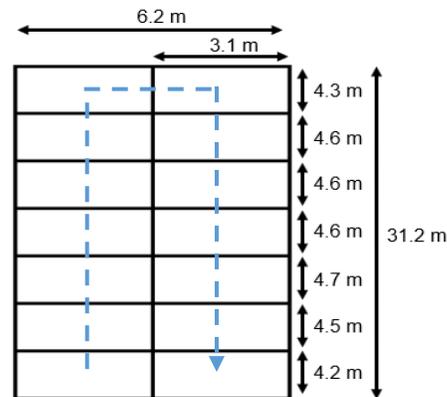


Figura 5. Dimensiones de una unidad del reactor biológico. En azul se muestra la trayectoria del agua residual.

7.2 Muestreo

El muestreo superficial de gases se realizó en varias celdas a lo largo de los reactores biológicos (véase Figura 6). El muestreo de agua residual para la determinación del contenido de metano disuelto y la carga orgánica, se realizó en las entradas y las salidas de los reactores biológicos. Las muestras utilizadas para determinar los gases disueltos fueron procesadas inmediatamente, mientras que las muestras destinadas a analizar la carga orgánica mediante la técnica de la demanda química de oxígeno (DQO) se almacenaron en recipientes de polietileno a -4°C por 24 horas antes de su procesamiento.

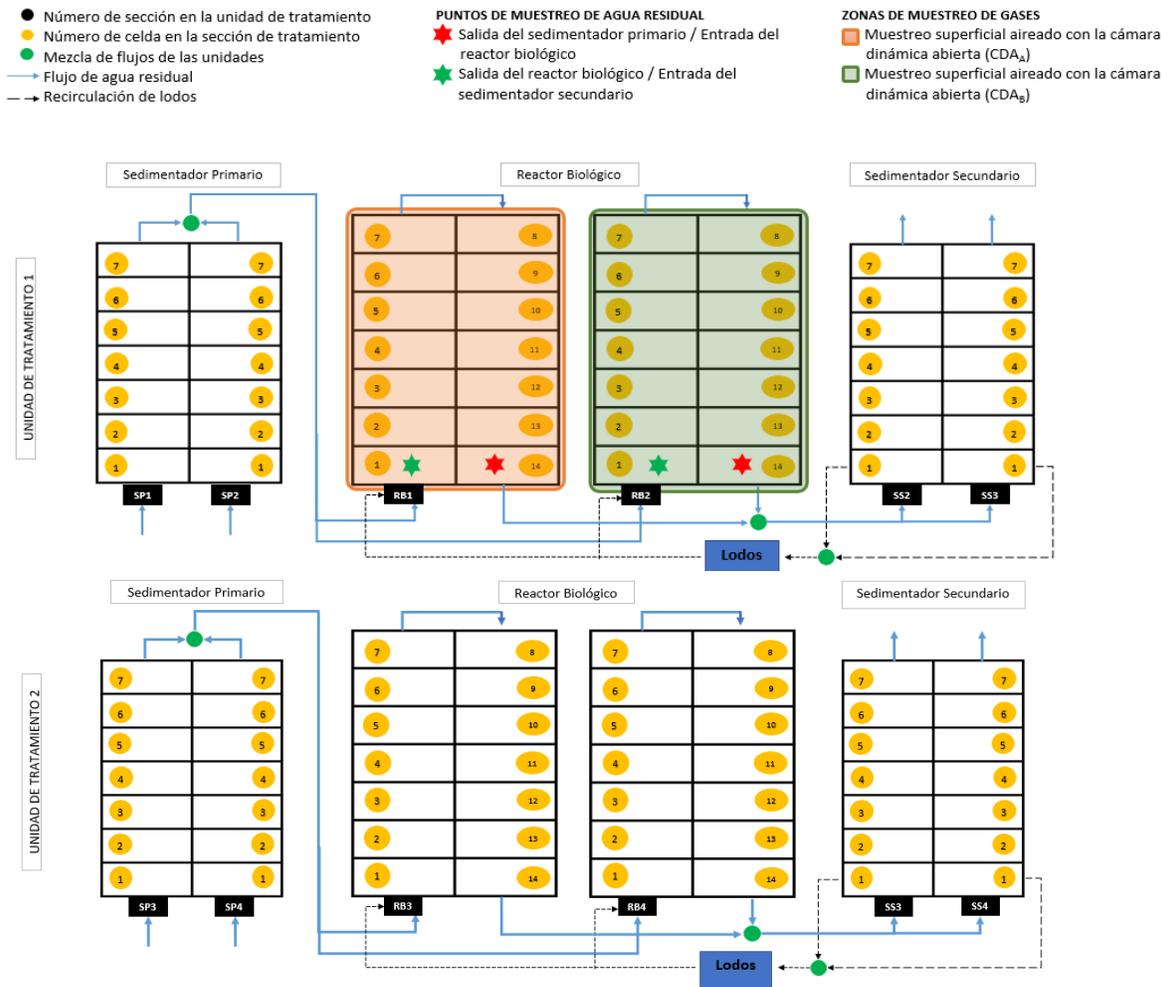


Figura 6. Diagrama de la planta de tratamiento de agua residual “San Juan de Aragón” donde se muestran las zonas y los puntos de muestreo.

7.3 Desarrollo del método de medición de emisiones de metano en superficies aireadas

La medición de las emisiones se realizó mediante la determinación del “flux” de CH₄; i.e. emisión por unidades de superficie. La medición del flux de CH₄ en el reactor biológico se realizó con una cámara dinámica abierta (CDA) que consiste en un cámara flotante que recibe las emisiones provenientes de la planta (Figura 9). El gas captado se elimina constantemente mediante una purga de tal modo que la presión del gas dentro de la cámara sea constante. La concentración de CH₄, CO₂ y vapor de agua dentro de la CDA es analizada en continuo con una frecuencia de 1 Hz con un analizador de gases ultraportátil (UGGA, modelo 9150011, Los Gatos Research, Inc., California, USA). La cantidad de CH₄ alcanzando en cada momento el espacio de cabeza de la cámara se deduce a partir de un balance de masa en la cámara.

Se desarrollaron dos variantes para mejorar la estabilidad en diferentes superficies. El diseño A (CDA_A) se utilizó para el muestreo de gases en superficies con un régimen de flujo turbulento como en el caso de los reactores biológicos que utilizan aireación de burbuja gruesa. Consta de una cámara flotante construida con un tubo de policloruro de vinilo con un volumen de 0.009 m³ y un área de 0.035 m² rodeado por tres anillos de espuma de polímero que le permiten mantener una sección fuera del agua. La cámara también está equipada con un ancla y dos fijaciones superiores que permiten mantener a la cámara en una posición vertical fija (Figura 7).



Figura 7. Cámara dinámica abierta A (CDA_A)

El diseño B (CDA_B) se utilizó en las unidades con aireación moderada y homogénea como en el caso de reactores con aireación de burbuja fina. Consta de una cámara flotante construida con lámina galvanizada con un volumen de 0.011 m^3 y un área de 0.071 m^2 rodeado una cámara de goma que le permite mantenerse a flote. Durante la medición la cámara se mantiene en una posición fija mediante cuerdas maniobradas por dos operadores (Figura 8). El diseño de esta cámara la hace ser estable y muy fácil de manipular.



Figura 8. Cámara dinámica abierta B (CDA_B)

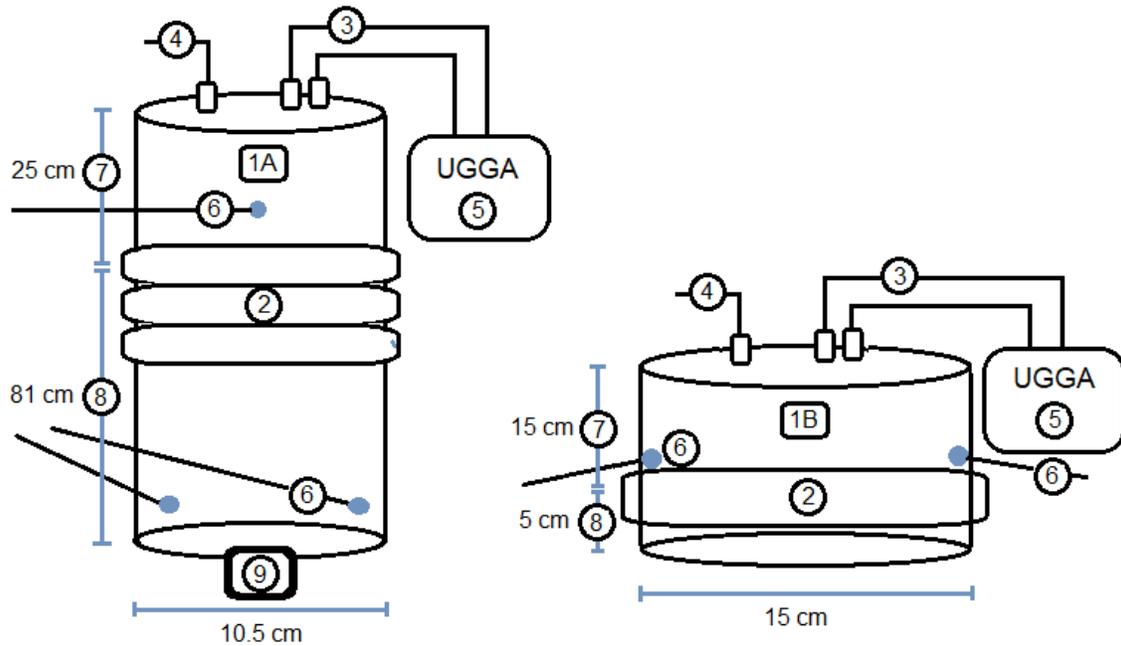


Figura 9. Diagrama de la cámara dinámica abierta (CDA_A a la izquierda y CDA_B a la derecha).

1. Cámara Efluente Abierto: Diseño A (1A), Diseño B (1B)
2. Anillos de flotación
3. Salida de la cámara al analizador de gases
4. Purga de gases
5. Analizador de gases ultraportátil (UGGA, modelo 9150011, Los Gatos Research, Inc., California, USA)
6. Fijaciones para mantener la estabilidad de la cámara
7. Espacio de cabeza
8. Sección de la cámara que se mantiene sumergida dentro del reactor para dar estabilidad
9. Ancla flotante (4 kg)

7.4 Modelo matemático

El modelo asume que el sistema se comporta como un reactor agitado de mezcla completa, donde las concentraciones van aumentando en el espacio de cabeza hasta que se alcanza su valor máximo en el equilibrio (Figura 10). Estableciendo el balance de masa del CH₄ en el sistema de medición con la cámara dinámica abierta podemos escribir:

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{Q_{0,c}}{V_c} * C_0 - \frac{Q_{0,c}}{V_c} * C_c; \quad (2)$$

Donde C_c es la concentración de CH₄ en el espacio de cabeza de la cámara (g m⁻³); Q_{0,c} es el flujo advectivo que se transfiere en la interfase agua-aire desde el reactor a la cámara (m³ h⁻¹); V_c es el volumen del espacio de cabeza de la cámara (0.0038 m³); C₀ es la concentración de CH₄ en el gas que se transfiere en la interfase agua-aire del reactor a la cámara.

Reordenando la ecuación 2, podemos escribir;

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{Q_{0,c}}{V_c} * (C_0 - C_c); \quad (3)$$

Considerando que el volumen dividido entre el flujo es igual al tiempo de residencia (θ) podemos escribir la ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{dC_c}{dt} = \frac{(C_0 - C_c)}{\theta}; \quad (4)$$

$$\frac{dC_c}{C_0 - C_c} = \frac{dt}{\theta}; \quad (5)$$

Al hacer un cambio de variable e integrar la ecuación 5 podemos obtener la ecuación para modelar el proceso

$$\int \frac{d(C_0 - C_c)}{(C_0 - C_c)} = - \int \frac{dt}{\theta}; \quad (6)$$

$$\ln \frac{(C_0 - C_c)_t}{(C_0 - C_c)_0} = - \frac{t}{\theta}; \quad (7)$$

$$\frac{(C_0 - C_c)_t}{(C_0 - C_c)_0} = \text{Exp}^{-\frac{t}{\theta}}; \quad (8)$$

$$(C_c)_t = C_0 - (C_0 - C_c)_0 \text{Exp}^{-\frac{t}{\theta}}; \quad (9)$$

Después de posicionar la cámara en la superficie del reactor, se observa un aumento asintótico de la concentración de CH₄ en la cámara (C_c) hasta que se alcanza su valor máximo en el equilibrio (Figura 10); i.e., hasta que C_c se iguala a C₀.

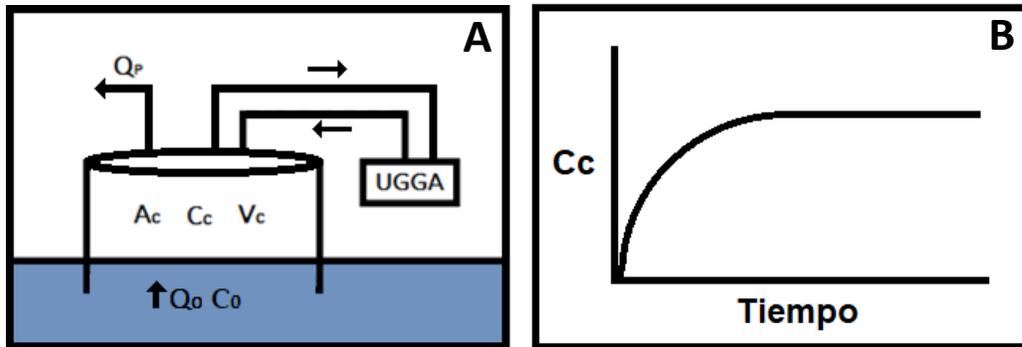


Figura 10. Diagrama (A) y perfil de concentraciones (B) en la CDA.

El modelo matemático (Ecuación 9) se ajustó minimizando la raíz del error cuadrático medio (RMSE por sus siglas en inglés) de los valores estimados por el modelo y los datos experimentales usando como parámetros de ajuste θ y C_0 . En este trabajo, el ajuste se realizó mediante la función Solver de Excel.

Posteriormente se calculó el flujo advectivo mediante la Ecuación 10, lo cual es de interés debido a que su medición en campo es relativamente difícil; i.e., flujo altamente variable en condiciones turbulentas.

$$Q_{0,c} = \frac{V_c}{\theta}; \quad (10)$$

Además, se estimaron valores instantáneos de la concentración final (C_0) utilizando la tasa de cambio de las concentraciones a través del tiempo de acuerdo con la Ecuación 11, los cuales fueron promediados para dar un único valor (C_0 promedio). Esta forma alternativa de cálculo disminuye el error de estimación por sesgo que está implícito en la determinación de este parámetro cuando se determina utilizando del ajuste del modelo matemático a la serie de datos.

$$C_0 = \left(\frac{dC_c}{dt} * \theta \right) + C_c; \quad (11)$$

Por ultimo, se determinó el flux instantáneo como sigue:

$$F = \frac{Q_{0,c} * C_0}{A}; \quad (12)$$

Donde F es el Flux de metano ($\text{g h}^{-1}\text{m}^{-2}$); y $Q_{0,c}$ es el flujo del gas emitido desde el reactor biológico ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

7.5 Análisis de sensibilidad de θ

El análisis de sensibilidad se realiza con la finalidad de identificar cual es el impacto de las variaciones de los parámetros en los resultados del modelo, lo cual es útil para determinar cuanta atención debe prestarse a su medición durante el muestreo. En este trabajo se analizó la sensibilidad del parámetro θ , para lo cual el modelo se ejecutó sobre los valores de una curva de θ conocida que contenía el valor de un punto en el tiempo modificado en un 10%, posteriormente se realizó el calculo del error de la estimación de θ correspondiente a dicha modificación, en relación con el valor teórico, finalmente se graficó el error respecto a la relación t/θ . Este procedimiento se realizó para cada uno de los puntos de la curva.

7.6 Validación del modelo matemático

La validación es el procedimiento mediante el cual se examina el rendimiento de las estimaciones del modelo para una determinada variable comparado con los datos reales obtenidos en experimentos de campo (Soto-Bravo and González-Lutz, 2019). Las diferencias de magnitud, rango y varianza de las variables analizadas pueden afectar significativamente a los indicadores estadísticos individuales, por lo que, si se utiliza un solo indicador, puede dar lugar a una evaluación incorrecta del modelo (Richter et al., 2012).

Por esta razón, varios estudios han propuesto utilizar dos o más medidas estadísticas de las diferentes categorías o combinar varias estadísticas en un solo indicador modular. Ritter and Muñoz-Carpena (2013), propusieron un indicador para la evaluación de modelos que relaciona un índice adimensional conocido como índice de eficiencia de Nash-Sutcliffe (NSE) con el error de predicción del modelo que contiene.

El NSE representa la relación que existe entre el error cuadrático medio de los valores observados frente a los simulados y la varianza de las observaciones (Ecuación 13). Este indicador, denota si las simulaciones del modelo logran una mayor precisión que el cálculo del valor medio de la variable observada. El coeficiente de eficiencia toma valores $-\infty \leq \text{NSE} \leq 1$. Un valor de $\text{NSE} < 0$ indica que el valor medio de la variable observada obtendría una precisión mayor que los valores simulados.

$$\text{NSE} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\text{Vobs}_i - \text{Vest}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (\text{Vobs}_i - \tilde{\text{Vobs}}_i)^2} = 1 - \left(\frac{\text{RMSE}}{\text{SD}} \right)^2 ; \quad (13)$$

donde Vobs_i representan los valores observados en campo; Vest_i representa las estimaciones del modelo.

La eficiencia del modelo se considera satisfactoria cuando el error de predicción en las unidades de la variable es "pequeño" comparado con la variabilidad de las observaciones, es decir, el error relativo a la amplitud del rango de los valores observados. Entonces se puede cuantificar la eficiencia del modelo dependiendo del número de veces (nt) en que la variabilidad de las observaciones es mayor que el error medio. Si el error medio del modelo está representado por el RMSE y la variabilidad de las observaciones está dada por su desviación estándar (SD), definidos de la siguiente forma:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\text{Vobs}_i - \text{Vest}_i)^2}{N}} ; \quad (14)$$

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\text{Vobs}_i - \tilde{\text{Vobs}}_i)^2}{N}} ; \quad (15)$$

donde $\tilde{\text{Vobs}}_i$ representa la media aritmética de los valores observados; y N representa el número de valores observados; nt se puede expresar como:

$$nt = \frac{\text{SD}}{\text{RMSE}} - 1 ; \quad (16)$$

Combinando Ecuaciones (13) y (16) se puede obtener la ecuación que relaciona el NSE con el índice de bondad de ajuste, n_t :

$$\text{NSE} = 1 - \left(\frac{1}{nt + 1} \right)^2 ; \quad (17)$$

Ritter and Muñoz-Carpena, (2013) establecieron cuatro clases de rendimiento del modelo (en términos de nt) basadas en rangos de referencia para NSE reportados en la literatura (véase Tabla 4). Esta clasificación fue considerada para la evaluación del rendimiento del modelo matemático propuesto en este trabajo

Tabla 4. Clasificación de los índices de evaluación del modelo.

Clasificación	nt	Interpretación de la eficiencia del modelo
Excelente	≥ 2.2	$SD \geq 3.2$ RMSE
Bueno	1.2-2.2	$SD = 2.2-3.2$ RMSE
Aceptable	0.7-1.2	$SD = 1.7-2.2$ RMSE
Insatisfactorio	< 0.7	$SD < 1.7$ RMSE

Además del cálculo de las medidas estadísticas, se incluyó una ilustración gráfica de observaciones contra los valores calculados que ilustra el grado de coincidencia entre los puntos en la línea de identidad (gráfico 1:1). El método gráfico ayuda a demostrar si el rendimiento del modelo es homogéneo a través de todos los puntos de la simulación o si depende de la magnitud de los valores calculados; si existen correlaciones inesperadas entre los dos conjuntos de datos; si hay presencia de valores atípicos; o bien si el modelo tiene un sesgo apreciable (Ritter and Muñoz-Carpena, 2013).

7.7 Determinación de metano disuelto

El contenido de metano disuelto se determinó mediante el método del equilibrio de gases en el espacio de cabeza (Zhan et al., 2018). Para llevar a cabo este protocolo, se tomó un volumen (V) de agua residual en diferentes puntos del proceso (Figura 11) con una jeringa, posteriormente la mitad del volumen fue reemplazado por aire atmosférico. La mezcla gas-líquido se agitó durante 30 s para inducir un nuevo equilibrio de los gases en las dos fases. La concentración de metano en la fase gaseosa (C_G) es determinada analíticamente, después la concentración de metano en la fase acuosa (C_L) es calculada con base en la ley de Henry y finalmente con esta información, se determina la concentración de gases disueltos en la muestra original.

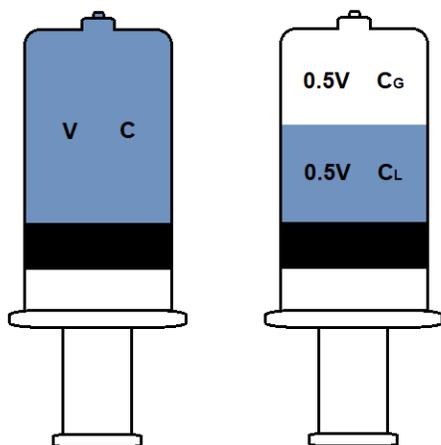


Figura 11. Método del equilibrio de gases en el espacio de cabeza (C_G gases en la fase gaseosa, C_L gases en la fase líquida).

Se calibró la señal del detector proporcional a la masa de CH_4 inyectada con una serie de volúmenes (1-10 mL) de una mezcla homogénea de gases de concentración conocida (aire atmosférico). Con estos datos se calculó el coeficiente de proporcionalidad (Ecuación 18) que indica la cantidad de masa de gas contenida en la muestra en relación con la concentración medida por el analizador.

$$k = \frac{\Delta[CH_4]_{UGGA}}{\Delta MasaCH_4} ; \quad (18)$$

Donde k es el coeficiente de proporcionalidad ($gCH_4 \text{ ppmCH}_4^{-1}$); $\Delta[CH_4]_{UGGA}$ es la diferencia entre las concentraciones del gas detectado por el analizador de gases entre dos volúmenes (ppm); y $\Delta MasaCH_4$ es la diferencia de masa del gas entre dos volúmenes.

La masa de los gases contenidos en la fase gaseosa en el estado de equilibrio alcanzado después de agitar la jeringa puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$Masa \ CH_{4,gas} = [CH_4]_{UGGA} * k \quad (19)$$

Donde $Masa \ CH_{4,gas}$ es la masa de CH_4 en la fase gaseosa (gCH_4), $[CH_4]_{UGGA}$ es la concentración de CH_4 en fase gaseosa medida por el analizador ultraportátil (ppm), k es el coeficiente de proporcionalidad ($gCH_4 \text{ ppmCH}_4^{-1}$).

La concentración del metano en la fase gaseosa en el estado de equilibrio se calcula con la siguiente ecuación:

$$[CH_4]_{gas} = \frac{Masa\ CH_{4,gas}}{V_{headspace}} \quad (20)$$

Donde $[CH_4]_{gas}$ es la concentración de metano en la fase gaseosa ($gCH_4 L^{-1}$); y $V_{headspace}$ es el volumen de la fase gaseosa (L).

La concentración de metano en la fase acuosa puede ser calculada utilizando la ley de solubilidad los gases de Henry. Debido a su naturaleza, la solubilidad de los gases es dependiente de la temperatura, este parámetro se incorpora a la constante de solubilidad de Henry con la siguiente ecuación (Schaum et al., 2015).

$$H_T = H^\circ \left(\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) \quad (21)$$

Donde H_T es la constante de solubilidad de los gases de Henry corregida por temperatura ($mol\ LBar^{-1}$), H° es la constante de solubilidad de los gases de Henry a $25^\circ C$ ($mol\ LBar^{-1}$), α es la constante de dependencia a la temperatura y T es la temperatura (K).

Para calcular la concentración de metano en la fase acuosa después que se establece el equilibrio es necesario calcular el factor de partición aire/agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$H' = \frac{1}{H_T \cdot 1.013 \cdot VM \cdot P'} \quad (22)$$

Donde H' es el coeficiente de partición aire/agua (adimensional); H_T es la constante de solubilidad de los gases corregida por la temperatura ($mol\ LBar^{-1}$); 1.013 es el factor de conversión de Bar a atm; VM es el volumen molar del gas ($L\ mol^{-1}$); y P' es la presión (atm). A su vez, el volumen molar se calcula de la siguiente forma:

$$VM = \frac{RT}{P} \quad (23)$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($atmL\ molK^{-1}$); T es la temperatura (K); y P presión (atm).

La concentración de metano en la fase acuosa resulta de dividir la concentración en la fase gaseosa con el coeficiente de partición aire/agua como sigue:

$$[CH_4]_{ac} = \frac{[CH_4]_{fase\ gas}}{H'} \quad (24)$$

Donde $[CH_4]_{ac}$ es la concentración de metano en la muestra de agua ($gCH_4\ L^{-1}$).

A partir de este dato se puede calcular la masa de metano contenida en la fase acuosa en el equilibrio multiplicando por el volumen de muestra.

$$Masa\ CH_{4,ac} = [CH_4]_{ac} * V_{H_2O} \quad (25)$$

Donde $Masa\ CH_{4,ac}$ es la masa de CH_4 en la fase acuosa (gCH_4); y V_{H_2O} es el volumen de muestra de agua residual (L).

La suma de la masa en las dos fases nos da la masa total de metano con lo cual podemos tener la concentración del metano disuelto en contenida originalmente en las muestras de agua.

$$CCH_4 = \frac{Masa\ CH_{4,gas} + Masa\ CH_{4,ac}}{V_{H_2O}} \quad (26)$$

Donde CCH_4 es la concentración de metano disuelto en las muestras de agua residual ($gCH_4\ L^{-1}$).

7.8 Balance de masa del metano en el reactor biológico

Una planta de tratamiento de aguas residuales es un sistema en el que existen entradas y salidas de metano en forma disuelta, salidas de CH_4 en forma gaseosa (flux) y un término de producción o consumo por oxidación. El balance de masa para el CH_4 dentro del reactor biológico se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dC_{ML}^{CH_4}}{dt} = 0 = \frac{Q_0}{V_{ML}} \cdot C_0^{CH_4} - \frac{Q_e}{V_{ML}} \cdot C_e^{CH_4} - R_{net}^{CH_4} - \frac{A_{ML}}{V_{ML}} F^{CH_4} \quad (27)$$

Donde $\frac{dC_{ML}^{CH_4}}{dt}$ es la diferencial de concentración de metano en el sistema ($g\ m^3h^{-1}$) que se considera igual a cero, asumiendo que al momento de la medición la planta esta es estado estacionario; Q_0 es el flujo afluente ($m^3\ h^{-1}$); Q_e es el efluente ($m^3\ h^{-1}$); V_{ML} es el volumen del

sistema (m^3); A_{ML} es el área superficial del sistema (m^2); $C_0^{CH_4}$ es la concentración CH_4 en el afluente ($g\ m^{-3}$); $C_e^{CH_4}$ es la concentración CH_4 en el efluente ($g\ m^{-3}$); $R_{net}^{CH_4}$ es la tasa neta de producción y/o consumo de CH_4 ($g\ m^{-3}\ h^{-1}$); y F^{CH_4} son las emisiones de CH_4 a atmósfera ($g\ m^{-2}\ h^{-1}$).

En este trabajo se midieron tres de los cuatro parámetros necesario para establecer el balance de CH_4 (Tabla 8). La tasa neta de producción y/o consumo de CH_4 se determinó de acuerdo con la Ecuación 28. El término $R_{net}^{CH_4}$ es positivo cuando se observa oxidación de CH_4 y negativo en caso de una producción de CH_4 .

$$R_{OX}^{CH_4} = \left(\frac{Q_0}{V_{ML}} \cdot (C_0^{CH_4} - C_e^{CH_4}) - \frac{A_{ML}}{V_{ML}} F^{CH_4} \right) \quad (28)$$

8. RESULTADOS

8.1 Ajuste y validación del modelo matemático

Para identificar la influencia de las variaciones de θ en los resultados del modelo y examinar la calidad de los datos recabados en campo, se realizó una serie de simulaciones sobre una curva de valores de θ conocidos, a la cual, sistemáticamente se modificó en un 10% el porcentaje del valor final de un punto en el tiempo. En la Figura 12 se muestra un ejemplo del ajuste del modelo (en naranja) a los valores de entrada (en azul) donde se modificó el valor del porcentaje del valor final en el $t=80s$. Esta variación de la curva teórica provoca un error de estimación de θ , el cual es diferente para cada valor de entrada a través del tiempo (Figura 13).

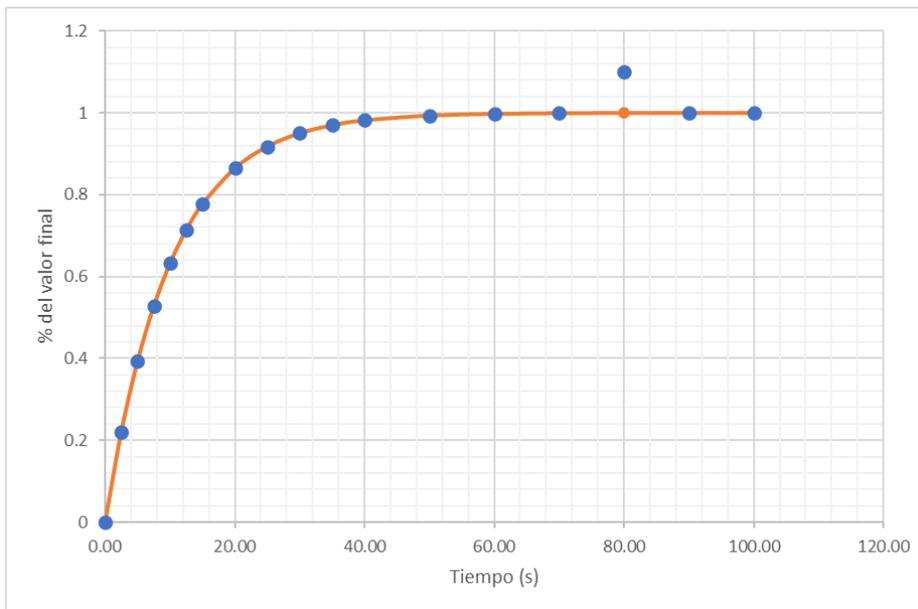


Figura 12. Gráfico representativo del rendimiento del modelo durante el análisis de sensibilidad de θ . En azul se observan los datos de entrada (porcentaje del valor final a través del tiempo) y en naranja se muestra el resultado del ajuste del modelo. En este ejemplo, la modificación del 10% se presenta en el valor de entrada correspondiente a $t=80s$.

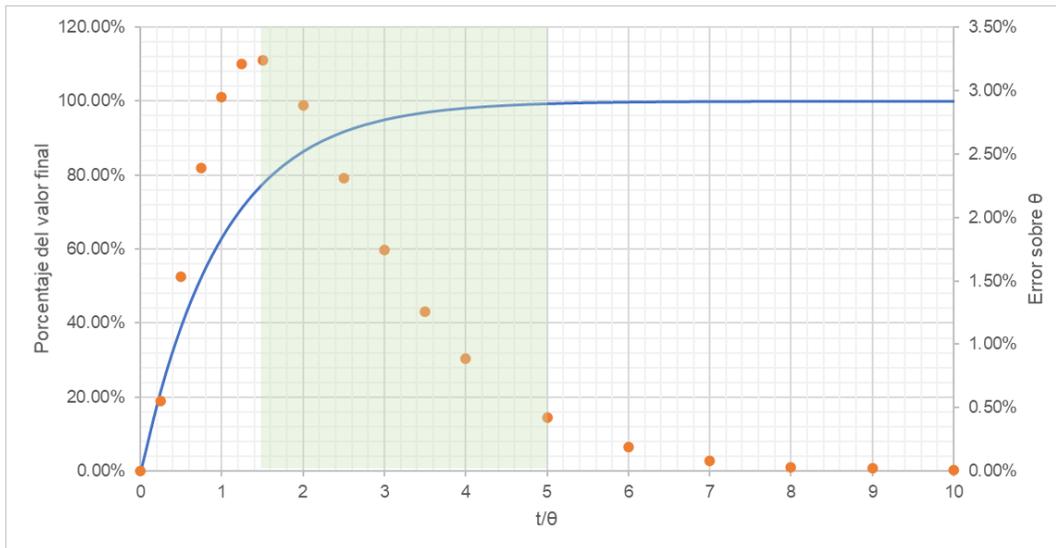


Figura 13. Sensibilidad del modelo al parámetro θ . Los puntos de color naranja representan los porcentajes de error de estimación de θ correspondientes a la modificación de los datos de entrada a cada tiempo. La línea azul representa el porcentaje del valor de la concentración final a través del tiempo. El fondo verde denota el criterio de calidad para los datos recabados en campo.

Con base en el análisis de sensibilidad, se puede observar que los resultados del modelo son más dependientes a los valores de entrada cuando la relación t/θ es de 1.5 y se tornan despreciables después de una relación t/θ de 5 (Figura 13), por lo cual se tomo como criterio usar los resultados experimentales de los muestreos que cumplían con el criterio de tener una relación t/θ de 1.6 a 5, correspondientes a una cobertura del 80 y 99% del valor de la concentración final, respectivamente.

Se determinó la emisión de CH_4 y CO_2 a lo largo de 8 celdas en los dos tipos de reactor biológico durante 5 campañas de muestreo. El modelo matemático se ajustó al perfil de concentraciones de los gases obtenidos en cada muestreo. En la Figura 14A y 14B se muestra un ejemplo del ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos en la campaña de muestreo del día 20 de mayo del 2021, en la cual se observa la tendencia asintótica de la acumulación de los gases en la cámara. En la Figura 14C y 14D se observa una grafica 1:1 de los valores observados y estimados, donde la linealidad esta relacionada con la capacidad de ajuste del modelo.

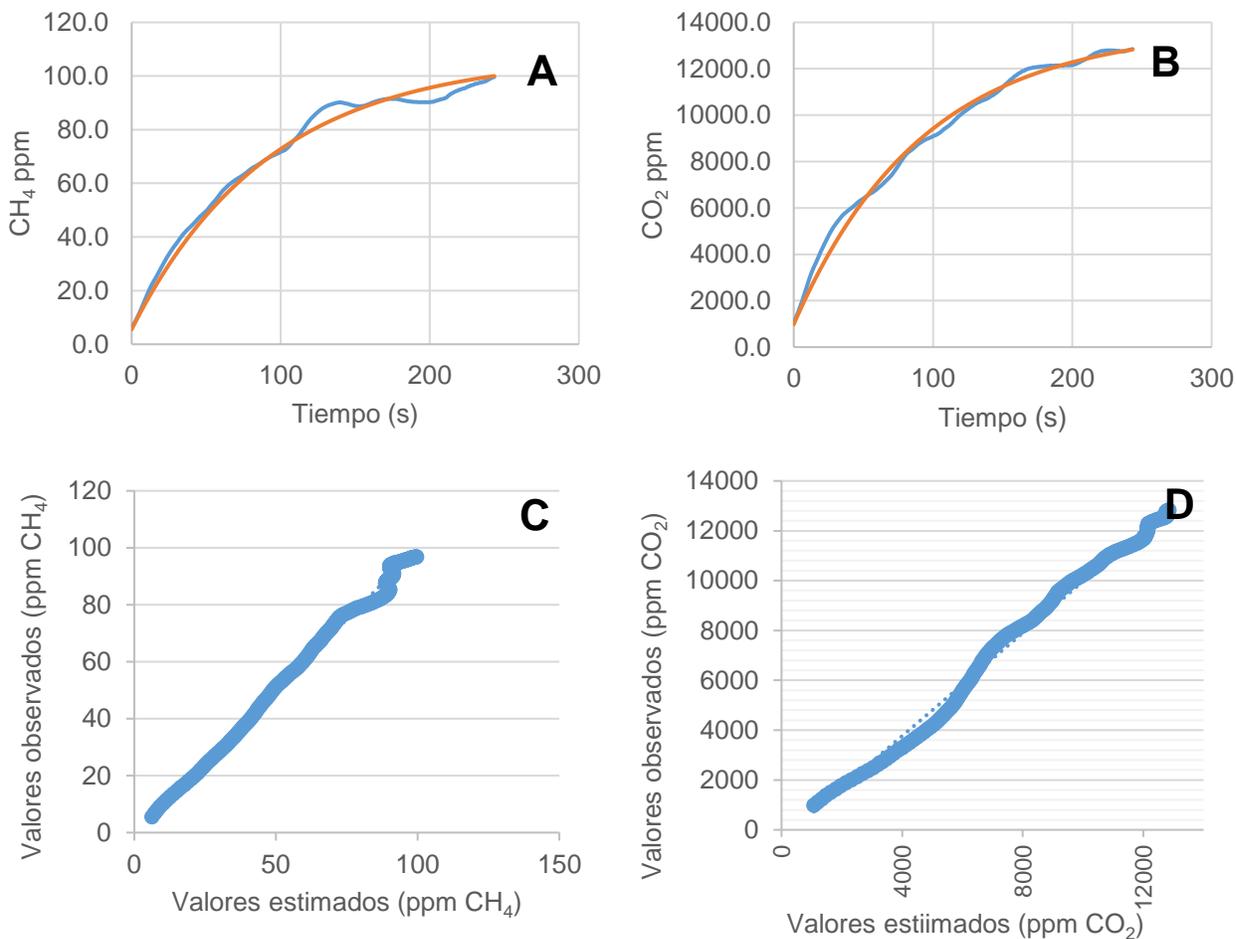


Figura 14. Ajuste del modelo (naranja) a los datos experimentales (azul) para el CH₄ (A) y CO₂ (B). Grafico 1:1 de los valores observados en campo respecto a los valores estimados por el ajuste del modelo para el CH₄ (C) y el CO₂ (D).

El ajuste del modelo matemático a los datos experimentales validó la asunción de que el sistema se comporta como un reactor agitado de mezcla completa. Este ajuste fue mejor en el perfil de concentraciones de CO₂ comparado con el de CH₄ en los muestreos obtenidos con la cámara dinámica abierta B, en cambio con la cámara dinámica abierta A los resultados fueron similares para ambos gases. Por otra parte, el ajuste de los modelos matemáticos fue mejor en los muestreos realizados con la CDA_B comparado con la CDA_A

(Tabla 5) debido probablemente a que la superficie muestreada con la cámara CDA_A presentaba más turbulencia que la superficie muestreada con la cámara CDA_B.

Tabla 5. Validación del modelo matemático de los muestreos realizados en el reactor biológico con sistema de aireación de burbuja gruesa con la CDA_A y en el reactor biológico con el sistema de aireación de burbuja fina con la CDA_B (n = número de mediciones).

	Aireación de burbuja fina				Aireación de burbuja gruesa			
	CH ₄		CO ₂		CH ₄		CO ₂	
	n	%	n	%	n	%	n	%
Excelente	14	50.00	25	83.33	9	25.00	8	22.22
Bueno	6	21.43	3	10.00	5	13.89	5	13.89
Aceptable	1	3.57	1	3.33	5	13.89	7	19.44
Inaceptable	7	25.00	1	3.33	17	47.22	16	44.44
Total	28	100.00	30	100.00	36	100.00	36	100.00

En cada muestreo se obtuvieron dos estimaciones de θ (correspondientes al modelado hidrodinámico de las concentraciones de CH₄ y CO₂), estos valores fueron promediados en los casos en los que el modelo fue considerado como “Bueno” o “Excelente”. En los casos en los que el rendimiento del modelo fue “Aceptable” se priorizó el valor de θ del modelo que tuviera un mejor desempeño, por ejemplo, se utilizó el valor de θ estimado con modelos clasificados como excelentes frente a estimaciones con modelos aceptables. Los valores de θ obtenidos con modelos clasificados como “Inaceptables” fueron descartados.

8.2 Determinación de emisiones de metano *in situ*

El valor de θ se utilizó para estimar el flujo ($Q = V / \theta$) y la concentración de los gases (C_0) instantáneos que se introducían en la cámara desde la interfase agua-aire durante cada segundo. Apartir de esta información se puede obtener un perfil de alta resolución de fluxes como se muestra en la Figura 12, lo cual demuestra la gran variabilidad de las emisiones a través del tiempo. Los fluxes instantáneos fueron considerados para obtener un valor medio de flux ponderado en función del área en cada campaña de muestreo, así como la emisión correspondiente, estos datos se presentan en la Tabla 6.

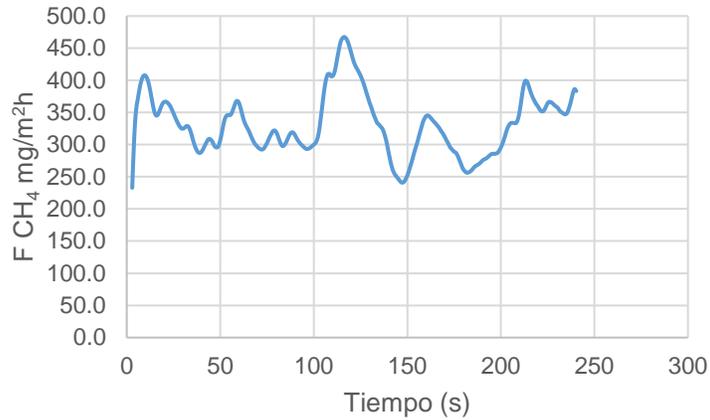


Figura 15. Perfil de fluxes instantáneos de CH₄.

La emisión de CH₄ presentó una marcada variación espaciotemporal (Figura 16A), puesto que la mayor parte de la emisión ocurrió en las primeras celdas del reactor, impulsado por el gradiente de concentración del metano entre el agua y la atmósfera, este gradiente fue disminuyendo a lo largo del proceso debido a que no hubo aportación adicional de metano (limitación de la metanogénesis por las condiciones aerobias del reactor). Las emisiones del CO₂ no presentaron una variación tan evidente debido a que se produce a lo largo de todo el proceso, sin embargo, se aprecia una ligera disminución conforme disminuye la cantidad de materia orgánica degradable (Figura 16B).

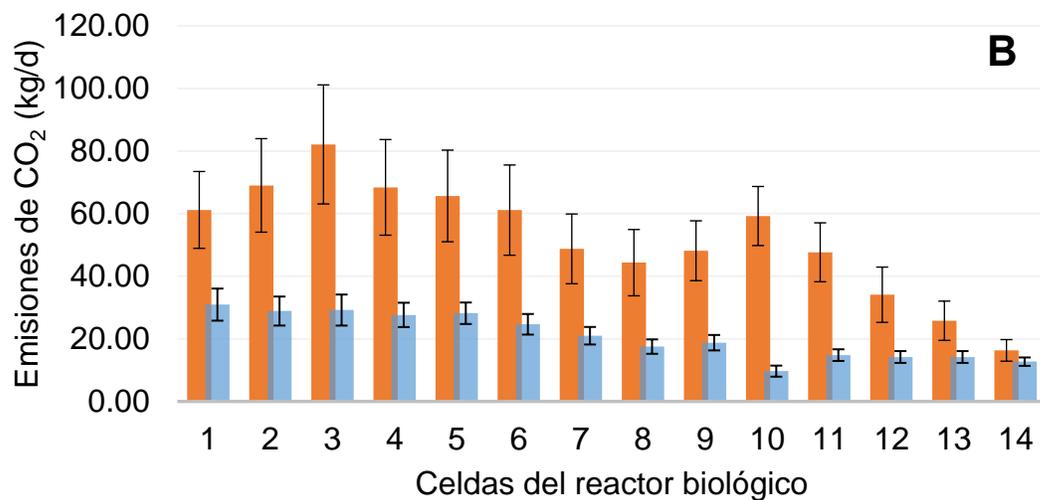
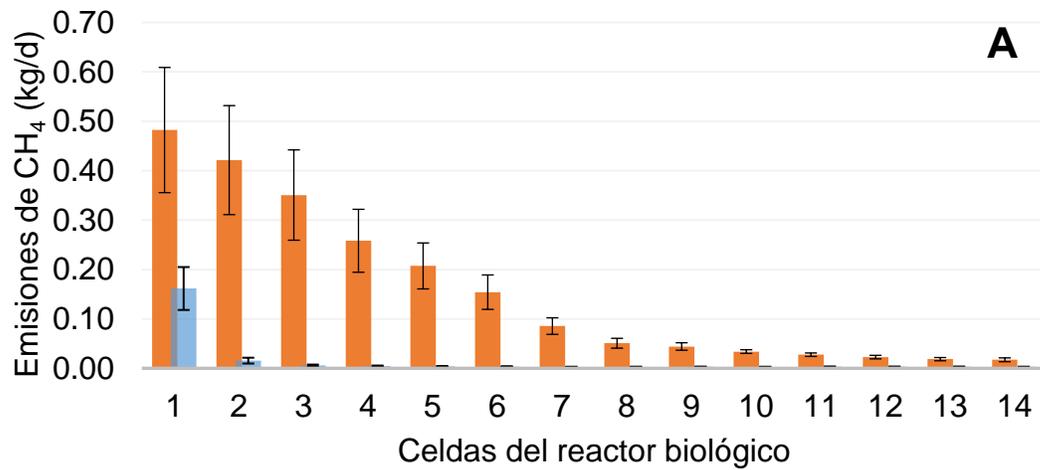


Figura 16. Emisiones de CH₄ (A) y CO₂ (B) en cada celda del reactor biológico. Las emisiones del reactor biológico con el sistema de burbujas gruesas se observan en naranja y las del sistema de burbujas finas en azul.

Las determinaciones realizadas en octubre de 2019 en el reactor biológico con sistema de burbujas gruesas mostraron en una emisión de 5.15 ± 1.14 kgCH₄/d, casi 4 veces mayor con respecto a las 4 campañas restantes realizadas de noviembre del 2019 a marzo del 2021, las cuales tuvieron tasas de emisión similares, cercanas a 1.43 ± 0.28 kg CH₄/d (Tabla 6). La marcada diferencia entre las emisiones puede deberse a que en octubre las instalaciones operaban sin remoción de lodos primarios desde más de 6 meses atrás, lo cual aumentó las zonas anaerobias donde ocurre la metanogénesis.

Las determinaciones realizadas en el reactor biológico con sistema de burbujas finas mostraron de 0.18 ± 0.03 kgCH₄/d; sin embargo, en la campaña de muestreo realizada el 24 de agosto del 2021 se observó un aumento de casi el doble en las emisiones con respecto a las campañas anteriores con 0.36 ± 0.08 kgCH₄/d (Tabla 7). La diferencia se debió probablemente a una intermitencia en la operación de la planta que prolongó el tiempo de residencia hidráulico en los sedimentadores primarios por más de 12 horas, lo cual generó condiciones anaerobias favorables a la metanogénesis.

Tabla 6. Flux promedio ponderado y emisión total del reactor biológico con el sistema de aireación de burbuja gruesa. Se muestran los resultados de las 5 campañas de muestreo.

Fecha	F CH ₄ (kgCH ₄ /m ² d)	Emisiones kgCH ₄ /d
24/10/2019	$2.64 \times 10^{-2} \pm 5.86 \times 10^{-3}$	5.15 ± 1.14
22/11/2019	$7.65 \times 10^{-3} \pm 1.69 \times 10^{-3}$	1.49 ± 0.33
16/12/2019	$7.82 \times 10^{-3} \pm 1.91 \times 10^{-3}$	1.53 ± 0.37
22/01/2020	$5.24 \times 10^{-3} \pm 1.74 \times 10^{-3}$	1.02 ± 0.34
30/03/2021	$8.54 \times 10^{-3} \pm 2.26 \times 10^{-3}$	1.67 ± 0.44

Tabla 7. Flux promedio ponderado y emisión total del reactor biológico con el sistema de aireación de burbuja fina. Se muestran los resultados de las 5 campañas de muestreo.

Fecha	F CH ₄ (kgCH ₄ /m ² d)	Emisiones (kgCH ₄ /d)
05/04/2021	$9.82 \times 10^{-4} \pm 3.43 \times 10^{-4}$	0.19 ± 0.07
20/05/2021	$7.97 \times 10^{-4} \pm 1.30 \times 10^{-4}$	0.16 ± 0.03
29/07/2021	$8.42 \times 10^{-4} \pm 2.48 \times 10^{-4}$	0.16 ± 0.05
06/08/2021	$1.13 \times 10^{-3} \pm 3.26 \times 10^{-4}$	0.22 ± 0.06
24/08/2021	$1.83 \times 10^{-3} \pm 4.30 \times 10^{-4}$	0.36 ± 0.08

Para facilitar la comparación de resultados entre estudios, las emisiones totales fueron normalizadas con base en la cantidad de materia orgánica removida y por el flujo del agua influente. Los factores de emisión promedio resultantes fueron 2.08×10^{-3} kgCH₄/kgDQOr para el reactor biológico de burbujas gruesas; y de 1.02×10^{-4} kgCH₄/kgDQOr para el reactor biológico de burbujas finas.

8.3 Balance de masa del metano en el reactor biológico

A la entrada del reactor biológico se observaron cantidades similares de metano disuelto provenientes del sedimentador primario con 1.48×10^{-3} kgCH₄/m³ tratado en el reactor biológico de burbujas gruesas y 2.47×10^{-3} kgCH₄/m³ tratado en el reactor biológico de burbujas finas. De las cantidades iniciales de metano solo el 1.37% y 0.13% del metano permaneció en el efluente de los reactores biológicos de burbujas gruesas y finas respectivamente (Tabla 8), los porcentajes restantes fueron eliminados del sistema mediante emisión y oxidación.

Debido a la limitación de la metanogénesis por las condiciones aerobias en los reactores biológicos, se asumió una nula producción de metano. Los resultados positivos del término $R_{net}^{CH_4}$ confirmaron el predominio de la oxidación en el balance de metano, observándose una tasa neta de oxidación de metano de 1.30×10^{-3} kgCH₄/m³ tratado con el sistema de aireación de burbujas gruesas y de 2.44×10^{-3} kgCH₄/m³ tratado en el reactor biológico de burbujas finas (Tabla 8). Se puede observar que el sistema de aireación de burbujas finas fue mas eficiente en la conversión de metano con un 99.23% de eliminación de metano por oxidación comparado con el 89.21% de eliminación con el sistema de aireación de burbujas gruesas (Tabla 9).

Las tasas de oxidación son útiles para realizar la comparación entre los dos sistemas, sin embargo, cabe aclarar que es una estimación con una incertidumbre asociada debido a que se calculó a partir de de una relación entre diferencias. Por otro lado, la emisión de metano es muy rápida y la mayor parte ocurre en los primeros metros del reactor biológico, para evitar la subestimación de las emisiones y, por lo tanto, la sobreestimación de las tasas de oxidación es necesario reforzar el monitoreo en la entrada del reactor biológico.

La emisión de CH₄ fue mayor en el sistema de burbujas gruesas comparado a las emisiones del reactor con burbujas finas con 1.60×10^{-4} kgCH₄/m³ tratado y 1.89×10^{-5} kgCH₄/m³

tratado, respectivamente (Tabla 8). Esto se debe probablemente al efecto del arrastre del aire, ya que, aunque no fue posible acceder a la información operativa de los flujos de aireación, se asume que son proporcionales a los flujos advectivos, los cuales en promedio fueron mayores en el reactor biológico de burbujas gruesas ($164.89 \pm 83 \text{ m}^3/\text{s}$) comparado con el sistema de burbujas finas ($0.52 \pm 0.06 \text{ m}^3/\text{s}$).

Tabla 8. Balance de masa de CH_4 en los reactores biológicos.

Sistema de aireación	Entrada (kgCH_4/m^3 tratado)	Salida (kgCH_4/m^3 tratado)	Emisión (kgCH_4/m^3 tratado)	Oxidación (kgCH_4/m^3 tratado)
Reactor biológico de burbujas gruesas	$1.48 \times 10^{-3} \pm 4.12 \times 10^{-4}$	$2.21 \times 10^{-5} \pm 3.46 \times 10^{-5}$	$1.60 \times 10^{-4} \pm 1.23 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-3} \pm 3.14 \times 10^{-4}$
Reactor biológico de burbujas finas	$2.47 \times 10^{-3} \pm 9.98 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-6} \pm 3.20 \times 10^{-6}$	$1.89 \times 10^{-5} \pm 7.45 \times 10^{-6}$	$2.44 \times 10^{-3} \pm 9.97 \times 10^{-4}$

Tabla 9. Porcentaje de eliminación de CH_4 en el reactor biológico.

Sistema de aireación	% de CH_4 eliminado por emisión	% de CH_4 eliminado por oxidación
Reactor biológico de burbujas gruesas	10.24%	89.76%
Reactor biológico de burbujas finas	0.91%	99.09%

9. DISCUSIÓN

Las PTAR aerobias sin digestión anaerobia correctamente operadas no producen metano, sin embargo, pueden recibir el metano generado en el sistema de drenaje. Por otro lado, se puede observar producción de metano en PTAR mal operadas, este gas, al ser poco soluble en agua es fácilmente desplazado hacia la atmósfera por el flujo de aireación en los reactores aireados. Actualmente los valores predeterminados por las directrices del IPCC que son utilizados para estimar las emisiones nacionales, además de asumir un mantenimiento y operación ideal del sistema, no consideran la desorción del metano disuelto que entra con el influente como una fuente de emisiones, lo cual genera incertidumbre en la creación de inventarios de emisiones nacionales (Noyola et al., 2018).

En este trabajo se observó una diferencia notable en las emisiones causadas por los diferentes sistemas de aireación con valores superiores en el sistema de burbujas gruesas a comparación del de burbujas finas, dicho sistema se caracterizó por tener una mayor turbulencia y un mayor flujo de aireación, lo que induciría la transferencia de gases del agua a la atmósfera. Este fenómeno también fue descrito por Noyola et al., (2018) en una PTAR ubicada en la Ciudad de México, donde los tanques del módulo norte, los cuales estaban siendo operados a una mayor intensidad de aireación (oxígeno disuelto 4.8 mg/L), generaron el doble de emisión que los tanques del módulo sur (oxígeno disuelto 3.6 mg/L).

El reactor biológico actuó como un sumidero de metano, ya que, se estimó que más del 90% del metano disuelto proveniente del sistema de alcantarillado y sedimentador primario fueron oxidados. Cabe destacar que no hay antecedentes que reafirmen estos hallazgos, el rendimiento de oxidación máximo que se ha reportado ha sido de hasta un 80% del CH_4 del influente (Daelman et al., 2012). Para prevenir sobreestimaciones en las tasas de oxidación es necesario reforzar el monitoreo de las emisiones.

La eficiencia en la transferencia del oxígeno requerido para la oxidación biológica depende en gran medida de los parámetros operativos (Baeten et al., 2021). Las burbujas pequeñas tienen un mayor tiempo de residencia hidráulico, así como una mayor superficie de contacto, con lo cual se maximiza la transferencia de oxígeno (Zhou et al., 2020). Posiblemente por esta razón se observó un mejor desempeño en la oxidación de metano en el sistema de aireación de burbujas finas a pesar de tener una menor tasa de aireación.

En 1993, Czepiel et al., publicaron el primer reporte de emisiones en reactores aireados en Durham, New Hampshire, USA, se reportó un flux para cada uno de sus cuatro reactores aireados, los cuales, en promedio tuvieron un valor de $1.53 \times 10^{-3} \text{ kgCH}_4/\text{m}^2\text{d}$. Asimismo, en 2011, Wang et al., determinaron las emisiones de CH_4 en una PTAR ubicada en China y encontraron valores de flux en los reactores biológicos aireados de $1.94 \times 10^{-3} \text{ kgCH}_4/\text{m}^2\text{d}$. En ambos estudios la determinación de las emisiones se realizó utilizando la técnica de la bolsa, la cual, tiene la ventaja de ser un método de fácil ejecución, sin embargo, no es muy confiable, ya que, i) la estimación del flujo es errónea, ii) el consumo de tiempo es limitante para la realización de suficientes mediciones, además iii) se puede tener pérdidas de la muestra de gas al hacer los muestreos para la determinación de la composición de la mezcla.

El método de determinación de emisiones *in situ* para reactores aireados propuesto en este trabajo es conceptualmente similar al presentado por (Pan et al., 2016) pero sin requerir un medidor de flujo, así como otros componentes que disminuyen su practicidad en campo como lo son la trampa de humedad, válvulas solenoides para el muestreo del gas, sensores de temperatura y presión, un sistema de acondicionamiento de muestras de gas. La determinación del flujo advectivo *in situ* con este tipo de método es complicada debido a las condiciones turbulentas de la superficie del agua. Esta limitación técnica se evita con el método propuesto, ya que el flujo se obtiene de forma indirecta con el balance de masa de los gases en la cámara. Asimismo es similar al método sugerido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) (Chandran et al., 2016), pero sin el uso del gas acarreador, lo cual reduce los costos de aplicación.

Los flux del reactor biológico de lodos activados con sistema de burbuja gruesa y fina tuvieron valores de 1.10×10^{-2} y $1.12 \times 10^{-3} \text{ kgCH}_4/\text{m}^2\text{d}$, respectivamente. Los cuales fueron similares en magnitud a los valores reportados anteriormente.

10. CONCLUSIONES

El método de la cámara dinámica abierta permite determinar el flux de metano en superficies aireadas bajo diferentes condiciones i.e. sistemas con régimen laminar o turbulento, sin necesidad de medir el flujo advectivo, lo cual es relativamente difícil en condiciones reales debido a que se presentan flujos altamente variables, bajo condiciones turbulentas. El sistema es portátil y no requiere de otro equipo más que el analizador de gases, lo cual facilita el trabajo en campo.

Este método fue aplicado para determinar la emisión total de metano y los factores de emisión en reactores biológicos de lodos activados. Para determinar el efecto de la infraestructura y de las estrategias de operación de las PTAR, se estableció un balance de masa de metano en el sistema. De forma consistente, se observó la variación espaciotemporal en las emisiones de metano de este tipo de sistemas y se hizo evidente el impacto de las condiciones operativas en la magnitud de las emisiones.

11. REFERENCIAS

- Aboobakar, A., Jones, M., Vale, P., Cartmell, E., Dotro, G., 2014. Methane Emissions from Aerated Zones in a Full-Scale Nitrifying Activated Sludge Treatment Plant. *Water Air Soil Pollut* 225, 1814. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1814-8>
- Angelidaki, I., Sanders, W., 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev Environ Sci Biotechnol* 3, 117–129. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- Baeten, J.E., Walgraeve, C., Granja, R.C., van Loosdrecht, M.C.M., Volcke, E.I.P., 2021. Un-aerated feeding alters the fate of dissolved methane during aerobic wastewater treatment. *Water Research* 204, 117619. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117619>
- Bao, Z., Sun, S., Sun, D., 2016. Assessment of greenhouse gas emission from A/O and SBR wastewater treatment plants in Beijing, China. *International Biodeterioration & Biodegradation* 108, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.11.028>
- Chandran, K., Volcke, E.I.P., Van Loosdrecht, M.C.M., 2016. *Experimental methods in wastewater treatment*. IWA Publishing, London.
- CMNUCC, 1992. *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*.
- Czepiel, P.M., Crill, P.M., Harriss, R.C., 1993. Methane emissions from municipal wastewater treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/es00048a025>
- Daelman, M.R.J., Van Eynde, T., van Loosdrecht, M.C.M., Volcke, E.I.P., 2014. Effect of process design and operating parameters on aerobic methane oxidation in municipal WWTPs. *Water Research* 66, 308–319. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.034>
- Daelman, M.R.J., van Voorthuizen, E.M., van Dongen, U.G.J.M., Volcke, E.I.P., van Loosdrecht, M.C.M., 2012. Methane emission during municipal wastewater treatment. *Water Research* 46, 3657–3670. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.024>
- Foley, J., Yuan, Z., Lant, P., 2009. Dissolved methane in rising main sewer systems: field measurements and simple model development for estimating greenhouse gas emissions. *Water Sci Technol* 60, 2963–2971. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.718>

Guisasola, A., de Haas, D., Keller, J., Yuan, Z., 2008. Methane formation in sewer systems. *Water Research* 42, 1421–1430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.014>

INECC, I.N. de E. y C.C., SEMARNAT, S. de M.A. y R.N., 2018. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero 1990-2015 INEGYCEI.

IPCC, 2021. AR6 Synthesis Report: Climate Change 2022 — IPCC. URL <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/> (accessed 8.16.21).

IPCC, 2019. 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories — IPCC. URL <https://www.ipcc.ch/report/2019-refinement-to-the-2006-ipcc-guidelines-for-national-greenhouse-gas-inventories/> (accessed 4.22.21).

IPCC, 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing — IPCC. URL <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/anthropogenic-and-natural-radiative-forcing/> (accessed 8.9.20).

Joos, F., Roth, R., Fuglestedt, J.S., Peters, G.P., Enting, I.G., von Bloh, W., Brovkin, V., Burke, E.J., Eby, M., Edwards, N.R., Friedrich, T., Frölicher, T.L., Halloran, P.R., Holden, P.B., Jones, C., Kleinen, T., Mackenzie, F.T., Matsumoto, K., Meinshausen, M., Plattner, G.-K., Reisinger, A., Segschneider, J., Shaffer, G., Steinacher, M., Strassmann, K., Tanaka, K., Timmermann, A., Weaver, A.J., 2013. Carbon dioxide and climate impulse response functions for the computation of greenhouse gas metrics: a multi-model analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 2793–2825. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2793-2013>

Masuda, S., Suzuki, S., Sano, I., Li, Y.-Y., Nishimura, O., 2015. The seasonal variation of emission of greenhouse gases from a full-scale sewage treatment plant. *Chemosphere, Wastewater-Energy Nexus: Towards Sustainable Wastewater Reclamation* 140, 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.042>

Nguyen, T.K.L., Ngo, H.H., Guo, W., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Nghiem, L.D., Liu, Y., Ni, B., Hai, F.I., 2019. Insight into greenhouse gases emissions from the two popular treatment technologies in municipal wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment* 671, 1302–1313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.386>

Noyola, A., Padilla-Rivera, A., Morgan-Sagastume, J.M., Güereca, L.P., Hernández-Padilla, F., 2012. Typology of Municipal Wastewater Treatment Technologies in Latin America. *CLEAN – Soil, Air, Water* 40, 926–932. <https://doi.org/10.1002/clen.201100707>

- Noyola, A., Paredes, M.G., Güereca, L.P., Molina, L.T., Zavala, M., 2018. Methane correction factors for estimating emissions from aerobic wastewater treatment facilities based on field data in Mexico and on literature review. *Science of The Total Environment* 639, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.111>
- Pan, Y., van den Akker, B., Ye, L., Ni, B.-J., Watts, S., Reid, K., Yuan, Z., 2016. Unravelling the spatial variation of nitrous oxide emissions from a step-feed plug-flow full scale wastewater treatment plant. *Sci Rep* 6, 20792. <https://doi.org/10.1038/srep20792>
- Ren, Y.G., Wang, J.H., Li, H.F., Zhang, J., Qi, P.Y., Hu, Z., 2013. Nitrous oxide and methane emissions from different treatment processes in full-scale municipal wastewater treatment plants. *Environmental Technology* 34, 2917–2927. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.696717>
- Richter, K., Hank, T.B., Mauser, W., Atzberger, C., 2012. Derivation of biophysical variables from Earth observation data: validation and statistical measures. *JARS* 6, 063557. <https://doi.org/10.1117/1.JRS.6.063557>
- Ritter, A., Muñoz-Carpena, R., 2013. Performance evaluation of hydrological models: Statistical significance for reducing subjectivity in goodness-of-fit assessments. *Journal of Hydrology* 480, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.004>
- Schaum, C., Fundneider, T., Cornel, P., 2015. Analysis of methane emissions from digested sludge. *Water Science and Technology* 73, 1599–1607. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.644>
- SEMARNAT, S. de M.A. y R.N., 2015. México. Gobierno de la República: Intended Nationally Determined Contribution [WWW Document]. URL https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/162973/2015_indc_ing.pdf (accessed 8.6.20).
- Shi, X., Ngo, H.H., Sang, L., Jin, P., Wang, X.C., Wang, G., 2018. Functional evaluation of pollutant transformation in sediment from combined sewer system. *Environmental Pollution* 238, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.007>
- Soto-Bravo, F., González-Lutz, M.I., 2019. Análisis de métodos estadísticos para evaluar el desempeño de modelos de simulación en cultivos hortícolas. *Agronomía Mesoamericana* 30, 517–534. <https://doi.org/10.15517/am.v30i2.33839>

Wang, J., Zhang, J., Xie, H., Qi, P., Ren, Y., Hu, Z., 2011. Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant. *Bioresource Technology* 102, 5479–5485. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.090>

Zhan, X., Hu, Z., Wu, G., 2018. Greenhouse gas emission and mitigation in municipal wastewater treatment plants. IWA Publishing, London.

Zhou, Y., Kang, P., Huang, Z., Yan, P., Sun, J., Wang, J., Yang, Y., 2020. Experimental measurement and theoretical analysis on bubble dynamic behaviors in a gas-liquid bubble column. *Chemical Engineering Science* 211, 115295. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115295>