



Universidad de Concepción



FACULTAD DE CIENCIAS
AMBIENTALES

OBTENCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA A PARTIR DE MATERIA ORGÁNICA BIODEGRADABLE MEDIANTE EL SISTEMA INTEGRADO HUMEDAL CONSTRUIDO - CELDA COMBUSTIBLE MICROBIANA

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

JUAN PABLO MIRANDA CEA

Profesora guía: Dra. Gladys Vidal Sáez

Concepción, Chile
2019

“Obtención de energía eléctrica a partir de materia orgánica biodegradable mediante el sistema integrado humedal construido – celda combustible microbiana”.

PROFESOR GUÍA:

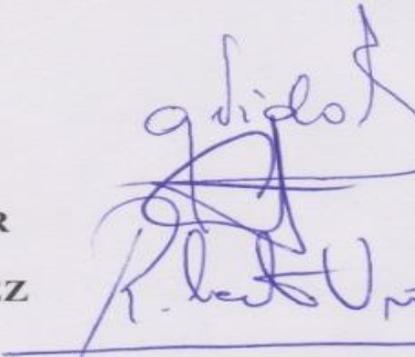
Dra. GLADYS VIDAL SÁEZ

PROFESOR COMISIÓN:

Dra. CAROLINA BAEZA FREER

PROFESOR COMISIÓN:

Dr. ROBERTO URRUTIA PÉREZ



CONCEPTO: APROBADO CON DISTINCIÓN MÁXIMA

Conceptos que se indica en el Título

- ✓ Aprobado por Unanimidad : (En Escala de 4,0 a 4,9)
- ✓ Aprobado con Distinción (En Escala de 5,0 a 5,6)
- ✓ Aprobado con Distinción Máxima (En Escala de 5,7 a 7,0)

Concepción, abril 2019

NOMENCLATURA

| | | |
|-------------------------------|--|----------|
| AGV | Ácidos grasos volátiles | (mg/L) |
| AS | Aguas servidas | |
| Al | Aluminio | |
| As | Arsénico | |
| SBE | Sistema bioelectroquímicos | |
| CAG | Carbón activado granular | |
| Cd | Cadmio | |
| CFU | Unidades formadoras de colonias | (CFU/mL) |
| COT | Carbono orgánico total | (mg/L) |
| DBO ₅ | Demanda biológica de oxígeno | (mg/L) |
| DQO | Demanda química de oxígeno | (mg/L) |
| C/v | Sistema con vegetación | |
| Ca | Calcio | |
| CO ₂ | Dióxido de carbono | |
| CH ₄ | Metano | |
| Cr | Cromo | |
| GEI | Gases de efecto invernadero | |
| EC | Eficiencia coulombica | (%) |
| HFSSV | Humedal Flujo subsuperficial vertical | |
| PT | Fósforo total | (mg/L) |
| HC | Humedal construido | |
| HC-CCM | Humedal construido celda combustible microbiana | |
| HFS | Humedal flujo superficial | |
| HFSS | Humedal flujo Subsuperficial | |
| H ₂ O | Agua | (L) |
| H ₂ O ₂ | Peróxido | (mg/L) |
| I | Intensidad corriente | (mA) |
| N | Nitrógeno | (mg/L) |

| | | |
|------------------|---|-----------------------|
| NT | Nitrógeno total | (mg/L) |
| N ₂ O | Óxido nitroso | (mg/L) |
| ODS | Objetivos para el desarrollo sostenible | |
| OD | Oxígeno disuelto | (mg/L) |
| P | Fósforo | (mg/L) |
| TAS | Tratamiento de aguas servidas | |
| TRH | Tiempo de retención hidráulico | (d) |
| R | Resistencia externa | Ohms |
| S/v | Sistema sin vegetación | |
| SS | Sólidos suspendidos | (mg/L) |
| SST | Sólidos suspendidos totales | (mg/L) |
| V | Voltaje | (mV) |
| VCA | Voltaje a circuito abierto | (mV) |
| VOC | Velocidad de carga orgánica | gDQO/m ² d |



INDICE GENERAL

| | |
|--|------|
| INDICE DE FIGURAS | vi |
| INDICE DE TABLAS | viii |
| AGRADECIMIENTOS | ix |
| RESUMEN | x |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Aguas servidas..... | 1 |
| 1.2 Caracterización de las aguas servidas | 1 |
| 1.2.1 Características físicas | 1 |
| 1.2.2 Características químicas..... | 2 |
| 1.2.3 Características biológicas | 3 |
| 1.3 Tratamiento de las aguas servidas | 4 |
| 1.3.1 Tratamientos convencionales..... | 4 |
| 1.3.2 Tratamientos no convencionales..... | 5 |
| 1.4 Recuperación de recursos desde las aguas servidas | 5 |
| 1.4.1 Recuperación de energía. | 6 |
| 1.5 Humedales construidos..... | 7 |
| 1.5.1 Humedal construido de Flujo Horizontal Subsuperficial. | 8 |
| 1.5.2 Humedal construido de Flujo Vertical Subsuperficial..... | 8 |
| 1.6 Mecanismos de eliminación contaminantes Humedal construido de Flujo Vertical Subsuperficial (HFSSV)..... | 9 |
| 1.6.1 Eliminación de materia orgánica | 9 |
| 1.6.2 Eliminación de fosforo. | 9 |
| 1.6.3 Eliminación de Nitrógeno..... | 10 |
| 1.7 Efectos de vegetación en humedales construidos | 10 |

| | |
|---|-----------|
| 1.8 Celda combustible microbiana | 11 |
| 1.8.1 Factores que afectan el rendimiento eléctrico. | 13 |
| 1.8.2 Sistema integrado Humedal construido - Celda combustible microbiana | 15 |
| 1.8.3 Generación energética Sistema integrado HFSSV- CCM | 16 |
| 1.9 Compuestos intermediarios en el Sistema integrado HC-CCM..... | 18 |
| 2.0 Objetivos para el desarrollo sustentable (ODS) | 22 |
| 2. HIPÓTESIS | 24 |
| 3. OBJETIVOS..... | 24 |
| 3.1 General..... | 24 |
| 3.2 Específicos | 24 |
| 4. METODOLOGÍA | 25 |
| 4.1 Configuración de los sistemas HC-CCM | 25 |
| 4.2 Condiciones de operación | 27 |
| 4.3 Monitoreo del sistema HFSSV- CCM | 28 |
| 4.4 Desempeño eléctrico del sistema integrado HFSSV-CCM..... | 28 |
| 4.4.1 Curvas de polarización | 29 |
| 4.5 Métodos analíticos | 30 |
| 4.5.1 Caracterización parámetros fisicoquímicos..... | 30 |
| 4.5.2 Determinación compuestos intermediarios..... | 30 |
| 4.5.3 Análisis estadístico de resultados. | 31 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 32 |
| 5.1 Caracterización influente sintético | 32 |
| 5.2 Caracterización de parámetros <i>in situ</i> | 34 |
| 5.3 Producción de energía eléctrica HFSSV-CCM..... | 39 |
| 5.3.1 Parámetros de desempeño eléctrico HFSSV-CCM..... | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 5.4 Cinética de degradación de materia orgánica y nutriente en HFSSV-CCM . | 43 |
| 5.4.1 Materia orgánica..... | 43 |
| 5.4.2 Nutrientes | 49 |
| 5.5 Determinación de compuesto intermediarios en los sistemas integrados HFSSV-CCM..... | 57 |
| 5.5.1 Peróxido | 57 |
| 5.5.2. Ácidos grasos volátiles | 58 |
| 5.5.3 Degradación glucosa en HFSSV-CCM..... | 61 |
| 6. CONCLUSIÓN | 63 |
| 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 64 |
| 8. ANEXOS | 74 |



INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama obtención de energía eléctrica | xi |
| Figura 2. Clasificación sistemas humedales construidos | 7 |
| Figura 3. Diagrama humedal construido de flujo horizontal subsuperficial | 8 |
| Figura 4. Diagrama humedal construido de flujo vertical subsuperficial..... | 9 |
| Figura 5. Esquema típico de una celda combustible microbiana..... | 12 |
| Figura 6. Representación esquemática de las vías metabólicas de la fermentación de la glucosa por un cultivo mixto de microorganismos. | 21 |
| Figura 7. Objetivos para el desarrollo sostenible. | 22 |
| Figura 8. Modelo a escala de laboratorio HFSSV - CCM a) Con vegetación y b) Sin vegetación. .. | 26 |
| Figura 9. a) Preparación influente sintético en laboratorio y b) Inicio de un nuevo ciclo batch aplicando influente preparado. | 27 |
| Figura 10. Producción de electricidad en las diferentes cargas orgánicas aplicadas. a) Etapa puesta en marcha 7gDQO/m ² d, b) Etapa I 14gDQO/m ² d y c) Etapa II 28gDQO/m ² d. — HFSSV-CCM sin vegetación y — HFSSV-CCM con vegetación..... | 39 |
| Figura 11. Curvas de polarización de desempeño eléctrico HFSSV-CCM a) Con vegetación y b) Sin vegetación. Densidad de potencia —■—, Voltaje --■- para la etapa I y densidad de potencia ---▼- --, voltaje - -▼- para la etapa II. | 41 |
| Figura 12. Degradación de la materia orgánica y eficiencia de eliminación por ciclo en tiempo total de operación. a) Etapa I y b) Etapa II. Ambas representadas por circuito abierto y cerrado. Sistema con vegetación (●), (▲) y sin vegetación (○), (Δ). | 43 |
| Figura 13. Perfil de degradación materia orgánica sistema con vegetación para ambas etapas de la demanda química de oxígeno por zona. Circuito cerrado (■) y circuito abierto (□). | 46 |
| Figura 14. Perfil de degradación materia orgánica sistema sin vegetación para ambas etapas de la demanda química de oxígeno por zona. Circuito cerrado (■) y circuito abierto (□). | 47 |
| Figura 15. Eficiencia de eliminación materia orgánica por zona y etapas. Para ambos sistemas a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Circuito cerrado y circuito abierto (□). | 48 |
| Figura 16. Degradación de amonio y su eficiencia de eliminación para cada ciclo en el tiempo total de operación. a) Etapa I y b) Etapa II. Ambas representadas por circuito abierto y cerrado. Sistema con vegetación (●), (▲) y sin vegetación (○), (Δ). | 50 |
| Figura 17. Perfil de degradación por zona de amonio para el sistema con vegetación. Ambas etapas en circuito cerrado (■) y circuito abierto (□). | 52 |
| Figura 18. Perfil de degradación por zona de amonio para el sistema sin vegetación. Ambas etapas en circuito cerrado (■) y circuito abierto (□). | 53 |

Figura 19. Eficiencia de eliminación amonio por zona y etapas. Para ambos sistemas a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Circuito cerrado y circuito abierto (□).54

Figura 20. Formación de nitrito y nitrato en el tiempo a medida que se degrada el amonio durante el tiempo de operación (efluente). Donde a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (×) Influyente N-NH₄⁺, (□) N-NH₄⁺, (●) N-NO₂⁻ y (▲) N-NO₃⁻. 56

Figura 21. Degradación de ácido acético en tiempo para por zona a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Cátodo, (Δ) Ánodo y (◆) Efluente. 60

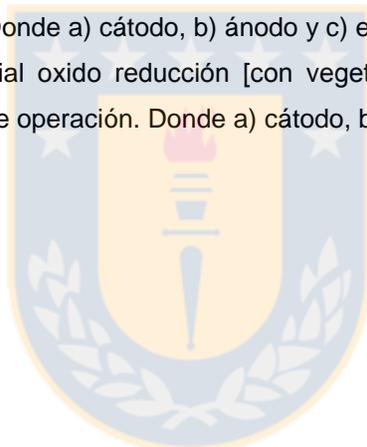
Figura 22. Relación glucosa versus carbono orgánica total para la zona del efluente. a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Glucosa y (◆) carbono orgánico total. 61

Figura 23. Evolución del pH [con vegetación (●), sin vegetación (○)] en efluente de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación. 74

Figura 24. Evolución de la temperatura [con vegetación (●), sin vegetación (○)] en efluente de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación. 75

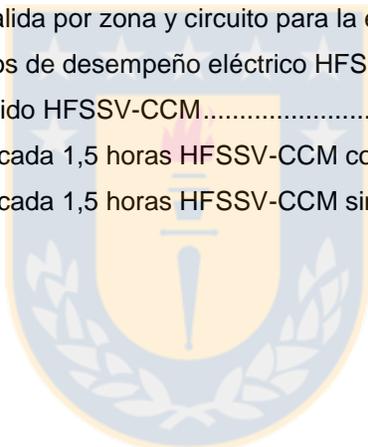
Figura 25. Evolución del oxígeno disuelto [con vegetación (●), sin vegetación (○)] de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación. Donde a) cátodo, b) ánodo y c) efluente. 78

Figura 26. Evolución del potencial oxido reducción [con vegetación (●), sin vegetación (○)] de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación. Donde a) cátodo, b) ánodo y c) efluente. 79



INDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Caracterización aguas servidas concentraciones urbanas y rurales..... | 3 |
| Tabla 2. Clasificación de acuerdo a la composición de las aguas servidas. | 3 |
| Tabla 3. Características de operación y eficiencia eliminación humedales construidos. | 10 |
| Tabla 4. Principales funciones de las plantas en los sistemas humedales construidos..... | 11 |
| Tabla 5. Investigaciones reportadas en bibliografía en la producción energía en HC-CCM. | 17 |
| Tabla 6. Reacciones posible en el sistema integrado HFSSV- CCM en la cámara catódica y anódica. | 19 |
| Tabla 7. Materiales de soporte sistemas integrados..... | 26 |
| Tabla 8. Estrategia de operación sistemas HFSSV-control y HFSSV-CCM..... | 28 |
| Tabla 9. Caracterización físico – química influente promedio durante las diferentes etapas de operación..... | 32 |
| Tabla 10. Parámetros <i>in situ</i> de salida por zona y circuito para la etapa I. | 37 |
| Tabla 11. Parámetros <i>in situ</i> de salida por zona y circuito para la etapa II. | 38 |
| Tabla 12. Resumen de parámetros de desempeño eléctrico HFSSV-CCM..... | 42 |
| Tabla 13. Determinación de peróxido HFSSV-CCM..... | 57 |
| Tabla 14. Determinación de AGV cada 1,5 horas HFSSV-CCM con vegetación..... | 58 |
| Tabla 15. Determinación de AGV cada 1,5 horas HFSSV-CCM sin vegetación..... | 59 |



AGRADECIMIENTOS

Mis primeras palabras de agradecimiento son para mi familia especialmente para mi madre y padre que durante estos 5 años estuvieron apoyando a la distancia. Y por todo el esfuerzo que realizaron día a día para que estuviera en las mejores condiciones durante este proceso. De igual manera agradecer a mis amigos que fui conociendo a medida que pasaban los años quienes fueron un apoyo fundamental para desarrollarme en una ciudad que no conocía y en especial a Gabriela por todo el apoyo que me dio día a día, mis más sinceros agradecimientos a todos.

También quisiera agradecer a todas las personas que conforman al grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental (GIBA), por su tiempo en ayudarme en todas las dudas durante todo este proceso y por haber contribuido en mi aprendizaje para crecer como persona y profesional. En especial mis agradecimientos para la Doctora Gladys Vidal por depositar la confianza en mí desde el primer día que fui a verla a su oficina e integrarme a su gran grupo de trabajo con cual pude ampliar mi conocimiento en las diversas actividades realizadas. Por otra parte, agradecer a Thais González quien estuvo apoyándome siempre que lo necesitaba en lo teórico y en lo práctico para sacar adelante esta tesis.

Finalmente, mis agradecimientos van dirigidos a la institución que financio este trabajo, Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería (CRHIAM) de la Universidad de Concepción, por el soporte económico entregado a través del proyecto CONICYT/FONDAP/15130015.

RESUMEN

La celda combustible microbiana es una tecnología emergente que tiene la capacidad de convertir la materia orgánica presente en las aguas servidas en energía a través de la acción de microorganismos electrogénicos. En la última década, estos sistemas se han integrado a humedales construidos para dar tratamiento a las aguas servidas y generar simultáneamente energía eléctrica. El objetivo que plantea esta investigación es evaluar la obtención de energía en forma de electricidad a partir de materia orgánica biodegradable mediante dos sistemas integrados humedal construido-celda combustible microbiana con vegetación y sin vegetación que se distribuyó en Etapa I (carga orgánica 14 gDQO/m²d) y Etapa II (carga orgánica 28 gDQO/m²d) con un tiempo total de operación de 90 días. Los sistemas lograron depurar las aguas servidas y en paralelo se pudo generar energía eléctrica a pesar de no presentar las mejores condiciones de estratificación de oxígeno disuelto y potencial de óxido reducción con valores promedio de 1,3 mgO₂/L y 220mV respectivamente en todas las zonas del reactor. Sin embargo, los principales resultados obtenidos mostraron que el sistema integrado con vegetación incrementó su densidad de potencia de 4 a 10 mW/m² mientras el sistema integrado sin vegetación su densidad de potencia fue desde 12 hasta 22 mW/m² durante la etapa I y II, respectivamente. En consecuencia, al duplicar la carga orgánica la energía obtenida aumentó considerablemente en ambos sistemas integrados logrando más del 50% de electricidad para el sistema con vegetación y bajo de un 50% para el sin vegetación. En la degradación de la materia orgánica y nutrientes se observaron eficiencias de eliminación de 94,13% y 95,44% respectivamente, de la cual solo un porcentaje contribuyó a la producción de energía eléctrica a través del cálculo de la EC entre los rangos de (1,60-,1,80%) para el sistema con vegetación y de (2,40-3,00%) para el sistema sin vegetación. La determinación de compuesto intermediarios como ácidos grasos volátiles o la formación de peróxido de hidrogeno no fueron significativos para la producción de electricidad en este estudio. Esto demuestra que la integración de ambas tecnologías funciona y que los microorganismos son capaces de oxidar la materia orgánica produciendo energía en forma de bioelectricidad.

RESUMEN GRÁFICO

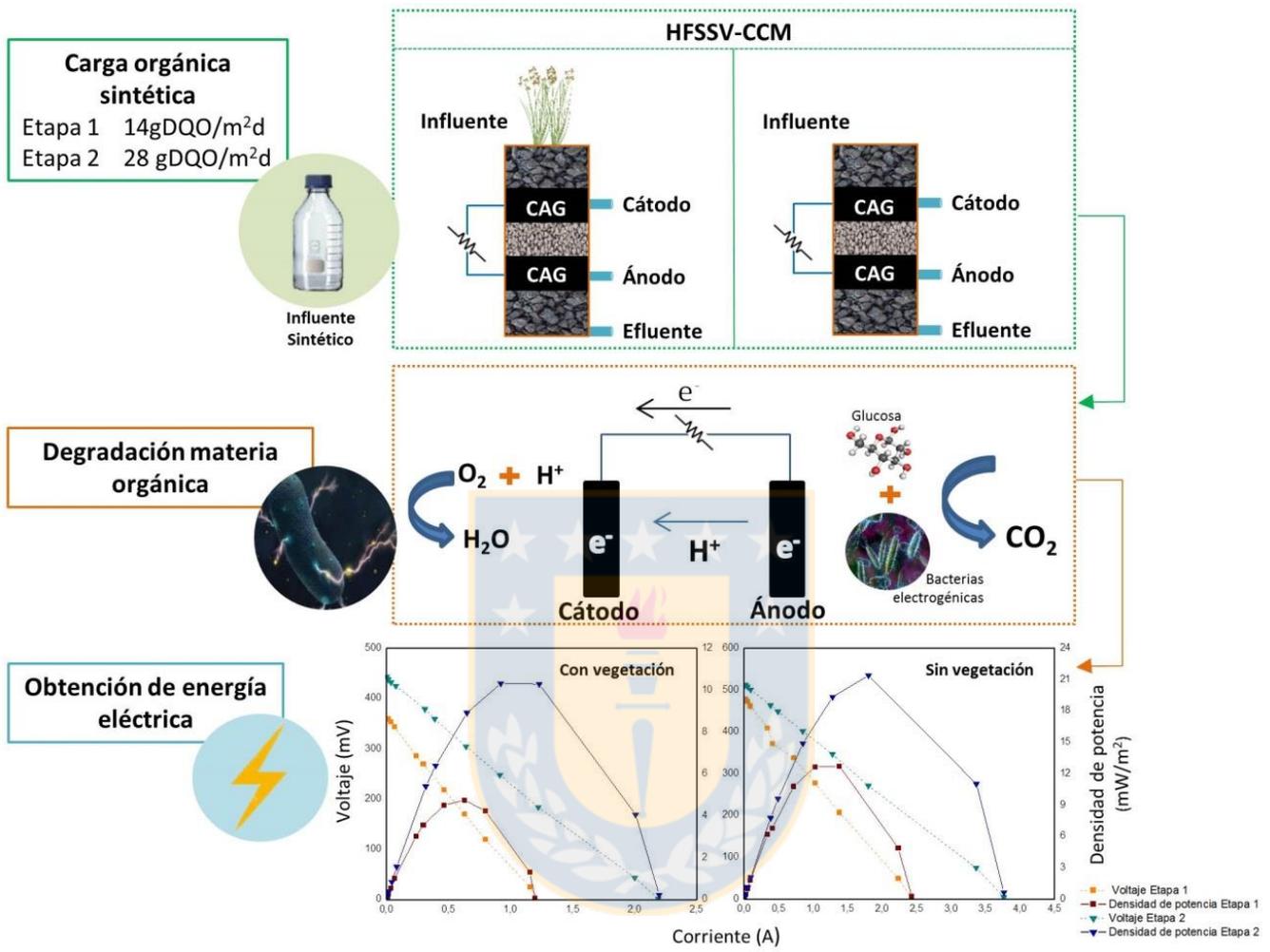


Figura 1. Diagrama obtención de energía eléctrica.

Fuente: Elaboración propia

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Aguas servidas

El agua es un recurso vital para el desarrollo de la vida en el planeta donde se emplea en diversas actividades desde el consumo humano hasta la agricultura e industria. Su uso genera una gran cantidad de residuos líquidos llamados aguas servidas (AS) éstas se definen como la combinación de residuos líquidos generados desde los hogares, industrias y las aguas lluvias. También se pueden clasificar de acuerdo al origen, AS urbanas o rurales. En este caso el criterio que se considera para esta clasificación es de acuerdo a la cantidad de AS producidas y la concentración poblacional de la comunidad generadora (Vidal *et al.*, 2014). En Chile se considera AS del tipo rural a los asentamientos poblacionales que posee menos de 1000 habitantes o entre 1001 y 2000, con el 50% de su población económicamente activa en contraparte el tipo urbano con más de 2000 habitantes y principalmente dedicado a actividades secundarias y/o terciarias (INE, 2002). Dentro de esta clasificación el grupo urbano posee características diversas debido a la presencia de actividades industriales que generen una mayor cantidad de residuos con una alta carga orgánica. En cambio, las AS rurales, se compone de los desechos humanos, agrícolas y actividades domésticas comunes de un hogar con menor carga orgánica (Henze, 2002).

1.2 Caracterización de las aguas servidas

Las AS se componen de un 99% de agua y 1% de sólidos suspendidos (SS), coloidales y disueltos (Hanjra *et al.*, 2012). Los componentes de las AS son normalmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. A su vez, los constituyentes encontrados en las AS se pueden clasificar en las categorías de contaminantes físicos, químicos o biológicos (Vidal *et al.*, 2014).

1.2.1 Características físicas se puede encontrar todo lo visible que el ser humano puede percibir donde se encuentran. Sólidos sedimentables, suspendidos

y disueltos. Temperatura la que puede determinar la solubilidad de diversos compuestos y ejercer efecto en las reacciones químicas y biológicas que pueden ocurrir. Turbiedad y color debido a la materia en suspensión y partículas que afectan el traspaso de la luz a través del agua, perturbando el desarrollo de organismos fotosintéticos y el olor causado por los gases liberados durante el proceso de descomposición de la materia orgánica. Entre los compuestos olorosos asociados a las aguas servidas se encuentran: aminas, amoníaco, sulfuro de hidrógeno. El olor más característico del agua servidas es debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno que se produce por la acción de los microorganismos anaerobios (Metcalf y Eddy, 2003).

1.2.2 Características químicas

Se caracteriza en dos constituyentes, orgánicos e inorgánicos de las AS.

A) Orgánicos: Se tienen principalmente proteínas, carbohidratos, aceites y grasas. Que provienen principalmente de las aguas residuales domésticas e industriales con alta carga orgánica de acuerdo de su actividad. También se encuentran formas de N y P orgánico.

B) Inorgánicos: El pH nos indica la acidez que presenta las aguas se sitúa en un rango neutro entre (6,5-8,5); nutrientes compuestos principalmente por nitrógeno (N) y fósforo (P) el cual presentan un rol fundamental en la eutrofización en cuerpos de aguas. Las formas inorgánicas del nitrógeno es el amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), óxido nitroso (N_2O) y nitrógeno elemental disuelto o nitrógeno gas (N_2); y el fósforo es representando por Fósforo Total (PT) y Fosfatos (PO_4^{-3}). Metales pesados como el cromo (Cr), arsénico (As), cadmio (Cd) que puede provocar una gran toxicidad y que pueden ser encontrados en las aguas servidas debido a que son vertidos de las viviendas residenciales, la infiltración de las aguas subterráneas y los vertidos industriales (Metcalf y Eddy, 2003).

1.2.3 Características biológicas

Se puede encontrar la presencia de microorganismos potencialmente patógenos, dependiendo de la concentración pueden ser causantes de enfermedades a los seres humanos y animales. Estos organismos van desde virus, protozoos, helmintos, rotíferos, algas (Vidal *et al.*, 2014).

Tabla 1. Caracterización aguas servidas concentraciones urbanas y rurales.

| Parámetro | Unidad | Urbano | Rural |
|--|--------|------------|------------|
| Demanda química de oxígeno (DQO) | mg/L | 250 - 1600 | 200 - 1600 |
| Demanda biológica de oxígeno (DBO ₅) | mg/L | 110 - 800 | 200 - 500 |
| Sólidos suspendidos totales (SST) | mg/L | 120 - 450 | 100 - 500 |
| Nitrógeno Total (NT) | mg/L | 20 - 85 | 35 - 100 |
| Amonio (NH ₄ ⁺) | mg/L | 12-50 | 6-60 |
| Nitrato (NO ₃ ⁻) | mg/L | < 1 | < 1 |
| Fósforo Total (PT) | mg/L | 2-23 | 6-30 |
| Fosfato (PO ₄ ⁻³) | mg/L | 3-14 | 6-25 |
| Temperatura | °C | 8-20 | 8-20 |
| pH | | 7-8 | 7-8 |
| Conductividad | mS | 1-2 | 1-2 |

Fuente: Vera, 2012; Henze, 2002

Tabla 2. Clasificación de acuerdo a la composición de las aguas servidas.

| Materia Orgánica | Nutrientes | Metales | Microbiológicos |
|------------------|--|---------------|---|
| DBO ₅ | Nitrógeno Total (NT) | Plomo (Pb) | Coliformes Fecales (<i>Escherichia coli</i>) |
| DQO | Amonio (N-NH ₄ ⁺) | Arsénico (As) | <i>Áscaris lumbricoides</i> (Helminto) |
| Carbohidratos | Nitrito (N-NO ₂) | Cadmio (Cd) | Estreptococos fecales |
| Proteínas | Nitrato (N-NO ₃) | Cromo (Cr) | Colifagos |
| Ácidos grasos | Nitrógeno orgánico | Plata (Ag) | <i>Giardia</i> (Protozoo) |
| Grasas | Fósforo total (PT) | Mercurio (Hg) | |
| | Fosfato | | |

Fuente: Modificación (Metcalf y Eddy, 2003; Guerrero, 2014)

1.3 Tratamiento de las aguas servidas

El tratamiento de aguas servidas (TAS) nace como una necesidad de saneamiento básica para proteger el medio ambiente y los cuerpos receptores. La generación de estas aguas en las últimas décadas se ha visto incrementada significativamente debido a múltiples factores como el crecimiento de la población, la urbanización, la intensificación de la agricultura, la actividad industrial y otras actividades humanas. Estos han generado una constante presión sobre los recursos hídricos (Salgot *et al.*, 2018) lo que genera contaminación en el componente acuático en caso de no presentar tratamiento previo a su descarga. Adicionalmente los procesos convencionales actuales de las AS demandan consumos intensivos de energía, materiales y sustancias químicas que pueden llevar a un uso insostenible del proceso.

1.3.1 Tratamientos convencionales

Son sistemas utilizados principalmente en las zonas urbanas, su proceso debe ser lo suficientemente mecanizado para cumplir con las altas cargas orgánicas; pero como desventaja presentan altos consumos de energía y requieren constante mantenimiento. Los tratamientos convencionales son los siguientes:

- A) Lodos activados:** En el contexto chileno la tecnología más utilizada corresponde a lodos activados en un 60% a nivel nacional, con un total de 293 sistemas en funcionamiento. Es un proceso de tratamiento aeróbico, donde la materia orgánica contenida en el AS, es eliminada por bacterias heterótrofas aeróbicas; formando flóculos que son susceptibles a precipitar en el fondo. La mayor cantidad de plantas se concentran en el sector urbano del país donde la cobertura de saneamiento alcanza un 99,93% esto se ve altamente contrarrestado en el sector rural que apenas alcanza un 8% al año 2016 (SISS, 2016).

B) Lagunas aireadas Tecnología que consiste en tanques impermeabilizados donde la carga orgánica ingresa durante un tiempo variable se ocupa aireación para que microorganismos aeróbicos degraden la materia orgánica. Es una tecnología más simple y se ocupa principalmente para zonas con menor volumen de AS.

1.3.2 Tratamientos no convencionales se denominan tecnologías no convencionales a aquellas que permiten la depuración de AS con un bajo impacto ambiental en el proceso. Se caracteriza por lo simple de su construcción y operación ya que no se necesita energía para su funcionamiento. Su uso tiene un enfoque a las zonas rurales ya que no se necesita gran manipulación para su operación. La baja cobertura que presenta las zonas rurales y el excesivo gasto energético del TAS convencionales presentan como un potencial problema. Una gestión sostenible del recurso hídrico tiene relación con el aprovechamiento de los recursos contenidos en las AS como nutrientes, energía y agua. Generando un nuevo enfoque de las AS como una fuente potencial de recursos y no como un residuo sin valor agregado. Con lo cual se abre una opción para el desarrollo de tecnologías de tratamiento no convencionales para la recuperación de recursos desde las AS (Gude, 2016) como pueden ser lagunas bacterias, lechos verdes, humedales construidos o sistemas de celdas combustibles microbianas.

1.4 Recuperación de recursos desde las aguas servidas

Actualmente el TAS posee o presenta una serie de desventajas como pérdida energética, nula recuperación de subproductos, generación de gases de efecto invernadero (GEI) (dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) son liberados a la atmósfera, por ejemplo, cada 1000 m^3 de AS tratadas, 1500 toneladas de GEI se liberan a la atmósfera (He *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2010). En el mundo el proceso que predomina en TAS es de lodos activados el cual requiere aproximadamente un 0.5 kWh/m^3 para que cumpla con la normativa de descarga, donde la mayor parte de este consumo energético sucede en el funcionamiento de

los difusores de aireación en el reactor biológico para la degradación de la carga orgánica (McCarty *et al.*, 2011).

En vista de los problemas anteriores, el diseño y la operación de los sistemas actuales de tratamiento de AS han pasado de eliminar los contaminantes a recuperar los recursos y minimizar el consumo de energía (Roccaro *et al.*, 2018). Por ejemplo, la recuperación para riego puede mejorar la fertilidad del suelo por la presencia de concentraciones de N de 10 a 20 mg/l o una producción energética de hasta 2.2 kWh/m³, considerando el contenido de energía de la glucosa como 4.4 kWh/kg (DQO) demanda química oxígeno (Chen *et al.*, 2013; Lyu *et al.*, 2015). En general las AS representan una fuente potencial de recuperación de recursos como energía, agua y nutrientes. Y es de gran importancia darle un valor económico al residuo y buscar nuevas tecnologías que sean capaces de recuperarlos.

1.4.1 Recuperación de energía. La recuperación de energía disponible en las AS se puede encontrar de dos formas y se clasifica como química y térmica. El 26 % de la energía química está en forma de carbono y nutrientes. Una planta de lodos activados consume alrededor de 0.5 -0.6 kWh/m³ de energía que puede llegar hasta el 75% de los costos de la planta de tratamiento de AS (Gude, 2016), sin embargo, el potencial energético presente en las aguas servidas es de 3 – 10 veces mayor que la energía requerida para el tratamiento. Si esta energía se capturará el proceso convencional podría convertirse en un productor neto de energía en vez de un consumidor. La energía que se podría recuperar se presenta de dos formas en las AS: a) materia orgánica con ~1.79 kWh/m³, b) nutrientes (N y P) con ~0.7 kWh/m³ (Gude, 2016). Los sistemas biológicos que convierten la energía química en energía eléctrica se conocen como sistemas bioelectroquímicos (SBE). En estos sistemas la obtención de energía limpia es a partir de fuentes orgánicas mediante el empleo de microorganismos. Generando una nueva tecnología para el TAS a futuro sustentable con el medio ambiente.

1.5 Humedales construidos

Los humedales construidos (HC) son sistemas de ingeniería diseñados y desarrollados por el hombre. Se presentan como una opción para el tratamiento de aguas servidas del tipo no convencional. Su función principal es la depuración a través de sus múltiples interacciones entre el agua, el sustrato sólido, los microorganismos, la vegetación e incluso la fauna permite la eliminación del contaminante (Vymazal, 2005). Esta tecnología es de bajo costo, fácil operación, mantención y presentan un bajo consumo energético. Todas estas características les otorgan a estos sistemas un gran potencial para ser implementados en comunidades rurales. Los HC han sido utilizados principalmente para el TAS de origen doméstico y municipal (Vymazal, 2014). Se pueden clasificar de acuerdo a la hidrología en Flujo Superficial (HFS) o Flujo Subsuperficial (HFSS). Dentro del último tipo existen dos diseños de HC, el flujo horizontal (HFSSH) y flujo vertical (HFSSV), donde son ampliamente utilizados para tratar aguas de pequeñas comunidades ya que poseen buenos rendimientos en la eliminación de materia orgánica con eficiencias de eliminación de demanda biológica de oxígeno (DBO_5) y de sólidos suspendidos totales (SST) de 80.7% y 68,1%, respectivamente (Vymazal and Kropfelova, 2008).

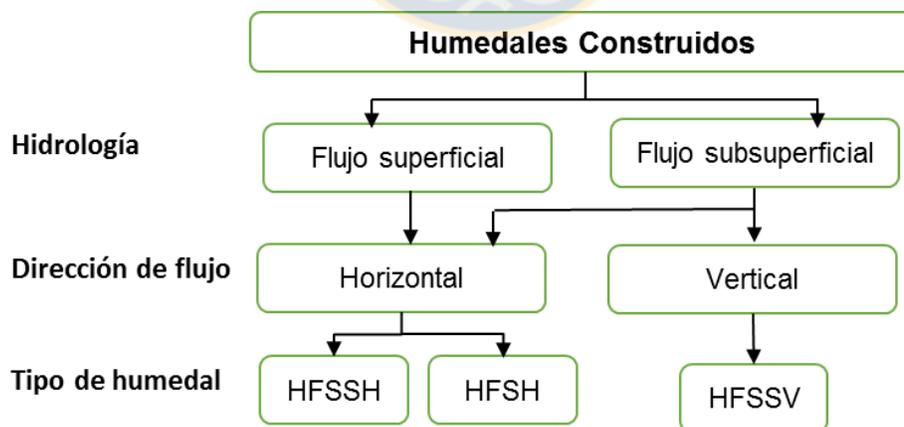


Figura 2. Clasificación sistemas humedales construidos.

Fuente: López, 2016

1.5.1 Humedal construido de Flujo Horizontal Subsuperficial

En los HFSSH, la entrada de las aguas servidas fluye lentamente de forma horizontal por el medio poroso debajo de la superficie hasta llegar a su salida. Durante este proceso las aguas se encuentran con diversas condiciones como son zonas aeróbicas, anóxicas y anaeróbicas que ayudarán para la eliminación de los contaminantes. Pero con una notoria predominancia de las zonas anaeróbicas debido a la saturación que presentan este tipo de sistemas (Vymazal, 2014). Actualmente estos humedales son utilizados como tratamiento secundario para AS de origen municipal debido a que alcanzan eficiencias de eliminación para SS, MO, N y P del orden de un 80%, 83%, 40% y 42%. (Wallace and Knight, 2006).

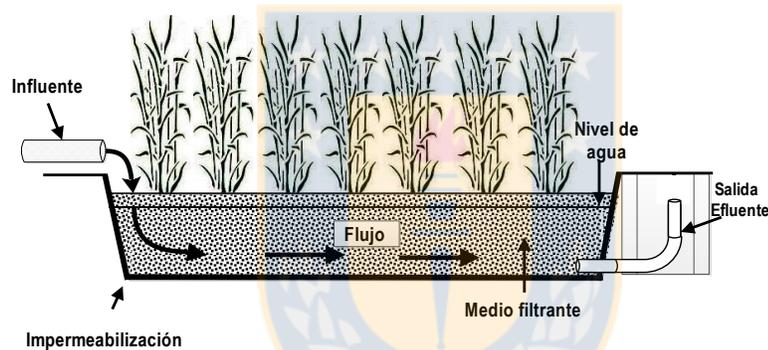


Figura 3. Diagrama humedal construido de flujo horizontal subsuperficial.

Fuente: López, 2016

1.5.2 Humedal construido de Flujo Vertical Subsuperficial

Los HFSSV son alimentados por la parte superior de forma general; pero últimamente se han visto diversos tipos de alimentación como intermitente, recirculación y ascendente. Posteriormente las aguas se infiltran por su lecho poroso hasta la salida en la base y con una capacidad de cargas de alrededor de 20 g DBO/m²·día o 80 g DBO/m²·día (García *et al.*, 2008). La particularidad de este tipo de sistemas es que genera un aumento de la concentración OD disponible con respecto a la altura del humedal; produciéndose zonas aeróbicas en la parte superior y anaeróbicas en la posterior, las cuales presentarán distintos tipos de

microorganismos que degraden los contaminantes. Las ventajas que presentan los sistemas de flujo vertical requieren una menor cantidad de superficie, genera una mayor capacidad de tratamiento. Sin embargo, presenta mayor tendencia a la colmatación en su medio poroso.

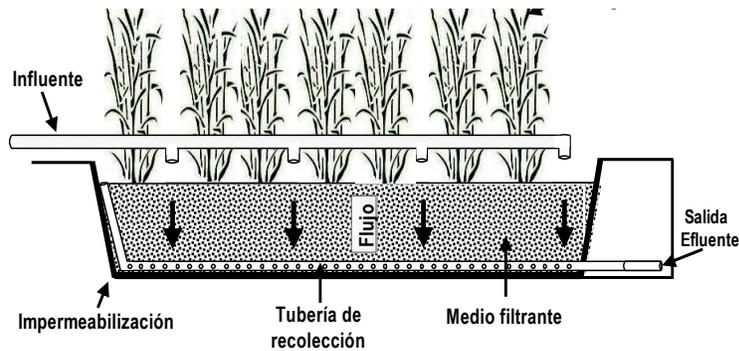


Figura 4. Diagrama humedal construido de flujo vertical subsuperficial.

Fuente: López, 2016

1.6 Mecanismos de eliminación contaminantes Humedal construido de Flujo Vertical Subsuperficial (HFSSV)

1.6.1 Eliminación de materia orgánica. Los mecanismos que permiten la eliminación son de alta complejidad ya que interactúan una gran cantidad de procesos. Específicamente en los HFSSV presentan condiciones aeróbicas y anaeróbicas donde existen microorganismos que crecen y se relacionan en estas condiciones. Los cuales en gran medida son los que ayudan a la eliminación en gran parte de la materia orgánica (MO). La MO la podemos encontrar en forma de partícula o como disuelta, donde es eliminada por procesos físicos y microorganismos respectivamente. Gracias a los mecanismos que permiten la eliminación de la MO, se ha reportado que los HFVSS alcanzan eficiencias de eliminación del orden de un 80-90%.

1.6.2 Eliminación de fósforo. La eliminación del fósforo está limitada por el medio de soporte del humedal producto de reacciones de adsorción de compuestos presentes en la grava como aluminio (Al), calcio (Ca). Otro mecanismo de eliminación es por medio de la asimilación del P por las plantas y microorganismos.

Pero la gran desventaja que presenta la HC es la saturación del medio de soporte por la formación de biopelículas con lo cual disminuye la eficiencia de eliminación del P. En cuanto a las eficiencias de eliminación alcanzadas por HFSSV, se han reportado valores que oscilan entre un 40 y 60%.

1.6.3 Eliminación de Nitrógeno. En particular, en los HC el nitrógeno (N) se puede encontrar tanto en su forma orgánica como inorgánica. El N orgánico puede estar presente como aminoácidos, urea, ácido úrico y purinas mientras que el inorgánico se encuentran como amonio ($N-NH_4^+$), nitrito ($N-NO_2^-$), nitrato ($N-NO_3^-$), amoniaco ($N-NH_3$), N gaseoso (N_2), óxido nitroso (N_2O) y óxido nítrico (NO_2) (Saeed and Sun, 2012). Los mecanismos principales de eliminación llevados a cabo en HFSSV como son la nitrificación, asimilación por las plantas y adsorción. En cuanto a la eficiencia de eliminación de las diversas formas de N, se han reportado rendimientos entre un 50-90%.

Tabla 3. Características de operación y eficiencia eliminación humedales construidos.

| Tipo de humedal | Características de operación | | | | | |
|---------------------------------|--|-------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | Materia orgánica | | Nitrógeno | | Fosforo | |
| | Cargas aplicadas (gDQO/m ² d) | Eficiencia de eliminación (%) | Cargas aplicadas (gNT/m ² d) | Eficiencia de eliminación (%) | Cargas aplicadas (gPT/m ² d) | Eficiencia de eliminación (%) |
| Flujo subsuperficial horizontal | 3-15 | 65-95 | 1-10 | 20-75 | 0,04-0,6 | 15-78 |
| Flujo subsuperficial vertical | 10-60 | 30-95 | 2,8-30 | 35-55 | 0,06 | 23-60 |

Fuente: Modificado de Vera *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2014

1.7 Efectos de vegetación en humedales construidos

La vegetación es esencial en la configuración de los humedales construidos ya que presentan roles relacionados con efectos físicos, hábitat para microorganismo, consumo de nutrientes, evapotranspiración, aislamiento térmico y aspecto estético de los humedales (como también puede ser una fuente económica

con plantas ornamentales) (Burgos *et al.*, 2017). Con las características mencionadas la vegetación tiene una notoria mejora en el rendimiento de eliminación especialmente en N y P (López *et al.*, 2015), además, de trasportar oxígeno en el sistema a través de sus rizomas. La eliminación de la materia orgánica de las AS es realizada por la comunidad microbiana en conjunto con los rizomas de las plantas por ende la transferencia de oxígeno es fundamental.

Tabla 4. Principales funciones de las plantas en los sistemas humedales construidos.

| Sección de la planta | Función |
|--------------------------|---|
| Tejido vegetal aéreo | Influye en el microclima, reducción del viento, almacenamiento de nutrientes, mejora del paisaje. |
| Tejido vegetal sumergido | Proporciona área superficial para el crecimiento de biopelículas microbiana, excreción de oxígeno fotosintético, incorporación de nutrientes. |
| Raíces y rizomas | Previene la colmatación del medio granular, incorpora oxígeno incrementando la degradación y nitrificación. Incorporación de nutrientes. |

Fuente: Núñez, 2017

Actualmente, uno de los nuevos campos de aplicación de los HC se ha enfocado en el área de la bioelectroquímica, siendo utilizados como CCM que permiten tratar las AS y generar electricidad. Yadav *et al.* (2012) fueron los primeros en investigar las condiciones redox estratificadas de los HFSSV para el desarrollo de una celda combustible microbiana.

1.8 Celda combustible microbiana

Una celda combustible microbiana (CCM) consiste en un ánodo-cátodo (electrodos) y un circuito externo que conecta ambos electrodos mediante una resistencia eléctrica (Doherty *et al.*, 2015a) (**Ver Figura 5**). Los BEs son capaces de convertir la energía química presente en las AS (materia orgánica) en energía eléctrica (Venkata Mohan *et al.*, 2014) a través de la acción de microorganismos. La generación de energía sucede cuando el ánodo en condiciones anaeróbicas y en presencia de bacterias electrogénicas es capaz de oxidar la materia orgánica

obteniendo como productos CO₂, protones y electrones. Los electrones generados se transfieren al cátodo a través del circuito externo y los protones migran hacia el cátodo cruzando la interface del sistema (He *et al.*, 2017). Los electrones son responsables de generar la diferencia de voltaje entre ánodo y cátodo debido a una resistencia externa que da como resultado final un flujo de electrones (Srikanth *et al.*, 2011). Luego los electrones y protones reaccionan con el oxígeno debido a su gran potencial de aceptor de electrones y a sus altas concentraciones que presenta en la cámara catódica (Song, 2015). Esta reacción en la cámara catódica forma agua como producto final (H₂O) como reacción principal. De forma paralela se forman reacciones secundarias, estas se pueden generar en todas las zonas del sistema dependiendo de la presencia de compuestos aceptores de electrones.

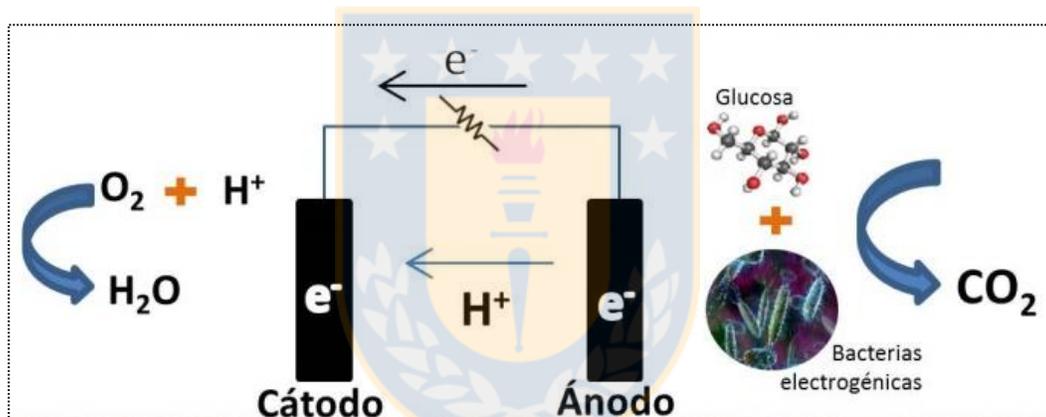
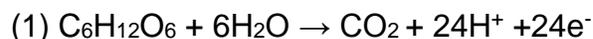


Figura 5. Esquema típico de una celda combustible microbiana.

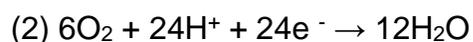
Fuente: Elaboración propia

Las principales reacciones bioelectroquímicas en CCM que generan electricidad utilizando Glucosa como fuente de sustrato son:

Reacción cámara anódica



Reacción cámara Catódica



Reacción global



La reacción (1) es la degradación del sustrato en dióxido de carbono, agua y subproductos de electrones y protones. Una CCM puede generar electricidad a partir del flujo de electrones desde el ánodo al cátodo. Las reacciones (2) y (3) se producen mayoritariamente en la zona aeróbica donde la generación de agua representa la reacción ideal con $4e^-$ (Do *et al.*, 2018).

1.8.1 Factores que afectan el rendimiento eléctrico. Existen varios factores que afectan el rendimiento de las CCM en la producción de energía como son el sustrato, material de los electrodos, condiciones operacionales y microorganismos que pueden tener un gran impacto en la generación eléctrica. A continuación, se detallan posibles efectos de los factores anteriormente mencionados.

A) Sustrato es un factor crítico ya que dependiendo de sus características pueden aumentar reacciones en paralelo por presencia de otros tipos de contaminantes que pueden ser aceptores de electrones (Gude, 2016). El sustrato se considera uno de los factores biológicos de importancia en la generación de electricidad. En los sistemas CCM se han ocupado AS sintéticas como acetato, glucosa, sacarosa para la oxidación microbiana en la cámara anódica (Pant *et al.*, 2010). El uso sintético permite un control del estudio a escala donde parámetros críticos presentan mayor control. Las reacciones óxido-reducción representan posibles reacciones bioelectroquímicas que generan electricidad utilizando AS como sustrato y otros contaminantes como nitratos, fosfatos.

B) Material del electrodo es un factor relevante en la configuración para obtener altas densidades de potencia. Idealmente deben ser económicos, propiedades electroquímicas óptimas (velocidad de transferencia de los electrones), adhesión bacteriana y gran área superficial (Mustakeem, 2015). El área superficial juega un rol en la generación de energía eléctrica. El aumento del área superficial superficie anódica demostró un aumento en la densidad de potencia de salida (Walter *et al.*, 2016). El ánodo y cátodo pueden ser del mismo material o diferentes dependiendo de las reacciones, microorganismos y potencial de salida.

Los materiales más comunes son a base de carbono como carbón granular, tela de carbono, grafito, grafeno, carbón activado granular y nanotubos de carbono. Debido a su gran versatilidad en su uso, bajo costes y a la alta eficacia del carbono en la cinética para la transferencia de electrones. Algunos valores reportados en literatura indica densidades de potencia de $5,61\text{W/m}^2$ en base a grafeno y 750 mW/m^2 (Ren *et al.*, 2016) para filtro de carbono y carbón activado. También se puede encontrar otro material a base de metales como: oro, plata, cobre, níquel, cobalto y titanio menos común su uso principalmente por el alto coste que presenta. El valor más alto correspondió al cobre con un valor de $15,15\text{ A/m}^2$ (Slate *et al.*, 2019).

C) Los microorganismos han influido en la mejora de las CCM es conocer cuáles son los microorganismos que tienen la capacidad de generar electrones a través de su metabolismo. A estos organismos se les ha denominado microorganismos electroquímicamente activos (MEAs). También son conocidos con otros nombres como bacterias electrogénicas. Se ha evidenciado una gran variedad de comunidades dependiendo de las condiciones como el tipo de sustrato (Kiely *let al.*, 2011). Otros factores condiciones de funcionamiento como temperatura, pH, podrían tener un impacto sobre la generación de energía. En general las CCM pueden producir hasta $1,43\text{ kWh/m}^3$ o $1,8\text{ kWh/m}^3$ de un efluente tratado (Ge *et al.*, 2013). Esta tecnología consume sólo 0.024 kW o $0,076\text{ kWh/kg-DQO}$ en promedio. El valor máximo fue reportado por Ren *et al.* (2016) con una densidad de potencia de 11200 W/m^3 (o $5,61\text{ W/m}^2$). Mediante la tecnología de CCM se está obteniendo energía eléctrica a partir de los residuos contenidos en AS de forma sustentable. Pero para la recuperación de recursos desde las AS por esta tecnología se debe compatibilizar con el TAS, es ahí donde los HC aparecen como una opción para la recuperación de energía.

1.8.2 Sistema integrado Humedal construido - Celda combustible microbiana

Los sistemas integrados humedales construidos celda combustible microbiana (HC-CCM) aparecen como una tecnología emergente donde implican la recuperación de energía mientras se realiza el tratamiento de AS (Zhao *et al.*, 2013). Como ya se menciona en el apartado de CCM, las condiciones para su funcionamiento son la presencia de un ánodo y un cátodo. Estas condiciones se pueden encontrar de forma natural en los HFSSV de gradiente redox, dependiendo de la dirección del flujo y la profundidad del humedal. Este tipo de arquitectura tiene beneficios donde el oxígeno disuelto (OD) disminuye a lo largo de su lecho, es decir, en la parte superior hay mayor cantidad de oxígeno mientras que en la parte inferior se observa menor presencia de oxígeno. Para maximizar el gradiente redox, la mayoría de HC-CCM se han operado en condiciones de flujo ascendente con un ánodo ubicado en la parte inferior del humedal (zona anaeróbica) y un cátodo en la superficie (Doherty *et al.*, 2015b; Zhao *et al.*, 2013). La gran compatibilidad de estas tecnologías hace que la integración suceda de manera óptima, transformando los humedales construidos en una gran CCM. Además, de darle un valor agregado a las aguas servidas como también la reducción de los costos. Los materiales de los electrodos en base a carbono se han estudiado en la aplicación en sistemas integrados. Las ventajas al utilizar este tipo de material son que incluye un bajo costo, biocompatibilidad y excelente conductividad para crecimiento de comunidades bacterianas. El biofilms microbiano puede mejorar la transferencia de electrones a la superficie del ánodo, permitiendo una mayor generación de energía (Sonawane *et al.*, 2017). Pero de igual forma se presentan desventajas de operación como es el ejemplo del N que puede afectar el rendimiento de BES, especialmente la generación de electricidad, mediante la inhibición de los efectos en los microorganismos, el ajuste del pH y la competencia por los donantes/aceptores de electrones debido al alto potencial limitando la cantidad de corriente que se produce. Nam *et al.* (2010) informó que ha concentraciones de nitrógeno amoniacal superior a 500 mg/L se tiene efectos de inhibir altamente la producción de energía, donde su investigación la disminución fue de 4.2 a 1.7 W/m³ por efecto del N.

Investigaciones recientes demostraron que la presencia de un ánodo mejoró las eficiencias de eliminación de DQO en un 12,65% (Doherty *et al.*, 2015a). Fang *et al.* 2015 reportaron que las eficiencias variaron según el tiempo de retención hidráulica (TRH) entre 36% - 66% y 20% -79%. Por otro lado, con el fin de evaluar el efecto en el rendimiento del sistema integrado HC-CCM en la producción de energía eléctrica, Villaseñor *et al.* (2014) utilizó cargas orgánicas entre de 12,8 g DQO/m²·d a 61,1 d g DQO/m²·d. También se han reportado cargas utilizadas de 14,2 g DQO/m²·d, 12 g DQO/m²·d y 3,79 g DQO/m²·d (Oon *et al.*, 2016).

1.8.3 Generación energética Sistema integrado HFSSV- CCM

La generación energética puede verse limitada por diferentes factores de los cuales se destaca el efecto de la carga orgánica, donde un incremento genera la posibilidad que una alta concentración de materia orgánica llegue al cátodo. Esto provoca un aumento en la demanda OD en el cátodo y limita la cantidad de O₂ disponible para las reacciones de reducción necesarias para completar el circuito eléctrico (Liu *et al.*, 2014). Se observó una tendencia creciente en las densidades de potencia al aumentar la DQO del influente de 50 mg/L a 250 mg/L. Sin embargo, aumentos adicionales en la concentración a 500 mg/L y 1000 mg/L resultaron en densidades de potencia promedio de 33.7 mW/m² y 21,33 mW/m², respectivamente, en comparación con 44.63 mW/m² para concentraciones de DQO de 250 mg/L (Doherty *et al.*, 2015b). El efecto de las plantas en los HC puede mejorar el rendimiento a través de la rizósfera que excreta oxígeno. Además, disminuye la resistencia interna, pero a su vez puede incrementar el espacio del ánodo y cátodo. El factor más importante para que una CCM genere electricidad, son los microorganismos que degradan la materia orgánica a CO₂ y H₂O junto con la liberación de protones al sistema. Se han planteado diferentes mecanismos para explicar cómo los microorganismos electroquímicamente activos liberan los electrones desde el interior de sus células al electrodo, estos son dos: (a) transferencia directa y (b) transferencia indirecta o mediada. Los mecanismos de transferencia directa son los más eficientes ya que transfieren los electrones al ánodo a través de proteínas localizadas. Por otro lado, los mecanismos de

transferencia indirecta ocurren debido a la naturaleza no conductiva de la membrana celular de ciertos microorganismos (Katalin, 2016). La tecnología de HC-CCM no convencional se ve prometedora en el campo de tratamiento de AS y la recuperación energética.

La cantidad densidad de potencia producida máxima fue reportado por Liu *et al.* (2014). En este caso la densidad de potencia fue de 0,047 kWh/kg de DQO y con una eficiencia de eliminación de DQO del 95% a diferencia de una CCM no integrada generalmente producen densidades de potencia de 3,86 kWh/kg de DQO (Ge *et al.*, 2014). Se evidencia que la producción de energía en un HC-CCM es menor pero su utilidad se encuentra enfocada a lugares rurales dispersos que no tengan servicios de saneamiento.

Tabla 5. Investigaciones reportadas en bibliografía en la producción energía en HC-CCM.

| Material electrodos | Carga orgánica gDQO/m ² d | Eficiencia de eliminación de DQO (%) | Máx. densidad de potencia (mW/m ²) | Referencia |
|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| G | 31,1 | 90,0-95,0 | 20,76 | Villasenor <i>et al.</i> (2013) |
| G – MCE | 14,2 | 76.5 | 12,37 | Zhao <i>et al.</i> (2013) |
| CAG - MCE | 12,4 | 60-90 | 2,0 | Villasenor <i>et al.</i> (2014) |
| CAG - MCE | 23,8 | 95 | 44,63 | Liu <i>et al.</i> (2014) |
| G granular | 163,4 | 64 | 10,51 | Doherty <i>et al.</i> (2015) |
| CA | 3,79 | 100 | 6,12 | Oon <i>et al.</i> ,(2015) |
| Fibra de carbono | 75,3 | 25-58 | 8,08 | Wang <i>et al.</i> (2016) |
| CAG-G-MCE | 6,25 | 90 | 11,07 | Xu <i>et al.</i> (2017) |

Nota : **CAG:** Carbón Activado Granular, **MCE:** Malla Colectora de Electrones, **G:**Grafito

Fuente: Gude, 2016

Para aumentar la producción eléctrica, es necesario conocer la mayor cantidad de variables que intervienen en el sistema como, por ejemplo, los efectos de las condiciones redox. Los humedales plantados de flujo continuo proporcionaron el mayor gradiente redox promedio o incluso los mecanismos de

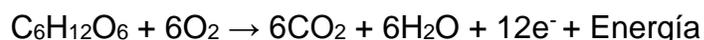
degradación de la materia orgánica (Srikanth *et al.*, 2011; Venkata Mohan *et al.*, 2008). Pero también se han observado que el efecto de la carga orgánica pudiera aumentar la cantidad de compuestos intermediarios generados en el sistema integrado y que posiblemente afecten en la generación de energía en el HC-CCM. Un incremento en la concentración de la carga orgánica acelera la velocidad de reacción de los microorganismos generando un mayor potencial energético; sin embargo, se presentan algunos efectos contrarios donde se ha generado altas densidades de potencia a bajas concentraciones. Hay dos posibles razones que explican este comportamiento, primero, un incremento de los productos de fermentación que ocasionan una disminución del pH en el sistema, lo cual inhibe la actividad enzimática; segundo, algunos compuestos del sustrato orgánico son utilizados para el crecimiento bacteriano y no para la generación de electricidad (Sharma *et al.*, 2010).

1.9 Compuestos intermediarios en el Sistema integrado HC-CCM

Los mecanismos de degradación de la MO pueden ser de gran ayuda para comprender la viabilidad del principio de funcionamiento de los compuestos generados. Se requiere un mayor conocimiento de estos mecanismos en relación con las comunidades de microorganismos para una mejor producción de energía eléctrica. Pero primero se debe comprender que está sucediendo al interior del sistema HFSSV. Para determinar los procesos químicos y biológicos que ocurren en el ánodo es importante entender la ruta de degradación de los compuestos orgánicos:

Degradación aeróbica: Logra la oxidación de la MO por microorganismos que utilizan oxígeno para el intercambio de electrones obteniendo como producto final CO_2 y H_2O . Las bacterias responsables del proceso aeróbico son heterótrofas, en los HFSSV pueden ocurrir en la parte superior ya que presenta mayores condiciones aeróbicas y se caracterizan por presentar mayores concentraciones de oxígeno en

la superficie. Como se observa en la siguiente ecuación química que sucede en la cámara catódica:



Degradación anaeróbica: La degradación anaeróbica es un proceso biológico que ocurre en ausencia de oxígeno, mediante el cual determinados microorganismos fermentativos, bacterias oxidantes de ácidos orgánicos y archaea (metanogénicas) (Christy *et al.*, 2015), son capaces de convertir los compuestos orgánicos presentes en las aguas servidas en metano, CO_2 , nuevas células bacterianas y otros gases como producto final (Angelidaki *et al.*, 2011).

En los sistemas integrado puede haber diferentes compuestos aceptor de electrones como es el oxígeno para la formación de agua o peróxido y nitritos, nitratos que en presencia de bacterias desnitrificadoras aceptoras de electrones para la formación N_2 (**Ver Tabla 6**). Generando compuestos intermediarios que pueden tener efectos en la producción energética del sistema integrado. Dentro de estos compuestos se pueden encontrar los ácidos grasos volátiles (AGV) acetato, propionato y butirato, radicales hidroxilos (OH) y peróxido de hidrogeno H_2O_2 (Gude *et al.*, 2013).

Tabla 6. Reacciones posibles en el sistema integrado HFSSV- CCM en la cámara catódica y anódica.

Reacciones de oxidación (ánodo)

1. La glucosa: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCO}_3^- + 30\text{H}^+ + 24\text{e}^-$
 2. Glicerol: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCO}_3^- + 17\text{H}^+ + 14\text{e}^-$
 3. Malato: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{CO}_3 + 11\text{H}^+ + 12\text{e}^-$
 4. Azufre: $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}_0 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
-

Reacciones de reducción (cátodo)

1. $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

3. $\text{NO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{NO}_2^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{NO} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{N}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{O}$
6. $1/2\text{N}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$
7. $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Fuente: Modificado Gude (2016)

Los AGV son fermentados por bacterias como producto final de la degradación (**Figura 6**). La generación de estos compuestos son suministros de cadenas cortas de carbono que pueden ser oxidadas por bacterias electrogénicas como ayuda a la contribución de la eliminación de la DQO y aumento en la generación de energía eléctrica lo que puede explicar la mejora en la eficiencia de eliminación de la DQO. Pero también se pueden comportar como donantes de electrones para bacterias nitrificadoras limitando la cantidad de electrones para la generación de energía (Timmers *et al.*, 2012).

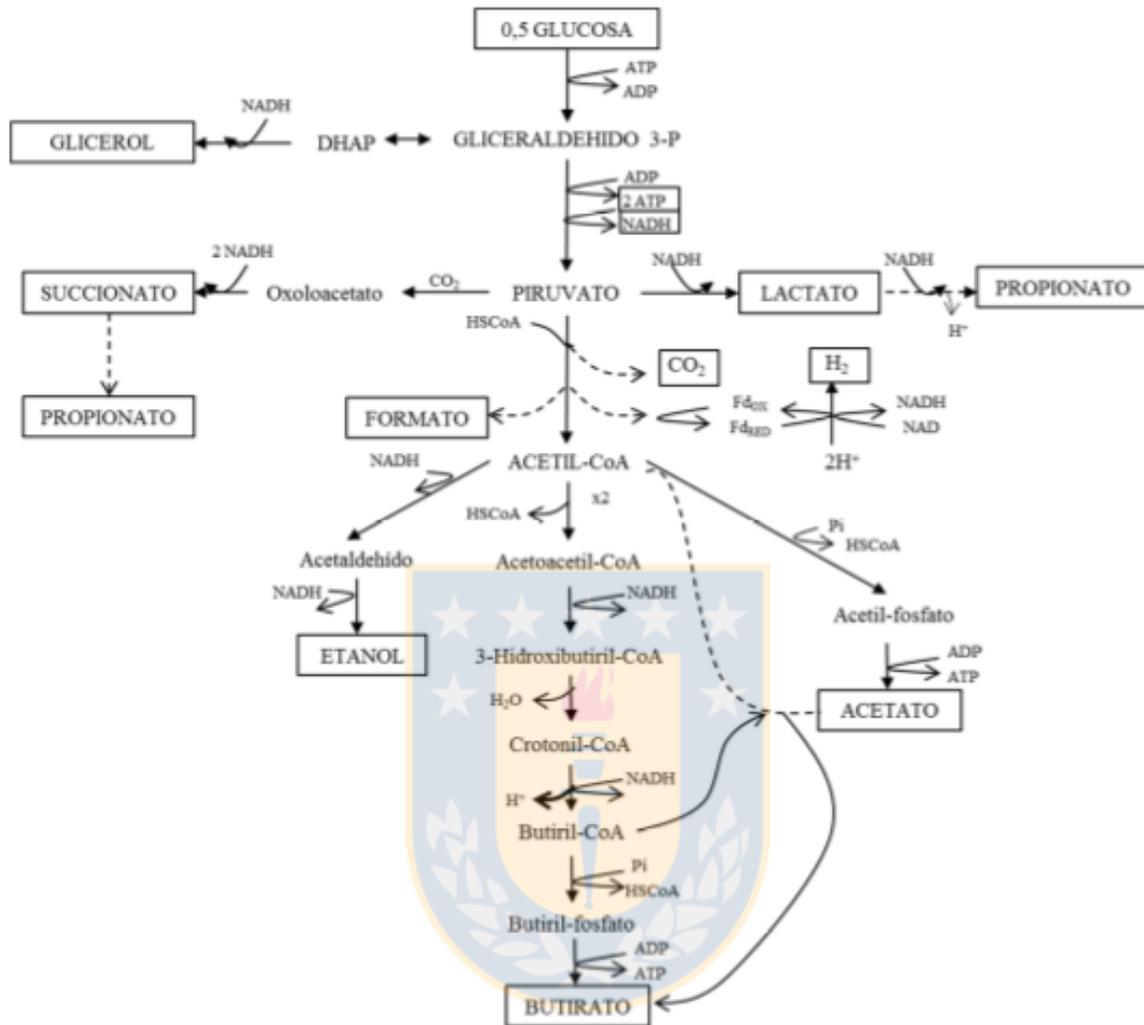


Figura 6. Representación esquemática de las vías metabólicas de la fermentación de la glucosa por un cultivo mixto de microorganismos.

Fuente: González del campo, 2015

2.0 Objetivos para el desarrollo sustentable (ODS)

Los Objetivos para el desarrollo sostenible (ODS), es una iniciativa universal para la adopción de medidas para llegar a un fin único de terminar con la pobreza, resguardar el medioambiente y garantizar la prosperidad de las personas en el futuro. Estos 17 objetivos son base de los logros del desarrollo del milenio, pero con nuevos ejes que involucran la actualidad de hoy como lo son el cambio climático, desigualdad económica, innovación, consumo sostenible entre otras. La relación o el cruce de objetivos será la clave del éxito para el cumplimiento de los ODS, con lo lleva una ardua tarea de todas las personas para que un futuro la calidad de vida mejore de manera sostenible y que las futuras generaciones puedan tener un planeta sano para vivir (PNUD, 2018)

A continuación, los 17 ODS:



Figura 7. Objetivos para el desarrollo sostenible.

Fuente: Organización de las naciones unidas, 2015.

En este proyecto de tesis los ODS que contribuyen de forma primaria son principalmente los siguientes:



ODS secundarios al proyecto son:



Los cuatros seleccionados se encuentran totalmente relacionados entre sí pero uno presenta un mayor peso, el saneamiento de las aguas implica directamente la salud y bienestar de las personas. Además, de obtener un producto de valor agregado desde el saneamiento como es la obtención de energía limpia y de bajo costo. Que a su vez contribuye a las comunidades más rurales para que tengan un pilar más sustentable.

2. HIPÓTESIS

Al variar la carga orgánica de 14 a 28 g DQO/m² d, la producción de energía en un sistema integrado humedal construido celda combustible microbiana con vegetación incrementa en un 50% en comparación a uno sin vegetación.

3. OBJETIVOS

3.1 General

Evaluar la obtención de energía eléctrica a partir de materia orgánica biodegradable mediante el sistema integrado humedal construido-celda combustible microbiana con vegetación y sin vegetación.

3.2 Específicos

- Determinar la influencia de una carga orgánica creciente sobre el sistema integrado humedal construido-celda combustible microbiana en la producción de energía eléctrica.
- Determinar la cinética de degradación de la materia orgánica y nutrientes en el sistema integrado humedal construido-celda combustible microbiana.
- Analizar los compuestos intermediarios de la degradación de la materia orgánica del sistema integrado humedal construido-celda combustible microbiana.

4. METODOLOGÍA

4.1 Configuración de los sistemas HC-CCM

Se trabajó a escala de laboratorio con 2 sistemas HFSSV, el primer sistema HFSSV- CCM con vegetación (C/v) el segundo sistema HFSSV-CCM sin vegetación (S/v). Ambos ya se encuentran contruidos hace aproximadamente 1 año. La estructura de ambos sistemas integrados HFSSV-CCM son de placas de vidrio con una altura de 0.70 m y un área basal de 0.15x 0.15 m. La configuración interna del sistema desde la parte inferior a la superior será 10 cm de grava, 10 cm de electrodo (ánodo), 20 cm de zeolita, 10 cm electrodo (cátodo) y por último 10 cm de grava **(Ver Figura 8)**. Los electrodos están constituidos de material de carbón activado granular, electrodos más utilizados debido a su estabilidad cuando se cultivan colonias microbianas (biocompatibilidad) y también para garantizar costos del proceso (Srikanth *et al.*, 2011). Los electrodos de CAG estarán cubiertos por una malla de acero inoxidable mesh-12 que cumple la función de coleccionar los electrones de manera más eficiente y que estos puedan ser transferidos por el circuito eléctrico externo con una resistencia de cobre de 1000 Ohms. La planta que se utilizó es de la familia de las macrófitas un ejemplar maduro de *Schoenoplectus californicus*, para el sistema C/v. Esta macrófita fue elegida debido a que es una planta típica usada en el tratamiento de AS con HC (López *et al.*, 2015).

Schoenoplectus californicus

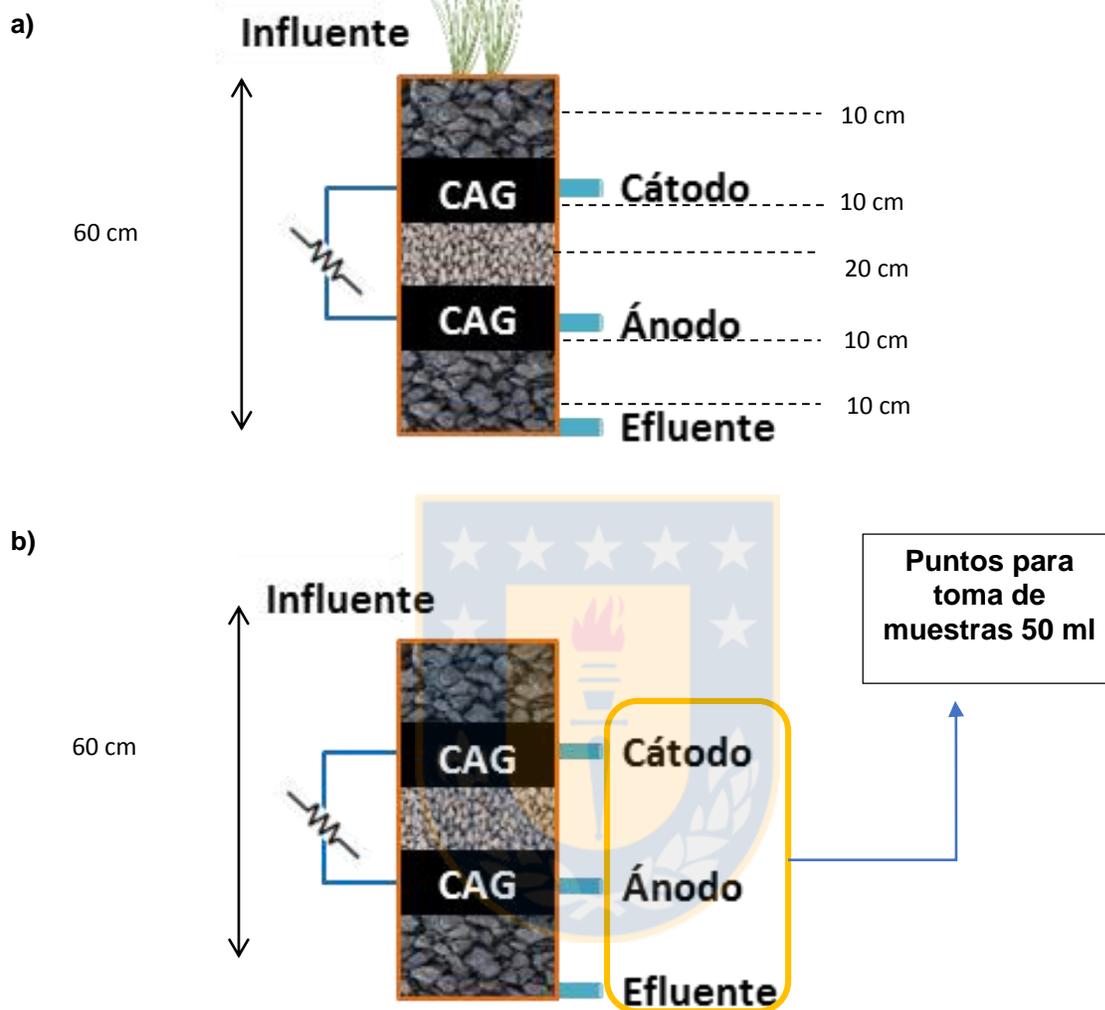


Figura 8. Modelo a escala de laboratorio HFSSV - CCM a) Con vegetación y b) Sin vegetación.

Fuente:.....

Tabla 7. Materiales de soporte sistemas integrados.

| Sistema | Medio de soporte | Tipo de vegetación |
|---------------|--|--|
| HFSSV-CCM C/v | Grava – Zeolita – Carbón activado granular (CAG) | <i>Schoenoplectus californicus</i> (Macrofita emergente) |
| HFSSV-CCM S/v | | - |

Fuente: Elaboración propia.

4.2 Condiciones de operación

Los sistemas fueron operados por un periodo de 90 días, antes del inicio de la operación se realizó 14 días de aclimatación o puesta en marcha con una carga orgánica aplicada de 7 g DQO/m²d. Donde se midieron parámetros in situ, carga orgánica, nutrientes y medición de voltaje. Las condiciones de operación de la puesta en marcha fueron en batch y con un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 8 días. Para observar las condiciones en las cuales se encontraban los sistemas. Por lo cual el análisis corresponderá entre las etapas I y etapa II.

La operación final de los sistemas fue en batch con un TRH de 10 días el cual se dividió en las etapas 1 y 2 donde se aplicó una carga orgánica de 14 g DQO/m² d. y 28 g DQO/m²d respectivamente con un total de 45 días de operación cada una. En el cual se operaron los sistemas en circuito cerrado y abierto con un total de 30 y 15 días respectivamente. La carga orgánica fue un influente sintético preparado en laboratorio con C₆H₁₂O₆ (0,535 g/L), CH₃COONa (1,070 g/L), NH₄Cl (0,935 g/L), NaCl (0,035 g/L), K₂HPO₄ x3H₂O (0,183 g/L), MgCl₂ x6H₂O (0,022 g/L) y CaCl₂ x2H₂O (0,025 g/L). Esta condición simula un pretratamiento primario (Villaseñor *et al.*, 2013). Las concentraciones son en base para la preparación de la carga orgánica de 7 gDQO/m²d. Donde gradualmente se duplicaron las cargas de los compuestos para alcanzar mayores cargas.

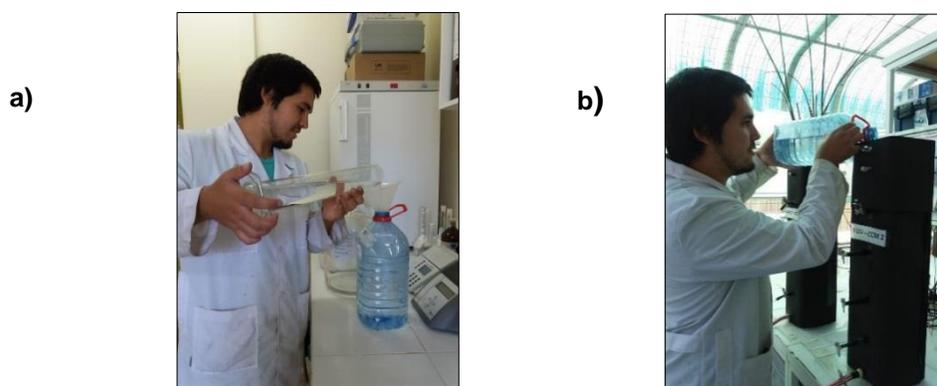


Figura 9. a) Preparación influente sintético en laboratorio y b) Inicio de un nuevo ciclo batch aplicando influente preparado.

Tabla 8 Estrategia de operación sistemas HFSSV-control y HFSSV-CCM.

| Parámetro | Unidad | Puesta en marcha | Etapas 1 | Etapas 2 |
|---------------------------|-----------------------|------------------|----------|----------|
| DQO | mg/L | 250 | 500 | 1000 |
| TRH | d | 8 | 10 | 10 |
| Caudal | L/d | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Carga aplicada | gDQO/m ² d | 7 | 14 | 28 |
| Tiempo de operación total | d | 14 | 45 | 45 |
| Tipo de operación | - | batch | batch | batch |

Fuente: Villaseñor *et al.*, 2013

4.3 Monitoreo del sistema HFSSV- CCM

Durante las etapas 1 y 2 se procedió a tomar 50 ml de muestra en cada punto de muestreo cátodo, ánodo y efluente (**Ver Figura 8**). La frecuencia fue día por medio para MO, parámetros *in situ* y cada dos días para nutrientes las cuales no fueron almacenadas más de una semana. Para todas las etapas, los parámetros como pH, temperatura (°C), potencial de óxido-reducción (POR), conductividad y oxígeno disuelto (OD) se midieron mediante un medidor multiparámetro portátil OAKTON (PC650– 480485) y un medidor de oxígeno disuelto portátil (HANNA OXI 330i/set HI 9146-04) respectivamente.

4.4 Desempeño eléctrico del sistema integrado HFSSV-CCM

El rendimiento eléctrico del sistema se determinará midiendo la caída de voltaje (V) a través de la resistencia externa utilizando un multímetro de mano digital. El monitoreo del V será realizado de forma continua durante todo el estudio y se medirá utilizando un multímetro digital Keithley modelo 2700 (registro de datos automático). Se ocupará ecuaciones matemáticas para la determinación de:

- La corriente $I = \frac{V}{R}$, donde la intensidad (I) de corriente se calcula a partir del voltaje utilizando la Ley de Ohm, R es resistencia externa.

- La potencia $P = V * I$, según (Logan *et al.*,2006)
- La densidad de potencia (mW/m²) se calculará dividiendo la potencia con el área superficial (m²) del ánodo proyectado del humedal.
- La eficiencia coulombica (%), (EC) la fracción de electrones utilizados para la generación de electricidad frente a los electrones en la materia orgánica de partida. Se determinará por medio de la ecuación (Logan *et al.*, 2006).

En modo batch la EC es evaluada durante un periodo de tiempo que se calcula como:

La EC del sistema:

$$EC = \frac{M * \int_{t_0}^{tF} I dt}{F * Van * b * \Delta DQO}$$

Donde M=32 g/mol es el peso molecular del oxígeno (gO₂ /mol O₂), F es la constante de Faraday (C/mol), b=4 es el número de electrones intercambiados por cada mol de oxígeno (mole-/mol O₂), Van es el volumen de la cámara anódica (L) y ΔDQO representa el cambio en la DQO entre el influente y el efluente (gO₂/L) (Zhao *et al.*, 2013).

4.4.1 Curvas de polarización

La curva de polarización se determinó mediante el método ciclos múltiples que se ejecuta cuando el voltaje de un ciclo batch se mantiene constante. Este método proporciona mediciones más precisas a diferencia de otros métodos como de ciclo único. (Lee *et al.*, 2015). La resistencia inicial fijada fue de 1000 ohms en el momento que se observó el voltaje constante se procedió a realizar la curva de polarización en orden descendente en el rango 47K a 1 ohms para obtener los puntos polarización correspondiente, el tiempo por resistencia externa fue de 20 minutos.

Todas las pruebas para la recopilación de datos de polarización se realizaron con valores de resistencia externa de 1, 22, 150, 270, 470, 910, 1,2K, 5,2K, 10K, 22K y 47K Ohms. La volares máximo se consideraron para la obtención de la densidad de potencia.

4.5 Métodos analíticos

4.5.1 Caracterización parámetros fisicoquímicos.

Se medirá parámetros in situ de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conductividad (E_c), potencial de óxido reducción (POR) (mV), pH y OD (mg/L). Día por medio durante el ciclo batch mediante un multiparamétrico portátil OAKTON (PC650–480485) y un medidor OD responsivamente. Portátil (Hanna oxi 330i/set HI 9146-04). Se realizó una caracterización del influente, efluentes en los diferentes TRH en los puntos de mediciones. La caracterización fue mediante la materia orgánica en función de la DQO y COT (carbono orgánico total) de acuerdo con Standard Methods (APHA, AWWA, WPCF, 1985), para obtener curvas de degradación para observar el comportamiento al interior de los sistemas. Nutrientes mediante la determinación de Nitrógeno total (NT), fósforo total (PT) mediante kit espectrocuant NOVA-60 de Merck. Amonio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y fosfato (PO_4^{3-}). Los protocolos utilizados establecidos en Standard Methods (APHA, 1998).

4.5.2 Determinación compuestos intermediarios

Para evaluar la degradación de la materia orgánica se medirán productos intermediarios de la degradación anaeróbica como ácidos grasos volátiles (acetato, propionato y butirato). Para esto se realizará un monitoreo y se determinarán acetato, propionato y butirato mediante cromatografía gaseosa (equipo Shimadzu GC-2014). También se determinará la producción de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) que se presenta como un compuesto por reacciones incompletas que suceden en la cámara catódica. El producto de reacción (H_2O_2) se determina por espectroscopia UV- vis mediante la formación de un complejo con TiO_2^+ (Welcher, F. J., 1975). Para

ello se prepara una solución 20 mM de $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ en H_2SO_4 concentrado, se calienta hasta pérdida de coloración, para luego enfriar hasta temperatura ambiente y almacenar refrigerada para prevenir su foto descomposición.

4.5.3 Análisis estadístico de resultados

Los análisis estadísticos serán realizados usando el programa INFOSTAT (Di Rienzo *et al.*, 2011) con un nivel de significancia $p=0,05$. Para determinar las pruebas estadísticas de comparación los datos primero serán sometidos a una prueba de normalidad (test Shapiro-Wilk). Luego, para comparar las concentraciones y las eficiencias de eliminación entre los sistemas, se realizarán las siguientes pruebas: a) datos con una distribución normal, una prueba t-pareada y b) datos sin una distribución normal, una prueba de Wilcoxon.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización influente sintético

Tabla 9. Caracterización físico – química influente promedio durante las diferentes etapas de operación.

| Sistema | Parámetro | Unidad | Puesta en marcha | Etapa I | | Rangos (Min-Max) | Etapa II | | | Rangos (Min-Max) |
|---------------|--------------------------------|---------------------|------------------|---------|-------------|------------------|----------|-------------|----------------|------------------|
| HFSSV-CCM C/v | pH | - | 5,50 | 6,40 | ± 0,31 | 6,00-6,73 | 6,41 | ± 0,64 | 5,70-7,06 | |
| | Temperatura | °C | 22,00 | 20,76 | ± 0,25 | 20,50-21,00 | 21,28 | ± 1,59 | 19,90-23,70 | |
| | Conductividad | mS | 0,76 | 1,34 | ± 0,07 | 1,3-1,4 | 2,71 | ± 0,05 | 2,6-2,8 | |
| | OD | mgO ₂ /L | 3,30 | 5,04 | ± 0,15 | 4,9-5,3 | 4,52 | ± 0,39 | 3,9-4,9 | |
| | POR | mV | 279,00 | 366,16 | ± 12,58 | 348-380 | 279,34 | ± 57,16 | 194-350 | |
| | DQO | mg/L | 251,13 | 517,98 | ± 51,73 | 459,71-576,45 | 997,73 | ± 49,22 | 933,78-1053,50 | |
| | COT | mg/L | 99,81 | 177,34 | ± 36,54 | 135-223 | 349,99 | ± 17,28 | 320-363 | |
| | N-NH ₄ ⁺ | mg/L | 29,25 | 55,70 | ± 10,29 | 45,83-72,00 | 105,72 | ± 21,71 | 81,59-129,33 | |
| | N-NT | mg/L | 34,40 | 90,44 | ± 31,02 | 60,22-138 | 179,60 | ± 20,12 | 148-198 | |
| PT | mg/L | 4,90 | 11,00 | ± 0,77 | 9,80-11,90 | 19,66 | ± 1,29 | 17,90-20,90 | | |
| HFSSV-CCM S/v | pH | - | 6,07 | 6,33 | ± 0,24 | 6,13-6,66 | 6,37 | ± 0,52 | 5,83-7,06 | |
| | Temperatura | °C | 22,90 | 20,68 | ± 0,27 | 20,50-21,10 | 21,02 | ± 1,58 | 19,90-23,70 | |
| | Conductividad | mS | 0,77 | 1,40 | ± 0,08 | 1,3-1,5 | 2,60 | ± 0,30 | 2,1-2,8 | |
| | OD | mgO ₂ /L | 3,00 | 5,06 | ± 0,11 | 4,9-5,2 | 4,60 | ± 0,48 | 3,8-5,1 | |
| | POR | mV | 277,70 | 363,40 | ± 7,09 | 355-370 | 294,68 | ± 63,56 | 191-351 | |
| | DQO | mg/L | 225,05 | 474,46 | ± 9,42 | 368,53-564,82 | 984,88 | ± 28,75 | 958,23-1015,95 | |
| | COT | mg/L | 88,68 | 175,24 | ± 21,59 | 153-207 | 336,18 | ± 13,13 | 315-348 | |
| | N-NH ₄ ⁺ | mg/L | 25,88 | 57,73 | ± 7,84 | 50,54-71,08 | 110,67 | ± 19,00 | 86,99-128,94 | |
| | N-NT | mg/L | 33,98 | 81,22 | ± 15,54 | 59,10-102 | 185,00 | ± 18,47 | 154-200 | |
| PT | mg/L | 5,10 | 10,62 | ± 0,27 | 10,20-10,90 | 20,30 | ± 0,92 | 19,20-21,60 | | |

En la Tabla 9, se muestra la caracterización físico-química del influente para los sistemas HFSSV-CCM C/v y HFSSV-CCM S/v durante las diferentes etapas de operación (Puesta en marcha: 7gDQO/m²d, etapa I: 14gDQO/m²d y etapa II: 28gDQO/m²d). El pH y la temperatura para ambos sistemas presentaron valores similares durante la etapa I y II con un rango entre 6,33-6,41 °C y 20,7-21,3 °C, respectivamente. Sin embargo, la variabilidad del sistema HFSSV-CCM C/v en la etapa II fue un 10% mayor comparado con HFSSV-CCM S/v. La conductividad duplicó su valor al cambiar de etapa. Por el contrario, el POR disminuyó 86,82 mV y 68,72 mV en HC-CCM C/v y HC-CCM S/v, respectivamente, al pasar de la etapa I a la II. En cuanto al OD, ambos sistemas presentaron concentraciones cercanas a 5 mg O₂/L durante la etapa I. La menor concentración se alcanzó durante la Etapa II que con un rango de valores entre 4,52±0,39-4,60±0,48 mgO₂/L. Como se mencionó en la sección de metodología el influente corresponde a uno sintético preparado en laboratorio, por ende, debe presentar características similares a las aguas servidas. Los parámetros de T, POR y OD observados en el influente de este estudio mostraron en ambos sistemas integrados valores mayores a lo reportado por Henze *et al.* (2002) para aguas servidas domesticas (8-20 °C, <100 mV y 1-2 mgO₂/L). Debido a que el influente sintético fue preparado bajo condiciones ambientales estándar y con agitación es que se observaron estas diferencias con la literatura. Sin embargo, los valores obtenidos concuerdan con lo encontrado por Oon *et al.* (2016) (18-28 °C, 100-300mV y 4-5 mgO₂/L) para sistemas integrados HFSSV-CCM.

EL pH y la conductividad observados del influente se encuentran dentro los rangos para las aguas servidas caracterizadas por Henze *et al.* (2002) 7-8 pH y 1-2 mS.

Al comparar las concentraciones de los parámetros químicos de DQO, N-NH₄⁺, NT y PT obtenidas en todos los influentes con la literatura, se puede constatar que los valores encuentran dentro del rango entre aguas servidas rurales y urbanas con valores según Vera *et al.* (2012) de DQO (200-1600 mg/L), NH₄⁺ (6-60 mg/L), NT (20-100 mg/L) y PT (2-30 mg/L). Sin embargo, NT y N-NH₄⁺ en la etapa II supero el rango pudiéndose considerar como un agua servidas de tipo rural.

5.2 Caracterización de parámetros *in situ*

Las Tablas 10 y 11 muestran los parámetros *in situ* de salida promedio obtenidos en las diferentes zonas del reactor (ánodo, cátodo y efluente) a circuito cerrado y abierto para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v en la etapa I y II respectivamente.

En la etapa I, los rangos de temperatura obtenida en las diferentes zonas del reactor fueron 18,28 - 18,99 °C y 22,08 - 23,33 °C para los sistemas HFSSV-CCM C/v y S/v, respectivamente. Para la etapa II se observó un incremento con valores entre los rangos de (23,12 – 25,98 °C) y (22,93 - 25,36 °C) para los sistemas HFSSV-CCM C/v y S/v. Este incremento se vio afectado por la estacionalidad del clima. El efecto del aumento de temperatura según los autores Jadhav and Ghangrekar (2009) puede tener como consecuencia en la eficiencia de eliminación de la materia orgánica. Aumentando su eficiencia para valores de temperatura entre los rangos de (20-35 °C). En efecto hubo mayor eficiencia para temperaturas más altas, pero no se puede asociar en su totalidad a este efecto. Otros autores como Oon *et al.* (2016) y Villaseñor *et al.* (2013) operaron sus sistemas integrados HC-CCM entre 28 °C y 18-31 °C respectivamente.

El OD no presentó condiciones de estratificación en ánodo, cátodo y efluente significativas ($p > 0,05$) para para ambos sistemas. Los valores para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v fueron entre los rangos (1,17–1,39 mgO₂/L) y (1,21–1,56 mgO₂/L) para la etapa I respectivamente. En la etapa II los valores se mantuvieron entre los (1,22–1,46 mgO₂/L) y (1,24–1,47 mgO₂/L) para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. Estos valores fueron mayores en 1 mgO₂/L y menor en 3mgO₂/L para el ánodo y cátodo respectivamente, que lo reportado en literatura por Fang *et al.* (2013) y Oon *et al.* (2016) donde el valor óptimo para el funcionamiento en la zona anódica es entre 0,24-0,49 mgO₂/L y en la zona del cátodo sobre 4,5 mgO₂/L. El bajo valor que presentó el cátodo se puede relacionar con la configuración del sistema según lo reportado por Liu *et al.* (2014) quien realizó un estudio de diferentes configuraciones de cátodos en rectores HC-CCM y determinó que la mejor configuración es un cátodo cercano a la superficie el cual

logra mayores transferencias de oxígeno. Pudiendo aumentar las concentraciones de 0,68 a 3,25 mgO₂/L. A diferencia de un cátodo sumergido que no presenta estas condiciones y fue el que se utilizó en este estudio. Otro efecto pudiese ser el proceso de nitrificación que consume OD, disminuyendo las concentraciones disponibles en cátodo (Liu *et al.*, 2013). Las concentraciones de OD más elevadas para el ánodo es consecuencia del crecimiento excesivo de las raíces generando la pérdida de las condiciones anaeróbicas en esta zona.

En cuanto al POR, el sistema HFSSV-CCM S/v presentó valores menores a 200 mV y mejores condiciones de estratificación para la etapa I. Sin embargo, en la etapa II las condiciones cambiaron con valores entre 231,49 – 242,88mV en todas las zonas. El sistema HFSSV-CCM C/v alcanzó valores sobre los 200 mV en todas las zonas y sin condición de estratificación en ambas etapas. Estos valores indican que los sistemas se encuentran en una condición aeróbico oxidativo (Suthersan, 2002) ya que superan los 100mV. Según lo reportado por Oon *et al.* (2016) los valores son -100mV y 200mV para el ánodo y cátodo respectivamente, para el óptimo funcionamiento del sistema. Sin embargo, la condición del POR se relaciona directamente con la presencia de OD. Menores concentraciones OD en el ánodo de 0,37 - 0,49 mgO₂/L presentaron menores valores para el mismo estudio de Oon *et al.* (2016). Otro factor que incide en la condición de POR es la vegetación la cual presentó mayores valores promedio de 244mV a diferencia del sistema HFSSV-CCM S/v con 205 mV. Según lo reportado por Corbella *et al.* (2014) las condiciones aumentaron para un sistema con vegetación en las zonas medias con valores de 150mV.

En la etapa I, los rangos de valores de pH para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v fueron de 6,74 -7,18 y 6,81-7,11 respectivamente. En particular para esta etapa el circuito abierto presentó valores bajo el pH 7. En la etapa II el rango de pH fue superior a 7 para ambos sistemas y en todas las zonas con valores de 7,00 - 7,21. Al comparar estadísticamente no se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) para ambos sistemas. Wang *et al.* (2016) reportó que el rango entre 7,0 y 8,8 presentó las mayores densidades de potencia, mejor actividad microbiana y

óptima degradación del sustrato. A diferencias de valores más ácidos bajo pH 6 favorecen a la inhibición de los microorganismos. Además, se observó un pH mucho más cercano al neutro en circuito cerrado, esto se debe a la transferencia de protones de la cámara anódica hacia la cámara catódica (Song, 2015).

Independiente de que el POR y OD no presentaran las mejores condiciones según bibliografía se obtuvieron valores de densidad de corriente dentro de lo estimado. Este apartado se discutirá más en detalle en la sección de producción de electricidad.



Tabla 10. Parámetros *in situ* de por zona para la etapa I.

HFSSV-CCM C/v

| Circuito | Zona | T (°C) | | OD (mg/L) | | | POR (mV) | | pH | | Conductividad (mS) | |
|----------------------|----------|-----------|--------|--------------|--------|--------|-------------|------|--------|------|-----------------------|--|
| Cerrado | Cátodo | 18,51 | ± 2,09 | 1,39 | ± 0,11 | 241,79 | ± 16,24 | 7,18 | ± 0,28 | 1,21 | ± 0,08 | |
| | Ánodo | 18,45 | ± 1,85 | 1,38 | ± 0,11 | 257,88 | ± 30,77 | 7,10 | ± 0,24 | 1,21 | ± 0,07 | |
| | Efluente | 18,32 | ± 2,35 | 1,38 | ± 0,10 | 229,24 | ± 6,85 | 7,16 | ± 0,30 | 1,22 | ± 0,05 | |
| Abierto | Cátodo | 22,75 | ± 2,27 | 1,17 | ± 0,04 | 227,34 | ± 3,90 | 6,93 | ± 0,02 | 1,33 | ± 0,02 | |
| | Ánodo | 22,08 | ± 1,90 | 1,25 | ± 0,07 | 245,43 | ± 30,65 | 6,76 | ± 0,09 | 1,32 | ± 0,03 | |
| | Efluente | 22,10 | ± 2,29 | 1,23 | ± 0,04 | 233,78 | ± 20,19 | 6,74 | ± 0,17 | 1,30 | ± 0,01 | |
| HFSSV-CCM S/v | | | | | | | | | | | | |
| Cerrado | Cátodo | 18,93 | ± 2,28 | 1,54 | ± 0,18 | 182,47 | ± 32,76 | 7,11 | ± 0,26 | 1,11 | ± 0,05 | |
| | Ánodo | 18,66 | ± 1,93 | 1,56 | ± 0,19 | 167,27 | ± 33,58 | 7,11 | ± 0,28 | 1,07 | ± 0,05 | |
| | Efluente | 18,28 | ± 1,67 | 1,41 | ± 0,06 | 144,87 | ± 49,29 | 7,06 | ± 0,26 | 1,09 | ± 0,06 | |
| Abierto | Cátodo | 23,33 | ± 2,90 | 1,41 | ± 0,01 | 213,04 | ± 0,45 | 6,92 | ± 0,17 | 1,11 | ± 0,05 | |
| | Ánodo | 22,83 | ± 2,08 | 1,30 | ± 0,06 | 195,41 | ± 3,95 | 6,77 | ± 0,15 | 1,12 | ± 0,00 | |
| | Efluente | 22,41 | ± 2,50 | 1,21 | ± 0,08 | 201,75 | ± 2,16 | 6,81 | ± 0,14 | 1,16 | ± 0,03 | |

Tabla 11. Parámetros *in situ* de por zona para la etapa II.

| HFSSV-CCM C/v | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|---------------|---|------|------------------|---|------|-----------------|---|-------|-----------|---|------|---------------------------|---|------|
| Circuito | Zona | T (°C) | | | OD (mg/L) | | | POR (mV) | | | pH | | | Conductividad (mS) | | |
| Cerrado | Cátodo | 24,84 | ± | 1,57 | 1,32 | ± | 0,20 | 235,49 | ± | 31,41 | 7,21 | ± | 0,05 | 2,02 | ± | 0,32 |
| | Ánodo | 24,01 | ± | 1,56 | 1,26 | ± | 0,19 | 240,15 | ± | 23,34 | 7,15 | ± | 0,09 | 2,14 | ± | 0,16 |
| | Efluente | 23,12 | ± | 1,29 | 1,22 | ± | 0,18 | 242,84 | ± | 24,55 | 7,02 | ± | 0,28 | 2,24 | ± | 0,10 |
| Abierto | Cátodo | 24,09 | ± | 0,34 | 1,43 | ± | 0,11 | 263,06 | ± | 18,54 | 7,00 | ± | 0,18 | 2,35 | ± | 0,13 |
| | Ánodo | 23,36 | ± | 0,23 | 1,28 | ± | 0,11 | 259,19 | ± | 19,46 | 7,10 | ± | 0,15 | 2,27 | ± | 0,11 |
| | Efluente | 22,93 | ± | 0,25 | 1,46 | ± | 0,02 | 259,39 | ± | 24,87 | 7,03 | ± | 0,21 | 2,29 | ± | 0,13 |
| HFSSV-CCM S/v | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cerrado | Cátodo | 25,98 | ± | 2,12 | 1,47 | ± | 0,08 | 233,83 | ± | 32,41 | 7,19 | ± | 0,10 | 2,09 | ± | 0,30 |
| | Ánodo | 25,32 | ± | 1,66 | 1,29 | ± | 0,14 | 231,49 | ± | 26,05 | 7,19 | ± | 0,19 | 2,11 | ± | 0,09 |
| | Efluente | 24,30 | ± | 1,56 | 1,28 | ± | 0,10 | 235,03 | ± | 18,75 | 7,01 | ± | 0,42 | 2,09 | ± | 0,24 |
| Abierto | Cátodo | 25,36 | ± | 0,62 | 1,45 | ± | 0,35 | 242,88 | ± | 5,52 | 7,16 | ± | 0,22 | 2,10 | ± | 0,13 |
| | Ánodo | 25,01 | ± | 0,30 | 1,46 | ± | 0,05 | 240,99 | ± | 3,69 | 7,17 | ± | 0,10 | 2,13 | ± | 0,17 |
| | Efluente | 23,99 | ± | 0,34 | 1,24 | ± | 0,05 | 239,40 | ± | 13,08 | 7,08 | ± | 0,20 | 2,10 | ± | 0,13 |

5.3 Producción de energía eléctrica HFSSV-CCM

En la Figura 10 se muestra la salida de voltaje en el tiempo total de operación (52 días). En la puesta en marcha los sistemas HFSSV-CCM C/v y S/v observaron valores de voltaje de salida promedio de $141,78 \pm 2,86 \text{ mV}$ y $267,37 \pm 19,91 \text{ mV}$ respectivamente. Al duplicar la carga orgánica (Etapa I= $14 \text{ gDQO/m}^2\text{d}$) se observó un aumento del 29,3% ($200,54 \pm 64,01 \text{ mV}$) y de un 24,4% ($353,67 \pm 30,69 \text{ mV}$) en el voltaje de salida para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. En la etapa II ($28 \text{ gDQO/m}^2\text{d}$) los valores de voltaje de salida aumentaron en un 45,75% ($369,65 \pm 62,58 \text{ mV}$) y un 4,76% ($371,35 \pm 121,44 \text{ mV}$) para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. Existiendo diferencias significativas ($p < 0,05$) en la salida de voltaje al comparar las etapas de puesta en marcha, etapa I y etapa II para ambos sistemas.

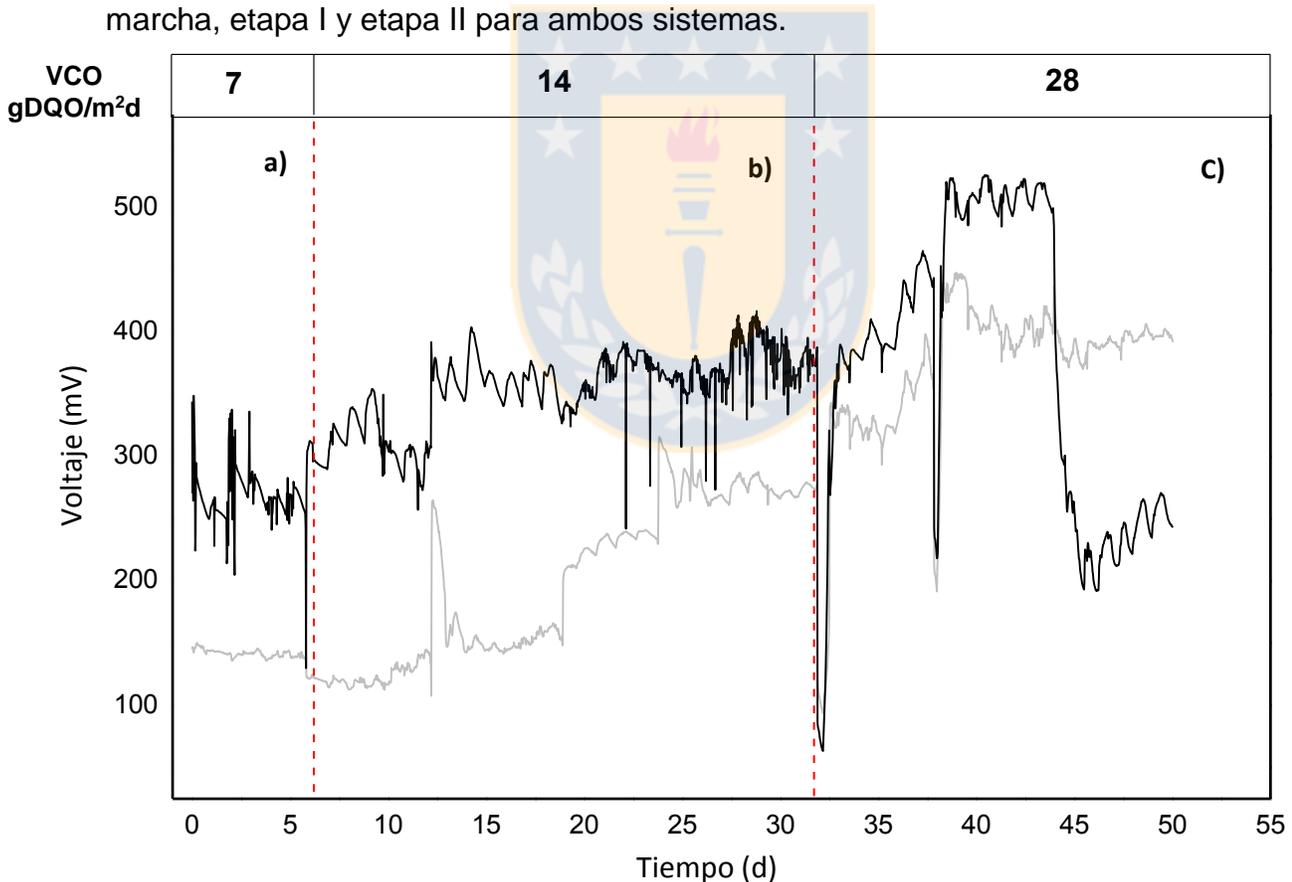


Figura 10. Producción de electricidad en las diferentes cargas orgánicas aplicadas. a) Etapa puesta en marcha $7 \text{ gDQO/m}^2\text{d}$, b) Etapa I $14 \text{ gDQO/m}^2\text{d}$ y c) Etapa II $28 \text{ gDQO/m}^2\text{d}$. — HFSSV-CCM sin vegetación y — HFSSV-CCM con vegetación.

Este aumento gradual de la salida de voltaje se debe a la mayor disponibilidad de fuentes de carbono presentes en el sistema. Los microorganismos tienden a consumir mayor cantidad para mantener su metabolismo, en consecuencia, se eleva la generación de protones y electrones liberados que pudieran ser aprovechados para la generación de energía eléctrica (Mohan *et al.*, 2009).

El sistema HFSSV-CCM S/v presentó diferencias significativas ($p < 0,05$) generando mayores voltajes de salidas en comparación con el sistema sin vegetación. Sin embargo, lo reportado por literatura Fang *et al.* (2013) indica que la planta favorece las salidas de voltaje debido al aporte de OD por la presencia de una rizosfera en el cátodo. Asimismo, mejora las resistencias internas y las condiciones de POR. Los valores que obtenidos fueron 0,191 y 0,302 W/m³ para un sistema sin vegetación y con vegetación respectivamente. En este estudio las raíces cubrieron todo el sistema HFSSV-CCM C/v atravesando el ánodo. En literatura Liang *et al.* (2011) y Villasenor *et al.* (2013) reportan que esta condición puede generar una pérdida de las condiciones anaeróbicas del ánodo y una drástica pérdida de POR. Como consecuencia menores salidas de voltaje.

En la etapa II ambos sistemas presentaron una drástica disminución del voltaje de salida en los días 30 y 38 de operación. Estos valores fueron de 200mV y 240mV para el sistema HFSSV-CCM C/v mientras que para el sistema HFSSV-CCM S/v fue de 330mV y 300mV. Además, el sistema sin vegetación nuevamente disminuyó hasta 320mV en el día 45 de operación. Estas caídas están relacionadas a una saturación del sistema debido a que la materia orgánica no presenta oxidación en la zona anódica (Villasenor *et al.*, 2013).

5.3.1 Parámetros de desempeño eléctrico HFSSV-CCM

En la Figura 11 se muestra la generación de energía eléctrica en función de la densidad de potencia para ambos sistemas. Para el sistema HFSSV-CCM C/v obtuvo valores de densidad de potencia máximas de 4,75 mW/m² y 10,32 mW/m² para la etapa I y etapa II respectivamente. Con lo cual obtuvo un aumento de un

53,97% en la producción de electricidad. Por el contrario, el sistema HFSSV-CCM S/v obtuvo densidades de potencia máximas de 12,72 mW/m² y 22,28 mW/m² para la etapa I y etapa II respectivamente. Aumentando solo un 42,90% la producción de energía eléctrica.

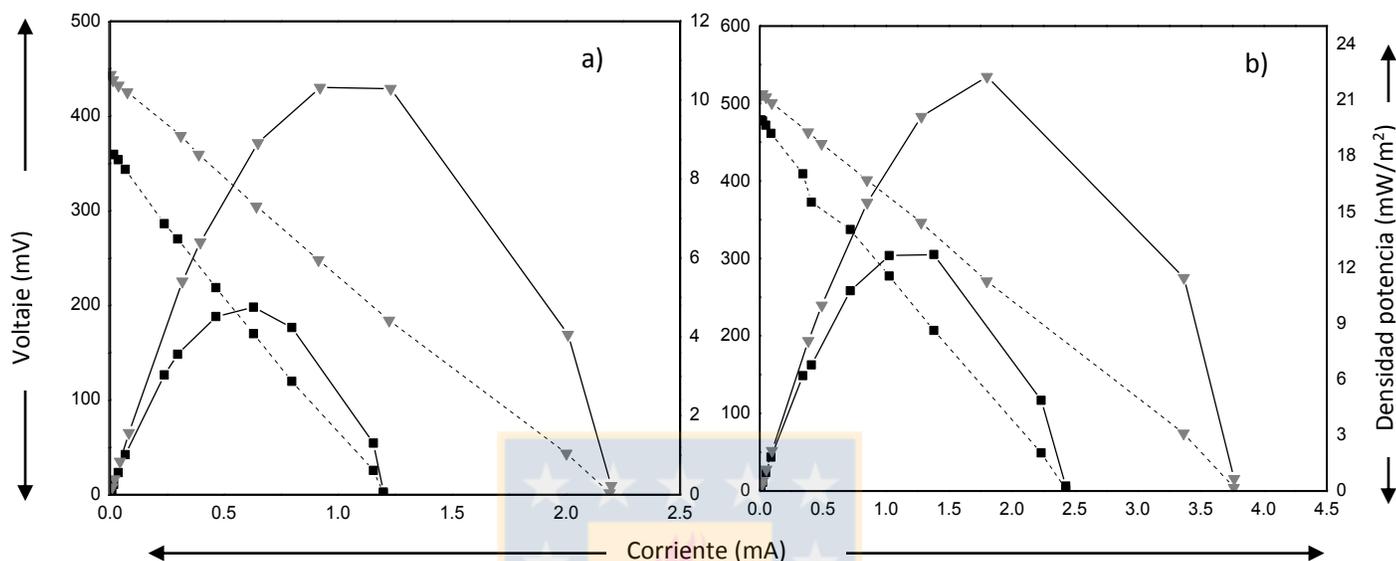


Figura 11. Curvas de polarización de desempeño eléctrico HFSSV-CCM a) Con vegetación y b) Sin vegetación. Densidad de potencia —■—, Voltaje - -■- - para la etapa I y densidad de potencia —▼—, voltaje - -▼- - para la etapa II.

Para el sistema HFSSV-CCM S/v los valores obtenidos fueron muy similares a lo reportado por Zhao *et al.* (2013) y Villaseñor *et al.* (2013) con densidades de potencia de 12,37 mW/m² y 20,76 mW/m² respectivamente, quienes trabajaron con cargas orgánicas entre los rangos 14,2 y 31,1 gDQO/m². Al contrario, el sistema HFSSV-CCM C/v presentó valores cercanos a lo informado por Oon *et al.* (2015) y Xu *et al.* (2017) con valores de 6,12 mW/m² y 11,07 mW/m². Sin embargo, las cargas que utilizaron son menores con valores de 3,79 y 6,25 gDQO/m²d.

La Tabla 12 muestra los parámetros relacionados a la producción de energía eléctrica de los sistemas estudiados. El voltaje en circuito abierto (VCA) aumentó un 23,45% y en un 8,0% para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v, respectivamente en comparación a la etapa I. Por lo contrario, la resistencia interna

obtuvo una disminución con el aumento de la carga orgánica en un 31,59% y 31,18% para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. La misma tendencia presentó la EC con una disminución de 11,11% para el sistema HFSSV-CCM C/v y 20% para el sistema HFSSV-CCM S/v.

Tabla 12. Resumen de parámetros de desempeño eléctrico HFSSV-CCM.

| Parámetro | Unidad | HFSSV-CCM C/v | | HFSSV-CCM S/v | |
|-----------------------------|-------------------|---------------|----------|---------------|----------|
| | | Etapa I | Etapa II | Etapa I | Etapa II |
| Voltaje circuito abierto | mV | 357,36 | 440,44 | 475,92 | 514,07 |
| Resistencia interna | Ohms | 293,48 | 200,77 | 193,95 | 133,48 |
| Densidad de potencia máxima | mW/m ² | 4,75 | 10,32 | 12,72 | 22,28 |
| Eficiencia coulombica | % | 1,80 | 1,60 | 3,00 | 2,40 |

El voltaje de circuito abierto es el valor ideal máximo que puede alcanzar un sistema. Para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v los valores aumentaron hacia la etapa II debido que las perdidas energéticas fueron más bajas. Asociadas a las perdidas óhmicas, activación del sistema y concentración del sustrato. (Logan *et al.*, 2006).

Los valores de EC concuerdan con lo reportado en literatura por Zhao *et al.* (2013) y Liu *et al.* (2014), quienes variaron la carga orgánica de sus sistemas integrados con valores entre (0,10-0,60%) y (2,8-3,9%) respectivamente, indicaron que, a mayor carga solo una parte del sustrato se usó para la generación de electricidad bacterias electrogénicas y la otra cantidad de sustrato se ocupó en otros tipos bacterias (metano génicas, ácido génicas y aceto génicas). Las EC reportadas en este estudio fue mayor a la común en comparación con literatura con valores de 0,10%, 0,45%, 0,35% y 0,09% (Camacho *et al.*, 2014; villasenor *et al.*, 2013; Doherty *et al.*, 2015; Oon *et al.*, 2015). Pudiendo ser un factor esencial para los altos valores de densidades de potencia producidos.

5.4 Cinética de degradación de materia orgánica y nutrientes en HFSSV-CCM

5.4.1 Materia orgánica

La Figura 12 muestra la evolución en el tiempo de materia orgánica (DQO) de todos los ciclos batch aplicados durante el tiempo de operación. Cada ciclo luego del primer día se mantuvo constante en las concentraciones de salidas. Los valores promedio de concentración (DQO) para la etapa I fueron de $54,12 \pm 25,08$ mg/L y $56,99 \pm 22,24$ mg/L para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. Para la etapa II los valores de salida del efluente fueron de $128,24 \pm 140,10$ mg/L y $110,39 \pm 100,05$ mg/L para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. La variabilidad fue mayor para la etapa II alcanzando valores de 109,25% y 90,63% para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente.

Al comparar estadísticamente estos valores obtenidos, los análisis arrojaron que si existen diferencias significativas para las concentraciones de DQO al comparar etapa I y II para ambos sistemas ($p < 0,05$).

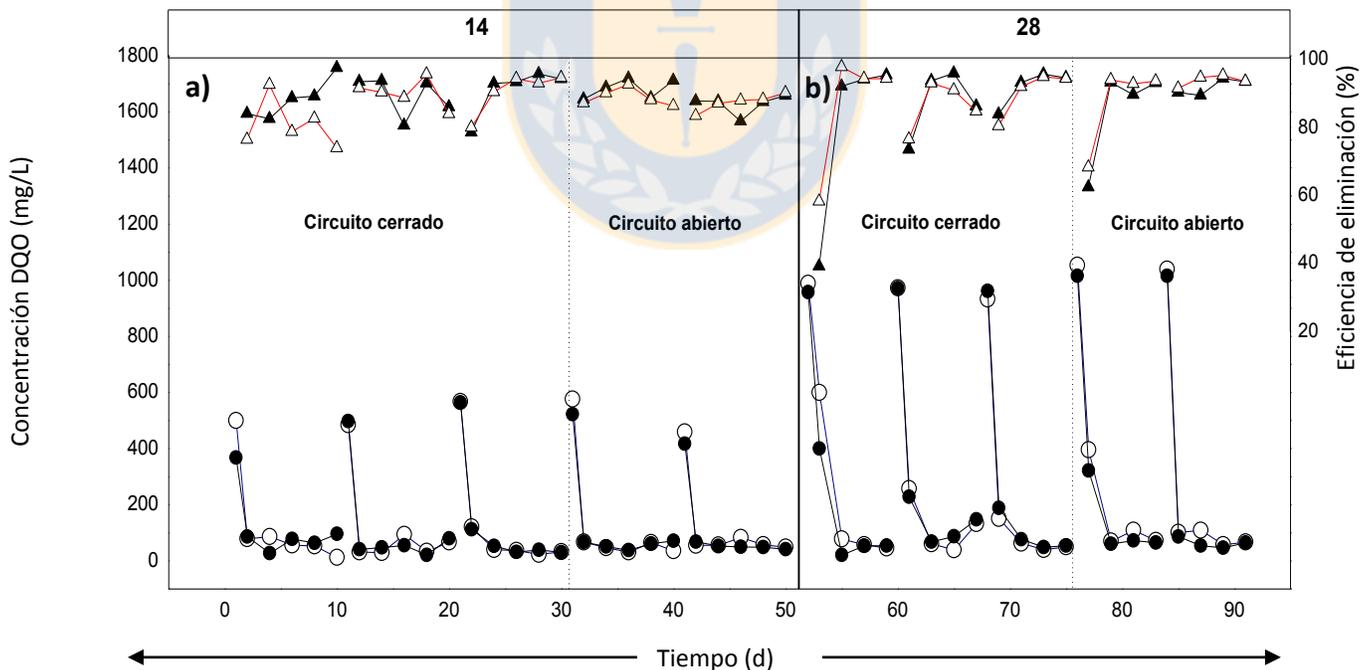


Figura 12. Degradación de la materia orgánica y eficiencia de eliminación por ciclo en tiempo total de operación. a) Etapa I y b) Etapa II. Ambas representadas por circuito abierto y cerrado. Sistema con vegetación (●), (▲) y sin vegetación (○), (△).

Las diferencias significativas entre las concentraciones son debido al aumento del influente a un 50%. Sin embargo, las eficiencias de eliminación se mantuvieron sobre el >80%. Valores muy similares reporto Liu *et al.* (2014) el cual ocupó un efluente de 1000mg/L DQO y obtuvo influentes de 180 mg/L. También menciona que la cantidad restante puede ser objeto en la disminución del OD ya que se ocupa para oxidar esta materia remanente.

En la Figuras 13 y 14 muestran un perfil promedio de los ciclos batch de todas las zonas (ánodo, cátodo y efluente) para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/V respectivamente. Separado por circuito cerrado y abierto.

El sistema HFSSV-CCM C/v (Figura 13) para la etapa I y II no presenta diferencias significativas ($p>0,05$) entre circuito cerrado y abierto para todas las zonas. Sin embargo, la etapa II se observó una leve tendencia para el circuito cerrado para las menores concentraciones a diferencia de la etapa I la cual no presenta tendencia clara. Para el último TRH (día 9) en la etapa I los valores promedio fueron $54,48\pm 21$ mg/L, $54,43\pm 17,70$ mg/L y $40,04\pm 18,66$ mg/L para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente. Para el mismo TRH (día 7) en la etapa II se observó un aumento de concentración del 62,8% ($88,69\pm 36,65$ mg/L), 43% ($77,8\pm 32,6$ mg/L) y 130% ($92,34\pm 53,03$ mg/L) para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente.

El sistema HFSSV-CCM S/v (Figura 14) en la etapa I y II no presentó diferencias significativas ($P>0,05$) entre circuito cerrado y abierto en todas las zonas del reactor. Sin embargo, el circuito abierto presentó la tendencia a las menores concentraciones de DQO en los diferentes TRH en ambas etapas. Los valores promedio del TRH al día 9 para la etapa I fueron de $72,37\pm 40,27$ mg/L, $75,71\pm 28,66$ mg/L y $62,62\pm 27,74$ mg/L para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente. Para la etapa II los valores al último día de TRH (día 7) se observó una disminución de la concentración de -5,0% ($71,92\pm 30,68$ mg/L) para ánodo. Y un aumento del 6,5% ($77,09\pm 36,05$ mg/L) y un 14,7% ($71,87\pm 31,63$ mg/L) para cátodo y efluente respectivamente.

A pesar que el circuito cerrado y abierto no fue significativo en ambos sistemas. La tendencia fue mayor a circuito cerrado en el sistema HFSSV-CCM C/v al último día TRH para ambas etapas. El circuito cerrado según lo reportado por Oon *et al.* (2016) y Srivastava *et al.* (2015) fue mejor con valores superior en 8%,12% y 20% a diferencia de un circuito abierto. Debido al efecto de la transferencia de electrones hacia al cátodo, mejoro el rendimiento de la biorremediación de los contaminantes orgánicos. En este estudio el circuito cerrado no presento un aporte para aumentar la eliminación de los contaminantes.



Perfil HFSSV-CCM con vegetación

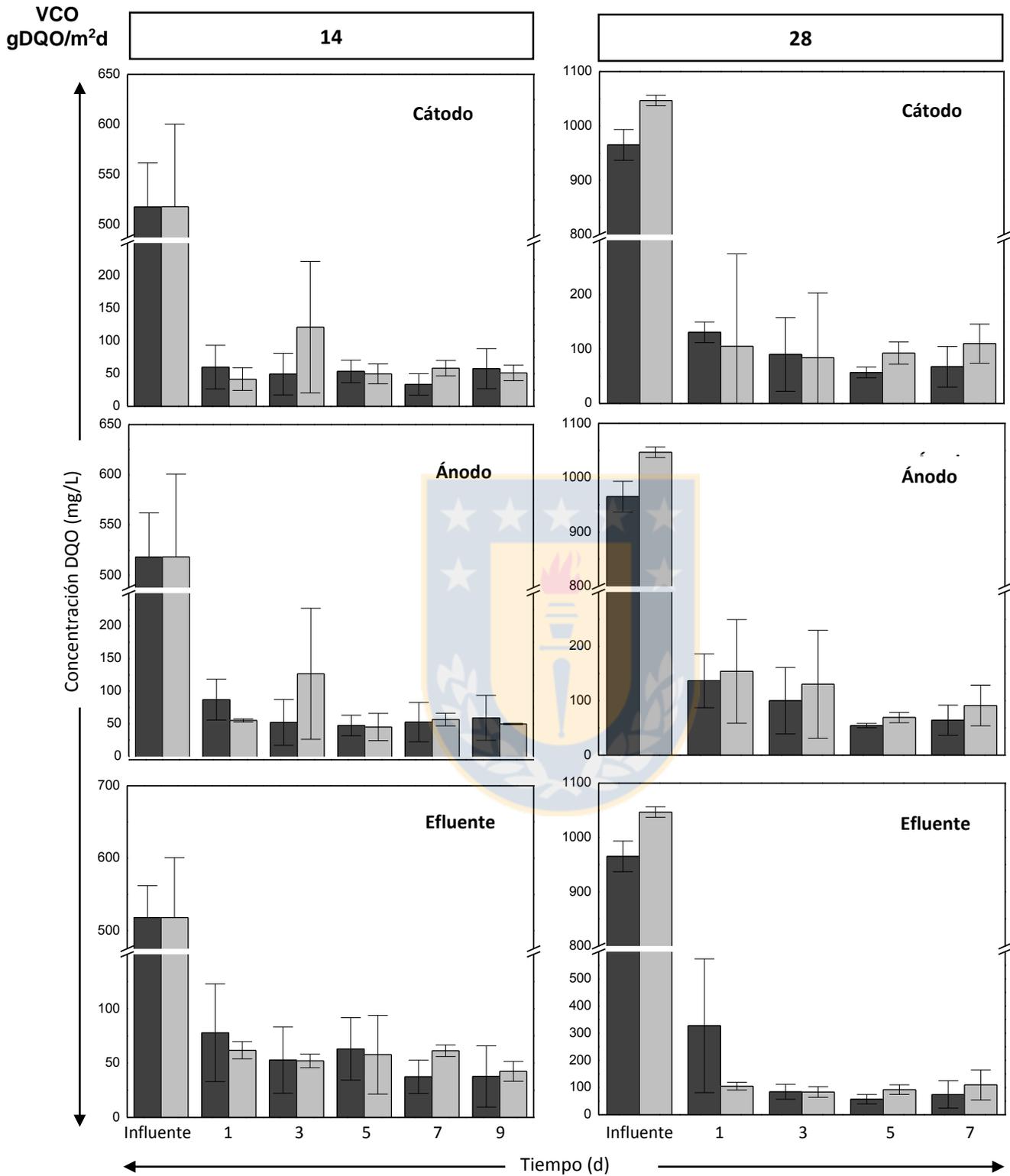


Figura 13. Perfil de degradación materia orgánica sistema con vegetación para ambas etapas de la demanda química de oxígeno por zona. Circuito cerrado (■) y circuito abierto (□).

Perfil HFSSV-CCM sin vegetación

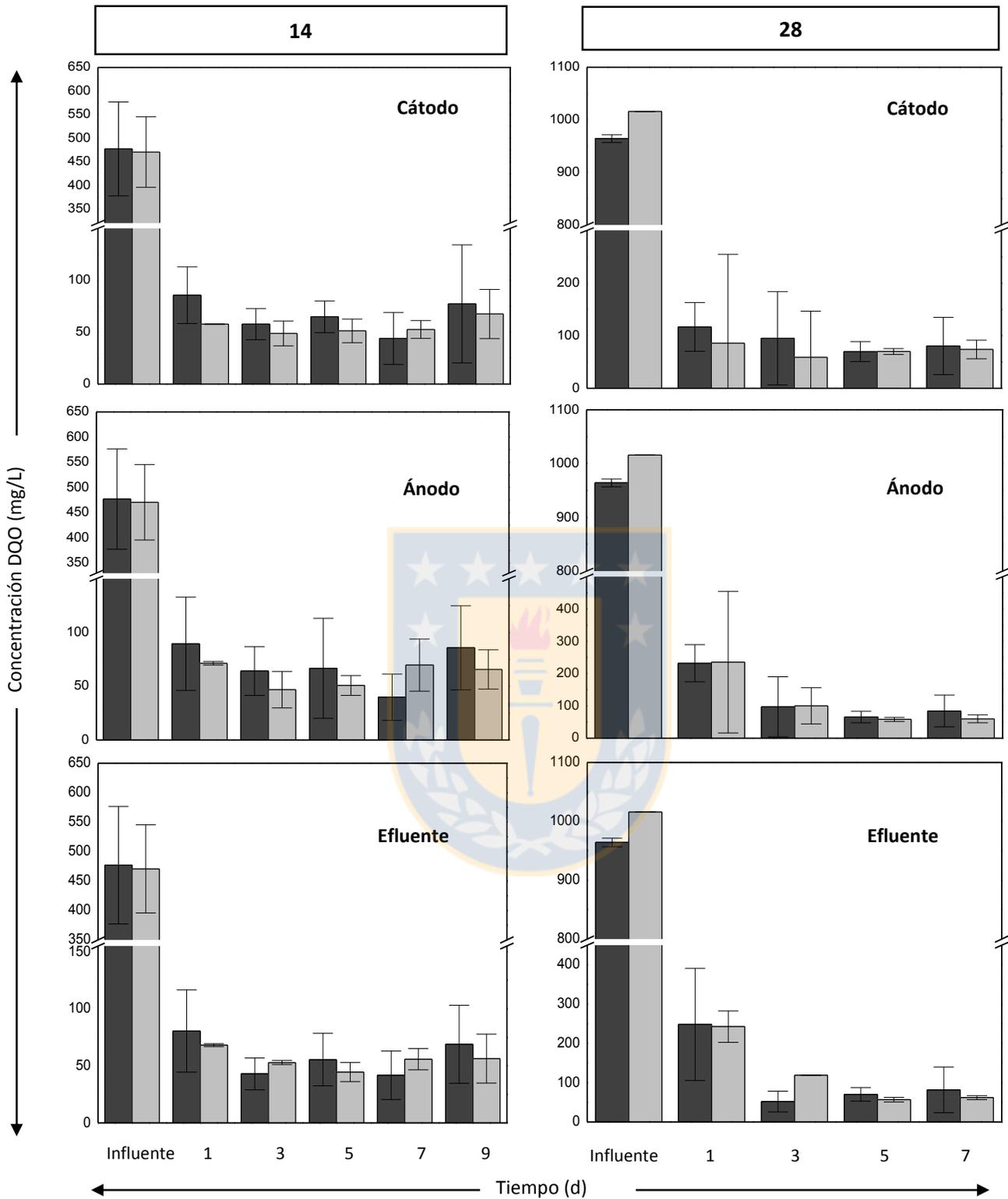


Figura 14. Perfil de degradación materia orgánica sistema sin vegetación para ambas etapas de la demanda química de oxígeno por zona. Circuito cerrado (■) y circuito abierto (□).

En la Figura 15 muestra la eficiencia de eliminación por zona del reactor y circuito para ambos sistemas. La eficiencia está en base al último día de TRH para cada sistema. El sistema HFSSV-CCM C/v Figura 15a en la etapa I presento eficiencia de eliminación mayor en la zona del efluente de un $92,59 \pm 5,95\%$ en circuito cerrado. El cátodo y ánodo fue mayor en circuito abierto con valores de $90,17 \pm 0,72\%$ y $90,29 \pm 1,34\%$ respectivamente. Por el contrario, en la etapa II el circuito cerrado presentó las mayores eficiencias de eliminación con valores de $93,04 \pm 3,80\%$, $93,36 \pm 2,80\%$ y $92,28 \pm 8,18\%$ para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente.

Para el sistema HFSSV-CCM S/v Figura 15b en la etapa I el circuito abierto presentó las mejores eficiencias de eliminación en todas sus zonas con valores de $85,87 \pm 2,78\%$, $86,18 \pm 1,67\%$ y $88,24 \pm 2,67\%$ para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente. La misma tendencia presento la etapa II, pero con valores más altos de $93,89 \pm 1,75\%$, $94,13 \pm 1,21\%$ y $92,73 \pm 0,50\%$ para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente.

En ambos sistemas se observó un alza en la eficiencia de eliminación de un $3,19\%$ y $8,26\%$ para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente al duplicar la VCO.

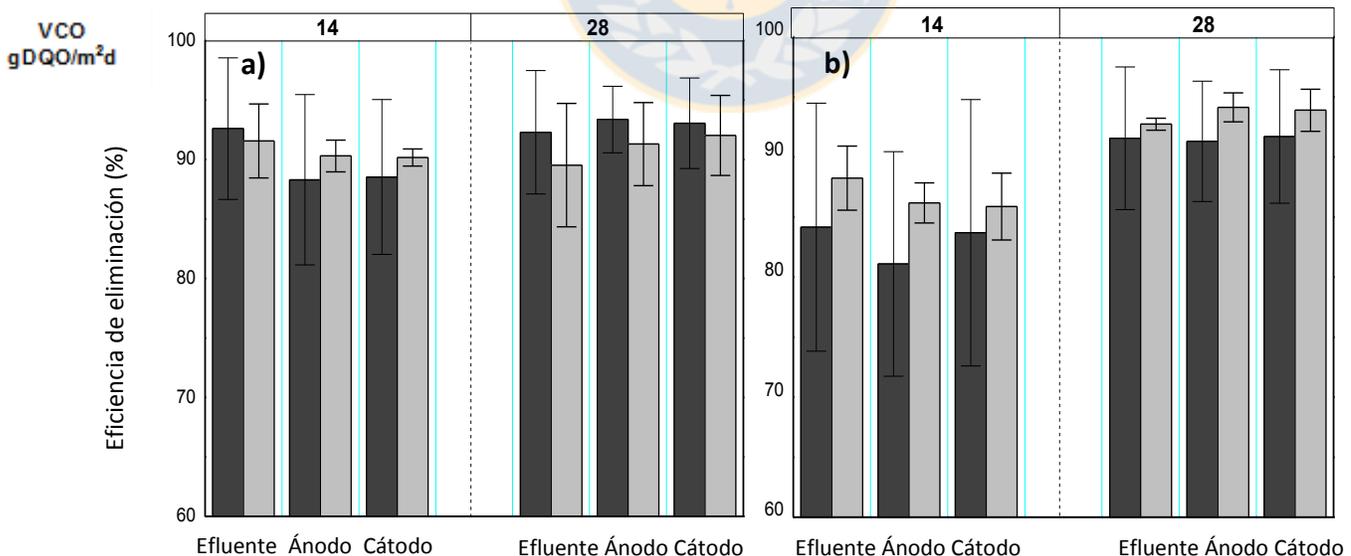


Figura 15. Eficiencia de eliminación materia orgánica por zona y etapas. Para ambos sistemas. a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Circuito cerrado y circuito abierto (□).

Para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v las eficiencias de eliminación se encuentran dentro de los valores reportados en literatura de 90-95% y 60-90% para Villasenor *et al.* (2013) y Xu *et al.* (2017) respectivamente. El primer autor, además, ocupó una carga cercana a la etapa II de 31,1 gDQO/m²d. Además, una carga similar a la etapa I ocupó Zhao *et al.* (2013) de 14,2 gDQO/m²d y obtuvo eficiencias de 76,5%. El sistema con vegetación obtuvo mejores eficiencias de eliminación y esto se observa para la etapa I donde si fueron significativas las eficiencias entre ambos sistemas ($p < 0,05$). Al contrario, para la etapa II las diferencias no fueron significativas. Según Fang. *et al* (2013) consideró que el aumento de eficiencia de eliminación para un sistema con vegetación va entre un 2% y un 10% respecto a uno sin vegetación.

5.4.2 Nutrientes

La Figura 16 muestra la evolución en el tiempo de amonio (N-NH₄⁺) de todos los ciclos batch aplicados durante el tiempo de operación en la zona del efluente. Cada ciclo luego del primer día se mantuvo constante en las concentraciones de salidas. Los valores promedios de concentración (N-NH₄⁺) para la etapa I fueron de 5,59±1,83 mg/L y 2,91±1,12 mg/L para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. Para la etapa II los valores fueron de 11,97±8,61 mg/L y 4,31±2,84 mg/L para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente. Con el aumento de las VCO la concentración de amonio incrementó un 114% y 48% en la etapa II para el sistema HFSSV-CCM C/v y S/v respectivamente.

Al comparar estadísticamente estos valores obtenidos, los análisis arrojaron que si existen diferencias significativas para las concentraciones de N-NH₄⁺ al comparar etapa I y II para el sistema HFSSV-CCM C/v ($p < 0,05$). Sin embargo, para el sistema HFSSV-CCM S/v no presenta diferencias significativas entre etapas ($P > 0,05$).

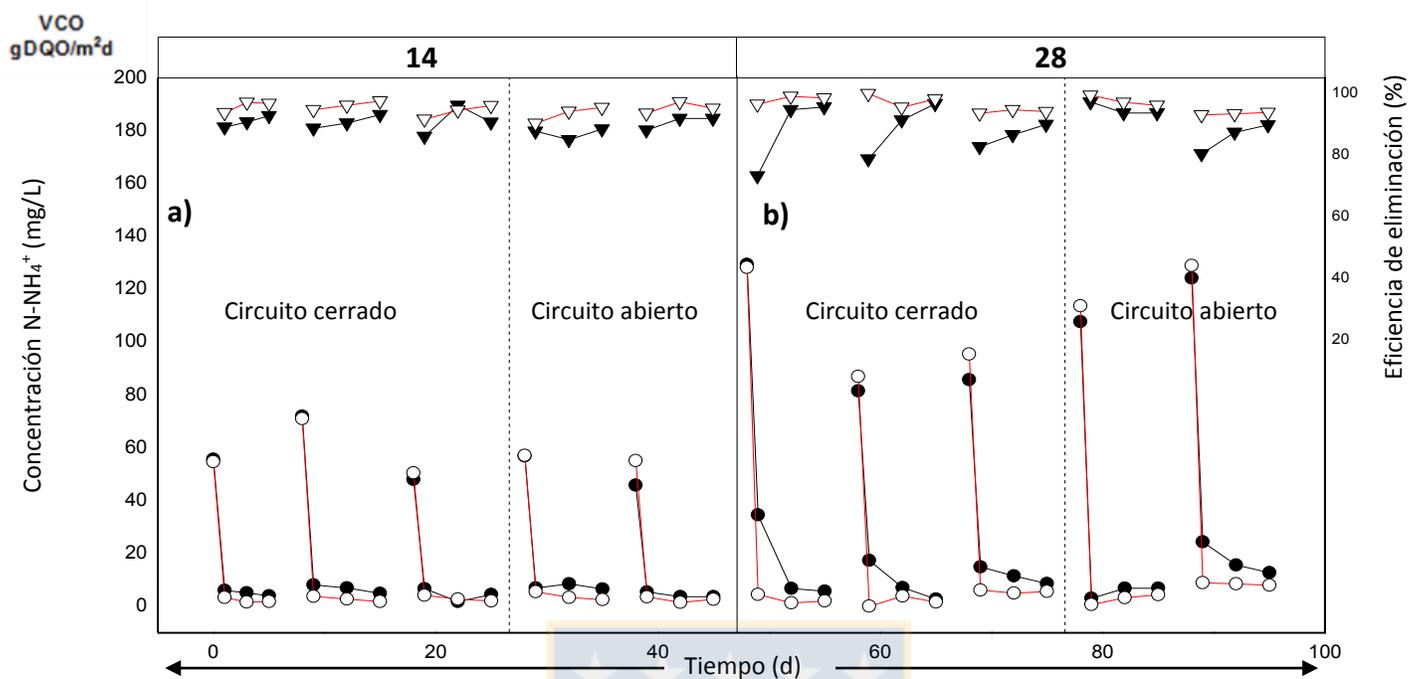


Figura 16. Degradación de amonio y su eficiencia de eliminación para cada ciclo en el tiempo total de operación. a) Etapa I y b) Etapa II. Ambas representadas por circuito abierto y cerrado. Sistema con vegetación (●), (▲) y sin vegetación (○), (△).

El sistema HFSSV-CCM C/v obtuvo concentraciones mayores en comparación al sistema sin vegetación. Una tendencia bastante diferente a lo encontrado en literatura. Donde indica que las plantas generan mayor asimilación por diferentes mecanismos para los nutrientes, por lo tanto, menores concentraciones de salida (Xu *et al.*, 2018). Sin embargo, Vymazal *et al.* (2011) indico que el efecto de los diferentes mecanismos de las plantas como asimilación y absorción pueden ser inapreciable. Pero también pudieron ser otros factores o mecanismos que se discutirán en los siguientes apartados. En cambio, el sistema HFSSV-CCM S/v presento una eliminación de amonio muy alta sin grandes diferencias entre etapas.

Las Figuras 17 y 18 muestran un perfil promedio de los ciclos batch de todas las zonas (ánodo, cátodo y efluente). Separado por circuito cerrado y abierto. En la Figura 17 el sistema HFSSV-CCM C/v para la etapa I y II si presentó diferencias significativas ($p < 0,05$) entre circuito cerrado y abierto para todas las zonas. Sin embargo, la etapa I presentó una tendencia hacia el circuito cerrado con menores concentraciones. Por el contrario, en la etapa II hacia circuito abierto. Para el último día del TRH (día 9) en la etapa I los valores promedios fueron $6,39 \pm 2,61$ mg/L, $2,83 \pm 0,52$ mg/L y $4,84 \pm 1,24$ mg/L para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente. Para el mismo día de TRH (día 9) en la etapa II se observó un aumento de concentración del 65,4% ($10,57 \pm 3,48$ mg/L), 170% ($7,64 \pm 3,06$ mg/L) y 61,2% ($7,80 \pm 3,58$ mg/L) para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente.

En la Figura 18 el sistema HFSSV-CCM S/v en la etapa I y II no presentó diferencias significativas ($P > 0,05$) entre circuito cerrado y abierto en todas las zonas del reactor. Sin embargo, el circuito cerrado presentó la tendencia con menores concentraciones de amonio en los diferentes TRH en ambas etapas. Los valores promedio del TRH al día 9 para la etapa I fueron de $2,31 \pm 1,60$ mg/L, $1,16 \pm 0,28$ mg/L y $2,27 \pm 0,09$ mg/L para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente. Para el mismo día de TRH (día 9) en la etapa II se observó un aumento de concentración del 299% ($9,22 \pm 4,11$ mg/L), 549% ($7,53 \pm 2,50$ mg/L) y 106% ($4,68 \pm 2,39$ mg/L) para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente.

Las concentraciones de salida en todas las zonas fueron bajas en relación a la cantidad de influente aplicada de amonio. Por lo tanto, hace a ambos sistemas estudiados altamente eficientes este efecto se detallará en el apartado de eficiencia de eliminación.

Perfil HFSSV-CCM con vegetación

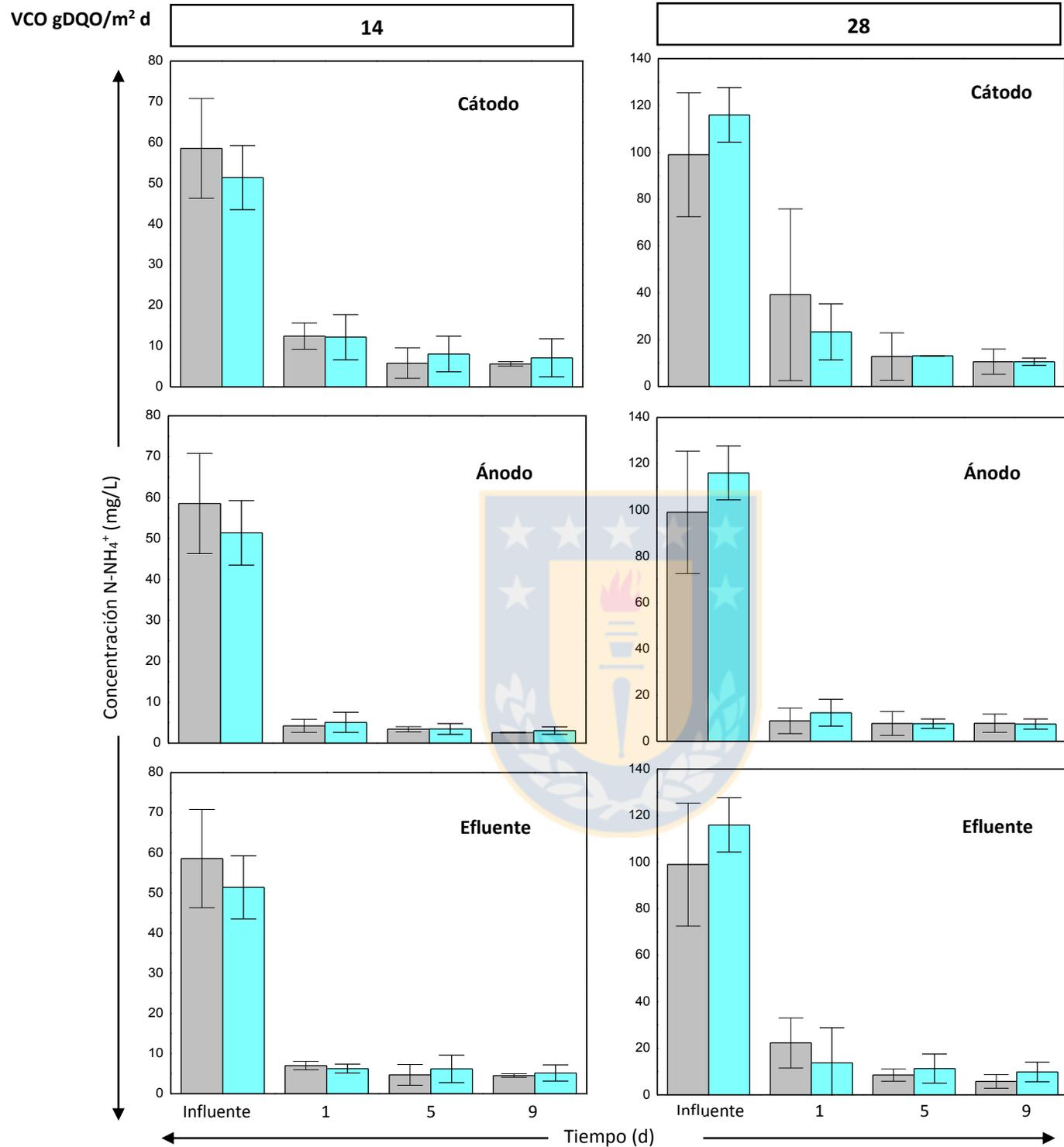


Figura 17. Perfil de degradación por zona de amonio para el sistema con vegetación. Ambas etapas en circuito cerrado (■) y circuito abierto (□).

Perfil HFSSV-CCM sin vegetación

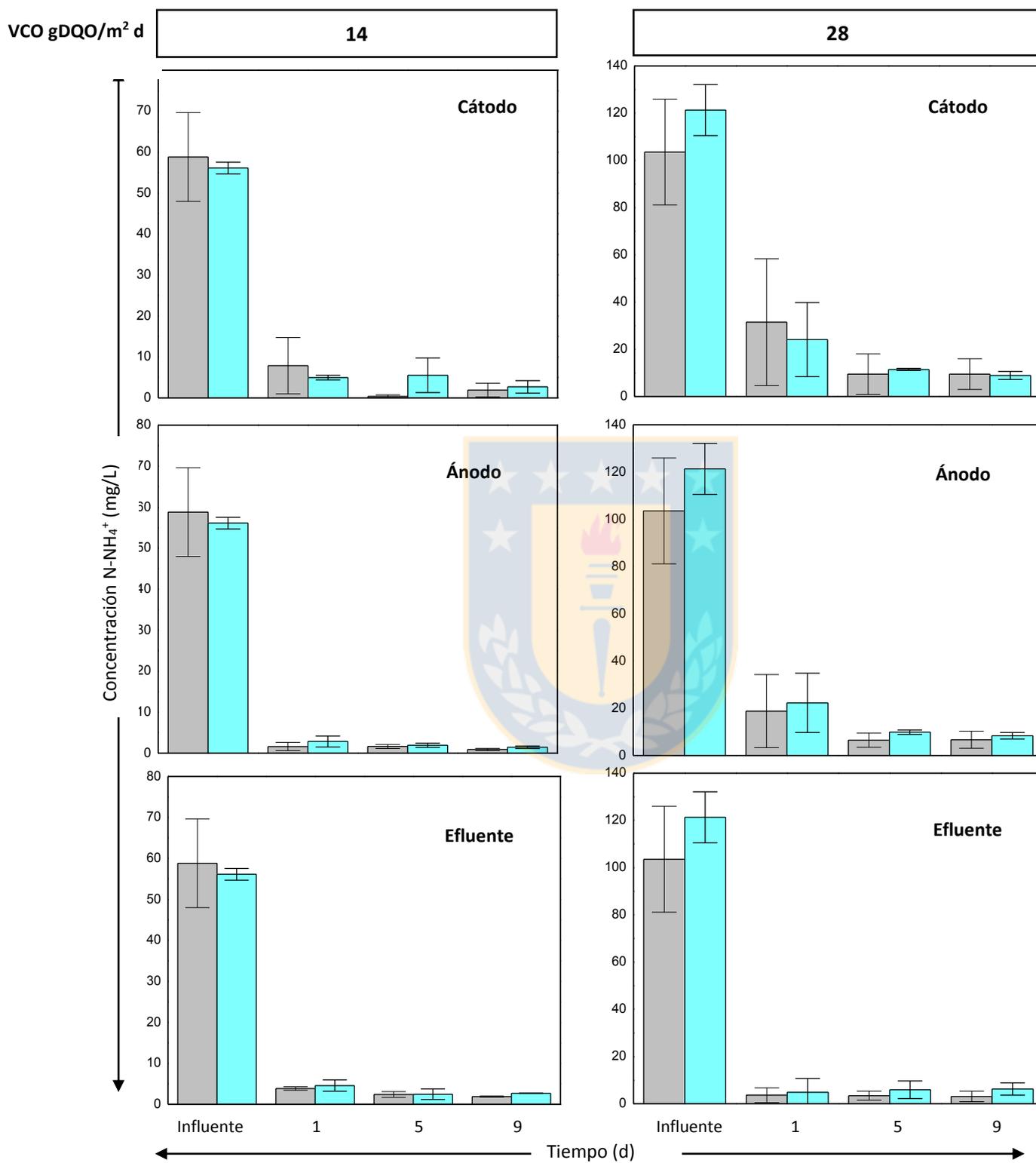


Figura 18. Perfil de degradación por zona de amonio para el sistema sin vegetación. Ambas etapas en circuito cerrado (■) y circuito abierto (□).

En la Figura 19 muestra la eficiencia de eliminación por zona del reactor y circuito para ambos sistemas. La eficiencia está en base al último día de TRH para cada sistema. El sistema HFSSV-CCM C/v Figura 19a en la etapa I presento eficiencia de eliminación mayor en la zona del ánodo con un valor de $95,44 \pm 0,85\%$ en circuito cerrado. El cátodo y efluente fue mayor en circuito cerrado con valores de $90,23 \pm 1,13\%$ y $92,12 \pm 1,36\%$ respectivamente. Por el contrario, en la etapa II el circuito abierto presentó las mayores eficiencias de eliminación para el ánodo y cátodo con valores de $93,64 \pm 1,26\%$ y $91,65 \pm 2,79\%$ respectivamente. Sin embargo, el efluente en esta etapa fue mayor en circuito cerrado con un valor de $93,99 \pm 3,59\%$.

Para el sistema HFSSV-CCM S/v Figura 19b en la etapa I el circuito cerrado presentó las mejores eficiencias de eliminación en todas sus zonas con valores de $96,72 \pm 3,01\%$, $98,42 \pm 0,68\%$ y $96,71 \pm 0,74\%$ para el cátodo, ánodo y efluente respectivamente. La misma tendencia presento la etapa II, con valores de $93,83 \pm 2,28\%$ y $96,86 \pm 2,44\%$ para el ánodo y efluente respectivamente. La eficiencia de eliminación del cátodo fue mejor en circuito abierto con un valor de $92,66 \pm 0,77\%$. El análisis estadístico no presentó diferencias significativas ($p > 0,05$) para la etapa I y II en ambos sistemas.

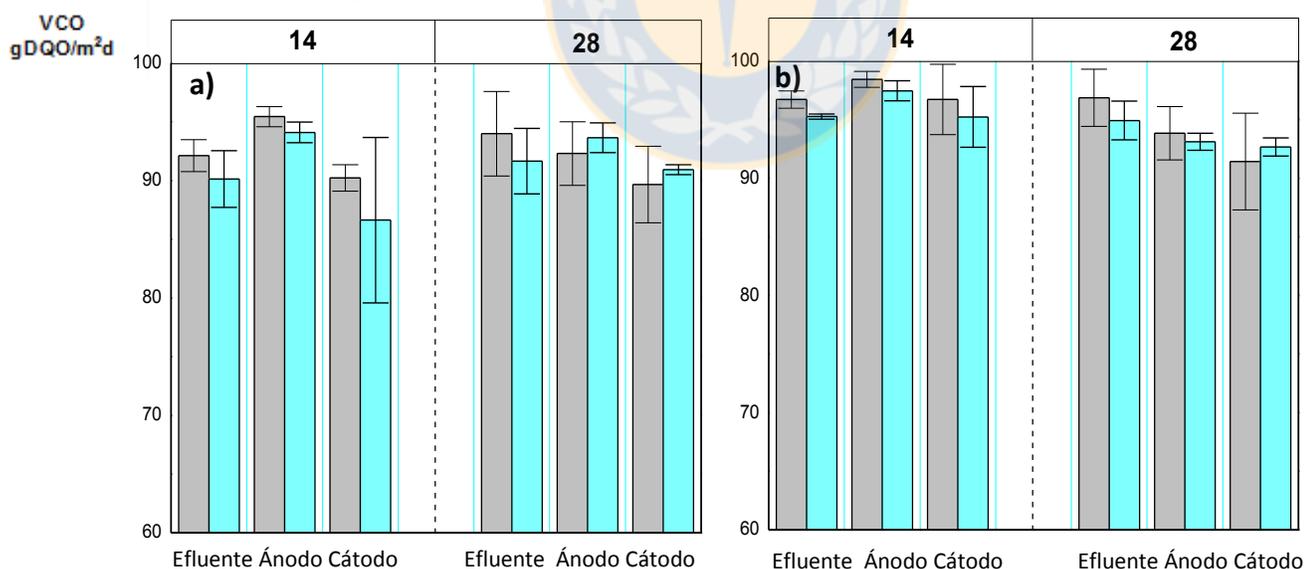


Figura 19. Eficiencia de eliminación amonio por zona y etapas. Para ambos sistemas a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Circuito cerrado y circuito abierto (□).

Para un sistema HFSSV-CCM normal sin aireación según Oon *et al.* (2017) presentó valores de eficiencia de eliminación entre un 30% y 45% para sistemas sin vegetación y con vegetación respectivamente. Al contrario, de lo presentado por los sistemas en este estudio que superó por creces esos valores. Sin embargo, lo reportado por Shen *et al.* (2018) el cual ocupó aireadores alcanzando eficiencias de eliminación de 80-96% para un sistema HFSSV-CCM. Entonces el efecto del OD fue relevante al momento de la degradación de amonio. Pero como se discutió en la sección de OD no se presentó las mejores condiciones para los sistemas HFSSV-CCM C/v y S/v para poder conseguir altas eficiencias. Por consiguiente, se encuentran involucrados otros mecanismos de eliminación de amonio y no solo la nitrificación con oxígeno. Según Hu *et al.* (2016) puede ocurrir oxidación anaeróbica que convierte el amonio en N₂ pudiendo alcanzar eficiencias de eliminación de 55-60% o también mayor cantidad de bacterias desnitrificadoras capaz de convertir el NO₃⁻ a N₂ gas y que sucede principalmente en condiciones anoxicas.

Un estudio de Xu *et al.* (2018) indicó que la eliminación de nitrógeno está relacionada con la generación de electricidad casi linealmente con lo cual se puede justificar el mayor rendimiento que obtuvo el sistema HFSSV-CCM S/v.

- **Nitrificación**

La Figura 20 muestra el comportamiento de los nutrientes en el tiempo total de operación. La degradación de amonio para la formación de nitrito y nitrato. Para el sistema HFSSV-CCM C/v (20a) se observó valores promedio de 8,78±6,92 mg/L 0,71±1,88 mg/L y 0,08±0,17 mg/L para amonio, nitrato y nitrito respectivamente. Para nitrito y nitrato no hay diferencia significativa ($p>0,05$) entre las etapas I y II.

El sistema HFSSV-CCM S/v (20b) presentó los valores más bajos y menor variabilidad. Los valores promedio fueron 3,61±2,23, 0,09±0,15 y 0,05±0,15 mg/L para amonio, nitrato y nitrito respectivamente. A pesar de duplicar la carga orgánica no se observan diferencias significativas ($p>0,05$) en la formación de nitrito y nitrato.

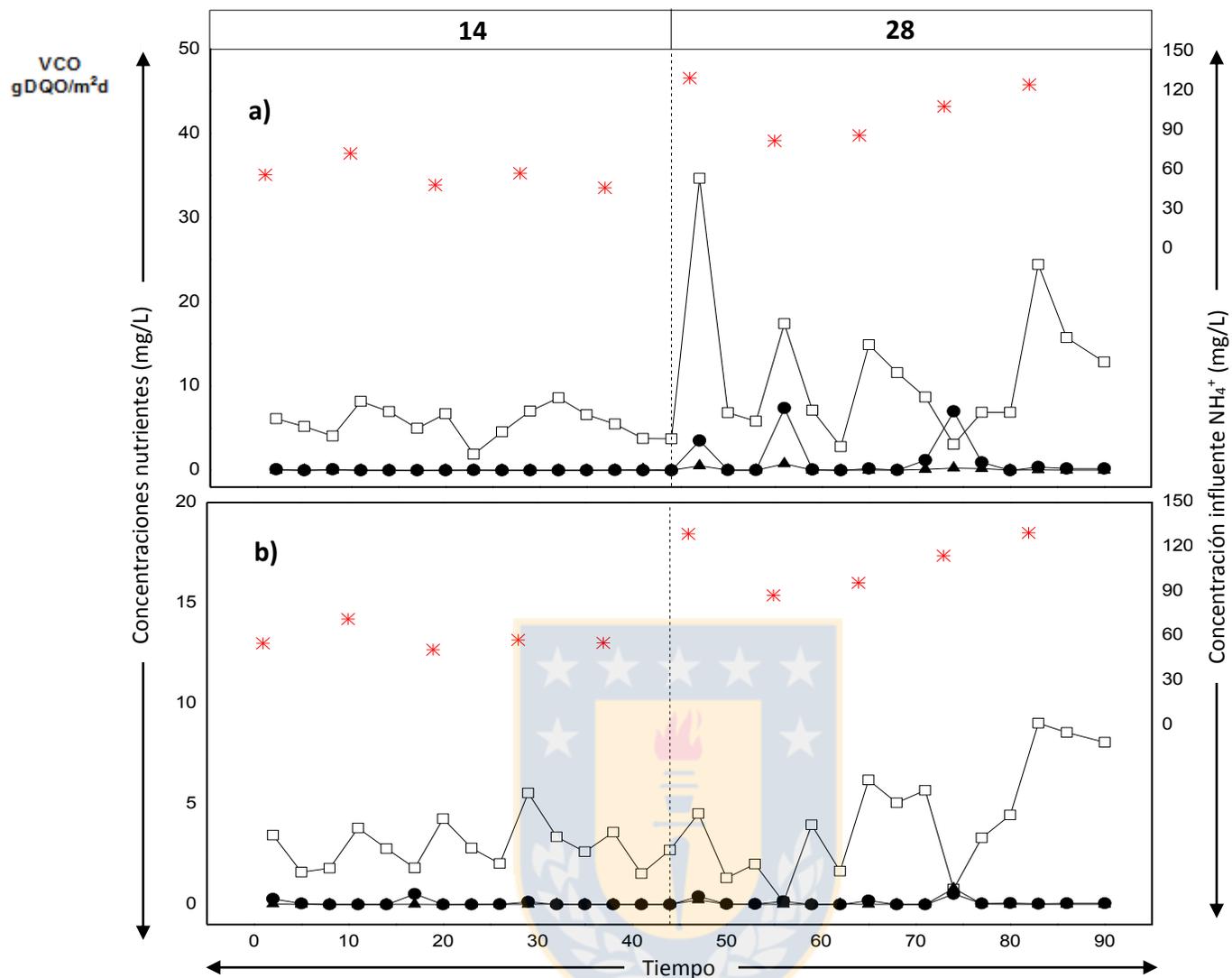


Figura 20. Formación de nitrito y nitrato en el tiempo a medida que se degrada el amonio durante el tiempo de operación (efluente). Donde a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. Influyente (✖) N-NH₄⁺, Efluente (□) N-NH₄⁺, (●) N-NO₂⁻ y (▲) N-NO₃⁻.

La tasa de nitrificación estuvo en los rangos de 163,03-174,99 mgN/m²d en todo el proceso de operación cercano al valor presentado por Xu *et al.* (2018). La formación de N-NO₃⁻ y N-NO₂⁻ por efecto del proceso de nitrificación fue mayor en el sistema HFSSV-CCM S/v; pero en general, los valores fueron menores al 0,1 mg/L para NO₃⁻ y NO₂⁻ en ambos sistemas que reafirman otros mecanismos de eliminación; pero sin duda, se necesita realizar un estudio más enfocado para poder determinar tal efecto.

5.5 Determinación de compuesto intermediarios en los sistemas integrados HFSSV-CCM

5.5.1 Peróxido

Los resultados mostraron que ningún sistema presentó presencia de concentraciones de peróxido. También se realizaron muestras fuera del primer día de ciclo batch consiguiendo el mismo resultado anterior. En la siguiente Tabla 13 se muestra el procedimiento que se realizó para la determinación de peróxido.

Tabla 13. Determinación de peróxido HFSSV-CCM.

| Tiempo (horas) | Unidad | HFSSV-CCM C/v | HFSSV-CCM S/v |
|----------------|--------|---------------|---------------|
| 1 | mg/L | ND | ND |
| 3 | mg/L | ND | ND |
| 5 | mg/L | ND | ND |
| 7 | mg/L | ND | ND |
| 9 | mg/L | ND | ND |

*ND= No Detectado

Para la formación de peróxido de hidrógeno es esencial el oxígeno el cual puede ser reducido en presencia de protones y electrones (Gude, 2016). En este estudio no se logró detectar concentraciones de H_2O_2 para ambos sistemas analizados. La principal consecuencia se debió a las bajas concentraciones de OD cercanas al 1,5mg/L discutido en la sección de OD. Un estudio realizado por Arends *et al.* (2014) en una celda combustible no integrada a un humedal construido presentó concentraciones de 8 mg/L de OD capaz de formar 2,7 g /m² h de peróxido en cual logro eliminar <75% de coliformes. En efecto si se logra mejorar las condiciones aeróbicas del cátodo en un sistema integrado puede que se presenten concentraciones de peróxido. Siendo interesante para futuras investigaciones ya que en literatura no se ha realizado en sistemas integrados y puede llegar a ser una potencial ayuda en la desafección de las AS.

5.5.2. Ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos volátiles se realizaron para las dos cargas orgánicas aplicadas, sin embargo, para la etapa I no fue posible detectar concentraciones mínimas. Por eso el análisis se realizó para la carga orgánica más alta de 28gDQO/m²d donde fue por zona para ambos sistemas. Se extrajeron muestras cada 1,5 h para observar la degradación o formación de AGV. Este sucede debido que la mayor carga orgánica se degrada durante el primer día luego de su carga del influente. En la tabla 14 se muestra que los AGV hay presencia de ácido acético que se va degradando a medida pasa el tiempo, no se observa presencia después de 3-4,5 h horas. Con un valor máximo de 3,75 mg/L en la zona del cátodo donde se encuentran los valores más altos. También se puede detectar propionato solo en cátodo en concentraciones de 0,89 mg/L. Los otros compuestos no se encontraron concentraciones detectables.

Tabla 14. Determinación de AGV cada 1,5 horas HFSSV-CCM con vegetación.

| Sistema | unidad | Zona | Tiempo (h) | Acético | Propionato | Butirato | Valérico | |
|-------------------|--------|----------|------------|---------|------------|----------|----------|----|
| HFSSV- CCM C/v | mg/L | Cátodo | 0 | 3,75 | ND | ND | ND | |
| | | | 1,5 | 2,16 | ND | ND | ND | |
| | | | 3 | 1,24 | 0,89 | ND | ND | |
| | | | 4,5 | 0,76 | ND | ND | ND | |
| | | | 6 | ND | ND | ND | ND | |
| | | | 7,5 | ND | ND | ND | ND | |
| | | | 9 | ND | ND | ND | ND | |
| | | | Ánodo | 0 | 2,02 | ND | ND | ND |
| | | | | 1,5 | 1,98 | ND | ND | ND |
| | | 3 | | 0,98 | ND | ND | ND | |
| | | 4,5 | | 0,55 | ND | ND | ND | |
| | | 6 | | ND | ND | ND | ND | |
| | | 7,5 | | ND | ND | ND | ND | |
| | | 9 | | ND | ND | ND | ND | |
| | | Efluente | | 0 | 2,03 | ND | ND | ND |
| | | | | 1,5 | 0,98 | ND | ND | ND |
| | | | 3 | 0,23 | ND | ND | ND | |
| | | | 4,5 | ND | ND | ND | ND | |
| | | | 6 | ND | ND | ND | ND | |
| | | | 7,5 | ND | ND | ND | ND | |
| | | | 9 | ND | ND | ND | ND | |

*ND=No Detectado

Para el sistema S/v en la Tabla 15 muestra la misma tendencia en la degradación de ácido acético que después de las 4,5 horas no se presentan concentraciones detectables. El valor máximo fue de 3,12 mg/L para la zona del ánodo. También se pudieron detectar propionato y butirato en el ánodo y efluente en concentraciones de 0,51 y 0,02 mg/L respectivamente. En general ambos sistemas presentan bajas concentraciones de AGV y mucho menor en el efluente a medida que pasa el tiempo del ciclo batch. Para comprobar que no hubo presencia de AGV más allá del primer día del ciclo batch se realizaron análisis en los días siguientes obteniendo resultados sin concentraciones de AGV en ambos sistemas.

Tabla 15. Determinación de AGV cada 1,5 horas HFSSV-CCM sin vegetación.

| Sistema | unidad | Zona | Tiempo | | | | |
|-------------------|--------|----------|--------|---------|------------|----------|----------|
| | | | (h) | Acético | Propionato | Butirato | Valerico |
| HFSSV- CCM S/v | mg/L | Cátodo | 0 | 2,22 | ND | ND | ND |
| | | | 1,5 | 1,13 | ND | ND | ND |
| | | | 3 | 1,24 | ND | ND | ND |
| | | | 4,5 | 1,46 | ND | ND | ND |
| | | | 6 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 7,5 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 9 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 0 | 3,12 | 0,51 | ND | ND |
| | | | 1,5 | 1,06 | 0,51 | ND | ND |
| | | 3 | 0,76 | ND | ND | ND | |
| | | 4,5 | 0,98 | ND | ND | ND | |
| | | 6 | ND | ND | ND | ND | |
| | | 7,5 | ND | ND | ND | ND | |
| | | 9 | ND | ND | ND | ND | |
| | | Efluente | 0 | 1,10 | ND | 0,02 | ND |
| | | | 1,5 | 1,00 | ND | 0,02 | ND |
| | | | 3 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 4,5 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 6 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 7,5 | ND | ND | ND | ND |
| | | | 9 | ND | ND | ND | ND |

*ND=No Detectado

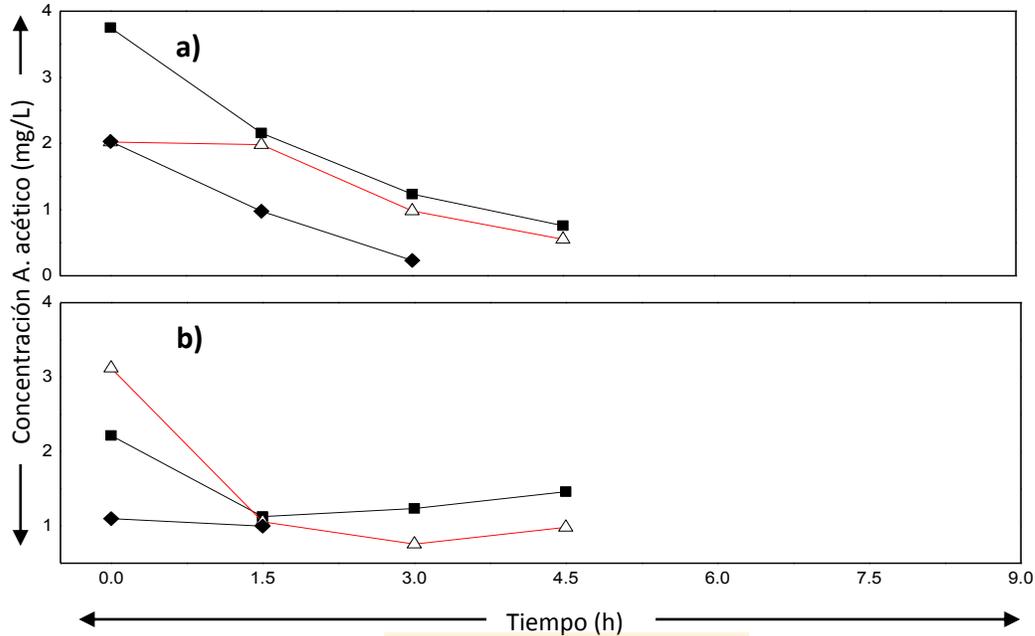


Figura 21. Degradación de ácido acético en tiempo para por zona a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV-CCM sin vegetación. (■) Cátodo, (Δ) Ánodo y (◆) Efluente.

Los AGV según literatura pueden proporcionar una mejora en el desempeño de generación eléctrica para sistemas de celda combustibles. El acetato mostró que proporciona una eficiencia coulombica de 72,3%, butirato 43,0% y propionato 36,0% (Chae *et al.*, 2009). Lo que indica que la mayor parte de la concentración de acetato se usa para la producción energética. El butirato y el propionato se presentaron esporádicamente en ambos sistemas. Pudiéndose ocupar para la producción de energía, pero también en presencia de nitrato en el medio puede promover el crecimiento de bacterias desnitrificadoras que utilizan ácidos grasos de cadena corta y limitan la cantidad de electrones transferidos al cátodo. Estas bacterias al consumir AGV para la reducción de nitrato pueden ser un factor a la eliminación (Timmers *et al.*, 2012).

5.5.3 Degradación glucosa en HFSSV-CCM

Esta relación se realizó para observar el comportamiento de la glucosa y su degradación en el tiempo durante el inicio de la aplicación de una nueva carga orgánica en las primeras horas. Y el efecto en la formación de compuestos carbonados que pudieran generar compuestos intermediarios. En la Figura 22 se muestra que la glucosa se degrada completamente a la 7,5 hora para ambos sistemas. Pero esta degradación no se ve un aumento significativo en el COT durante el mismo tiempo para la zona del efluente. Con lo cual se indica que presenta un compuesto que pueda entregar cadenas de carbonos que ayuden a la formación de compuestos intermediarios para ambos sistemas.

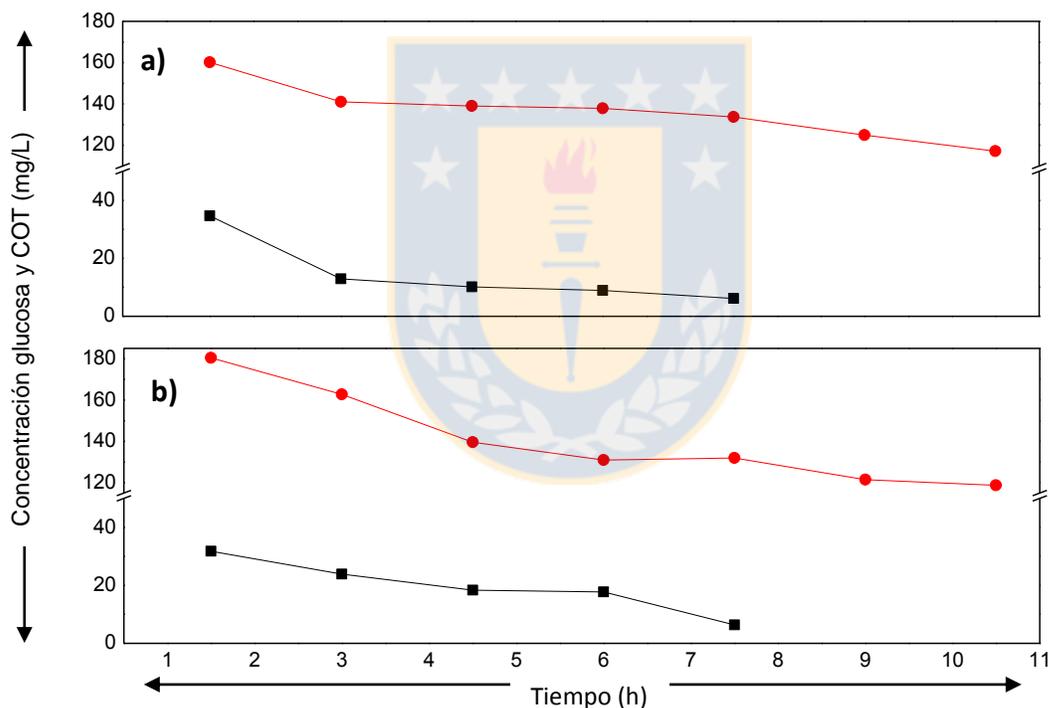


Figura 22. Relación glucosa versus carbono orgánica total para la zona del efluente. a) HFSSV-CCM con vegetación y b) HFSSV- CCM sin vegetación. (■) Glucosa y (●) carbono orgánico total.

La glucosa logro degradarse en su totalidad a las 8 horas luego de su carga para ambos sistemas. Cumpliendo altamente con su fácil degradación y asimilación por los microorganismos, sin embargo, la contribución para la generación de energía es aproximadamente de un 15% de la EC. Esto se debe a que la glucosa es un sustrato fermentable y presenta una alta competitividad por diferentes microorganismos (Chae *et al.*, 2009) Los productos de la fermentación se pueden encontrar como los AGV de cadena corta de carbonos (Wang *et al.*, 2009) que pueden proporcionar producción energética para microorganismos electrogénicos. Sin embargo, en este estudio no se observó presencia significativa que pudieran proporcionar mejoras en el desempeño eléctrico para ambos sistemas. La relación COT y glucosa solo se degrado en el tiempo no observándose aumento considerable de carbonos.



6. CONCLUSIÓN

- Con el aumento de la carga orgánica aplicada de 14 a 28 gDQO/m²d la producción de electricidad aumentó un 53,97% y 42,90% en el sistema con vegetación y sin vegetación, respectivamente. A pesar que las salidas de voltajes eran mayores en el último sistema, no logro duplicar la producción energía eléctrica.
- La cinética de degradación de la materia orgánica y nutriente se mantuvo constante después del primer día de cada ciclo para ambos sistemas con lo cual se podría disminuir los TRH. Las eficiencias de eliminación alcanzadas se encuentran en los rangos de 87 - 89% y 88,99 - 96,14% para MO y N-NH₄⁺ respectivamente. Esta degradación contribuyo en un 1,60 - 1,80% y 2,40-3,00% en la producción de energía eléctrica para el sistema con vegetación y sin vegetación respectivamente.
- Los compuestos intermediarios analizados de la degradación de la materia orgánica determinaron que el acetato presentó concentraciones promedio de 1,21mg/L que se degradó en las primeras 5h. Siendo el compuesto con mayor contribución en la producción de energía eléctrica. El butirato y propionato solo se observó esporádicamente y no fueron significativos para la producción de electricidad en este estudio. En el caso del peróxido no se pudo detectar concentraciones en todas las zonas en ambos sistemas.
- De acuerdo a los resultados obtenidos se acepta la hipótesis planteada en este trabajo.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA 1999 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, D.C.
- Arends, J. B. A., Van Denhouwe, S., Verstraete, W., Boon, N. and Rabaey, K. 2014. Enhanced disinfection of wastewater by combining wetland treatment with bioelectrochemical H₂O₂ production. *Bioresource Technology*. 155, 352–358.
- Białowiec, A., Davies, L., Albuquerque, A. and Randerson, P. F. 2012. Nitrogen removal from landfill leachate in constructed wetlands with reed and willow: Redox potential in the root zone. *Journal of Environmental Management*. 97, 22–27
- Camacho, J. V., Vico, M. del C. M., Andrés, M., Rodrigo, R., Fernández-Morales, F. J. and Cañizares, P. C. 2014. Energy production from wastewater using horizontal and vertical subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Engineering and Management Journal*.
- Corbella, C., Garfí, M. and Puigagut, J. 2014. Vertical redox profiles in treatment wetlands as function of hydraulic regime and macrophytes presence: Surveying the optimal scenario for microbial fuel cell implementation. *Science of the Total Environment*. 470–471, 754–758.
- Corbella, C., Puigagut, J. 2018. Improving domestic wastewater treatment efficiency with constructed wetland microbial fuel cells: Influence of anode material and external resistance. *Science of the Total Environment*. 631–632, 1406–1414.

- Chen, W., Lu, S., Jiao, W., Wang, M. and Chang, A. C. 2013. Reclaimed water : A safe irrigation water source . *Environmental Development*. 8, 74–83.
- Di Rienzo J., Casanoves, F., Balzarini, M., Gonzalez, I. Tableda, M., and Robledo, C. 2011. Infostat Statistical Software. Infostat Group. FCA National University of Córdoba, Argentina 336 pp.
- Do, M. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Liu, Y., Chang, S. W., Nguyen, D. D., Ni, B. J. 2018. Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: A mini review. *Science of the Total Environment*. 639, 910–920.
- Doherty, L., Zhao, X., Zhao, Y. and Wang, W. 2015a. The effects of electrode spacing and flow direction on the performance of microbial fuel cell-constructed wetland. *Ecological Engineering*. 79, 8–14.
- Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Hu, Y., Hao, X., Xu, L. and Liu, R. 2015b. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland - Microbial fuel cells. *Water Research*. 85, 38–45.
- Fang, Z., Song, H. L., Cang, N. and Li, X. N. 2013. Performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye and bioelectricity generation. *Bioresource Technology*. 144, 165–171.
- Fang, Z., Song, H. L., Cang, N. and Li, X. N. 2015. Electricity production from Azo dye wastewater using a microbial fuel cell coupled constructed wetland operating under different operating conditions. *Biosensors and Bioelectronics*. 68, 135–141.

- García, J., Corzo, A. 2008. Depuración con Humedales Construidos: guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial. Editorial UPC, Barcelona, España, 108 pp.
- Ge, Z., Zhang, F., Grimaud, J., Hurst, J. and He, Z. 2013. Long-term investigation of microbial fuel cells treating primary sludge or digested sludge. *Bioresource Technology*. 136, 509-514.
- Gude, V. G. 2016. Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview. *Journal of Cleaner Production*. 122, 287–307.
- Hanjra, M., Blackwell, J., Carr, G., Zhang, F. and Jackson, T. 2012. Wastewater irrigation and environmental health: Implications for water governance and public policy. *Environment Heal*. 215, 255-269.
- He, L., Du, P., Chen, Y., Lu, H., Cheng, X., Chang, B. and Wang, Z. 2017. Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 71, 388–403.
- Henze, M., Harremoës, P., LaCour-Jansen, J., Arvin, E. 2002. Wastewater treatment: biological and chemical processes. Springer Science, Heidelberg, Germany. 430 pp.
- Hu, Y., He, F., Ma, L., Zhang, Y. and Wu, Z. 2016. Bioresource Technology Microbial nitrogen removal pathways in integrated vertical-flow constructed wetland systems. *Bioresource Technology*. 207, 339–345.
- Jadhav, G. S. and Ghangrekar, M. M. 2009. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*. 717–723.

- Katalin, B. 2016. Bioelectrochemical treatment of municipal waste liquor in microbial fuel cells for energy valorization. *Bioresource Technology*. 112, 4406–4412.
- Khandan, N., Selvaratnam, t. and Pegallapati, A.K. 2014. Options for energy recovery from urban wastewaters. *Water and Environmental*. 0596-1.
- Lee, K., Ryu, W., Cho, S. and Lim, K. 2015. Comparative study on power generation of dual-cathode microbial fuel cell according to polarization methods. *Water Research*. 84, 43–48.
- Liang, J., Huang, Y., Chen, Z., Zhu, Y. and Zhao, F. 2011. A novel sediment microbial fuel cell with a biocathode in the rice rhizosphere. *Bioresource Technology*. 108, 55–59.
- Liu, L., Zhao, X., Zhao, N., Shen, Z., Wang, M., Guo, Y. and Xu, Y. 2013. Effect of aeration modes and influent COD / N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland. *Ecological Engineering*. 57, 10–16.
- Liu, S., Song, H., Wei, S., Yang, F. and Li, X. 2014. Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland-microbial fuel cell systems. *Bioresource Technology*. 166, 575-583.
- Logan, E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey, K. 2006. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*. 40, 5181-5192.

- López, 2016. Evaluación estacional de humedales construidos de flujo horizontal subsuperficial para la depuración de aguas servidas en zonas rurales: implicancias en la generación de metano.
- López, D., Fuenzalida, D., Vera, I., Rojas, K. and Vidal, G. 2015. Relationship between the removal of organic matter and the production of methane in subsurface flow constructed wetlands designed for wastewater treatment. 83, 296-304.
- Lu, L., Xing, D. and Ren, Z. J. (2015). Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 195, 115–121.
- Lyu, S., Chen, W., Zhang, W., Fan, Y. and Jiao, W. 2015. Wastewater reclamation and reuse in China : Opportunities and challenges. *Journal of Environmental Sciences*. 39, 86–96.
- Metcalf y Eddy. 2003. Wastewater Engineering: Treatment, and Reuse. McGraw-Hill, New York, USA, 1820 pp.
- Mohan, S. V., Raghavulu, S. V., Peri, D. and Sarma, P. N. 2009. Integrated function of microbial fuel cell (MFC) as bio-electrochemical treatment system associated with bioelectricity generation under higher substrate load. *Biosensors and Bioelectronics*. 24, 2021–2027.
- Nam, J., Kim, H., and Shin H. 2010. Ammonia inhibition of electricity generation in single-chambered microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 195, 6428–6433.

- Oon, Y., Ong, S., Ho, L., Wong, Y., Dahalan, F., Lehl, k. and Thung, W. 2016. Synergistic effect of up-flow constructed wetland and microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery. *Bioresource Technology* 203,190–197.
-
- Oon, Y., Ong, S., Ho, L., Wong, Y., Aini, F., Oon, Y., Kaur, H., Thung, W. and Nordin, N. 2017. Bioresource Technology Role of macrophyte and effect of supplementary aeration in up-flow constructed wetland-microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery. *Bioresource Technology*. 224, 265–275.
- Timmers, R.A., Rothballer, M., Strik, D., Engel, M., Schulz, S., Schloter, M., Hartmann, A., Hamelers. and B., Buisman, C. 2012. Microbial community structure elucidates performance of glyceria maxima plant microbial fuel cell. *Microbiol Biotechnol.* 94 ,537-54
- Pant, D., Bogaert, G. Van, Diels, L. and Vanbroekhoven, K. 2010. Bioresource Technology A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*. 22, 1533–1543.
- Ren, H., Tian, H., Gardner, C.L., Ren, T.L. and Chae, J. 2016. A miniaturized microbial fuel cell with three-dimensional graphene macroporous scaffold anode demonstrating a record power density of over 10,000 W/m³. *Nanoscale*. 8, 3539-33547.
- Roccaro, P., Verlicchi, P., Roccaro, P. and Verlicchi, P. 2018. Wastewater and reuse. *Environmental Science & Health*. 2, 61–63.

- Rozendal, R. A., Leone, E., Keller, J. and Rabaey, K. 2009. Electrochemistry Communications Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. *Electrochemistry Communications*. 11, 1752–1755.
- Salgot, M., Folch, M. and Unit, S. S. 2018. Wastewater treatment and water reuse. *Environmental Science & Health*.
- Suthersan, S.S. 2002. Natural and enhanced remediation systems a cradis. Lewis Publisher, Washington, DC.
- Sonawane, J. M., Yadav, A., Ghosh, P. C. and Adeloju, S. B. 2017. Biosensors and Bioelectronics Recent advances in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronic*. 90, 558–576.
- Song, H. 2015. Electron transfer mechanisms characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review. *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University.
- Superintendencia de Servicios Sanitarios 2016. Informe de Gestión del Sector Sanitario. 17 pp.
- Shen, X., Zhang, J., Liu, D., Hu, Z. and Liu, H. 2018. Enhance performance of microbial fuel cell coupled surface flow constructed wetland by using submerged plants and enclosed anodes. *Chemical Engineering Journal*. 351, 312–318.
- Slate, A. J., Whitehead, K. A., Brownson, D. A. C. and Banks, C. E. 2019. Microbial fuel cells: An overview of current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 101, 60–81.

- Stefanakis, A. I. and Tsihrintzis, V. A. 2012. Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chem. Eng. J.* 181,416-430.
- Srivastava, P., Yadav, A. K. and Mishra, B. K. 2015. The effects of microbial fuel cell integration into constructed wetland on the performance of constructed wetland. *Bioresource Technology.* 195, 223–230
- Srikanth, S., Pavani, T., Sarma, P. N. and Venkata Mohan, S. 2011. Synergistic interaction of biocatalyst with bio-anode as a function of electrode materials. *International Journal of Hydrogen Energy.* 36, 2271–2280.
- Venkata Mohan, S., Veer Raghavulu, S. and Sarma, P. N. 2008. Influence of anodic biofilm growth on bioelectricity production in single chambered mediatorless microbial fuel cell using mixed anaerobic consortia. *Biosensors and Bioelectronics.* 24, 41–47.
- Vera, I. 2012. Análisis de Funcionamiento y Patrones Asociativos de Sistema de Tratamiento Convencionales y Naturales de Aguas Servidas para la Eliminación de Materia Orgánica y Nutrientes. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales, Universidad de Concepción, Chile. 236 pp
- Venkata Mohan, S., Velvizhi, G., Annie Modestra, J. and Srikanth, S. 2014. Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 40, 779–797.
- Vidal, G. and Araya, F. 2014. Las Aguas servidas y su depuración en zonas rurales. Universidad de Concepción. 45 pp.

- Villasenor, J., Capilla, P., Rodrigo, M.A., Canizares, P. and Fernandez, F.J. 2013. Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland e microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates. *Water Resource*. 47,6731-6738.
- Vymazal, J. and Kröpfelová, L. 2008. Is concentration of dissolved oxygen a good indicator of processes in filtration beds of horizontal flow constructed wetlands en Wastewater Treatment. *Plant Dynamics and Management* 311-317.
- Vymazal, J. 2014. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters : A review. *Ecological Engineering*. 73, 724–751.
- Wang, J. and Wan, W. 2009 Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *Int Hydrogen Energy*. 34, 799-811
- Wang, J., Song, X., Wang, Y., Abayneh, B., Li, Y. and Yan, D. 2016. Nitrate removal and bioenergy production in constructed wetland coupled with microbial fuel cell: Establishment of electrochemically active bacteria community on anode. *Bioresource Technology*. 221, 358–365.
- Walter, X. A., Forbes, S., Greenman, J. and Ieropoulos, I. A. 2016. From single MFC to cascade configuration: The relationship between size, hydraulic retention time and power density. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 14, 74–79.
- Welcher, F. J. 1975. Standard methods of chemical analysis.6th ed. Vol. 2 Part B. New York. R.E. Krieger Pub. Co.

- Xu, L., Zhao, Y., Wang, X. and Yu, W. (2018). Applying multiple bio-cathodes in constructed wetland-microbial fuel cell for promoting energy production and bioelectrical derived nitrification-denitrification process. *Chemical Engineering Journal*. 344, 105–113.
- Yadav, A. K., Dash, P., Mohanty, A., Abbassi, R. and Mishra, B. K. 2012. Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal. *Ecological Engineering*. 47, 126–131.
- Zhao, Y., Collum, S., Phelan, M., Goodbody, T., Doherty, L. and Hu, Y. 2013. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: Batch and continuous flow trials. *Chemical Engineering Journal*. 364–370.



8. ANEXOS

Evolución del pH y temperatura en la zona del efluente.

En la Figura 23 muestra los resultados de pH de ambos sistemas HFSSV-CCM en la zona del efluente durante todo el proceso experimental.

El pH durante todo el periodo se mantuvo en lo rangos entre 6,08-7,85 y 6,14-7,74 para sistema C/v y S/v respectivamente. Los valores máximos se obtuvieron al inicio del segundo ciclo batch que correspondió al día 11 para ambos sistemas mientras que el valor más bajo se obtuvo para el cambio de carga orgánica (etapa II). Los valores promedio fueron de $7,01 \pm 0,41$ y $6,98 \pm 0,37$, para sistema C/v y S/v respectivamente. Sin embargo, para la etapa I ($14 \text{gDQO/m}^2\text{d}$) presentó una mayor variabilidad promedio de 6,07% y para la etapa II ($28 \text{gDQO/m}^2\text{d}$) fue de 4,8%.

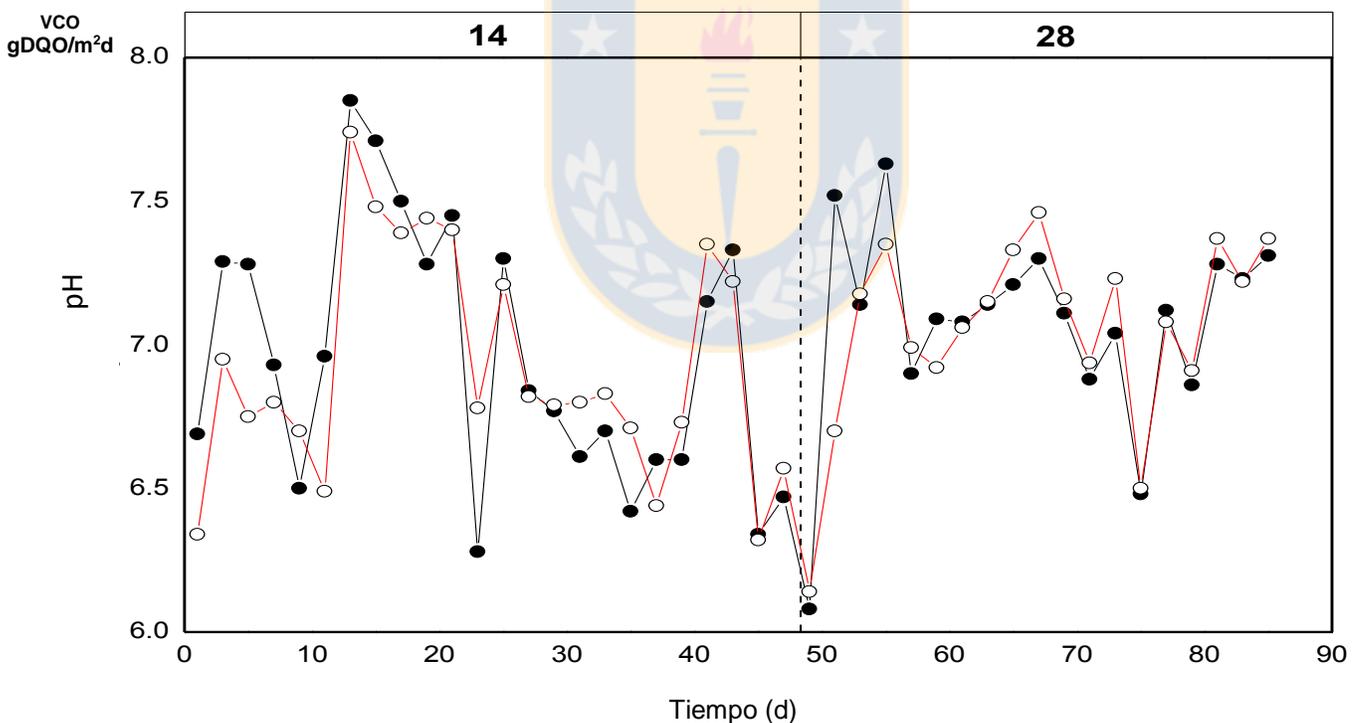


Figura 23. Evolución del pH [con vegetación (●), sin vegetación (○)] en efluente de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación.

En la Figura 24 se muestra las condiciones de temperatura en las que operaban ambos sistemas HFSSV-CCM. Se observa un aumento gradual de la temperatura a medida que se avanza en los días de operación para el sistema sin vegetación reporto la temperatura mínima de 14,90°C para el día 5 y máxima de 27,40°C para el día 63. La temperatura promedio fue de 19,78±3,2°C y 23,6±2,32°C para la etapa I y etapa II respectivamente.

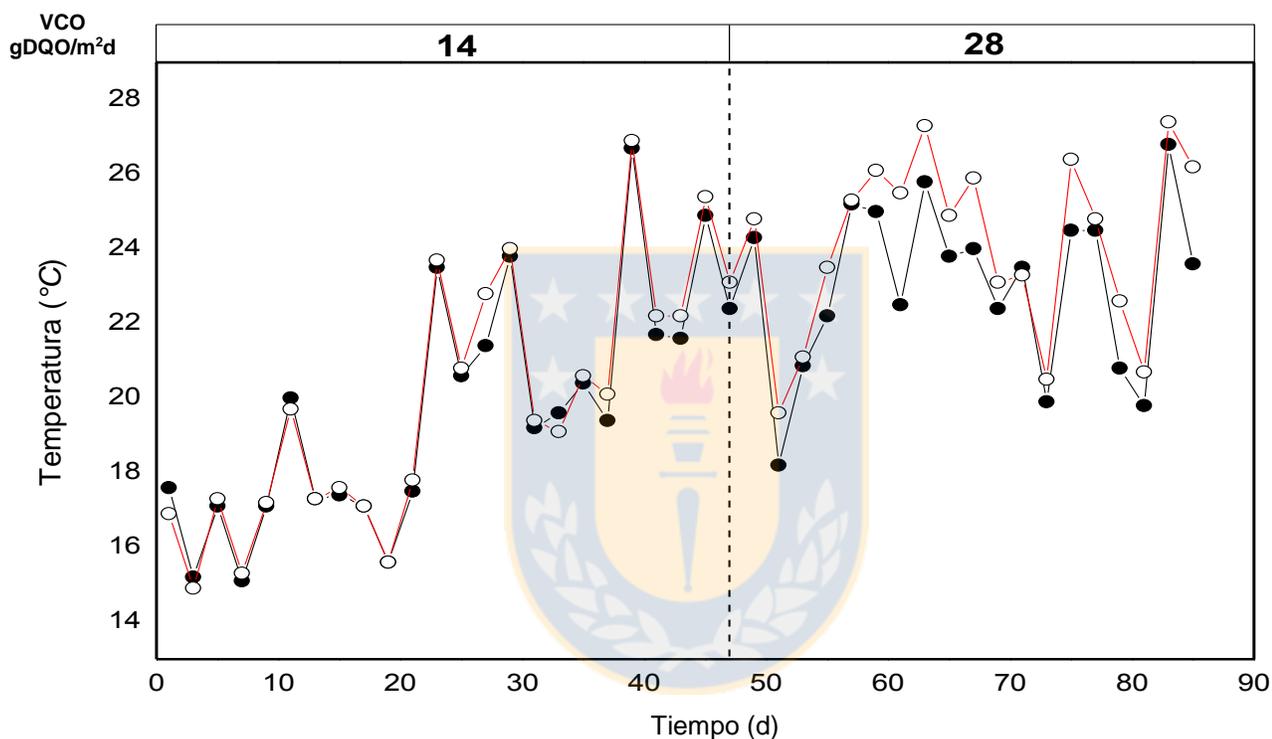


Figura 24. Evolución de la temperatura [con vegetación (●), sin vegetación (○)] en efluente de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación.

Evolución de POR y OD en todas las zonas (cátodo, ánodo y efluente) de operación.

Se analizaron los resultados de POR y OD en todas sus zonas ya que representan parámetros operacionales críticos para la producción de energía eléctrica. En la Figura 25 se muestra la concentración de oxígeno disuelto por cada zona de punto de monitoreo cátodo, ánodo y efluente. Para ambos sistemas, los valores promedio por zona fueron:

- a. **Cátodo:** Para el sistema C/v se obtuvo valor medio de $1,34 \pm 0,26$ mg/L donde el rango fue entre 0,90-2,03 mg/L. Presentando una variabilidad del 19.64%. El sistema S/v el valor medio fue de $1,47 \pm 0,31$ mg/L con un rango entre 1,00-2,74 mg/L y una variabilidad del 20,83%.
- b. **Ánodo:** Para el sistema C/v se obtuvo valor medio de $1,30 \pm 0,18$ mg/L donde el rango fue entre 0,80-1,70 mg/L. Presentando una variabilidad del 13.89%. El sistema S/v el valor medio fue de $1,42 \pm 0,28$ mg/L con un rango entre 1,00-2,10 mg/L y una variabilidad del 19,43%.
- c. **Efluente:** Para el sistema C/v se obtuvo valor medio de $1,32 \pm 0,24$ mg/L donde el rango fue entre 0,80-2,00 mg/L. Presentando una variabilidad del 17.93%. El sistema S/v el valor medio fue de $1,31 \pm 0,21$ mg/L con un rango entre 0,90-1,70 mg/L y una variabilidad del 15,87%.

Se observa que el cátodo para ambos sistemas fue relativamente mayor y gradualmente disminuyendo hasta el efluente. También el rango que opero durante todo el experimento fue de 0,8-2,70 mg/L.

En la Figura 26 se muestra el potencial óxido-reducción (POR) por cada zona de punto de monitoreo cátodo, ánodo y efluente. Para ambas etapas, los valores promedio por zona fueron:

- d. **Cátodo:** Para el sistema C/v se obtuvo valor medio de para ambas etapas de $241,79 \pm 46,24$ mV donde el rango fue entre 139,20-334,80 mV. Presentando una variabilidad del 19,13%. El sistema S/v el valor medio fue de $213,84 \pm 46,80$ mV con un rango entre 85,20-308,90 mV y una variabilidad del 22,73%.
- e. **Ánodo:** Para el sistema C/v se obtuvo valor medio para ambas etapas de $250,77 \pm 52,15$ mV donde el rango fue entre 148,80-371,50 mV. Presentando una variabilidad del 20,80%. El sistema S/v el valor medio fue de $204,05 \pm 50,10$ mV con un rango entre 17,40-305,90 mV y una variabilidad del 17,40%.
- f. **Efluente:** Para el sistema C/v se obtuvo valor medio para ambas de $239,56 \pm 42,42$ mV donde el rango fue entre 158,30-329,30 mV. Presentando una variabilidad del 17,71%. El sistema S/v el valor medio fue de $198,48 \pm 56,03$ mV con un rango entre 12,30-310,20 mV y una variabilidad del 12,30%.

El sistema S/v se observó menores valores de POR, además, de un gradiente que va disminuyendo de catado a efluente. Los valores más bajos se observaron para el ciclo 1 etapa I. En comparación al sistema C/v presenta valores más altos. De igual manera en la etapa I para ambos sistemas presenta una mayor dispersión de los datos posteriormente en la etapa II se mantiene una tendencia en todas las zonas. El rango que opero durante todo el experimento fue de 12,30-371,50 mV.

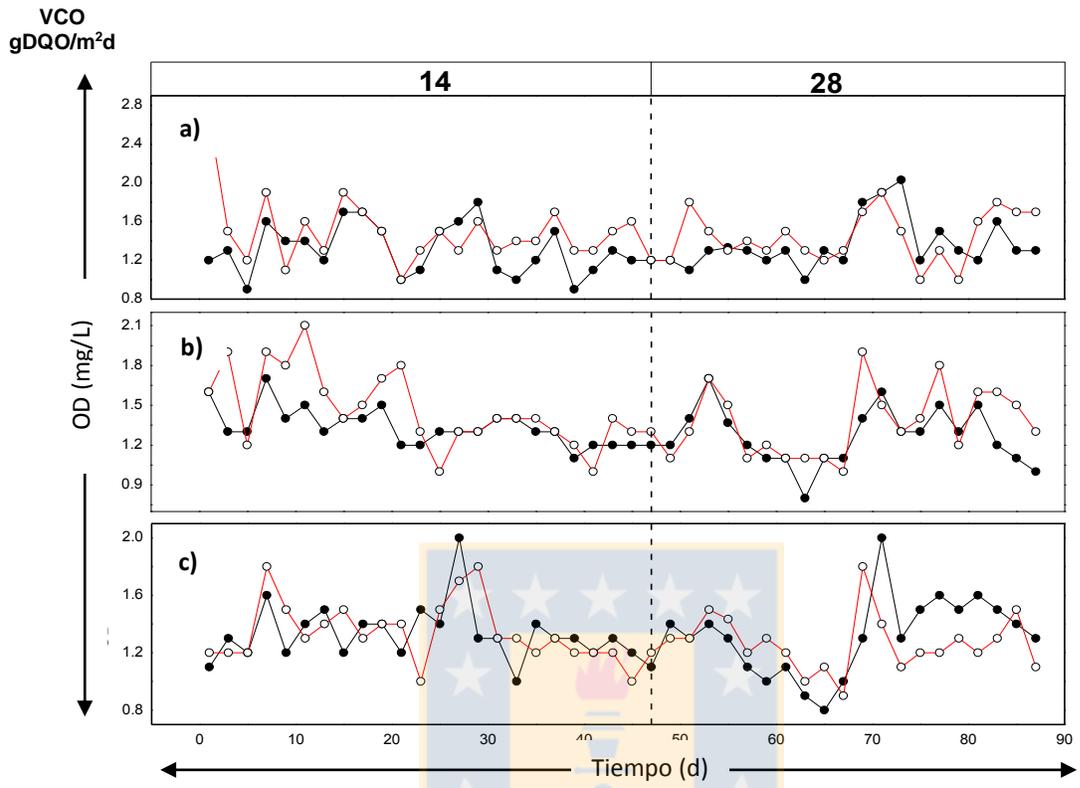


Figura 25. Evolución del oxígeno disuelto [con vegetación (●), sin vegetación (○)] de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación. Donde a) cátodo, b) ánodo y c) efluente.

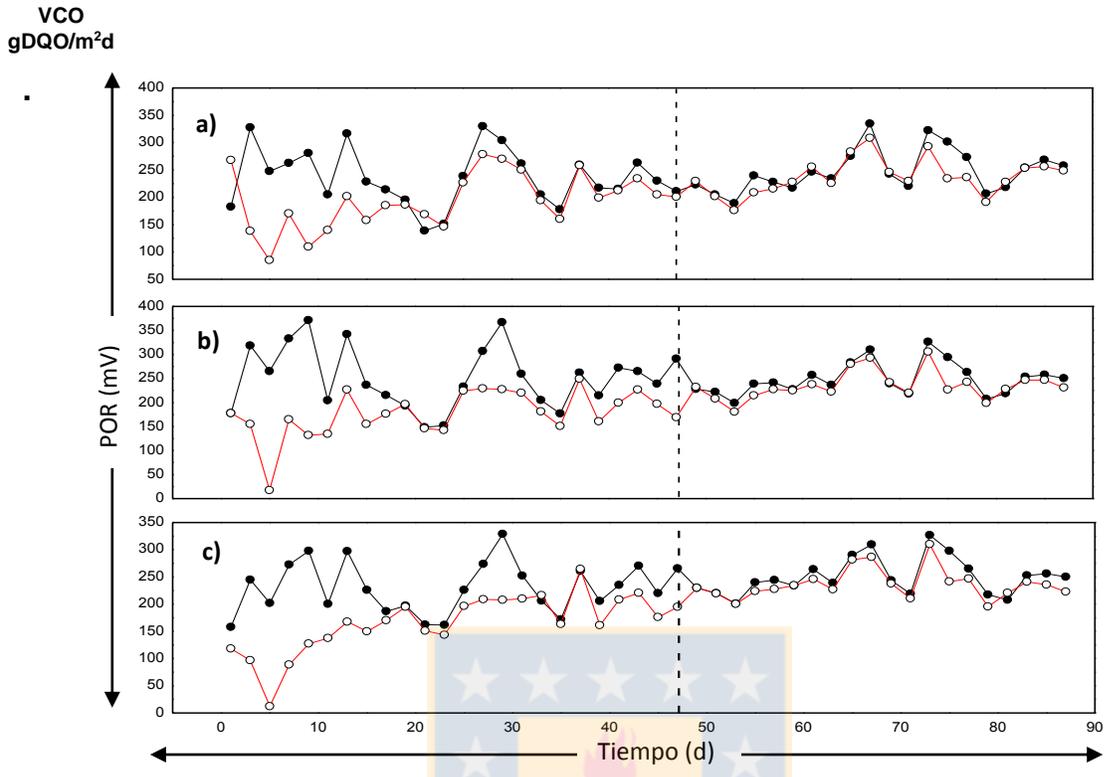


Figura 26. Evolución del potencial oxido reducción [con vegetación (●), sin vegetación (○)] de HFSSV-CCM durante el tiempo de operación. Donde a) cátodo, b) ánodo y c) efluente.