



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

ESTUDIO DE SEPARADORES DE SEMI-REACCIONES EN HUMEDALES  
ARTIFICIALES ASISTIDOS ELECTROQUÍMICAMENTE

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

PRESENTA:  
I.Q. SAIRA ITZEL ORTIZ ZAMORA

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ, FACULTAD DE QUÍMICA

COMITÉ TUTORAL  
DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ, FACULTAD DE QUÍMICA  
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FACULTAD DE QUÍMICA  
DRA. GABRIELA ELEONORA CHÁVEZ MOELLER, FACULTAD DE  
INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## JURADO ASIGNADO.

Presidente: Dr. Pedro Roquero Tejeda  
Secretario: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez  
1er. Vocal: Dra. Gabriela Eleonora Moeller Chávez  
2do. Vocal: Dra. María Guadalupe Salinas Juárez  
3er. Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Conjunto E de la  
Facultad de Química, UNAM

## TUTORA DE TESIS:

Profa. Dr. Ing. María del Carmen Durán Domínguez

---

FIRMA

## **D E C L A R A T O R I A**

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

---

I. Q. SAIRA ITZEL ORTIZ ZAMORA

## RECONOCIMIENTOS

Los reactivos y materiales empleados en esta investigación fueron parcialmente financiados por los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME, “Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM”, “Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM” y “Desarrollo de material didáctico para las asignaturas Ingeniería Ambiental y estancia académica de la carrera de Ingeniería Química con base en estudios de caso” Claves EN103704, PE101709 y PE100514, respectivamente, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, DGAPA, y del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Clave 50009067.

Agradezco al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM por su valioso apoyo en especie de algunos materiales y de equipo de cómputo académico a través del Subcomité Académico por Campo del Conocimiento de Ingeniería Ambiental.

Reconozco y aprecio el apoyo que recibí de la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM para la realización de la estancia de investigación en el Centro Helmholtz de Investigaciones Ambientales en Leipzig, Alemania, con el Dr. Uwe Kappelmeyer, a quien agradezco su amabilidad y la posibilidad que me dio de trabajar en la UFZ.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de tiempo completo otorgada para la realización de la maestría.

A la Dra. María del Carmen Durán por permitir mi estancia en sus laboratorios y brindarme la confianza para realizar esta investigación. A la Dra. María Guadalupe Salinas agradezco su tiempo, amabilidad y paciencia. Al Dr. Pedro Roquero aprecio las asesorías brindadas durante la elaboración de esta investigación. A la Dra. Gabriela Moeller y el Dr. Javier Garfias por su colaboración y aporte para la mejora de esta tesis.

# DEDICATORIA

Este trabajo no es solo producto de mi esfuerzo, detrás de esta tesis está mi familia y mis amigos que son como mi familia, todos los que de diferentes maneras me demuestran su cariño y apoyo. Me maravilla pensar que hemos coincidido en este mundo por un rato.

Esta maestría también es tuya doctora Margarita Zamora, mamá, maestra y sembradora incansable. Eres diferente a cualquier mamá y te admiro mucho. Gracias por todo lo que has hecho por mí y por mi hermano. Para Cristian, a quien admiro por sus logros y de quien estoy muy orgullosa, que esto te motive Ingeniero. Los amo.

A Luis Manuel UR, agradezco que hayas estado a mi lado durante todo este camino, con paciencia y cariño, eres reflejo de la linda familia que tienes y a quien agradezco también el afecto que me han brindado.

A mis amigos de la UAM: Yadira, Isabel, Xoch, Yon, Esteban, Gil y al Prof Tapia, gracias por su amistad. A mis compañeros y amigos de la maestría que durante dos años hicieron agradable el camino: Walther, José Juan, D'Angelo, Leonel, Lalo, Raúl, Irvine, Héctor y André. Agradezco también a Mitzi, Liz, Arany y Marianita por el apoyo y sus palabras de aliento.

La UNAM me ha permitido cumplir una meta más y conocer a personas como Jorge, Emille y el Sr. Benjamín de quienes siempre he recibido más de lo que he dado. Gracias a Nick Kalis, en Leipzig, Alemania, por su hospitalidad y deliciosa comida, al grupo de la UFZ por el caluroso recibimiento.

A la Dra. Lupita Salinas por recibirme siempre con una sonrisa, gracias por ser tan paciente, por mostrarme el lado hermoso de la investigación y siempre estar a un lado de mi con tus sugerencias y conocimientos, eres una gran asesora.

Finalmente, dedico esta tesis a quienes, se esfuerzan y añoran el momento de decir: ¡Lo logré!: Für mich.

## Tabla de contenido

Índice de tablas .....	9
Índice de figuras.....	9
Glosario .....	10
Nomenclatura .....	12
RESUMEN .....	14
ABSTRACT .....	15
CAPÍTULO 1. Problemática .....	16
1.1 Introducción.....	16
1.2 Justificación.....	19
1.3 Antecedentes .....	20
1.4 Hipótesis .....	22
1.5 Objetivos.....	22
<b>1.5.1 Objetivo general</b> .....	22
<b>1.5.2 Objetivos particulares</b> .....	22
CAPÍTULO 2. Marco teórico .....	24
2.1. Humedales artificiales .....	24
<b>2.1.1. Planta</b> .....	25
<b>2.1.2. Medio de soporte</b> .....	26
<b>2.1.3. Población microbiana</b> .....	27
<b>2.1.4. Material en degradación</b> .....	28
2.2. Electroquímica.....	28
2.3. Celdas de combustible microbianas (CCM) .....	29
<b>2.3.1. Electroodos</b> .....	31
<b>2.3.2. Circuito eléctrico</b> .....	33
<b>2.3.3. Microorganismos</b> .....	33
<b>2.3.4 Separador</b> .....	34
2.4. Humedales artificiales asistidos electroquímicamente, HAAE .....	35

2.5. Materiales propuestos como separador de semi-reacciones .....	37
<b>2.5.1. Barro y arcilla</b> .....	38
<b>2.5.2. Pellón</b> .....	38
CAPÍTULO 3. Metodología.....	40
3.1. Diseño del sistema experimental.....	40
<b>3.1.1. Configuración de los reactores</b> .....	42
<b>3.1.2. Composición del humedal artificial asistido electroquímicamente a escala laboratorio</b> .....	43
3.2 Muestreo.....	46
3.3. Métodos analíticos .....	46
<b>3.3.1 Mediciones de concentración de materia orgánica medida como la demanda química de oxígeno (DQO total), concentración de N-amoniaco, nitratos, nitritos y sulfatos</b> .....	47
<b>3.3.2 Medición de potencial de hidrógeno (pH), temperatura, T, conductividad eléctrica, CE y potencial redox, pOR</b> .....	48
<b>3.3.3 Medición de parámetros eléctricos: voltaje, corriente, potencia</b>	
48	
3.4. Análisis microbiológicos .....	49
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión.....	51
4.1. Parámetros eléctricos.....	53
4.2. Curvas de polarización.....	56
4.3. Parámetros físico-químicos .....	61
<b>4.3.1 Temperatura</b> .....	61
<b>4.3.2 Conductividad eléctrica</b> .....	63
<b>4.3.3 Potencial de hidrógeno</b> .....	64
<b>4.3.4 Potencial de óxido-reducción</b> .....	66
4.4. Análisis de la calidad del agua.....	67
<b>4.4.1 Materia orgánica medida como DQO</b> .....	67

<b>4.4.2 Concentración de nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal y sulfatos</b> .....	68
4.5. Tendencia de remoción-producción de electricidad.....	74
4.6. Vitalidad de la planta .....	74
4.7. Ensayo microbiológico .....	77
<b>4.7.1 Determinación de la naturaleza aerobia o anaerobia del consorcio</b> .....	77
<b>4.7.2 Determinación de la capacidad de biodegradar glucosa</b> .....	78
<b>4.8.3 Determinación de la capacidad de reducir nitratos</b> .....	80
4.8. Discusión final.....	81
CAPÍTULO 5. Conclusiones y recomendaciones.....	84
5.1. Conclusiones .....	84
5.2. Recomendaciones .....	85
ANEXOS .....	88
ANEXO A Métodos analíticos .....	88
ANEXO B Análisis microbiológicos.....	103
ANEXO C Análisis estadísticos .....	107
ANEXO D Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación.....	126
BIBLIOGRAFÍA .....	127

## Índice de tablas

Tabla No.	Título	_Página
Tabla 2.1.	Principales variables consideradas en CCM (Revelo y col., 2013)	31
Tabla 3.1.	Diseño experimental del sistema	41
Tabla 3.2.	Concentración de nutrientes del agua residual sintética	45
Tabla 4.1.	Etapas de la experimentación	51
Tabla 4.2.	Resumen de los datos experimentales	52
Tabla 4.3.	Comparación de datos obtenidos a 5600, 1000, 560 y 10 $\Omega$	54
Tabla 4.4.	Promedios de densidad de potencia máxima	56
Tabla 4.5.	Valores promedio de pH en los reactores para las diferentes etapas experimentales	65
Tabla 4.6.	Promedios de porcentaje de remoción de materia orgánica medida como DQO	68
Tabla 4.7.	Concentración promedio de nitritos en las etapas experimentales (mg/L)	70
Tabla 4.8.	Resultados obtenidos utilizando el Caldo de Tioglicolato (Brewer, 1940)	79
Tabla 4.9.	Resultados obtenidos empleando el Medio Basal de Hugh y Leifson (Hugh y Leifson, 1953)	80
Tabla 4.10.	Comparación del desempeño de sistemas de laboratorio en la producción de electricidad a partir de humedales artificiales	83

## Índice de figuras

Figura No.	Título	Página
Figura 1.1.	Escenario de referencia para la producción de energía (IEO, 2017)	17
Figura 2.1.	Componentes principales de una CCM de cámara doble	30
Figura 3.1.	Configuración de los reactores	41
Figura 3.2.	Componentes del humedal HAAE (RPP, reactor separador pellón planta)	43
Figura 4.1.	Humedales artificiales asistidos electroquímicamente	53
Figura 4.2.	Valores de densidad de potencia en los reactores 1, 2, 3, 4 y 5	56
Figura 4.3.	Curva de polarización correspondiente a la máxima densidad de potencia	58
Figura 4.4.	Densidad de potencia máxima	59
Figura 4.5.	Curvas de polarización en las diferentes etapas experimentales de R3-RBP	59
Figura 4.6.	Curvas de potencia en las diferentes etapas experimentales de R3-RBP	59
Figura 4.7.	Curvas de potencia con resistencia de 15000 $\Omega$ para todos los reactores	60
Figura 4.8.	Curvas de polarización con resistencia de 15000 $\Omega$ para todos los reactores	60
Figura 4.9.	Temperatura de reactores	62
Figura 4.10.	Valores de conductividad eléctrica	63
Figura 4.11.	Relación conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )-temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en el R3-RBP	64
Figura 4.12.	Resultados de potencial de óxido-reducción	66
Figura 4.13.	Concentración de nitratos en las etapas experimentales	69
Figura 4.14.	Relación potencial redox (mV)-nitratos (mg/L) en Reactor 3	70
Figura 4.15.	Concentración de nitratos-nitritos-nitrógeno amoniacal en el ARS y en el efluente del R3	72
Figura 4.16.	Concentración de sulfatos durante la experimentación	73
Figura 4.17.	Relación potencial redox (mV)-sulfatos (mg/L) (R3-RBP)	73
Figura 4.18.	Tendencia de remoción de materia orgánica y producción de electricidad	75
Figura 4.19.	Vitalidad de la planta con respecto a la altura	76
Figura 4.20.	Planta de reactor 5 con altura mayor a 150 cm	76
Figura 4.21.	Tubos positivos en la prueba de reducción de nitratos	81

## Glosario

Término	Definición
Barro	<p>Voz prerromana, quizá de origen celta; cf. irl. Medio broch 'basura' y galo barro 'matojo'</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. m. Masa que resulta de la mezcla de tierra y agua (Acepción utilizada en esta tesis)</li> <li>2. m. Lodo que se forma en las calles cuando llueve</li> <li>3. m. Material arcilloso moldeable que se endurece por la cocción, utilizado en alfarería y cerámica</li> </ol>
Fermentación <i>versus</i> biorreacción	<p>Un problema causado por la ignorancia en temas de la biología es el uso indiscriminado del verbo fermentar y sus palabras derivadas por convertir bioquímicamente o bioconvertir o biodegradar o biorreaccionar. La palabra <b>fermentación</b> fue acuñada por Louis Pasteur para denominar a la biorreacción de conversión de la glucosa en un sistema totalmente cerrado en el que inoculó la levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> demostrando con ello que esta levadura podía transformar a la glucosa en alcohol etílico y bióxido de carbono. Cualquier otra <b>biorreacción NO ES UNA FERMENTACIÓN</b></p>
Nafion	<p>Producto de DuPont Inc., EE.UU., que muestra una alta selectividad a los protones (MIP, ver nomenclatura en las siguientes páginas)</p>
Pellón	<p>Nombre dado en México a un material textil sintético no tejido</p>
Petate	<p>Estera tejida de tule (Cabrera, 2002)</p>
Suponer <i>versus</i> asumir	<p>Un error muy común proveniente de la mala traducción del inglés del verbo <i>to assume</i> (que en esa lengua significa tanto suponer como asumir) es la de usar asumir por suponer en español. En el idioma español no son sinónimos asumir y suponer. Asumir viene del latín <i>assumĕre</i>. Significa: 1. tr. Atraer a sí, tomar para sí. 2. tr. Hacerse cargo, responsabilizarse de algo, aceptarlo. 3. tr. Adquirir, tomar una forma mayor. Por otro lado, suponer viene del latín <i>supponĕre</i>. Se conjuga como <i>poner</i>; tiene un participio irregular, <b>supuesto</b>. Significa: 1. tr. <b>Considerar como cierto o real algo a partir de los indicios que se tienen</b>. La vi con paraguas y supuse</p>

	<p>que llovía. 2. tr. Considerar como cierto o real algo que no lo es o no tiene por qué serlo. Supongamos que se llega a Júpiter. 3. tr. Considerar, a partir de los indicios que se tienen, que alguien o algo es de una determinada manera, o está en el estado o situación que se expresa. Lo suponía más inteligente. Te suponía en Cádiz. 4. tr. Implicar o llevar consigo algo. Hacer noche aquí supone un día más de camino. 5. tr. Tener determinado valor o importancia. ¿Cuánto supone un billete más? Ella supone mucho para mí. Felipe supone mucho en la empresa. Hay un par de expresiones coloquiales: un <u>suponer</u>, o es un <u>suponer</u> que significan: 1. exprs. coloqs. U. <b>para indicar que lo que se expresa es una suposición a modo de ejemplo</b> (www.rae.es)</p>
Tezontle	<p>Palabra de origen náhuatl. Lava volcánica porosa, de color rojizo, que por su ligereza y resistencia se usó mucho como material de construcción en las casas de la Ciudad de México. Etimología: cabellos de piedra (más apropiado sería piedra ligera como los cabellos<sup>1</sup>); de <i>tetl</i>, piedra, y <i>tzontli</i>, cabellera (Cabrera, 2002)</p>
Tule	<p>Palabra de origen náhuatl. Nombre común (par)a diversas plantas acuáticas, unas ciperáceas y otras tifáceas, cuyas largas hojas, e forma de espada angosta se emplean para tejer esteras, <b>petates</b>, sillas y algunos objetos más. Martínez lista diez plantas ciperáceas, 3 tifáceas, una gramínea y una pontederiácea. Las principales son del género <i>Cyperus</i> en diversas especies (<i>Cyperus canus</i> Presl; <i>Cyperus lacustris</i> L.; <i>Cyperus articulatus</i> L.). Entre las tifáceas se distinguen la <i>Typha latifolia</i> L. y la <i>Typha angustifolia</i> L., que son propiamente espadañas. Esta planta, muy abundante en los lagos del Valle de México, era y sigue siendo de gran utilidad en la vida de las poblaciones ribereñas. ... Etimología: <i>tullin</i>, o <i>tolin</i>, juncia o espadaña (M) (Cabrera, 2002)</p>

---

<sup>1</sup> Nota de la tutora

## Nomenclatura

Abreviatura	Definición
A	Área de la superficie del electrodo anódico (m <sup>2</sup> )
Abs	Absorbancia
andeva	Análisis de varianza ( <i>ANOVA</i> en inglés)
AR	Agua residual
ARS	Agua residual sintética
C	Concentración
CCM	Celdas de combustible microbianas
CE	Corriente eléctrica
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxígeno medida a los cinco días
DQO	Demanda química de oxígeno
GI	Grados de libertad
HAAE	Humedal artificial asistido electroquímicamente
i	Corriente eléctrica en amperios
<i>IEA</i>	Siglas en inglés para la Agencia Internacional de Energía
<i>LSD</i>	Siglas en inglés para la diferencia mínima significativa de Fisher
<i>Media LS</i>	La media estimada por mínimos cuadrados
MIC	Membrana de intercambio catiónico
MIP	Membrana de intercambio de protones
Mtep	Millones de toneladas equivalentes de petróleo
OD	Oxígeno disuelto
pH	Potencial de hidrógeno
pOR	Potencial de oxidación-reducción "redox"
<i>R</i>	Coefficiente de correlación de Pearson
RAP	Reactor con separador de arcilla y planta
RPPCA	Reactor con separador de pellón y planta en circuito abierto
RBP	Reactor con separador de barro y planta
RP	Reactor separado por pellón-sin planta
RPP	Reactor separado por pellón-con planta
SBE	Sistemas bioelectroquímicos
<i>Sig.</i>	Se pone un asterisco junto a cualquier diferencia que sea estadísticamente significativamente diferente de 0 al nivel de significancia seleccionado (Anexo C)

<b>Abreviatura</b>	<b>Definición</b>
SS	Sólidos suspendidos
U	Potencial en voltios
Vol.	Volumen del sustrato de la cámara anódica

**NOTA: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)**

## RESUMEN

Ante los efectos adversos del cambio climático y la inminente escasez de agua, resulta de gran interés el estudio de celdas de combustible microbianas (CCM) acopladas a un humedal artificial, denominadas como humedales artificiales asistidos electroquímicamente (HAAE). Este tipo de dispositivos proveen oportunidades para una producción de electricidad *in situ*, a partir de los compuestos biodegradables a eliminar.

El objetivo del presente estudio consistió en determinar la capacidad de diferentes tipos de materiales para ser utilizados como separadores entre los electrodos y las respectivas semi-reacciones que ocurren dentro de los HAAE. Para tal efecto se estudiaron tres materiales: pellón, barro y arcilla variando la resistencia externa del circuito que conectaba el ánodo y el cátodo (0, 10, 1000, 5600, 10000, 15000, 1800  $\Omega$ ). Los experimentos correspondientes se realizaron en reactores a escala de laboratorio con y sin presencia de macrófita (*Typha latifolia*) usando agua residual sintética simulando agua residual de tipo sanitario.

Para dar seguimiento al sistema experimental, se evaluó la influencia de parámetros indicadores de la calidad del agua a la entrada y a la salida de los reactores: materia orgánica medida como demanda química de oxígeno, DQO, nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal, sulfatos, pH, y temperatura; para determinar la capacidad de la CCM de producir electricidad conductividad eléctrica, voltaje y corriente eléctrica, también fueron medidos. Los resultados obtenidos, indican que el reactor con planta y con separador de barro (Reactor 3) demostró una producción de electricidad comparable con lo reportado en la literatura (22.622 mW/m<sup>2</sup>). No es posible relacionar la remoción de materia orgánica con la producción de electricidad, debido a que en el Reactor 3 no se obtuvieron altas remociones de materia orgánica (37-62%).

La etapa de mayor generación de potencia eléctrica ocurrió con la conexión de la resistencia externa de 15000  $\Omega$  en donde se obtuvo un promedio mínimo y máximo de 3.73-11.33 mW/m<sup>2</sup>, por lo que es posible argumentar que el cambio de resistencia eléctrica externa influye en el sistema.

Es necesario realizar más investigación en el tema a fin de determinar la óptima configuración de los HAAE para la producción de electricidad a escala real.

Palabras clave: **Humedales artificiales asistidos electroquímicamente, separadores de semi-reacciones, agua residual, remoción de contaminantes, producción de electricidad**

## ABSTRACT

Faced with the adverse effects of climate change, caused in large part by the production of electricity from fossil fuels, and the imminent scarcity of water, the study of microbial fuel cells coupled with an artificial wetland is of great interest. This system is known as electrochemically assisted constructed wetlands (EACW) which provides opportunities for *in-situ* electricity production, from the biodegradable compounds to be eliminated.

The objective of the present study was to determine the capacity of different types of materials to be used as separators between the electrodes and the respective semi-reactions that occur within EACW. For this purpose, three materials were studied: non-woven textile type polymer material, earthen and clay, varying the external resistance for the electricity conduction (0, 10, 1000, 5600, 10000, 15000, 18000 ohms). The experiments were carried out on laboratory scale reactors with and without the presence of macrophyte (*Typha latifolia*) using synthetic wastewater simulating sanitary waters.

To monitor the experimental system, the influence of water quality indicators on the entrance and exit of the reactors was evaluated: electric conductivity, voltage, current, electrical power, organic matter measured as chemical oxygen demand, COD, nitrates, nitrites, ammonia nitrogen, sulfates, pH and temperature. The obtained results indicate that the reactor with the plants and earthen separator (Reactor 3) showed a remarkable production of electricity (22.622 mW/m<sup>2</sup>). No correlation was found between the production of electricity and the degradation of organic matter because the high removal of COD was not obtained in this reactor (37-62%).

The greatest electrical power generation occurred when an external resistance of 15000  $\Omega$  was introduced during which a minimum and maximum average of 3.73-11.33 mW/m<sup>2</sup>, respectively, was obtained. For this reason, it is possible to argue that a change in resistance influences the system.

Further research on this topic needs to be done, in order to determine the optimal configuration of EACW for electrical production.

Key words: **Electrochemically assisted constructed wetlands, semi-reactions separators, wastewater, pollutant removal, electricity production**

# CAPÍTULO 1. Problemática

El incremento en la población mundial conlleva a un aumento en la demanda de electricidad, en 2016, el 81% de esta electricidad provenía de combustibles fósiles, lo que provoca grandes emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera (IEO, 2017). A partir de esta situación, se estudian diversas tecnologías que contribuyan a la generación de electricidad con procesos sustentables, tales como la energía eólica, la solar, la hidráulica o la biomasa, entre otras.

La generación de electricidad *in situ* a partir materia orgánica, se plantea en este trabajo como una posibilidad que abre nuevas líneas de investigación en el área de la ingeniería ambiental, con una perspectiva de sentido social al considerar que esta tecnología se implementaría en comunidades remotas en donde no es posible el suministro de electricidad por medio de fuentes renovables.

En busca de mayor eficiencia para la producción de electricidad en HAAE es necesario el estudio de materiales que confinen las semi-reacciones, de manera que estas se lleven a cabo sin que una afecte a la otra y esto pueda ser implementando en humedales artificiales, donde la materia orgánica se biodegrada.

## 1.1 Introducción

En la actualidad, el planeta enfrenta una crisis energética. El suministro de energía por fuentes tradicionales, tales como los combustibles fósiles, contamina el ambiente y no está basado en un proceso cíclico, por lo tanto, es necesario considerar fuentes de energía limpia y renovable.

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (*IEA*, por sus siglas en inglés), la demanda de energía global en el mundo fue de 14,050 millones de toneladas equivalentes de petróleo, Mtep, de la cual el 25% se produjo a partir de fuentes renovables (IEO, 2017).

Los recursos más utilizados para obtener energéticos en el mundo son: el petróleo (33.3%), el carbón (28.1%) y el gas natural (24.1%) (BP Global, 2017). El pronóstico de la *IEA*, prevé que las necesidades energéticas globales crecerán 30% durante el

período 2016 - 2040, tal como se muestra en la Figura 1.1. Se espera que los combustibles fósiles participen en un 25% de este incremento (IEO, 2017).

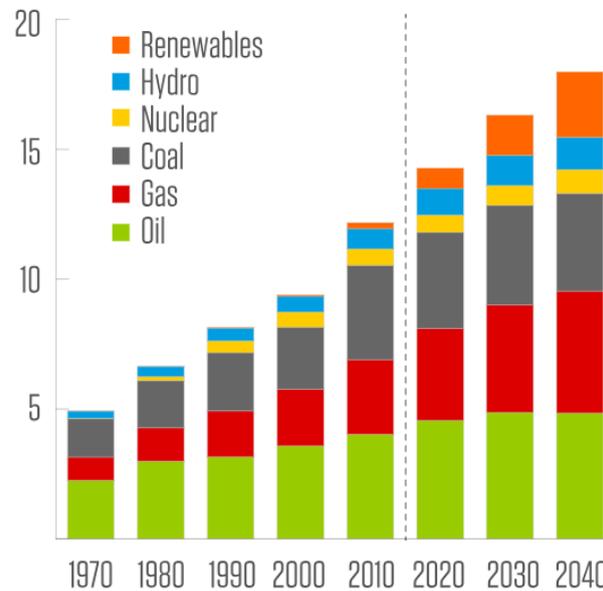


Figura 1.1. Escenario de referencia para la producción de energía (IEO, 2017)

Sin embargo, estos recursos son limitados y ocasionan un daño irreversible al ambiente. Ante esta situación es importante encontrar fuentes de energía alternas tales como la energía eólica, la solar, la hidráulica, la mareomotriz<sup>2</sup> y la biomasa.

Recientemente se investigan métodos de producción, almacenamiento y conversión de energía de forma limpia y descentralizada, que contribuyen a la producción de electricidad en el mismo lugar que se consume.

En 2016, se calculaba que más de 500 mil viviendas en México no contaban con electricidad, esto principalmente en zonas indígenas y rurales (Cámara de Diputados, 2016). Ante la problemática expuesta y la posibilidad que existe para la producción de electricidad a partir de la degradación de materia orgánica, se estudian las celdas de combustible microbianas acopladas a humedales artificiales con la posibilidad de depurar aguas residuales mientras se produce electricidad.

<sup>2</sup> Mareomotriz, adjetivo usado para definir la energía obtenida del movimiento de las mareas ([www.rae.es](http://www.rae.es))

Una tecnología utilizada para generar electricidad es el uso de celdas bio-electroquímicas, en las que se genera electricidad a partir de la degradación de materia orgánica. Una celda electroquímica consta de dos electrodos (ánodo y cátodo), cada uno sumergido en un electrolito, que pueden o no, estar unidos por un puente salino y se conectan por medio de una resistencia eléctrica externa que permite el paso de los electrones, los componentes pueden alojarse en uno o dos recipientes (uno para el ánodo y el otro para el cátodo, en este caso con un puente salino o membrana selectiva de cationes de por medio).

En el o los recipientes se llevan a cabo dos semi-reacciones: la oxidación que tiene lugar en el ánodo, y la reducción se realiza en el cátodo; sin embargo, con el objetivo de lograr una mayor eficiencia en la producción de electricidad por medio de una celda electroquímica implementada en un humedal, es necesario el estudio de materiales que funcionen como separadores de modo que confinen las dos semi-reacciones, para que éstas se lleven a cabo sin que una afecte a la otra.

En la última década, se han realizado estudios en la generación de corriente eléctrica resultante del metabolismo microbiano por medio de una celda de combustible microbiana. La implementación de este sistema bio-electroquímico (SBE) en un humedal artificial para el tratamiento de agua residual (AR) proporciona un doble beneficio: generación de electricidad y disminución de contaminantes en el AR, a estos sistemas se les denomina humedales artificiales asistidos electroquímicamente (HAAE) (Salinas-Juárez, 2016).

Existen ya membranas de intercambio protónico (MIP) que se emplean en sistemas electroquímicos, como el Nafion®N117, sin embargo, se han reportado problemas con este material como la contaminación del ánodo con oxígeno, la transferencia aniónica en lugar de protónica, la contaminación biológica, así como su alto costo, ya que el precio de la membrana de Nafion®N117 es de aproximadamente MX\$49,111.00/m<sup>2</sup> (Nafion™ Store, 2016). Por lo anterior, es importante el estudio de materiales alternativos que brinden nuevas posibilidades para separar las reacciones en los sistemas electroquímicos y al mismo tiempo lograr una mayor generación de electricidad.

## 1.2 Justificación

La generación de electricidad *in situ* a partir de biomasa, es un tema relevante de investigación en la actualidad, que busca aminorar el cambio climático y sus efectos nocivos en la vida humana. En 2017, la demanda mundial de energía aumentó un 2,1%, 72% de este crecimiento se cubrió con combustibles fósiles, 25% con energías renovables y el resto con energía nuclear (IEO, 2017). Esta dependencia en el consumo y producción de combustibles fósiles como una fuente de energía mayoritaria, provoca un agotamiento rápido de las reservas de estos combustibles no renovables y consecuencias sobre la Tierra debidas al cambio climático. Esto ha motivado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alterna (energías renovables).

Ante esta situación, los sistemas bio-electroquímicos en los que se puede generar electricidad *in situ* de manera sustentable como las celdas de combustible microbianas o celdas electroquímicas resultan de gran interés. Una celda de combustible microbiana vegetal, utiliza como fuente principal de combustible:<sup>3</sup> biomasa<sup>4</sup>, proveniente de una especie vegetal que captura energía química proveniente del sol para convertirla en energía eléctrica. La generación de electricidad a partir de biomasa en una CCM es un tema de investigación relevante para aminorar el cambio climático y sus efectos nocivos en la vida humana (Revelo y col., 2013).

La materia orgánica es uno de los principales constituyentes en los residuos sólidos y líquidos (agua residual), lejos de ser considerada como contaminante, se convierte en una fuente de alimentación para ciertas bacterias que son capaces de transformar la energía química en electricidad mediante pilas de combustible microbianas (Esteve-Núñez, 2008).

Por medio de los sistemas bio-electroquímicos, SBE, se ha logrado producir potencia eléctrica a escala de laboratorio. Doherty y colaboradores (2015) lograron estimar la potencia eléctrica que puede ser producida por humedales artificiales asistidos electroquímicamente, HAAE, lo que demuestra que su aplicación puede ser una buena

---

<sup>3</sup> Combustible: Adjetivo usado para referirse a algo que puede arder. En este caso se refiere a un material que puede ser aprovechado energéticamente

<sup>4</sup> Biomasa: Se refiere a los exudados de la planta y al material y tejidos sin vida de la misma

alternativa de solución, para satisfacer las necesidades eléctricas de comunidades apartadas o incluso en las zonas suburbanas.

A pesar de ser una tecnología recientemente estudiada existen diversas investigaciones que analizan los distintos factores que afectan el desempeño eléctrico en una CCM: el material de los electrodos (Hou y col., 2012), la configuración (Rismani-Yazdy y col., 2011), el tipo de separador utilizado (Sharma y Li, 2010), el sustrato (Bond y Lovley, 2003; Choi y col., 2013), los microorganismos (Oh y col. 2004) y, desde hace algunos años, en los Laboratorios 301, 302 y 303 de la Facultad de Química de la UNAM se estudian las variables que intervienen en la producción de electricidad como el medio de empaque (Salinas-Juárez, 2016) o el tipo de flujo (Miranda-Méndez, 2017). Los grandes progresos tecnológicos han permitido avances importantes al respecto, aunque todavía existen diferentes factores a estudiar que pueden mejorar significativamente el rendimiento y eficiencia de estos sistemas.

Basando la investigación en los mejores resultados obtenidos por estudios previos (Miranda-Méndez, 2017; Salinas-Juárez, 2016) se propone la implementación de materiales no estudiados en estos sistemas, entre los que podrían ser considerados el barro, la arcilla expansiva y el pellón como separadores de semi-reacciones en CCM acopladas a humedales artificiales, lo que abre nuevas posibilidades de estudio en la generación de electricidad a menor costo y hacer factible su uso a escala real.

Un componente importante en la configuración de las CCM es el separador de semi-reacciones electroquímicas, es por eso que esta investigación evalúa materiales como el pellón, el barro y la arcilla considerando su uso como separadores de las reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo, teniendo en cuenta la necesidad de minimizar la concentración de materia orgánica (M.O) en el cátodo y de impedir el paso del oxígeno del cátodo hacia el ánodo.

### **1.3 Antecedentes**

Un sistema bio-electroquímico (SBE) es un sistema electroquímico en el cual microorganismos electroquímicamente activos catalizan las reacciones que se llevan a cabo en el ánodo y en el cátodo (Rozendal y col., 2008).

Los SBE se han desarrollado recientemente como una tecnología prometedora. En este sistema las bacterias interactúan con los electrodos aceptando o suministrando electrones a través de un circuito eléctrico.

El SBE más común es la celda de combustible microbiana (CCM) en la que se genera energía útil a partir de donadores de electrones como los presentes en aguas residuales, este transporte de carga es conocido como transferencia de electrones extracelular.

En la última década ha existido un enorme interés por el mejoramiento de las CCM a través de estudios amplios de la configuración de celdas, selección y modificación del material de electrodo y el estudio de membranas de intercambio protónico con una alta eficiencia en la conductividad eléctrica (Rabaey y col., 2007).

Aunque existen diversos estudios sobre humedales artificiales y celdas de combustible microbianas, la combinación de estos dos sistemas es una tecnología que surgió en la última década y que se está estudiando con interés. El primer estudio sobre HAAE fue realizado por Yadav y colaboradores en 2012. Consistía en un HA de flujo vertical empacado con un electrodo de grafito y una membrana de separación de protones de fibra de vidrio, diseñado para tratar un colorante azoico en agua residual sintética.

De manera similar existen diversas investigaciones que analizan el desempeño de los HAAE para remover materia orgánica, medida como DQO, y para generar electricidad. Entre los diferentes factores que se han estudiado se encuentran: el tipo de separador utilizado (Fang y col., 2013; Yadav y col., 2012), el flujo (Villaseñor y col., 2013; Zhao y col., 2013), los electrodos (Doherty y col., 2015; Liu y col., 2014), el efecto de la carga orgánica (Liu y col., 2014), la comunidad microbiana (Lu y col., 2015) y, desde el 2011, en los Laboratorios 301, 302 y 303 de la Facultad de Química de la UNAM se estudian las variables que puedan intervenir para la producción de electricidad como el medio de empaque (grafito en polvo y tezontle), el empaque anódico, la especie vegetal, así como el régimen de flujo más adecuado para las reacciones bio-electroquímicas (Erazo-Cortés, 2015; Miranda-Méndez, 2017; Ramírez-Martínez, 2017; Salinas-Juárez, 2016).

Un parámetro más apropiado para comparar resultados entre las diferentes investigaciones en CCMs puede ser la energía neta recuperada ya que se basa en las características del agua residual sintética y no depende de las dimensiones de la CCM (Ge y col., 2014). La más alta recuperación de energía neta alcanzada por un HAAE es de 0.047 kW/kg de DQO (Liu y col., 2014), dos órdenes de magnitud por debajo de la energía teórica (3.86 kW/kg de DQO) para la oxidación de DQO a CO<sub>2</sub> y agua (Doherty y col., 2015).

## **1.4 Hipótesis**

La aplicación de diversos materiales como el pellón, la arcilla expansiva y el barro, con un costo considerablemente menor que las membranas de intercambio catiónico, podrían limitar benéficamente el transporte de masa entre los electrodos en un humedal artificial asistido electroquímicamente aumentando el voltaje obtenido.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo general**

Evaluar tres reactores (celdas de combustible) que simulan humedales artificiales asistidos electroquímicamente a escala de laboratorio, cada uno con diferente tipo de separador de semi-reacciones.

### **1.5.2 Objetivos particulares**

- a) Evaluar la generación de electricidad en humedales artificiales asistidos electroquímicamente a escala de laboratorio con separadores de barro, arcilla y pellón, por medio de la densidad de corriente y de la potencia eléctrica registradas.
- b) Evaluar la remoción de contaminantes en el efluente de los reactores por medio de la determinación de materia orgánica medida como DQO.
- c) Analizar la capacidad de nitrificación y desnitrificación de los humedales artificiales asistidos electroquímicamente con barro, arcilla y pellón, para evaluar si existe una influencia de estos fenómenos bioquímicos sobre la generación de electricidad.
- d) Determinar la influencia de las reacciones electroquímicas en la remoción de materia orgánica en los humedales.

- e) Realizar el seguimiento de los parámetros como temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial redox corroborando si influyen en la producción de electricidad.
- f) Estudiar el posible efecto de los materiales en estudio sobre la vitalidad de la hidrófita empleada.
- g) Analizar microbiológicamente de manera general la presencia de bacterias anaerobias, aerobias facultativas y desnitrificantes y su posible impacto en las especies de nitrógeno (nitritos, nitratos y nitrógeno amoniacal)

## **CAPÍTULO 2. Marco teórico**

A partir de las necesidades propias del trabajo, la conceptualización de los principales elementos será dada a conocer en este apartado.

### **2.1. Humedales artificiales**

Los humedales artificiales se definen como sistemas que simulan una zona de transición entre el ambiente terrestre y el acuático, algunos son específicamente construidos para el tratamiento de aguas residuales bajo condiciones controladas de ubicación, dimensionamiento y capacidad de tratamiento, mientras que otros se diseñan como ecosistemas de doble o multipropósito que pueden proporcionar otros servicios ecosistémicos como el control de inundaciones, el secuestro de carbono o el hábitat de la vida silvestre. (Castañeda-Sarmiento, 2017).

Son excelentes sistemas de tratamiento de aguas residuales, económicamente viables, de gran capacidad para la remoción de contaminantes, reconocidos como sistemas adecuados para la depuración de contaminantes medidos como demanda bioquímica de oxígeno,  $DBO_5$ , como sólidos suspendidos, SS y como nitrógeno, para los cuales se obtienen rendimientos superiores al 80%, siendo también eficientes en la remoción de metales, trazas orgánicas y patógenos (Otálora-Rodríguez, 2011).

Existen dos tipos de humedales artificiales desarrollados para el tratamiento de aguas residuales (Delgadillo y col., 2010):

- Flujo superficial
- Flujo subsuperficial.

Los de flujo superficial o espejo de agua, son estanques o canales con un medio propicio para el crecimiento de vegetación emergente con zonas abiertas en las que el agua fluye a menos de 0.6 m de profundidad. En los de flujo subsuperficial el agua va al menos 5 a 10 cm por debajo del nivel superior del humedal para evitar la presencia de mosquitos y otros vectores de enfermedades.

Pueden a su vez clasificarse como de flujo horizontal donde el agua circula de manera continua y de flujo vertical en los que el agua circula de manera intermitente modificando las condiciones de aireación. Hay, incluso, sistemas combinados conocidos como híbridos (Navarro-F. y col., 2015).

Los componentes principales de un humedal artificial son las plantas, el medio de soporte (conocido por algunos autores como “sustrato”) y la población microbiana. Los contaminantes y los residuos de microorganismos y plantas también son parte del sistema (Romero-Aguilar y col., 2009).

### **2.1.1. Planta**

Las especies vegetales que se seleccionan para los humedales artificiales deben tolerar el clima en el que se encuentre el humedal, así como las características fisicoquímicas y microbiológicas de las aguas a tratar. Se debe considerar la posible presencia de componentes que dificulten la sobrevivencia de las plantas y del sistema de filtro biogeoquímico. Los medios de soporte deben ser materiales inertes, además de poseer condiciones que no aporten nutrientes, color o cambios en los parámetros fisicoquímicos de las aguas tratadas (Amábilis-Sosa y col., 2018; Durán-de-Bazúa, 1997).

Las plantas pueden ser de diferentes especies y hábitos de enraizamiento y entre sus principales funciones se encuentra la absorción de nutrimentos, la relación simbiótica que se establece con los microorganismos, el suministro de oxígeno y la filtración de partículas (Brix, 1993). Existen diferentes estudios donde las principales especies vegetales utilizadas en humedales artificiales son *Typha latifolia*, en Norte América y *Phragmites australis* en Europa y Asia. Ambas plantas se han convertido en las especies más comunes en los humedales artificiales alrededor del mundo por su alto potencial de productividad, el rizoma profundo en su sistema radicular, la pronta propagación y su amplia distribución (Salinas-Juárez, 2016). Naturalmente, dependiendo de la zona deben seleccionarse aquellas que se adapten mejor (Padrón-López, 2005).

### **2.1.2. Medio de soporte**

El tamaño del medio de soporte debe ser de pequeño a mediano (5-10 mm), ya que es la principal resistencia hidráulica al flujo en los humedales, sirve como soporte tanto para los microorganismos como para los vegetales, además de actuar como material filtrante. En los humedales naturales, el medio de soporte está formado por el suelo o sedimento, mientras que en los humedales artificiales éste puede ser de arena, grava, roca, polímeros de desecho, etc., que se van “enriqueciendo” con sedimentos y restos de vegetación que se acumulan en el humedal debido al desarrollo microbiológico (Luna-Pabello y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 1998).

Los medios de soporte son importantes por varias razones (Amábilis-Sosa y col., 2018; Lara, 1999):

- Soportan a muchos de los organismos vivientes tales como: bacterias, levaduras, hongos y protozoarios, al permitir la formación de biopelículas.
- La permeabilidad del medio de soporte afecta el movimiento del agua a través del humedal.
- Muchas transformaciones químicas y biológicas (sobre todo microbianas) tienen lugar en el medio de soporte.
- Proporciona almacenamiento para muchos contaminantes.
- La acumulación de restos de vegetación aumenta la cantidad de materia orgánica en el humedal. La materia orgánica da lugar al intercambio de materia, fijación de microorganismos y es una fuente de carbono que es, a la vez, la fuente de energía para algunas de las reacciones bioquímicas más importantes en el humedal.

La principal característica del medio de soporte es que debe tener suficiente permeabilidad para permitir el paso del agua a través de él (Luna-Pabello y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 1998). En los humedales artificiales el medio de empaque también es un filtro eficaz para la retención de sólidos en suspensión, que permite la acumulación de elementos dentro de los humedales y limita la descarga de contaminación con salida de agua (Luna-Pabello y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 1998).

De acuerdo con Cabrera (1999), el medio de soporte debe tener una porosidad total del 70%, ya que valores inferiores pueden generar problemas como asfixia de las raíces por la deficiente disponibilidad de aire o por el exceso de agua dentro del soporte. De acuerdo con este mismo autor, el valor mínimo recomendado de porosidad del medio de soporte para una adecuada aireación es 10%.

Salinas-Juárez y colaboradores (2016) estudiaron el comportamiento electroquímico de una celda de combustible microbiana vegetal usando tezontle (palabra de origen náhuatl que significa piedra ligera como los cabellos: *tetl*, piedra y *tzontli*, cabellos, Cabrera, 2002) y grafito granular como medios de soporte. Se obtuvo una densidad de potencia máxima de 26.78 mW/m<sup>2</sup> en los reactores con grafito granular y de 9.73 mW/m<sup>2</sup>, en los reactores con tezontle. El material del medio de soporte en una celda de combustible biológica con hidrófitas debe proveer las condiciones adecuadas para la proliferación de los microorganismos lo que favorece a la degradación de materia orgánica y la transferencia de electrones al ánodo (Salinas-Juárez, 2016).

Por lo anterior, en la presente investigación se utilizan grafito y tezontle como medio de soporte, distribuidos en diferentes capas (cada material por separado) con diferentes profundidades. El tezontle, se puede adquirir por litros o por kilogramos en tiendas de jardinería en México (Pérez-González, 2017).

### **2.1.3. Población microbiana**

Los microorganismos son parte esencial del funcionamiento de los humedales artificiales, ya que de estos depende la eficiencia en la remoción de los contaminantes: contribuyen a la degradación de la materia orgánica y a la transformación de compuestos nitrogenados y de fósforo contenidos en las aguas residuales a compuestos más simples y, por lo tanto, más fáciles de eliminar del sistema. La población microbiana puede autoseleccionarse o adaptarse dependiendo del tipo de componentes nutritivos que contenga el AR en tratamiento y dependiendo de las condiciones ambientales en las que se encuentren (Durán-de-Bazúa y col., 2008; Helder y col., 2012; Orduña-Bustamante y col., 2011).

Los consorcios bacterianos ya sean provenientes de la descomposición de las plantas o de un inóculo son requeridos para remover la materia orgánica. Es importante tomar

en cuenta los tiempos de aclimatación de los microorganismos en el reactor, así como las condiciones para su desarrollo: fuente de sustrato, temperatura, salinidad y oxígeno disuelto (Aelterman y col., 2008).

El uso de un inóculo no es estrictamente necesario en un sistema bio-electroquímico. Sin embargo, de acuerdo con Rabaey y Verstraete (2005), una biopelícula en la superficie del ánodo podría contribuir a que la biomasa se desarrolle y, esto a su vez, promueve el establecimiento de un consorcio bacteriano estable.

#### **2.1.4. Material en degradación**

El sustrato es el nombre dado en biotecnología a los nutrientes para los microorganismos presentes en un biorreactor. El sustrato se conforma por los sedimentos y los restos de vegetación en los humedales naturales y artificiales, que constituyen los materiales que se degradan por la acción simbiótica de las plantas y los microorganismos (Villaseñor y col., 2013). La presencia de sustancias complejas en el influente de un humedal artificial es de gran interés, ya que además de ser fuente de energía pueden ser degradadas y/o bio-remediarse antes su descarga al ambiente.

En este estudio, se considera a los contaminantes disueltos en el AR como sustrato ya que, de acuerdo con investigaciones anteriores, este sustrato contiene grandes cantidades de energía renovable en forma de puentes químicos. Por ejemplo, el agua residual doméstica podría potencialmente producir hasta  $2.2 \text{ kW/h}\cdot\text{m}^3$  de electricidad (500 mg  $\text{O}_2$  demanda química de oxígeno [DQO]/L). Mediante un manejo eficiente e innovador, la energía química contenida en las aguas residuales crudas podría cubrir hasta el 7% de la energía consumida por viviendas (IMTA, 2016).

## **2.2. Electroquímica**

Una de las bases científicas determinantes de la presente investigación es la electroquímica, que es una rama de la química relacionada con la interrelación de efectos químicos y eléctricos. Gran parte de este campo se ocupa del estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción eléctrica por reacciones químicas (Allen y Faulkner, 2001). Es el estudio de los procesos químicos que hacen que los electrones se muevan. Este movimiento de electrones se llama electricidad, que puede ser generada por reacciones conocidas como reacciones de oxidación-reducción ("redox"). Comúnmente estas reacciones se

llevan a cabo en diferentes compartimentos (Mantel, 2003). En este estudio se evalúan la electricidad producida en HAAE acoplados con diferentes materiales como barro, pellón y arcilla, para determinar la factibilidad de su uso como separadores de las reacciones de oxidación-reducción de modo que éstas se desarrollen en la misma celda sin que una afecte a la otra.

### **2.3. Celdas de combustible microbianas (CCM)**

Una parte importante de un HAAE es la CCM debido a que sus componentes permiten la captación de electrones y protones difundidos a través del sistema. Precisamente, uno de los principales hallazgos de los SBE fue el descubrimiento de la capacidad de ciertas bacterias del género *Geobacter* para producir electricidad. Dichos microorganismos, que pueden encontrarse en los lechos fluviales y sedimentos marinos, se han convertido en el foco de estudio en este innovador concepto por su capacidad de transferir electrones a un electrodo (Esteve-Núñez, 2008).

Una CCM es una tecnología recientemente estudiada que utiliza materia orgánica como combustible. En este dispositivo se convierte energía química en energía eléctrica por la acción biocatalítica de microorganismos que oxidan sustratos biodegradables tales como: glucosa, acetatos o materia orgánica presente, por ejemplo, en las aguas residuales.

Una CCM es un dispositivo que está compuesto por: materia orgánica, un circuito eléctrico, ánodo y cátodo que son electrodos en medio de los cuales puede o no haber un separador (membrana) (Choi y col., 2013), tal como se muestra en la Figura 2.1.

En cada una de las cámaras se coloca un electrodo, el ánodo en la cámara anaerobia y el cátodo en la cámara aerobia. Los electrones se transfieren al ánodo y posteriormente al cátodo mediante un circuito externo. Este proceso contribuye a degradar la materia orgánica.

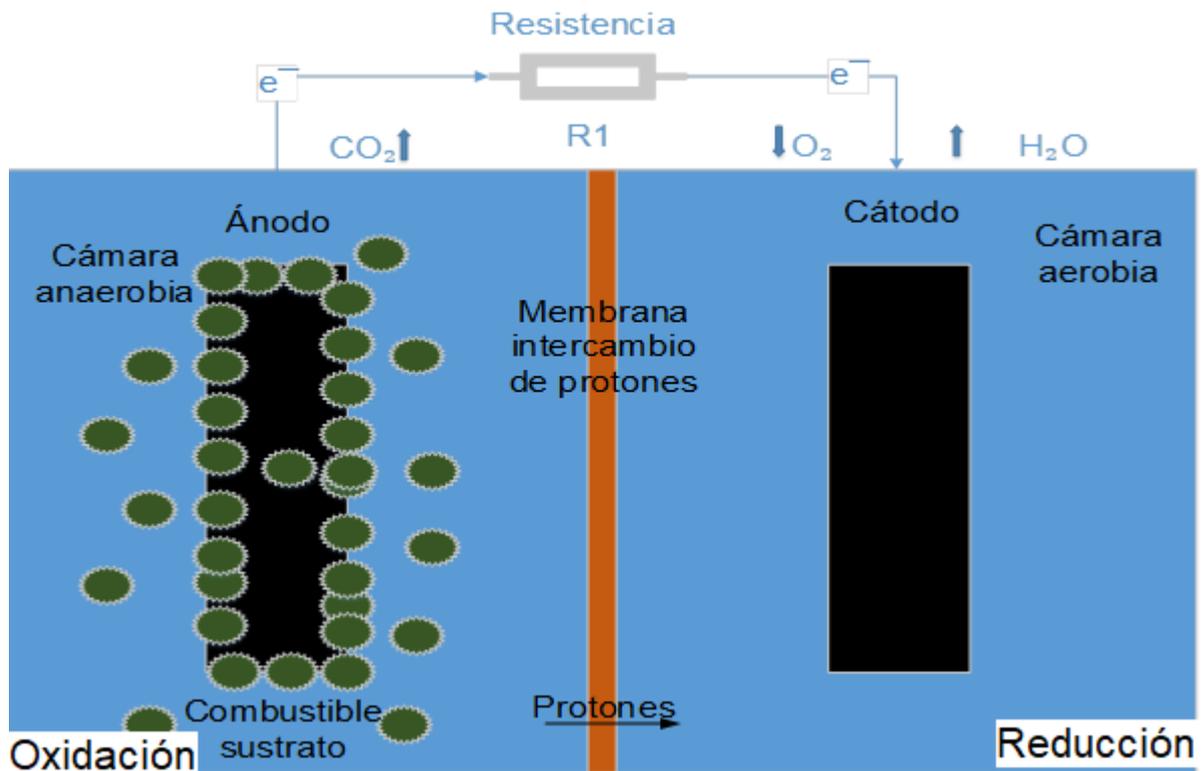
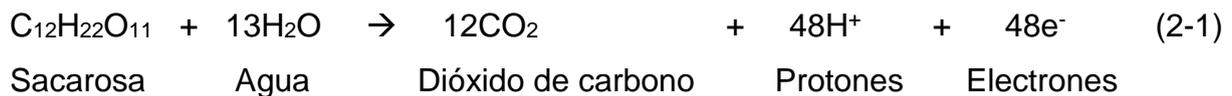


Figura 2.1. Componentes principales de una CCM de cámara doble

Por ello resulta de interés mantener condiciones anaerobias para la producción de electrones de manera que el oxígeno no interfiera, como agente oxidante, aceptando electrones. (Liu y Logan, 2004).



En términos generales, en una CCM, la producción de electricidad a escala de laboratorio es muy baja. No obstante, en algunos trabajos se describen aplicaciones asociadas a sistemas electrónicos de bajo consumo como dispositivos de monitoreo en ubicaciones remotas (Lovley, 2006).

En este orden de ideas, la perspectiva es experimentar con otras configuraciones de celda y diferentes cargas de materia orgánica, ya que no precisamente a mayor carga orgánica mayor densidad de potencia (Villaseñor y col., 2013).

Como ya se mencionó, existen diferentes factores que afectan el desempeño eléctrico en una CCM: el material de los electrodos (Hou y col., 2012), la configuración (Rismani-Yazdy y col., 2011), el tipo de separador utilizado (Sharma y Li, 2010), el sustrato (Bond y Lovley, 2003; Choi y col., 2013) y los microorganismos (Oh y col. 2004).

En la Tabla 2.1 se reportan algunos estudios en donde los autores trabajan con diferentes diseños de HAAE y obtienen valores distintos para los principales factores de desempeño de una CCM. Por ello es que resulta complicado establecer condiciones óptimas de operación ya que las variables mencionadas inciden de forma diferente en cada CCM.

Tabla 2.1. Principales variables consideradas en CCM (Revelo y col., 2013)

Características de la CCM	Bacterias	Sustrato	Tipo de electrodo	DP (mW/m <sup>2</sup> )	RI (Ω)	EC (%)	Referencia
Cámara doble, MIP Nafion 117	Lodo anaerobio	Acetato	Papel carbón (ánodo), platino (cátodo)	7200	960	50-80	Oh y col. (2004)
Cámara sencilla, sin membrana	Mezcla de bacterias	Acetato, AR	Fibra de carbono	6860	235	-	Fan y col. (2008)
Cámara sencilla, MIP Nafion	Lodo digestor anaerobio	Glucosa y acetato	Filtro de carbono suspendido en varilla de grafito	3650	27	88±5.7	Borole y col., (2009)

Existen investigaciones en las que la implementación de estas tecnologías en humedales artificiales resulta en valores bajos comparados con los producidos por las celdas de combustible microbianas convencionales, en las que se ha alcanzado una generación de 2870 W/m<sup>3</sup> del volumen total del reactor con una eficiencia coulombica de 83.5% (Fan y col., 2012) la cual representa el porcentaje de materia orgánica convertida en corriente eléctrica (Xu y col., 2016).

### 2.3.1. Electrodo

Son los conectores que en el ánodo realizan la recolección de electrones (oxidación) y en el cátodo propician la reacción de reducción.

### **2.3.1.1. Ánodo**

La cámara anódica contiene sustratos orgánicos: como resultado de la oxidación de la materia orgánica en condiciones anaerobias por acción de los microorganismos, se producen electrones, protones y  $\text{CO}_2$ , mientras que en condiciones aerobias únicamente se produciría  $\text{CO}_2$  y agua. Los electrones generados son transferidos hacia el ánodo (Logan y Regan, 2006).

En la cámara anódica se liberan protones que migran hacia la cámara catódica a través del separador. En el cátodo, el oxígeno, los protones y los electrones reaccionan para producir agua (Liu y Logan, 2004).

Las mejoras de la eficiencia coulombica en HAAE o en cualquier otro sistema integrado de CCM deberían centrarse en la recolección de electrones en el ánodo o su utilización en las reacciones de reducción en el cátodo, ya que estudios como el de Xu y colaboradores (2016) revelan que el ánodo no es el factor primario en el control de cuánta electricidad se puede generar en un HAAE y que el rendimiento del cátodo también influye y debe ser estudiado a profundidad.

### **2.3.1.2. Cátodo**

El electrodo debe ser buen conductor eléctrico, biocompatible y químicamente estable en el medio en el que se encuentra. El acoplamiento metálico utilizado para dar estabilidad al electrodo debe ser consistente y no susceptible de corrosión en el medio en que se sumerge. Así, por ejemplo, podría usarse acero inoxidable, pero no cobre debido a que la presencia de iones de cobre en la disolución por el efecto de la posible corrosión, puede resultar tóxica para las bacterias. Por otra parte, esta reacción de oxidación no deseada ocultaría aquella(s) que son de interés para el estudio en cuestión. El material más versátil del electrodo es el carbón, disponible en placas compactas de grafito, barras o gránulos (Hernández-Fernández y col., 2015).

Un buen aceptor de electrones es el oxígeno, que es el más adecuado para una CCM debido a su alto potencial de oxidación, su disponibilidad, bajo costo, sostenibilidad y la no formación de productos contaminantes al ser el agua el único producto final formado. La elección de los materiales catódicos afecta en gran medida al rendimiento y es muy diversa según el tipo de sistema (Harnish y Schroeder, 2009).

### 2.3.2. Circuito eléctrico

Un circuito es una red eléctrica (interconexión de dos o más componentes, tales como resistencias, inductores, capacitores, fuentes, interruptores y semiconductores) que contiene al menos una trayectoria cerrada. Los electrones producidos a partir de la oxidación de materia orgánica, por las bacterias en la cámara anódica, son transferidos hacia el cátodo a través de un circuito externo, en donde se combinan con oxígeno y protones ( $H^+$ ) para formar agua (Logan y Regan, 2006).

Diversos estudios demuestran que un circuito cerrado estimula el desarrollo o proliferación de bacterias electrogénicas, su actividad metabólica y la eficiencia coulombica del reactor (Doherty y col., 2015). Específicamente para aquellos HAAE operados en circuito cerrado, la materia orgánica medida como DQO ha sido significativamente removida, lo que conlleva a decir que la actividad anódica beneficia la remoción de contaminantes si el circuito eléctrico se mantiene cerrado (Xu y col., 2016).

### 2.3.3. Microorganismos

En 1911, el botánico Michael C. Potter demostró que las bacterias podían causar efectos eléctricos acompañados por descomposición de materia orgánica. En este proceso, los electrones son transferidos como producto de desecho. Al proporcionar un electrodo a los microorganismos para que donen sus electrones, los electrones pueden ser cosechados como electricidad. En la actualidad este efecto eléctrico ha evolucionado con el desarrollo de una multitud de SBE proporcionando diversos tipos de servicios como tratamiento de aguas residuales, generación de electricidad o recuperación de químicos (Huang y col., 2011).

El objetivo principal de una CCM es lograr una corriente y potencia adecuadas, con la ayuda de microorganismos, para la aplicación en dispositivos eléctricos pequeños.

Este dispositivo electroquímico transforma directamente la energía química en energía eléctrica. Esto es posible cuando, bajo condiciones anaerobias, algunos microorganismos tales como: *Geobacter sulfurreducens*, *Shewanella oneidensis* transfieren los electrones producidos en su actividad metabólica a un electrodo (ánodo) en lugar de a un aceptor de electrones (como oxígeno) (Lovley, 2006).

### 2.3.4 Separador

Los compartimentos del ánodo y el cátodo en una CCM pueden o no estar separados por medio de una membrana de intercambio catiónico (MIC). El material más común para las MIC es el Nafion® 115 ò 117 (Dupont Co., EE.UU.), que está a disposición de numerosos proveedores. Cuando una MIC se utiliza en una CCM es importante tener en cuenta que puede ser permeable a los productos químicos utilizados, tales como oxígeno, iones o la materia orgánica utilizada como sustrato (Daud y col., 2015).

La membrana es un importante componente del sistema porque es un conductor iónico, aislante eléctrico y separador del cátodo y el ánodo. Puede ser de varios tipos: membrana de intercambio de cationes (MIC), membrana de intercambio de aniones, membrana bipolar, membrana de microfiltración, membrana de ultrafiltración, puente salino, fibra de vidrio, membranas porosas y otros materiales para filtrado (Li y col., 2011).

Un buen separador debe permitir el cruce mínimo de sustrato y oxígeno, además de la transferencia de protones y otros iones presentes en el electrolito. Es necesario que el electrolito presente una elevada conductividad óhmica con el fin de minimizar las caídas óhmicas. El separador debe presentar una conductividad electrónica despreciable para evitar el paso directo de electrones a través de él y las consecuentes pérdidas de voltaje (Salinas-Juárez, 2016).

La MIC es el separador más ampliamente utilizado, también se conoce como membrana de intercambio de protones (MIP) y entre ellas, la más usada es la membrana *Nafion*, mencionada ya antes como un producto de DuPont Inc., EE.UU. Esta membrana muestra una alta permeabilidad a los protones y es una MIP estándar en CCM (Borole y col., 2009; Wang y col., 2010). Aunque el *Nafion* es la mejor opción usada como MIP en los SBE, se han reportado algunos problemas con este material como el cruce de oxígeno y sustrato, la transferencia aniónica en lugar de protónica, la contaminación biológica, así como su alto costo. El precio de montaje del electrodo de la MIP varía según el fabricante. Como se mencionó, la membrana de Nafion®N117 tiene un costo aproximado de MX\$49,111.00/m<sup>2</sup> (Nafion™ Store, 2016).

Varios materiales han sido utilizados como alternativa de separación entre los electrodos, tales como la fibra de vidrio, material arcilloso como el barro y las MIP formadas por puentes de sal y algunas membranas compuestas, con el fin de reemplazar al Nafion (Daud y col., 2015). Se ha demostrado que materiales porosos como el barro pueden ser una alternativa viable a las membranas de intercambio iónico en CCM (Winfield y col., 2013). Las MIP se usan a menudo en CCM para separar el líquido en las cámaras de ánodo y cátodo mientras permiten que los protones pasen entre las cámaras (Kim y col., 2007).

#### **2.4. Humedales artificiales asistidos electroquímicamente, HAAE**

Una celda de combustible microbiana dentro de un sistema de humedal artificial o construido puede combinar las ventajas de la fotosíntesis de las plantas de los humedales y la generación de electricidad de microorganismos electroactivos para transformar la energía solar en electricidad (Liu y col., 2013). El primer estudio sobre HAAE fue realizado por Yadav y colaboradores en 2012. Consistía en un HA de flujo vertical empacado con un electrodo de grafito y una membrana de separación de protones de fibra de vidrio, diseñado para tratar un colorante azoico en agua residual sintética.

A este diseño se le conoce como humedal artificial asistido electroquímicamente. En este estudio, se utiliza el ARS como combustible de la CCM. En los primeros años, los sustratos simples como la glucosa y el acetato eran de uso general. Recientemente, las investigaciones se centran en la utilización de sustratos menos convencionales como el AR con el fin de utilizar la biomasa presente en aguas residuales de diverso tipo, adicionalmente depurarlas y generar electricidad.

Este tipo de tecnologías son prometedoras desde una perspectiva técnica, ambiental y económica. La obtención de electricidad depende de la colocación de electrodos cerca de la zona activa de las raíces donde las bacterias están produciendo la electricidad.

El movimiento de los electrones desde las raíces hasta los electrodos permite la producción de electricidad. A pesar de que los criterios de diseño teóricamente están ya establecidos (Helder y col., 2012), aún es necesario el desarrollo en varios

aspectos para aumentar la densidad de corriente (Salinas-Juárez, 2016; Salinas-Juárez y col., 2017).

Los HAAE son dispositivos bio-electroquímicos que producen electricidad *in situ*. En estos sistemas es posible aprovechar su capacidad ya conocida para la depuración de AR a partir de plantas vivas y la producción de electrones que pueden ser colectados generando una corriente eléctrica utilizable, lo que los convierte en sistemas sustentables (Salinas-Juárez, 2016).

Este método innovador de la producción de electricidad no sólo es sostenible, sino que puede ser ampliamente integrado en todo el mundo. La tecnología permite la producción de electricidad en todos los sitios donde las plantas puedan crecer, ya que se basa en los procesos naturales y no daña a la planta o a su entorno (Salinas-Juárez y col., 2017).

Investigaciones ha demostrado que el crecimiento de la planta no se ve comprometido por la producción de electricidad. A medida que las plantas crecen producen compuestos orgánicos mediante la fotosíntesis, pero el 70% de este material se desperdicia y sale de las plantas a través del sistema radicular. Las bacterias proliferando sobre el soporte descomponen la materia orgánica produciendo electricidad.

Se ha demostrado que para la producción de electricidad los resultados más altos corresponden a los reactores que incluyen una planta viva (Miranda-Méndez, 2017, Romero-Aguilar y col., 2009; Salinas-Juárez, 2016). Esto indica que la vitalidad de la planta influye directamente en el desempeño del HAAE, ya que la disponibilidad del sustrato y el oxígeno disuelto pueden incrementar o ser reducidos en los bio-reactores gracias a la especie vegetal. Considerando que las sustancias liberadas por las raíces contienen en su mayoría acetato y glucosa (Kaku y col., 2008) y que son considerados compuestos fácilmente degradables, las reacciones secundarias en el cátodo pueden ser favorecidas con el oxígeno proveniente de las raíces (Salinas-Juárez, 2016).

La electricidad que se produce a través de esta tecnología es de baja tensión, de corriente continua y se podría aplicar directamente para cargar baterías, teléfonos móviles y ordenadores portátiles. Los HAAE actualmente generan electricidad a un

ritmo de  $0.4 \text{ W/m}^2$  de área de crecimiento de las plantas y hay investigadores que calculan que esto podría ir tan alto como  $3.2 \text{ W/m}^2$  (Wetser y col., 2015).

La aplicación de HAAE como un sistema descentralizado para la producción de electricidad ofrecería a aproximadamente mil millones de personas en todo el mundo, que no tienen acceso a la electricidad (IEA, 2017), la oportunidad de desarrollo económico y social. Por lo que, se han considerado diferentes estrategias para optimizar el desempeño de los componentes de los HAAE.

## **2.5. Materiales propuestos como separador de semi-reacciones**

El estudio en el diseño de los HAAE inició alrededor del 2012, sin llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales y, a partir de entonces, se han realizado diversas investigaciones modificando los componentes del bio-reactor, con el fin de obtener mejores resultados en cuanto a la remoción de materia orgánica y la producción de electricidad. Este propósito ha permitido la comparación de diferentes materiales como separadores de semi-reacciones en CCM (Daud y col., 2015).

De manera específica, Xu y colaboradores (2016) estudiaron la influencia de la fibra de vidrio como separador en la generación de bioelectricidad en HAAE, mientras que Villaseñor y colaboradores (2013) emplearon bentonita como material para separar las zonas aerobias y anaerobias, ya que también ésta es permeable al transporte de  $\text{H}^+$ .

Con el fin de minimizar el espaciado de los electrodos, Doherty y colaboradores (2015) utilizaron un separador de fibra de vidrio con flujo ascendente en el ánodo y flujo descendente en el cátodo. El régimen de flujo y el diseño fueron capaces de aumentar la densidad de potencia máxima en un 70%. Sin embargo, el uso de un separador como la fibra de vidrio puede ocasionar problemas de obstrucción a largo plazo, mientras que las raíces de las plantas de los humedales pueden penetrar el material (Doherty y col., 2015).

Yadav y col. (2012), así como Zhao y col. (2013) utilizaron un separador de fibra de vidrio, que proporcionara un alto gradiente de potencial redox. Sin embargo, determinaron que el uso de un separador donde se usa un régimen de flujo

ascendente con un ánodo enterrado y un cátodo en la superficie puede no ser necesario ya que esta disposición proporciona un perfil redox suficiente para la integración de MFC (Fang y col., 2013).

A pesar del rápido desarrollo de los separadores en los últimos años, existen barreras como la limitación de la transferencia de protones y la fuga de oxígeno, que aumentan la resistencia interna y disminuyen el rendimiento de las celdas de combustible microbianas vegetales, limitando así su aplicación práctica.

### **2.5.1. Barro y arcilla**

En general, el barro o lodo es una mezcla semilíquida de agua y tierra compuesta por sedimentos, partículas de polvo y arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o silicato hidratado de aluminio). Debido a sus estructuras octaédricas y tetraédricas posee una carga global negativa, que propicia una atracción de cargas positivas (García-Gómez, 2017).

De acuerdo con estudios donde se ha empleado arcilla como separador de semi-reacciones, su empleo como electrolito muestra que la difusión protónica no es precisamente el factor limitante para la generación de electricidad en una CCM; sin embargo, sí lo es la tasa de consumo de electrones en el cátodo (Behera y col., 2010a). El uso de material cerámico como separador en CCM en el tratamiento de aguas residuales de molinos de arroz genera cuatro veces más densidad de corriente y mayor eficiencia en la remoción de materia orgánica comparado con el uso de Nafion 117 (Behera y col., 2010b).

Winfield y col (2013) han reportado que un material de barro más poroso resulta ser el mejor material separador para la producción de electricidad. El grosor de este material también afecta en su rendimiento. Se ha demostrado que con una capa más delgada pueden alcanzarse mejores resultados. Aunque la densidad de energía volumétrica es mayor, la eficiencia coulombica es mucho más baja debido al consumo de sustrato por microorganismos aerobios (Behera y col., 2010a).

### **2.5.2. Pellón**

Con la finalidad de determinar el tipo de material que brinde la mayor eficiencia para la producción de electricidad se han realizado estudios en los que se utilizó una tela no

tejida como membrana de separación en las CCM, este material ha sido estudiado por su posible uso como separador de semi-reacciones, porque su costo es mucho más bajo que el del Nafion (Xu y col., 2014). Los estudios con este material han proporcionado buenos resultados, ya que muestran menor resistencia interna que con Nafion 117 (Choi y col., 2013). La tela no tejida genera mayor densidad de tensión y potencia ( $97 \pm 7.5 \text{ mW/m}^2$ ) que el Nafion 117 ( $57.5 \pm 3.9 \text{ mW/m}^2$ ), esto es debido a la alta permeabilidad al agua del primero (Daud y col., 2015). Aunque el entrecruzamiento del oxígeno para ambas CCM permanece aproximadamente igual, la difusión del acetato como sustrato es más alta en Nafion 117 (Zhang y col., 2009).

El rendimiento de una CCM con tela no tejida es más estable durante 300 días que el de la CCM con MIP, que disminuye debido a la formación de biofilm y la precipitación química sobre la superficie de la membrana (Choi y col., 2013). Las telas no tejidas utilizadas como separador tienen tamaños de poro más grandes, que facilitan una mayor transferencia global de especies químicas y una mayor capacidad de transferencia de protones en comparación con el Nafion 117, contribuyendo así a pérdidas óhmicas inferiores (Li y col., 2011).

Debido a estos resultados se plantea como separador el estudio del *pellón*, que es un material muy resistente a la humedad, semirrígido, de tela no tejida, fabricado en láminas de poliéster fusionadas por calor (Salinas-Juárez, 2016).

## **CAPÍTULO 3. Metodología**

Se construyeron cinco humedales artificiales asistidos electroquímicamente (HAAE), a escala de laboratorio, se colocaron diferentes capas de material poroso que limitan de manera reducida el transporte de masa entre los electrodos, y se evaluó el desempeño de estos humedales con respecto a la producción de electricidad y la remoción de materia orgánica.

### **3.1. Diseño del sistema experimental**

El diseño experimental de esta investigación se basó en la evaluación de tres reactores (humedales artificiales) con diferentes materiales cada uno: barro, pellón y arcilla, para ser utilizados como separadores de semi-reacciones que permitan una mayor producción de electricidad y altas remociones de materia orgánica, respecto de lo obtenido en investigaciones anteriores (Miranda Méndez, 2017). Las variables que se estudiaron en esta investigación son las siguientes y se definirán posteriormente:

- Producción de electricidad
- Voltaje en circuito abierto
- Corriente, potencia y resistencia eléctrica
- DQO total, N-amoniaco, nitratos, nitritos, sulfatos, pH, T, pOR, CE
- Altura del tallo y seguimiento visual fotográfico (para el caso de los reactores con planta)

El sistema experimental se conformó por cinco bio-reactores que simulaban humedales artificiales a escala de laboratorio en los que se instalaron los componentes de una CCM. Todos los reactores contaron con electrodos de fieltro de grafito, debido a que se ha encontrado que los cátodos de fieltro de grafito permiten salidas relativamente estables y de alta potencia en CCM utilizadas en campos de arroz (Ueoka y col., 2016). La composición de cada uno de los reactores, se hizo como se muestra en la Tabla 3.1. Para un mejor manejo de la nomenclatura, los reactores fueron denominados principalmente por números, conforme a la posición que ocupaban respecto al tanque de alimentación, como se muestra en la Figura 3.1.

Tabla 3.1. Diseño experimental del sistema

	Reactor 1. RPPCA (reactor- pellón- planta-CA)	Reactor 2. RPP (reactor- pellón-planta)	Reactor 3. RBP (reactor- barro-planta)	Reactor 4. RP (reactor- pellón)	Reactor 5. RAP (reactor- arcilla- planta)
<b>Material separador:</b>					
Pellón	✓	✓		✓	
Barro			✓		
Arcilla					✓
<b>Electricidad:</b>					
Circuito abierto	✓				
Circuito cerrado*		✓	✓	✓	✓
<b>Plantas acuáticas:</b>					
Con planta	✓	✓	✓		✓
Sin planta				✓	

\*Subniveles: resistencias de 20000  $\Omega$ , etc.

Nota: todos los reactores tienen filtro de grafito como ánodo y cátodo, el sustrato es agua residual sintética, ARS, tienen tezontle<sup>5</sup> como medio de soporte y se inocularon con lodo anaerobio proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales

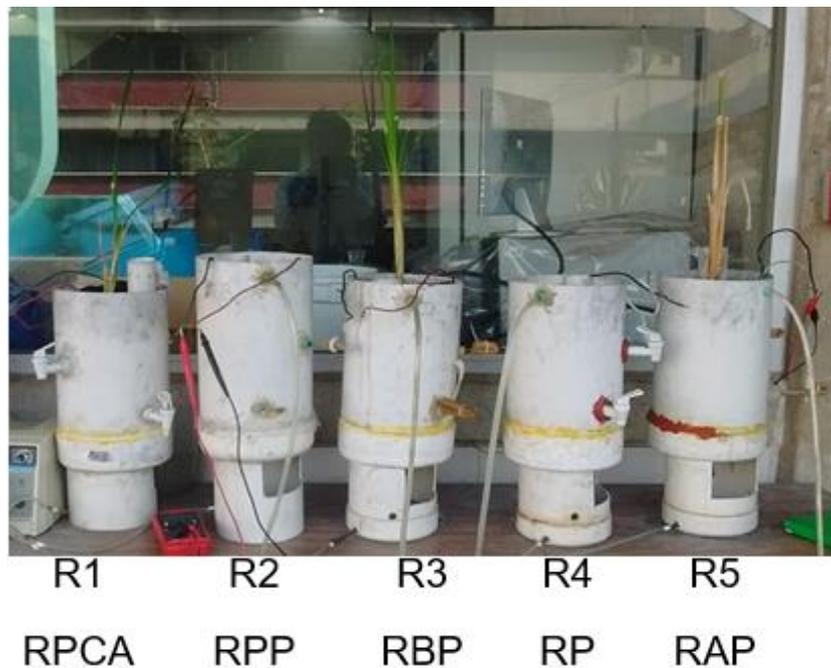


Figura 3.2. Configuración de los reactores

<sup>5</sup> Tezontle es una palabra de origen náhuatl. Ver la sección de nomenclatura al inicio de este libro

Los humedales eran de flujo subsuperficial vertical, alimentados de manera continua con una bomba peristáltica con flujo de 1.3 mL/min y un tiempo de residencia hidráulica de 3 días. Estos sistemas se operaron en condiciones de temperatura e iluminación natural, bajo la sombra. Se ubicaron en la parte exterior de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (LIQAYQA).

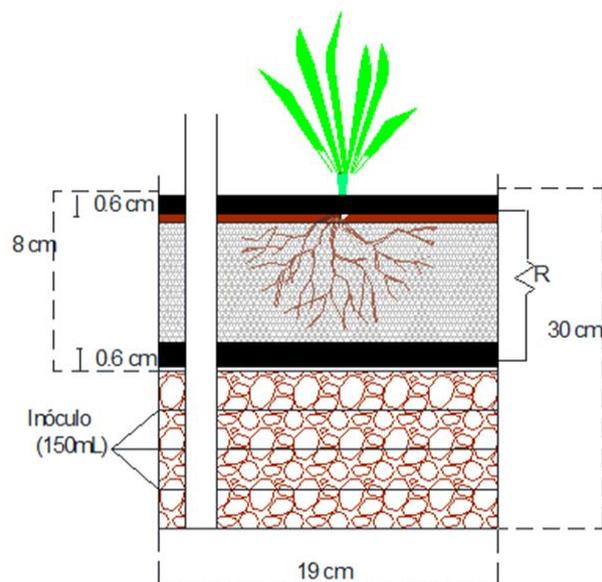
### **3.1.1. Configuración de los reactores**

Todos los reactores utilizados en la experimentación fueron construidos con tubo de policloruro de vinilo (PVC, por sus siglas en inglés) con un diámetro de 20 cm y una altura de 30 cm, las dimensiones son similares a las utilizadas por Miranda-Méndez (2017), en la parte inferior tienen una llave de entrada que los alimenta. Se colocaron tres válvulas de muestreo en la parte inferior, media y superior en un costado de los reactores. El volumen total de cada reactor era de aproximadamente 5.30 L de agua.

El sistema se modificó con respecto a los trabajos anteriores de Erazo-Cortés (2015) y Salinas-Juárez (2016), al incorporar los nuevos materiales que podrían confinar las semi-reacciones de oxidación y reducción. Los materiales de separación utilizados fueron: pellón, barro y arcilla.

El pellón fue adquirido en una tienda de telas (Grupo Parisina, S.A de C.V.). Para la elaboración de los separadores de barro y arcilla, se confeccionó una bolsa circular de pellón, que se rellenoó con material de barro húmedo. Lo mismo se hizo con la arcilla. En la elaboración de estos separadores se consideró el diámetro de 5 cm del tubo de muestreo y dos centímetros de diámetro para la especie vegetal.

En la Figura 3.2, se muestra un ejemplo de la composición de los HAAE, que se utilizaron (Reactor 2-RPP, por sus características según la Tabla 3.1). La distancia entre los electrodos fue de 8 cm, con esto se procura que la distancia que deben recorrer los protones hasta el cátodo, en donde reaccionan con los electrones, sea suficiente para imposibilitar el paso de oxígeno hacia el ánodo y, al mismo tiempo, adecuada para reducir la resistencia óhmica y aumentar la corriente eléctrica (Oon y col., 2015).



-  Separador de pellón/barro/arcilla
-  Tezontle
-  Inóculo, tezontle, polvo de grafito
-  Electrodo

**R** resistencia eléctrica externa

Figura 3.2. Componentes del humedal HAAE (RPP, reactor con separador de *pellón* con planta)

### 3.1.2. Composición del humedal artificial asistido electroquímicamente a escala laboratorio

En los Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental ubicados en el Edificio E-3 de Alimentos y Química Ambiental del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM ya se ha trabajado con HAAE a escala laboratorio (Erazo-Cortés, 2015; Miranda-Méndez, 2017; Ramírez-Martínez, 2017; Salinas-Juárez, 2016).

En esta investigación se emplearon los mismos recipientes que utilizó Miranda-Méndez (2017), los cuales han sido usados para determinar el tipo de flujo (continuo o por lotes) en el que se obtengan mejores resultados en cuanto a remoción de materia orgánica y producción de electricidad, datos que fueron utilizados para establecer las condiciones iniciales de funcionamiento de cada bio-reactor para este experimento (Miranda-Méndez, 2017).

La especie vegetal utilizada fue *Typha latifolia*, conocida como tule<sup>6</sup>, ya que ha demostrado tener un rizoma extenso, cuyo crecimiento se da de manera vertical y horizontal (Erazo-Cortés, 2015). Las plantas fueron tomadas del humedal artificial que se encuentra en la parte posterior de los LIQAYQA en la Facultad de Química de la UNAM. Una vez extraídas, como una medida de prevención, las plantas fueron esterilizadas con caldo bordelés a pH aproximado de 7, cuya preparación se realiza al disolver 3.105 g de sulfato de sodio con 0.83 g de hidróxido de calcio en 100 mL. Posteriormente se incubaron a 25°C durante un periodo de 24 horas. Concluido lo anterior se procedió a plantar cada especie vegetal en los respectivos reactores (RPPCA, RPP, RBP y RAP).

El medio de soporte empleado fue tezontle, ampliamente utilizado en México como sustrato (Castellanos-Z. y Vargas-T., 2009). Además, Salinas-Juárez y colaboradores (2016) mencionan que un empaque con este tipo de material produce potencias altas con corrientes limitadas. Como se dijo en el capítulo anterior, de acuerdo con Cabrera (1999), el medio de soporte debe tener una porosidad total del 70%, ya que valores inferiores pueden generar problemas como asfixia de raíces por la deficiente disponibilidad de aire o por el exceso de agua dentro del soporte. Por lo anterior, se seleccionó este material como medio de soporte ya que tiene una porosidad del 61% (pruebas realizadas en el laboratorio, Anexo A).

Esta roca volcánica, ígnea y extrusiva se adquirió en bolsas de 28 L en una tienda de artículos de jardinería (The Home Depot S.A de C.V). El tezontle se tamizó de manera que el tamaño de la piedra se encontrara entre 5 y 10 mm. Posterior a esto se lavó cuatro veces con agua de la llave y una con agua destilada. La piedra ya lavada se esterilizó a 125°C por 1 hora (Romero-Aguilar y col., 2009) y se colocó como se ve en la Figura 3.2 mostrada arriba.

El bio-reactor se alimentó con agua residual sintética (ARS) que simula un AR doméstica, formulada con la composición que se muestra en la Tabla 3.2.

---

<sup>6</sup> Tule es también una palabra de origen náhuatl. Ver la sección de nomenclatura al inicio de este libro

Tabla 3.2. Concentración de nutrientes del agua residual sintética

Elemento	Compuesto adicionado	Cantidad, g
Potasio y fósforo	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1.74
Carbono	$\text{CH}_3\text{COOK}$	31.6
Nitrógeno y azufre	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.71
Magnesio y azufre	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5

- Nitrógeno (N). Forma parte de los aminoácidos, proteínas, coenzimas, ácidos nucleicos y clorofila
- Fósforo (P). Constituye enzimas, ácidos nucleicos, fosfolípidos, glucosa y ATP
- Potasio (K). Activador de enzimas y síntesis de proteínas
- Magnesio (Mg). Parte esencial de la molécula de clorofila
- Azufre (S). Constituyente de amino ácidos y proteínas

Estas concentraciones fueron calculadas de acuerdo con los estudios de laboratorio previos (Orduña-Bustamante, 2012). Los compuestos utilizados para el ARS son también necesarios para el desarrollo y crecimiento de una planta y, a su vez, le confieren características propias de un agua residual doméstica.

El ARS se formuló con agua de la llave adicionada con acetato de potasio ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ ) como fuente de carbono y potasio, sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) como fuente de nitrógeno y azufre, fosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) como fuente de fósforo y potasio y sulfato heptahidratado de magnesio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) como fuente de magnesio.

En la elaboración del agua residual sintética, se tomaron en consideración los valores promedio de un agua residual municipal cruda como son: nitrógeno total ( $20 \text{ mg-N L}^{-1}$ ), fósforo total ( $7.95 \text{ mg-P L}^{-1}$ ), potasio ( $10 \text{ mg-K L}^{-1}$ ), magnesio ( $1 \text{ mg-Mg L}^{-1}$ ) y DQO total ( $300 \text{ mg-O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), para un agua residual municipal cruda promedio (Tchobanoglous y col., 1991).

El circuito eléctrico externo se conectó con diferentes resistencias eléctricas cada 20 días empezando con una resistencia de  $20000 \Omega$ , seguida de resistencias de  $18000$ ,  $15000$ ,  $10000$ ,  $5600$ ,  $1000$ ,  $560$ ,  $100$  y  $10 \Omega$ , después de que los reactores estuvieron en circuito abierto y en recirculación. Los electrodos se conectaron a colectores de corriente (cable de cobre calibre número 12). El inóculo aplicado consistió en un lodo anaerobio proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria cervecera. Los materiales de separación como el pellón, el barro o la arcilla se colocaron entre el ánodo y el cátodo, como se muestra en la Figura 3.2 también ya presentada antes.

### **3.2 Muestreo**

Las técnicas de muestreo dependen del tipo de análisis que se desea efectuar. Existen dos tipos: simple, que se toma en un sitio determinado, sólo una vez, y compuesto, en el cual se toman varias muestras en distintos momentos.

La técnica aplicada fue la de muestra simple, que se refiere a aquella muestra individual tomada en un corto período en un día normal de operación, de forma tal que el tiempo empleado en su extracción sea el transcurrido para obtener el volumen necesario, que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, siguiendo la NMX-AA-003-1980 (DOF, 1980).

### **3.3. Métodos analíticos**

Existen investigaciones previas (Liu y col., 2013; Miranda-Méndez, 2017, Romero-Aguilar y col., 2009) las cuales sirven como referencia para la evaluación de la remoción de contaminantes y la producción de electricidad en el presente trabajo. Se analizaron los siguientes parámetros: concentración de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno ( $DQO_{total}$ ), iones de nitrógeno, concentración de nitratos, nitritos y N amoniacal ( $N-NO_3^-$ ,  $N-NO_2^-$  y  $N-NH_4^+$ ) y concentración de sulfatos, así como pH, temperatura (T), potencial de óxido-reducción (pOR) y conductividad eléctrica (CE). En los siguientes apartados se presentan las metodologías seguidas.

Al evaluar la eficiencia de la producción de electricidad es importante la medición de parámetros tales como: voltaje en circuito abierto, corriente, potencia y resistencia eléctrica utilizando técnicas como las descritas por Salinas-Juárez (2016). Se realizó un análisis cuantitativo del crecimiento de la planta midiendo la cantidad de hojas y la altura que éstas tenían, así mismo de manera cualitativa, se toma nota del aspecto general de la planta (Miranda-Méndez, 2017; Salinas-Juárez, 2016).

### **3.3.1 Mediciones de concentración de materia orgánica medida como la demanda química de oxígeno (DQO total), concentración de N-amoniaco, nitratos, nitritos y sulfatos**

#### **3.3.1.1 Demanda química de oxígeno (DQO)**

La DQO es una medida aproximada del contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable de una muestra de agua (DOF, 2001). Para realizar este análisis se empleó la metodología de la APHA-AWWA-WPCF (2002) modificada por Oaxaca-Grande (1997). El método rápido-colorimétrico de reflujo cerrado es aplicable para cualquier laboratorio y está enfocado a minimizar la generación de residuos.

En esta técnica, la mayor parte de la materia orgánica resulta oxidada por una mezcla a ebullición de los ácidos crómico y sulfúrico. En el Anexo A, se encuentra el diagrama de flujo para elaborar la curva de calibración necesaria en la determinación de este parámetro.

#### **3.3.1.2. Nitrógeno amoniacal, nitratos, nitritos y sulfatos**

En las determinaciones las concentraciones de nitrógeno amoniacal, nitratos, nitritos y sulfatos se aplicaron los métodos normalizados para el análisis de aguas residuales NMX-AA-026-SCFI-2010 (DOF, 2010), NMX-AA-82-1986 (DOF, 1986), NMX-AA-099-1987 (DOF, 1987) y NMX-AA-74-1981 (DOF, 1981), respectivamente.

De acuerdo con las condiciones que prevalecen en el sistema es probable que se favorezcan los procesos de nitrificación dando como resultado la formación de nitratos y nitritos por la actividad de las bacterias nitrificantes que posiblemente existan en los reactores principalmente: Nitrosomonas y Nitrobacter. Además, resultados obtenidos con anterioridad comprueban que existen zonas anaerobias al interior del humedal, que conducen a la formación de nitritos (Erazo-Cortés, 2015).

Para realizar el análisis de los cuatro compuestos mencionados se requieren construir curvas de calibración cuyo procedimiento se encuentra establecido en sus respectivas normas y representado en el Anexo A.

### **3.3.2 Medición de potencial de hidrógeno (pH), temperatura, T, conductividad eléctrica, CE y potencial redox, pOR**

La medición de los parámetros se determinó mediante el uso del equipo multiparamétrico digital marca Hanna Instrument Modelo HI-9828, que mide de manera simultánea pH, T, CE, resistividad y pOR. El equipo ofrece dos tipos de calibraciones: rápida y por parámetros. Semanalmente se calibró de manera rápida y mensualmente por parámetros.

### **3.3.3 Medición de parámetros eléctricos: voltaje, corriente, potencia**

El desempeño eléctrico de los HAAE se estudió a partir de mediciones de corriente y voltaje que se realizaron en los bio-reactores conectados a una resistencia eléctrica externa en el caso de los reactores 2(RPP), 3(RBP), 4(RP) y 5(RAP) y en circuito abierto, en el caso del Reactor 1(RPPCA). La lectura de corriente eléctrica y potencial se midieron de manera directa con el equipo Multimeter Steren, modelo IEC61010-1, con los datos recabados se calcula la densidad de potencia de la celda por día.

En la determinación de la densidad de potencia y la corriente eléctrica, se utilizó una caja de resistencias eléctricas, con valores de 15000, 10000, 5000, 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 10 y 1 ohm. Por medio de ésta, se aplican los diferentes valores de resistencia eléctrica cada dos minutos. Para medir la corriente producida y el voltaje generado en cada cambio de resistencia eléctrica, es necesario utilizar dos multímetros (Salinas-Juárez, 2016).

Una vez tomados los datos se realizaron los cálculos pertinentes de potencia eléctrica, densidad de potencia y densidad de corriente como se muestran a continuación:

Potencia eléctrica:

$$P=U*i$$

3.1

donde:

P= Potencia (mW)

U=Voltaje (mV)

i=Corriente eléctrica medida (mA)

Densidad de potencia:

$$P_d = P/A \quad 3.2$$

donde:

$P_d$  = Densidad de potencia (mW/m<sup>2</sup>)

$P$  = Potencia (mW)

$A_a$  = área del ánodo (m<sup>2</sup>)

Densidad de corriente

$$j = i/ A \quad 3.2$$

donde:

$j$  = densidad de corriente (mA/m<sup>2</sup>)

$i$  = corriente eléctrica (mA)

$A_a$  = área del ánodo (m<sup>2</sup>)

Área del ánodo:

$$A_a = (\pi) \left( \frac{D_T}{2} \right)^2 - (\pi) \left( \frac{D_t}{2} \right)^2 \quad 3.3$$

donde:

$A_a$  = Área geométrica del ánodo

$D_T$  = Diámetro total del reactor (0.19m)

$D_t$  = Diámetro del tubo de muestreo (0.045m)

### 3.4. Análisis microbiológicos

El estudio de celdas de combustible microbianas vegetales inició alrededor del año 2007, a partir de entonces son numerosas las investigaciones que se han realizado sobre la flora y fauna que permitan determinar la mejor configuración que aumente la producción de electricidad y la remoción de materia orgánica (Helder y col., 2012, Miranda-Méndez, 2017; Oon y col., 2015; Salinas-Juárez, 2016). No obstante, los estudios de los microorganismos que pueden estar presentes en los humedales artificiales son todavía limitados.

Debido a que el papel principal en el conjunto de procesos que se llevan a cabo en los HAAE lo realizan los microorganismos (Sleytr y col., 2009) es necesario conocer qué

tipo de bacterias se encuentran en los HAAE, para lo cual se realizaron los siguientes análisis: determinación de la naturaleza aerobia o anaerobia del consorcio, determinación de la capacidad de biodegradar u oxidar glucosa y determinación de la capacidad de reducir nitratos.

Para la determinación de la naturaleza aerobia o anaerobia del consorcio se empleó caldo de tioglicolato. Para la determinación de la capacidad de biodegradar u oxidar glucosa se utilizó el medio basal de Hugh y Leifson. La determinación de la capacidad de reducir los nitratos empleó caldo nitrado. La elaboración de estos medios de cultivo se describe en el Anexo B (Rodríguez-Cavallini y col., 2005).

### **3.5 Análisis estadísticos de los datos experimentales**

Para analizar las diferencias estadísticas debidas al cambio de resistencia o a la configuración de los reactores se llevaron a cabo análisis estadísticos utilizando el Software Statgraphics Centurion tomado de las redes internacionales con un valor de  $p < 0.05$ .

## CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los lapsos requeridos durante la experimentación, considerando la variable de circuito cerrado con sus diez niveles y tomando como ejemplo las determinaciones de DQO, los cuales se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Etapas de la experimentación

Etapa	Inicio	Fin	Días
Recirculación del efluente en circuito abierto	03-julio-2017	28-julio-2017	25
Operación con resistencia de 20000 $\Omega$	29-julio-2017	28-agosto-2017	30
Operación con resistencia de 18000 $\Omega$	29-agosto-2017	26-septiembre-2017	28
Operación con resistencia de 15000 $\Omega$	27-septiembre-2017	17-octubre-2017	20
Operación con resistencia de 10000 $\Omega$	17-octubre-2017	08-noviembre-2017	22
Operación con resistencia de 5600 $\Omega$	08-noviembre-2017	02-diciembre-2017	24
Operación con resistencia de 1000 $\Omega$	02-diciembre-2017	22-diciembre-2017	20
Operación con resistencia de 560 $\Omega$	22-diciembre-2017	08-enero-2018	17
Operación con resistencia de 100 $\Omega$	08-enero-2018	15-enero-2018	7
Operación con resistencia de 10 $\Omega$	15-enero-2018	05-febrero-2018	21

Esta investigación proporciona información para determinar el tipo de material utilizado como separador de reacciones que otorgue la mayor eficiencia en un HAAE (en caso de existir diferencia estadística significativa al hacer la comparación entre los reactores) y para sustituir el uso de membranas selectivas de protones de alto costo.

En la Figura 4.1, se muestran los cinco reactores instalados frente al Laboratorio 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental ubicado en el Edificio E-3 de Alimentos y Química Ambiental del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM.



Figura 4.1. Humedales artificiales asistidos electroquímicamente

Así mismo, en la Tabla 4.2 se presenta un resumen de todos los datos experimentales recopilados en esta investigación.

Tabla 4.2. Resumen de los datos experimentales obtenidos del 03 de julio de 2017 al 05 de febrero de 2018

<i>Parámetro</i>	<i>Reactor 1 RPPCA</i>	<i>Reactor 2 RPP</i>	<i>Reactor 3 RBP</i>	<i>Reactor 4 RP</i>	<i>Reactor 5 RAP</i>
<i>Densidad de potencia máxima (mW/m<sup>2</sup>)</i>	9.50	15.20	22.60	19.50	13.40
<i>Voltaje máximo (V)</i>	0.59	0.65	0.79	0.49	0.59
<i>Densidad de corriente máxima (mA/m<sup>2</sup>)</i>	70.84	74.05	88.20	83.87	69.95
<i>DQO Remoción promedio</i>	75.15	59.67	58.15	59.47	71.00
<i>CE promedio</i>	942.70	927.23	924.11	943.64	938.51
<i>Valor de pH promedio</i>	7.93	8.01	8.27	8.08	8.17
<i>T promedio</i>	18.30	17.69	17.91	17.92	17.79
<i>pOR promedio</i>	-179.35	-233.25	-256.05	-253.09	-262.51
<i>Remoción nitratos promedio</i>	0.69	0.68	0.71	0.57	0.69
<i>Nitritos promedio (mg/L)</i>	0.35	0.29	0.33	0.50	0.25
<i>Remoción N amoniacal promedio</i>	0.36	0.36	0.36	0.35	0.34
<i>Remoción sulfatos promedio</i>	0.48	0.56	0.57	0.50	0.51

Respecto de los datos concernientes al desempeño eléctrico de los diferentes reactores es importante mencionar que este resumen presenta únicamente el mejor valor alcanzado en cada reactor (operando en circuito cerrado con una resistencia eléctrica externa dada).

En el caso de la eficiencia de remoción de contaminantes del agua residual sintética (ARS) se tomó como variable principal al parámetro global denominado DQO. En la Tabla 4.2 se presenta el promedio de todos los datos experimentales considerando la diferencia de voltaje, densidad de corriente y de potencia.

Las demás variables (temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial de óxido-reducción, entre otros) siguen la misma lógica de presentar el promedio de todos los datos experimentales.

Los resultados de los análisis microbiológicos indican solamente el estado inicial de la experimentación.

A continuación, se da el seguimiento de cada una de estas variables a lo largo de la experimentación con objeto de evaluar el alcance de los objetivos.

#### **4.1. Parámetros eléctricos**

Las mediciones eléctricas se llevaron a cabo de lunes a viernes. Se midió el voltaje e intensidad de los reactores tal y como se encontraban conectados las 24 horas del día (Reactores 2, 3, 4 y 5 en circuito cerrado y Reactor 1 en circuito abierto desde el día 102, cuando se le quitó la resistencia a la que estaba conectado).

En la Figura 4.2, se observan los datos obtenidos en las diferentes etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia eléctrica externa. Se puede apreciar que, para la etapa de 10000  $\Omega$ , los datos de densidad de potencia en el Reactor 3, son los más altos. En este reactor la planta se aclimató desde el inicio, lo que posiblemente favoreció para que, los microorganismos que ahí vivían se encontraran ya adaptados a las condiciones de cambio.

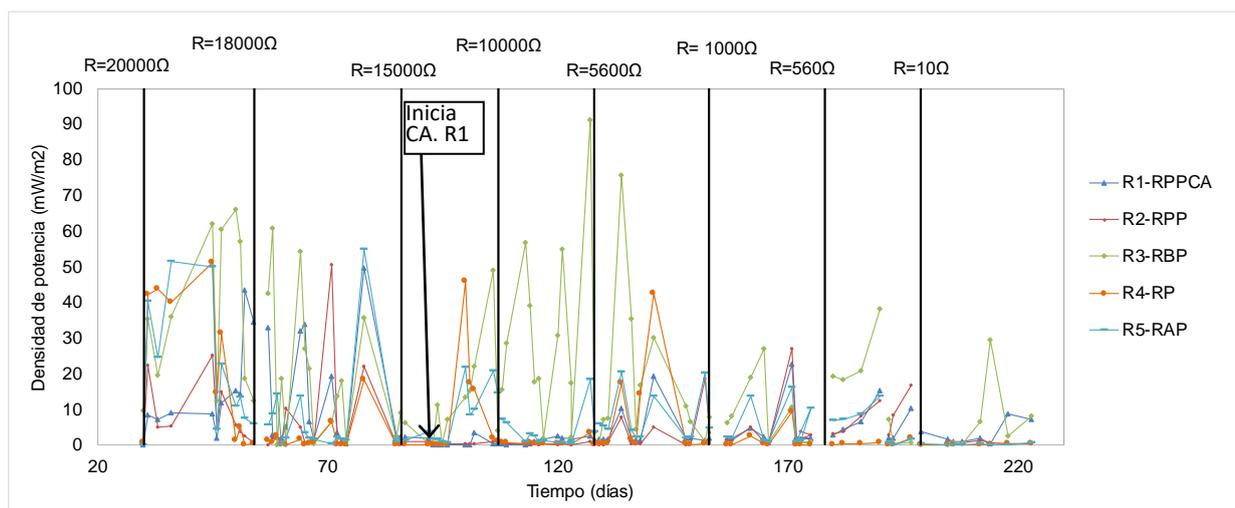


Figura 4.2. Valores de densidad de potencia en los reactores 2, 3, 4, 5 en circuito cerrado, Reactor 1 en circuito abierto (a partir del día 102)

El análisis estadístico demostró que existe diferencia significativa entre las etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia para cada reactor y entre los reactores (Anexo C1). Los resultados obtenidos a partir de esta comparación son similares a los reportados por Miranda-Méndez (2017), aunque debido a las diferencias que existen entre ambos trabajos de investigación como es el hecho de que en sus reactores solamente había un material de separación de semi-reacciones, el pellón, los resultados de densidad de potencia presentados en este trabajo difieren de los obtenidos por el estudio citado considerando el flujo continuo.

A continuación, en la Tabla 4.3 se presentan los datos del estudio previo (Miranda-Méndez, 2017) y de esta investigación, considerando las variables de circuito abierto y cerrado, así como, presencia y ausencia de planta.

Tabla 4.3. Comparación de datos obtenidos a 5600, 1000, 560 y 10  $\Omega$

Promedios de voltaje							
Resistencia externa	Reactor 1 RPPCA	Reactor 2 RPP	Reactor 3 RBP	Reactor 4 RP	Reactor 5 RAP	Estudio anterior	
						RCP	RCT
5600	0.11±0.08	0.09±0.09	0.55±0.19	0.15±0.18	0.20±0.11	0.50±0.12	0.20±0.08
1000	0.13±0.08	0.14±0.09	0.30±0.24	0.05±0.07	0.27±0.27	0.46±.10	0.11±0.06
560	0.15±0.06	0.19±0.13	0.40±0.05	0.06±0.06	0.31±0.06	0.38±0.15	0.12±0.04
10	0.12±0.08	0.04±0.02	0.31±0.29	0.02±0.04	0.07±0.08	0.10±0.21	0.06±0.03
Promedios de densidad de corriente							
5600	22.5±12.5	16.8±17.9	29.0±32.1	29.0±25.3	28.3±12.2	11.3±0.9	8.7±1.6
1000	24.9±16.8	25.2±20.6	19.4±13.4	10.3±14.0	18.7±12.5	10.1±0.8	6.4±1.5

Promedios de voltaje							
Resistencia externa	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4	Reactor 5	Estudio anterior	
	RPPCA	RPP	RBP	RP	RAP	RCP	RCT
560	32.6±15.7	25.9±2.9	36.6±11.0	3.7±0.4	31.64.47	9.6±3.4	6.3±2.0
10	20.2±9.9	7.2±5.0	11.0±14.1	0.1±2.2	2.6±3.1	3.1±3.7	2.1±2.2
Promedios de densidad de potencia							
5600	3.71±5.51	3.06±5.50	16.92±21.44	6.42±12.80	7.23±7.23	18.12±4.42	5.59±2.31
1000	4.37±6.92	4.86±8.43	8.11±9.42	1.36±1.36	5.37±6.18	14.95±3.98	2.40±2.42
560	7.16±5.63	6.78±4.38	24.08±9.35	0.37±0.24	8.99±3.08	12.81±6.20	2.60±1.66
10	3.05±3.15	0.39±0.39	5.85±10.00	0.06±0.10	0.13±0.17	1.97±6.36	0.50±0.76

RPPCA. Reactor- pellón-planta-CA

RPP. Reactor- pellón-planta

RBP. Reactor- barro-planta

RP. Reactor- pellón

RAP. Reactor- arcilla- planta

RCP. Reactor continuo con planta

RCT. Reactor continuo con tezontle

Al observar los valores de voltaje, así como los de densidad de potencia y corriente del trabajo previo y actual es posible indicar que existen diferencias entre los reactores que, por su configuración, son similares en ambos estudios, estos son: el Reactor 2 (RPP) y Reactor 4 (RP) del presente estudio, similares en configuración con los reactores RCP y RCT, respectivamente.

En la presente investigación se obtuvieron valores más altos de densidad de corriente en el Reactor 2 (RPP) que los obtenidos en el reactor RCP del estudio previo, mientras que los resultados de densidad de potencia fueron más bajos en esta investigación. Se encontró que el reactor con separador de barro tuvo valores similares o mayores que en la investigación precedente. Por lo anterior, se puede considerar que hay reproducibilidad en los datos de esta investigación.

Los valores máximos de densidad de potencia fueron promediados por etapa, determinándose que el rango de promedios más altos de densidad de potencia correspondía al Reactor 3, en la etapa de 15000  $\Omega$  (3.73-11.33 mW/m<sup>2</sup>) (véase Tabla 4.4). Cabe mencionar que es precisamente en este reactor en el que la planta se mantuvo con vida durante todas las etapas experimentales a pesar del viento y el corte realizado el día 85, que se comentará más abajo. Este corte sí afectó a la planta del Reactor 5 que se cortó a la misma altura que la planta del Reactor 3 (RBP) (30 cm).

Tabla 4.4. Promedios de densidad de potencia máxima (mínimo-máximo)

Etapa experimental	Día	Densidad de potencia (mW/m <sup>2</sup> )				
		REACTOR 1 RPPCA	REACTOR 2 RPP	REACTOR 3 RBP	REACTOR 4 RP	REACTOR 5 RAP
<b>R=18000 Ω</b>	65-86	0.62-3.31	0.36-2.16	2.54-8.24	0.06-2.50	0.64-5.48
<b>R=15000 Ω</b>	87-107	0.19-1.47	0.14-0.40	3.73-11.33	0.18-13.88	0.30-8.82
<b>R=10000 Ω</b>	108-128	0.34-6.61	0.08-0.43	0.38-8.88	0.10-0.50	0.49-2.31
<b>R=5600 Ω</b>	129-153	0.74-2.57	0.36-5.04	1.92-12.69	0.17-8.60	0.17-8.60
<b>R=1000 Ω</b>	154-173	0.88-4.20	0.57-6.43	0.19-9.27	0.05-1.10	0.48-2.32
<b>R=560 Ω</b>	174-185	1.59-8.00	3.94-5.22	1.88-4.80	0.02-1.69	0.53-1.84
<b>R=100 Ω</b>	186-199	0.90-5.74	1.55-10.07	0.30-0.53	0.02-1.00	0.01-0.32
<b>R=10 Ω</b>	199-223	0.40-3.93	0.70-0.35	0.72-11.84	0.01-0.24	0.07-0.95

RPPCA. Reactor- pellón-planta-CA

RPP. Reactor- pellón-planta

RBP. Reactor- barro-planta

RP. Reactor- pellón

RAP. Reactor- arcilla- planta

## 4.2. Curvas de polarización

Para caracterizar el comportamiento electroquímico y el rendimiento de los HAAE, se realizaron curvas de polarización (Villaseñor y col., 2013). Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el voltaje de celda y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs.  $E$ ) (Bard y Faulkner, 2001).

Se utilizó la caja de resistencias eléctricas para medir voltaje e intensidad de los HAAE con el fin de realizar curvas de descarga que describan el comportamiento de la celda electroquímica.

En las curvas de polarización se encuentran tres zonas importantes. La zona I que corresponde a las pérdidas de activación debido a la cinética de reacción. La zona II que corresponde a las pérdidas por tensión debidas a las pérdidas óhmicas. La zona III correspondiente a las pérdidas de concentración debido al agotamiento de los sustratos oxidados en la zona anódica. En este caso, este sustrato está compuesto por la materia orgánica contenida en el agua residual y los exudados de la raíz (Rabaey y col., 2007).

Las pérdidas de activación podrían ser disminuidas incrementando el área del ánodo o la concentración de sustrato. Respecto de las pérdidas óhmicas, la disminución de la resistencia a partir de los electrodos o las interconexiones disminuirá la resistencia interna y, por ende, existirá un mayor flujo de electrones y protones hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente. Las pérdidas de concentración debidas al agotamiento del sustrato normalmente ocurren a alta densidad de potencia, por lo que el mantener concentraciones altas de sustrato se pueden reducir este tipo de pérdidas (Huang y col., 2011).

En la Figura 4.3, se presentan las curvas de polarización de los días en los que se presentó la máxima densidad de potencia. Se puede observar que, para el Reactor 3, las pérdidas por activación y por concentración son mayores que las pérdidas óhmicas, lo que sugiere que el separador de barro no representa una considerable resistencia interna.

Aunque el Reactor 4 presentó un valor muy alto en la etapa de  $15000 \Omega$  ( $19.5 \text{ mW/m}^2$ ), es posible considerarlo como un resultado aislado, ya que una vez determinados los valores máximos de densidad de potencia por día por reactor, se graficaron tal y como aparecen en la Figura 4.4. Se observa que los valores continuamente altos se encuentran en la etapa de  $15000 \Omega$  para el Reactor 3.

En la Figura 4.5, se representan los valores promedio de voltaje y densidad de corriente para cada etapa en el Reactor 3. Durante la conexión de la resistencia de  $15000 \Omega$ , los valores de voltaje a diferentes densidades de corriente se mantuvieron por arriba de las demás etapas experimentales. Se observa también que no existe un cambio significativo en el valor de voltaje y densidad de corriente entre etapas al aplicar una resistencia externa de  $15000 \Omega$  durante dos minutos.

En la Figura 4.6, se presentan las curvas de potencia obtenidas de los promedios por etapa experimental en el Reactor 3. Se observa que los valores más altos de densidad de potencia y de corriente fueron registrados mientras la etapa experimental con  $15000 \Omega$  se llevó a cabo.

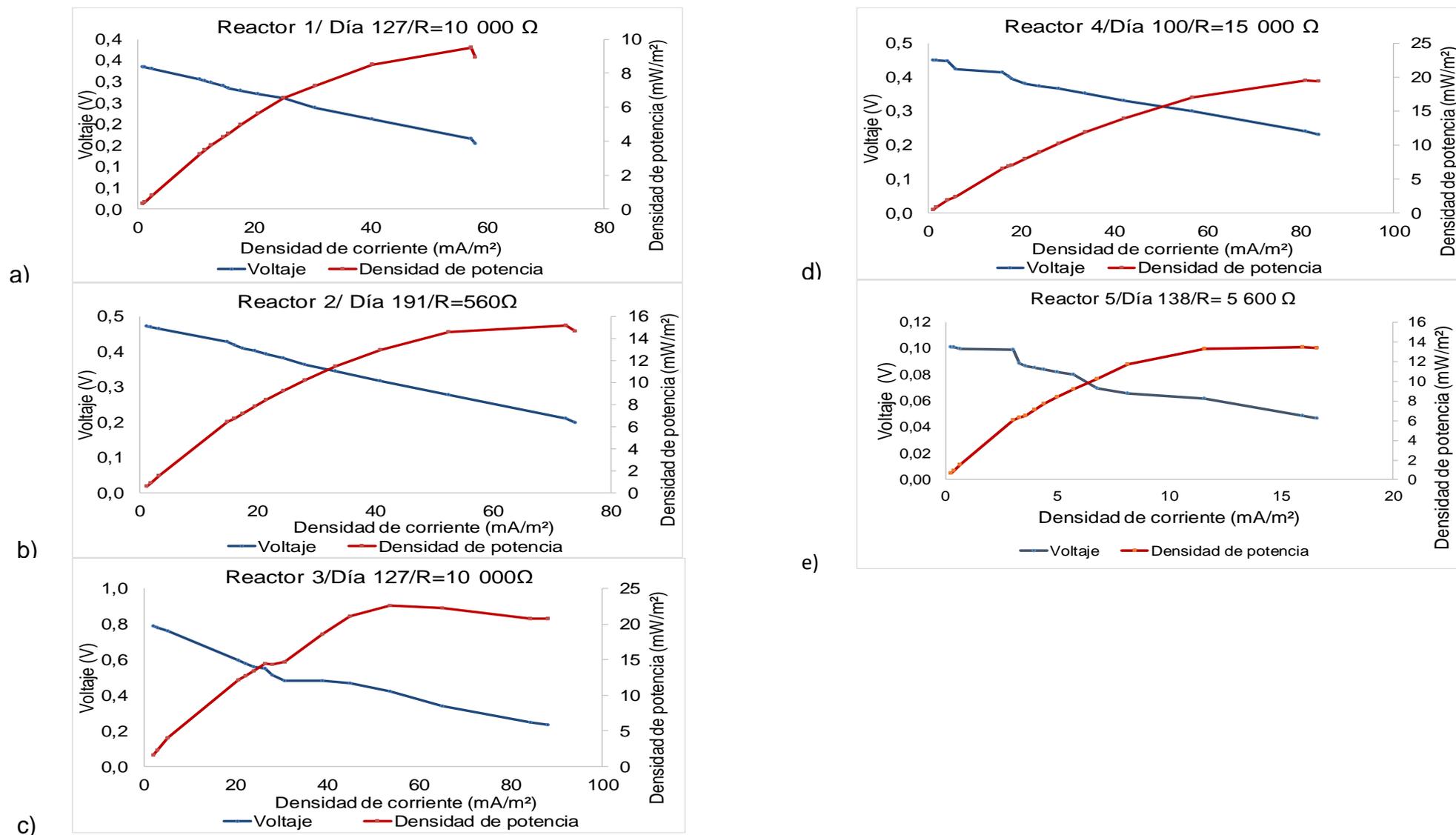


Figura 4.3. Curva de polarización correspondiente a la máxima densidad de potencia, a) R1-RPPCA, día 127 (9.5 mW/m<sup>2</sup>), b) R2-RPP, día 191 (15.2 mW/m<sup>2</sup>), c) R3-RBP, día 127 (22.6 mW/m<sup>2</sup>), d) R4-RP, día 100 (19.5 mW/m<sup>2</sup>) y d) R5-RAP, día 138 (13.4 mW/m<sup>2</sup>)

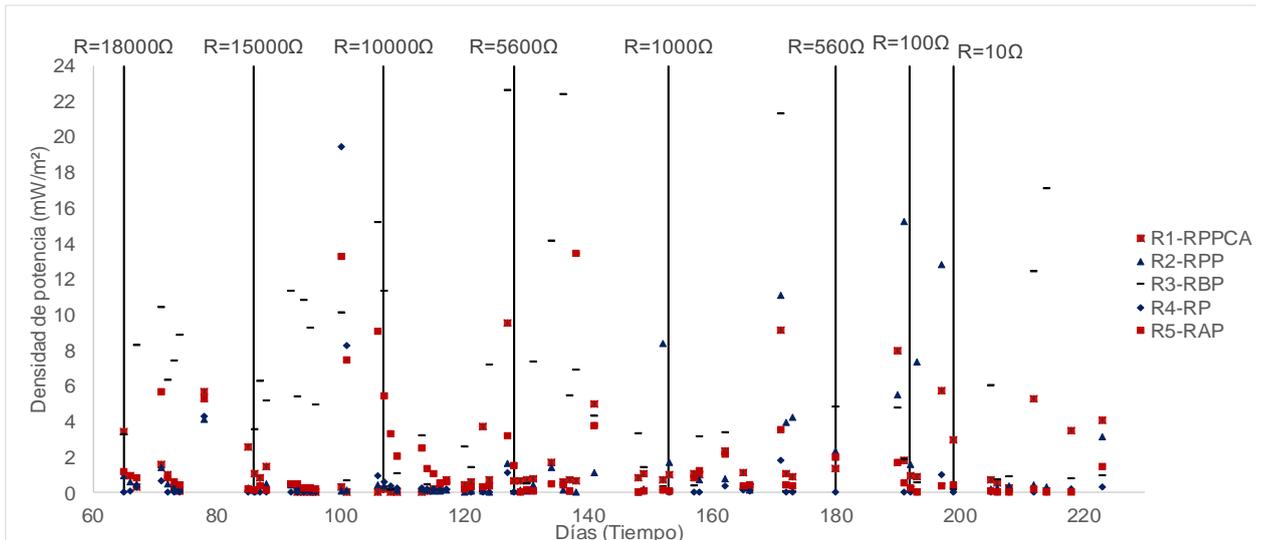


Figura 4.4. Densidad de potencia máxima

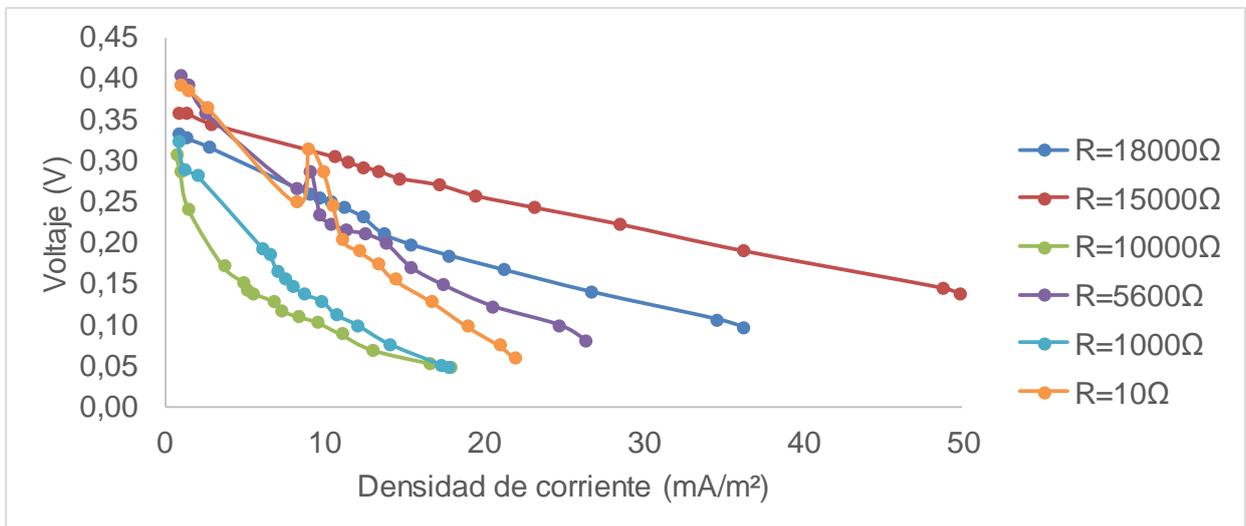


Figura 4.5. Curvas de polarización en las diferentes etapas experimentales de R3-RBP

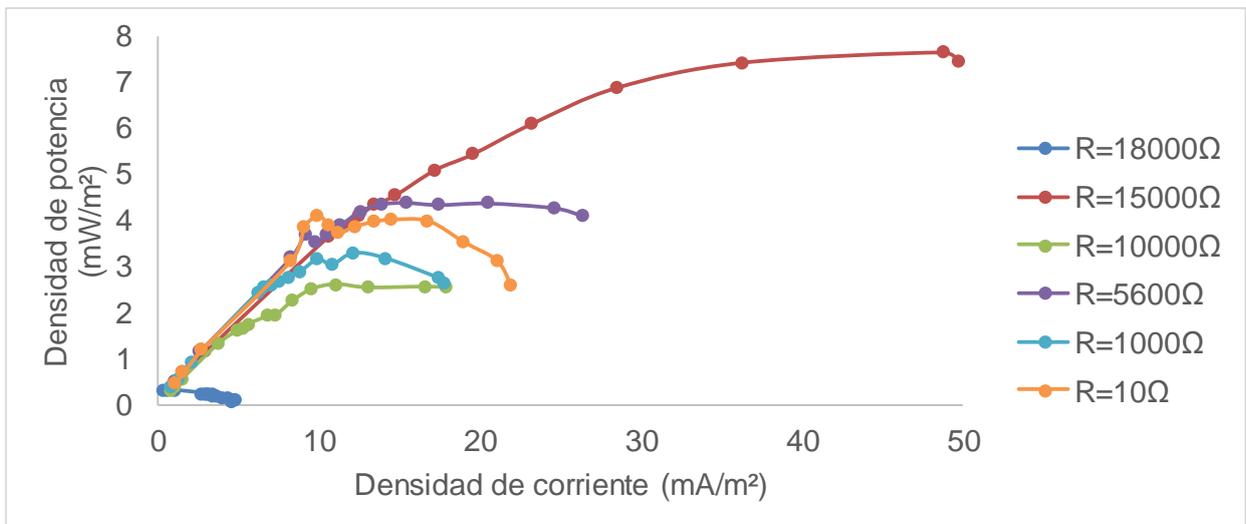


Figura 4.6. Curvas de potencia en las diferentes etapas experimentales de R3-RBP

El comportamiento que presentan las Figuras 4.5 y 4.6 son similares a los que se presentaron en los Reactores 1, 2, 4 y 5 a lo largo de la experimentación (estos datos experimentales, así como los de las demás variables, se encuentran en un disco compacto adjunto a esta tesis), lo que demuestra que a pesar de que sus valores no son altos, todos los bio-reactores se comportan como una celda electroquímica.

Debido a que en la etapa de  $15000 \Omega$  se obtuvieron valores altos, se hizo el análisis de esta etapa para todos los reactores realizando curvas de potencia y polarización. En las Figuras 4.7 y 4.8 se observa que, con la resistencia de  $15000 \Omega$ , los mejores resultados se obtuvieron en el Reactor 3, por lo que una vez más se comprueba que este bio-reactor con barro como separador de semi-reacciones es el que mejores resultados dio y se recomienda su uso sobre los otros dos.

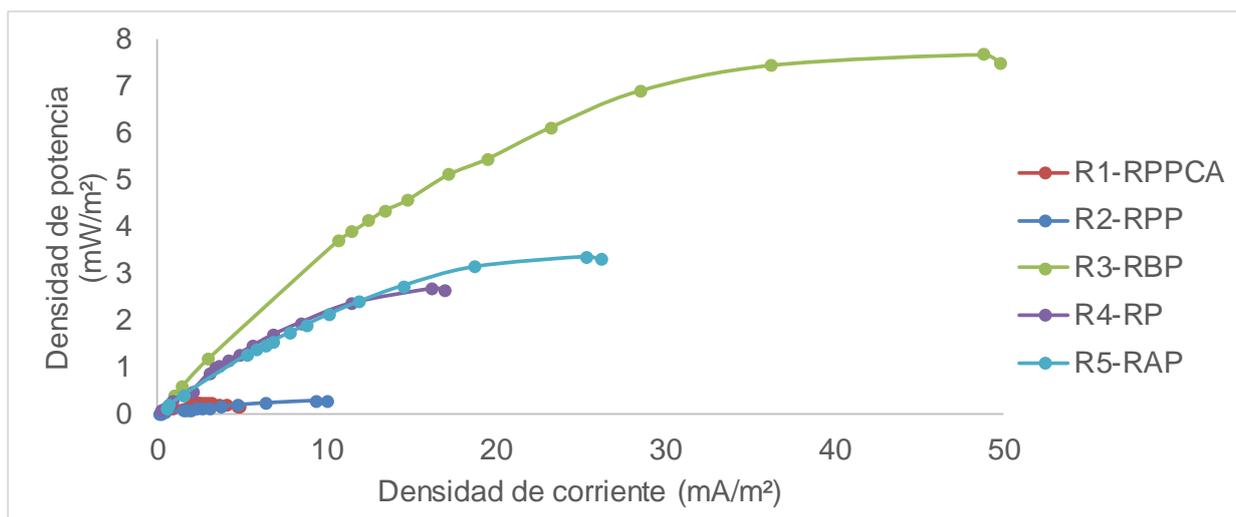


Figura 4.7. Curvas de potencia con resistencia de  $15000 \Omega$  para todos los reactores

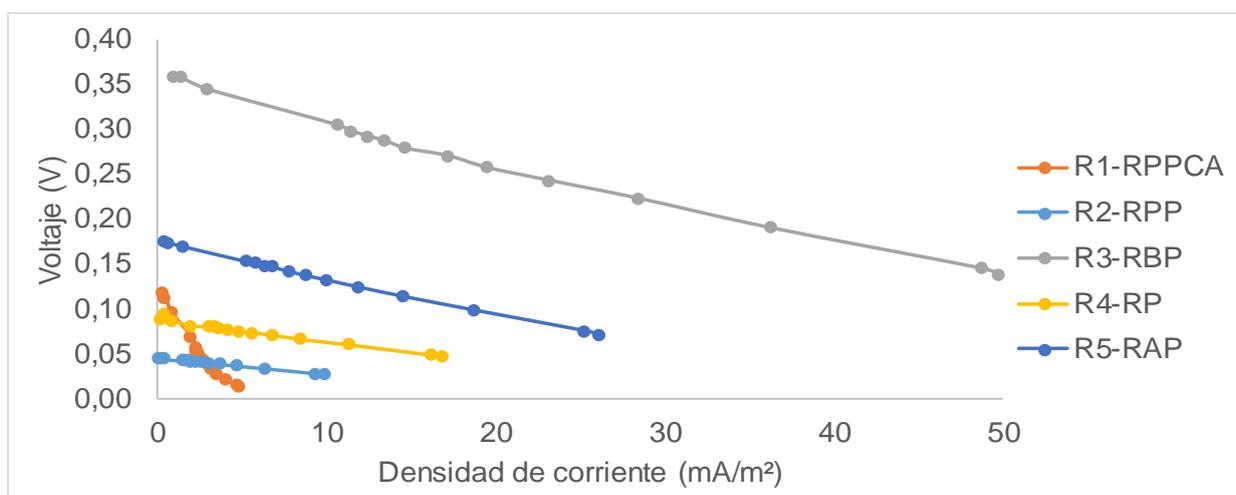


Figura 4.8. Curvas de polarización con resistencia de  $15000 \Omega$  para todos los reactores

### **4.3. Parámetros físico-químicos**

Dado que dentro del objetivo se considera también la capacidad depurativa de los reactores, a continuación, se presentan los datos experimentales que sustentan el comportamiento de ellos a lo largo de estos meses. A continuación, se muestran los resultados de temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial de óxido-reducción ya que estos afectan directamente la degradación de los compuestos contaminantes medidos globalmente como DQO.

La medición de los parámetros de temperatura, conductividad eléctrica, pH y potencial de óxido-reducción se realizaron dos veces por semana (martes y viernes), debido a que se ha observado que los resultados en la medición de estos parámetros no presentan variabilidad considerable entre puntos ni entre días (Miranda-Méndez, 2017). La hora en que se realizaban comúnmente era la misma (entre las 16:00 y las 17:00 horas). Se llevaron a cabo a tres profundidades equidistantes con el uso del equipo multiparamétrico descrito en el inciso 3.3.2, que se introdujo en el tubo de muestreo, colocado para tal fin en cada reactor. Las mediciones se comenzaron a realizar a partir del día 31, una vez que se encontraban en circuito cerrado y con el primer nivel de resistencia (20000  $\Omega$ ).

A continuación, se reporta el resultado promedio de los diferentes parámetros tomados en los tres puntos de cada reactor.

#### **4.3.1 Temperatura**

De acuerdo con Shutes y colaboradores (2001) existen varios factores que afectan directamente la remoción de los contaminantes en los humedales. Entre estos están las plantas y la temperatura, lo cual se confirma con estudios tales como los realizados por Salinas-Juárez (2016).

Diversos autores han reportado variaciones en los porcentajes de remoción de contaminantes en los humedales. Mander y colaboradores (2000) reportaron variaciones entre 12 y 85% en la remoción de nitrógeno y mencionan que la eficiencia del sistema se reduce durante la estación fría del año, mientras que Maehlum y Stalnacke (1999) encontraron menos del 10% de diferencia en la remoción de contaminantes en diferentes humedales entre la época cálida y la fría del año. Abajo,

en los párrafos correspondientes, se verá el efecto de esta variable ambiental sobre las diferentes formas de nitrógeno y sulfatos, así como la DQO.

En la Figura 4.9, se presentan los valores de temperatura obtenidos a lo largo de la experimentación, se observa que hasta el día 128 (cuando comenzó la etapa experimental de 5600  $\Omega$ ) no hubo variabilidad entre reactores ni entre días (Anexo C2).

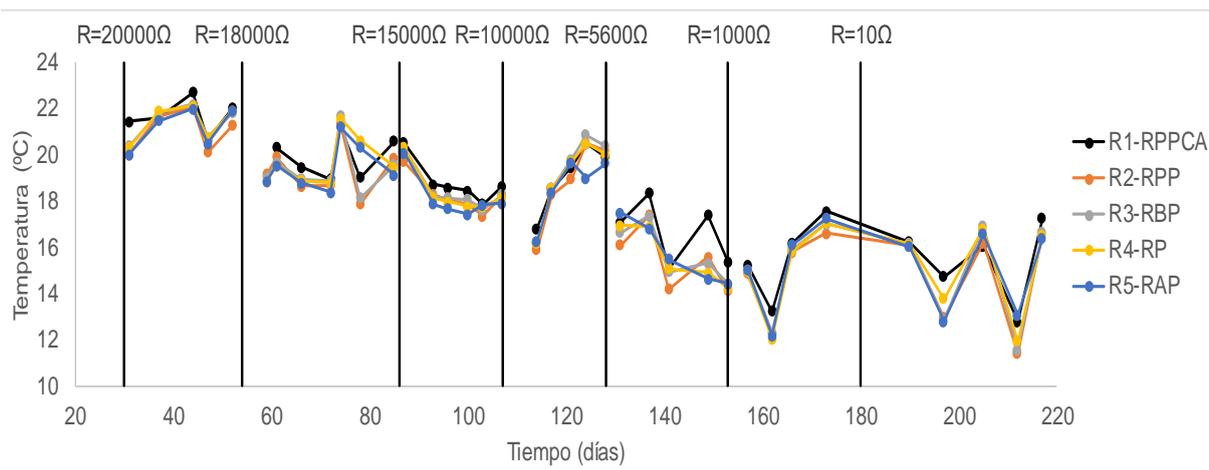


Figura 4.9. Temperatura de reactores

Como ya se mencionó, las mediciones se realizaban a la misma hora excepto el día 114 que se comenzó después de las 19:00 horas, lo que podría explicar el descenso en la temperatura de este día, durante las últimas tres etapas experimentales (5600  $\Omega$ , 1000  $\Omega$  y 10  $\Omega$ ) se presentaron descensos en la temperatura, los cuales pueden estar relacionados con la época del año, debido a que estas etapas experimentales se llevaron a cabo en invierno.

A partir del análisis estadístico desarrollado para temperatura (Anexo C2) se determinó que no existió diferencia significativa entre reactores desde la etapa con resistencia de 20000  $\Omega$  hasta la etapa con resistencia de 5600  $\Omega$ , mientras que en las etapas de 1000 y 10  $\Omega$  se encontró diferencia significativa marcada por la resistencia y no entre reactores, lo que puede deberse a los cambios de temperaturas registrados durante las últimas etapas de la experimentación (Tabla 4.1).

### 4.3.2 Conductividad eléctrica

La capacidad de un electrolito de conducir corriente eléctrica se refleja en valores de conductividad eléctrica, comúnmente relacionados con la concentración de sales disueltas en agua o algún disolvente. Las sales en el agua se disuelven en iones con carga positiva y en iones con carga negativa, que conducen electricidad.

Los datos de conductividad eléctrica se encontraron en un rango entre 700 y 1100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  como se observa en la Figura 4.10, excepto el día 61 en el que el equipo de medición proporcionó un valor de 1301.67  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Esto podría ser explicado debido a que el día 61 el Reactor 1 (RPPCA), que presentó una fuga, se reparó y llenó con el agua residual sintética por el tubo de muestreo, por lo que el agua no había sido tratada por el humedal y, por lo tanto, contenía una cantidad alta de sales.

Los resultados antes mencionados concuerdan con los reportados por Miranda-Méndez (2017) quien menciona que la conductividad eléctrica es afectada por el cambio de resistencias eléctricas externas.

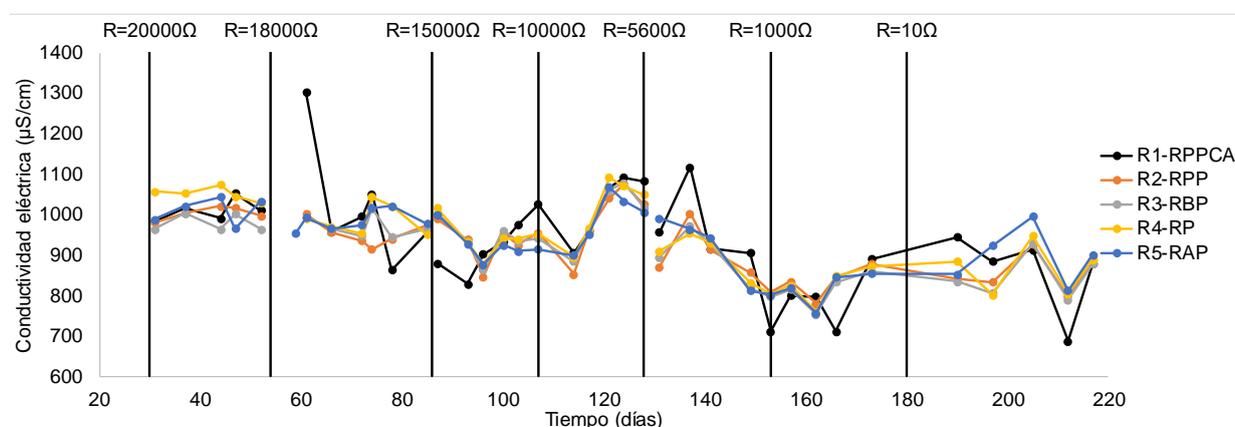


Figura 4.10. Valores de conductividad eléctrica

La facilidad de transporte iónico o conductividad aumenta a medida que se eleva la temperatura, por lo que en la Figura 4.11, se puede observar que el comportamiento de la conductividad eléctrica se correlaciona con el de la temperatura, descrito anteriormente.

Esta relación también puede ser observada al realizar el análisis estadístico ya que, de acuerdo con éste (Anexo C3), existe diferencia significativa entre las etapas experimentales de 20000 y 18000  $\Omega$ , pero no entre los reactores.

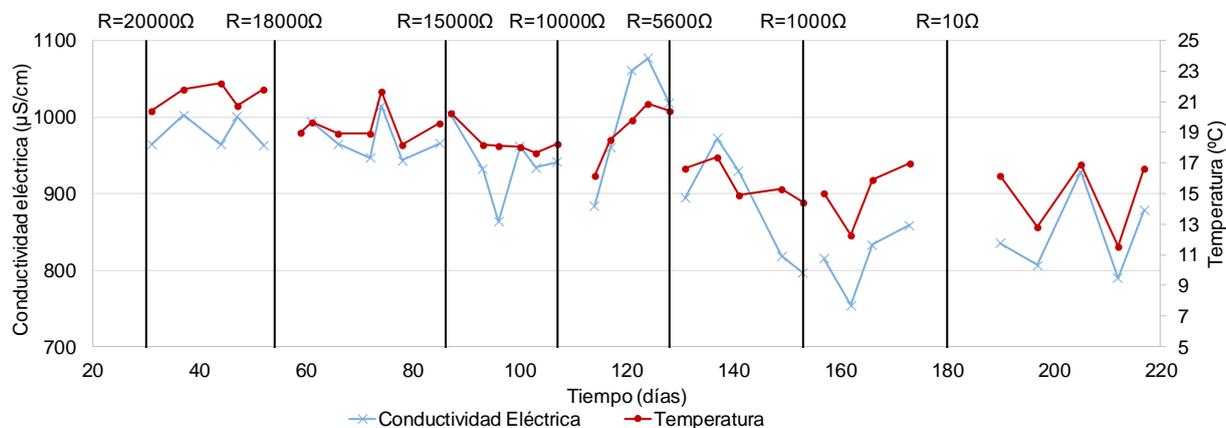


Figura 4.11. Relación conductividad eléctrica ( $\mu\text{S/cm}$ )-temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en el R3-RBP

### 4.3.3 Potencial de hidrógeno

Los resultados de pH obtenidos en los reactores durante las diferentes etapas experimentales indican valores básicos, como se observa en la Tabla 4.5, cabe mencionar que el agua de la llave utilizada para la preparación del agua residual sintética tenía un pH de  $7.00 \pm 0.20$ .

Del análisis de varianza realizado (Anexo C4) se determinó que no existe diferencia significativa entre las etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia para cada reactor y entre reactores únicamente el Reactor 3 presentó diferencia significativa. Estos resultados son similares a los presentados por Miranda-Méndez (2017) y Villaseñor y colaboradores (2013), en cuanto a la homogeneidad por etapas experimentales.

El HAAE que durante cinco de las siete etapas presentó valores altos de pH en la parte del cátodo, fue el Reactor 3 (RBP) que tenía barro como separador de semi-reacciones, lo que podría sugerir que este material permitió el paso de protones de manera efectiva, provocando un aumento de pH por la ausencia de iones hidrógeno.

Un pH mayor a siete como el que se obtuvo podría explicar las dificultades que se tuvieron para mantener las plantas vivas durante toda la experimentación, debido a

que los nutrientes vegetales generalmente están más disponibles para las plantas en el rango de pH de 5.5 a 6.5 (Perry, 2003).

De acuerdo con Orduña-Bustamante (2012) las raíces de las plantas desempeñan un papel importante en la regulación del pH en respuesta a la fuente de nitrógeno disponible. Con un pH ácido las raíces de la planta consumen el nitrógeno en forma de nitrato liberando iones  $\text{OH}^-$ , con lo que el pH tiende a elevarse. Por el contrario, si el pH es alcalino, las raíces de la planta consumen el nitrógeno en forma amoniacal que esté disponible, liberando iones  $\text{H}^+$  al medio, lo que genera un descenso en el valor de pH.

Debido a que los valores de pH obtenidos en los bio-reactores a lo largo de la etapa experimental se mantuvieron por arriba de siete, existe la posibilidad de que la cantidad de amonio haya disminuido como se reporta en el apartado 4.4.2 debido al proceso antes descrito.

Es importante mencionar en este punto que los datos de pH reportados corresponden a la parte superior del HAAE, ya que a partir del día 131 se utilizó un potenciómetro digital marca HANNA Instrument Modelo HI-4521 para medir el pH del efluente de los reactores, debido a la ruptura del electrodo de pH del equipo multiparamétrico digital marca HANNA Instrument Modelo HI-9828 que se estaba utilizando para medir este parámetro en los puntos inferior, medio y superior.

Tabla 4.5. Valores promedio de pH en los reactores para las diferentes etapas experimentales en el efluente

ETAPA EXPERIMENTAL	REACTOR 1 RPPCA	REACTOR 2 RPP	REACTOR 3 RBP	REACTOR 4 RP	REACTOR 5 RAP
R=20000 $\Omega$	8.01±0.24	7.96±0.18	8.05±0.27	7.81±0.29	7.94±0.09
R=18000 $\Omega$	8.13±0.36	8.31±0.21	8.49±0.17	8.34±0.16	8.19±0.15
R=15000 $\Omega$	8.38±0.07	8.65±0.10	8.84±0.18	8.72±0.12	8.75±0.14
R=10000 $\Omega$	7.88±0.36	8.24±0.21	8.36±0.22	8.22±0.27	8.43±0.34
R=5600 $\Omega$	7.66±0.14	7.77±0.18	8.19±0.14	7.85±0.21	8.04±0.28
R=1000 $\Omega$	7.63±0.41	7.57±0.27	8.20±0.36	7.83±0.33	8.12±0.27
R=10 $\Omega$	7.75±0.27	7.55±0.12	7.72±0.26	7.74±0.33	7.70±0.27

RPPCA. Reactor- pellón-planta-CA

RPP. Reactor- pellón-planta

RBP. Reactor- barro-planta

RP. Reactor- pellón

RAP. Reactor- arcilla- planta

#### 4.3.4 Potencial de óxido-reducción

Las primeras mediciones con el equipo multiparamétrico se realizaron cuando la resistencia de 20000  $\Omega$  ya estaba conectada y proporcionaron valores positivos (los primeros 47 días). Un potencial redox positivo es indicativo de un ambiente que favorece las reacciones de oxidación. Este potencial coincide con los resultados microbiológicos en los que se determinó que existían bacterias aerobias, por lo menos al inicio de la experimentación que fue cuando el análisis microbiológico se realizó.

La mayor parte del bio-reactor requiere un ambiente reductor, que garantice ambientes anóxicos o anaerobios los cuales son adecuados para las reacciones de transferencia de electrones hacia el ánodo. Un potencial redox negativo es característico de un ambiente anóxico.

Los potenciales por debajo de cero se presentaron del día 47 en adelante como se observa en la Figura 4.12, excepto en el Reactor 1, que se encuentra en circuito abierto, en los días que comprendieron la etapa de 18000  $\Omega$ , cuando la planta de este reactor fue reemplazada por otro brote. Esto se describirá a detalle en el inciso sobre vitalidad de las plantas de los reactores 1, 2, 3 y 5. La disminución de potencial redox que se presentó en esta investigación también es reportada en la investigación de Villaseñor y colaboradores (2013).

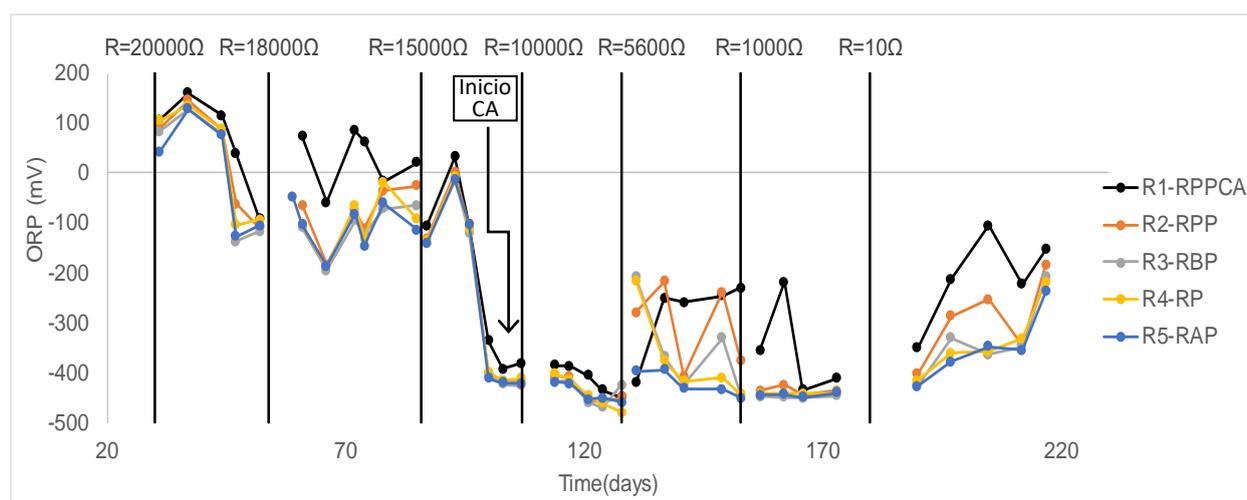


Figura 4.12. Resultados de potencial de óxido-reducción

En el análisis estadístico realizado para el potencial redox (Anexo C5) se encontraron diferencias significativas entre las etapas experimentales marcadas por el cambio de

resistencia para cada reactor. Villaseñor y colaboradores (2013) utilizaron otras cargas de resistencias externas para cerrar el circuito eléctrico, la tendencia presentada en la disminución del potencial redox fue similar, por lo que se supone que, con el paso del tiempo aumentaron las zonas anóxicas dentro de los HAAE, lo que supone una importancia mayor al tiempo transcurrido que a la resistencia colocada.

#### **4.4. Análisis de la calidad del agua**

El parámetro de DQO determina de manera global las concentraciones de contaminantes disueltos en el agua, incluyendo compuestos orgánicos como inorgánicos. Por esta razón, se realizó el análisis de DQO como un indicador de la eficiencia de los reactores en cuanto a la remoción de contaminantes.

De manera adicional, se presentan los resultados de las determinaciones de nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal y sulfatos que se hicieron tanto en el influente como en el efluente de los reactores.

##### **4.4.1 Materia orgánica medida como DQO**

En la Tabla 4.6, se presentan los resultados de remoción de materia orgánica medida como DQO de los reactores en las diferentes etapas experimentales. Se puede observar que la etapa que presenta mejores resultados corresponde al periodo en el que la resistencia de 18000  $\Omega$  se encontraba conectada al circuito. Cabe mencionar que, de acuerdo con Tanner y colaboradores (1999), las raíces de las plantas además de transferir oxígeno principalmente de la fotosíntesis al medio de soporte, también producen materia orgánica como rizodepósitos o exudados.

Los resultados obtenidos no se relacionan con la producción de electricidad debido a que el reactor que, en promedio, presentó altos valores de densidad de potencia en las cinco etapas es el Reactor 3 (RBP), como se detalla más adelante, mientras que los resultados de remoción de materia orgánica obtenidos en este mismo reactor fueron menores a los demás, en algunos casos.

A partir de los análisis estadísticos (Anexo C6) para la remoción de materia orgánica, medida como DQO, se determinó que existe homogeneidad al comparar los resultados entre reactores y entre las diferentes etapas experimentales. De lo anterior

se puede decir que la especie vegetal y la configuración de cada reactor no influyeron en la remoción de materia orgánica, por lo que la actividad microbiana, que no se estudió a fondo en esta investigación, pudo haber tenido un fuerte impacto en las características del sustrato y en la eficiencia en el tratamiento, de acuerdo con lo reportado por Wang y colaboradores (2012).

Tabla 4.6. Promedios de porcentaje de remoción de materia orgánica medida como DQO (mínimo-máximo de seis mediciones por etapa)

<i>ETAPA EXPERIMENTAL</i>	<i>REACTOR 1 RPPCA</i>	<i>REACTOR 2 RPP</i>	<i>REACTOR 3 RBP</i>	<i>REACTOR 4 RP</i>	<i>REACTOR 5 RAP</i>
<i>CIRCUITO ABIERTO</i>	49-69	33-54	40-82	30-73	47-67
<i>20 000 Ω</i>	35-72	48-71	32-56	32-56	51-73
<i>18 000 Ω</i>	59-85	60-87	51-65	50-69	65-83
<i>15 000 Ω</i>	58-89	60-77	34-68	27-58	23-52
<i>10 000 Ω</i>	37-61	33-59	21-46	22-49	15-47
<i>5600 Ω</i>	20-53	49-64	37-62	35-59	27-57
<i>1000 Ω</i>	33-55	43-75	35-67	33-57	41-68
<i>10 Ω</i>	39-63	38-74	37-64	27-46	37-63

RPPCA. Reactor- pellón-planta-CA

RPP. Reactor- pellón-planta

RBP. Reactor- barro-planta

RP. Reactor- pellón

RAP. Reactor- arcilla- planta

Al relacionar los datos obtenidos de temperatura (Figura 4.9) con los promedios de remoción de materia orgánica, se observó que la disminución de temperatura podría haber favorecido el metabolismo de las bacterias, aunado a esto, las etapas experimentales en las cuales las zonas óxicas prevalecieron (Figura 4.12) coinciden con las etapas de mayor remoción de materia orgánica, debido a que en estos ambientes los contaminantes son más fácilmente oxidados (Bond y Lovley, 2003).

#### **4.4.2 Concentración de nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal y sulfatos**

Como se observa en la Figura 4.13, la concentración de nitratos en la primera etapa es alta y a partir del día 46 en la etapa experimental con resistencia externa de 20000

$\Omega$ , la concentración de nitratos es menor que la del influente y similar para todos los reactores.

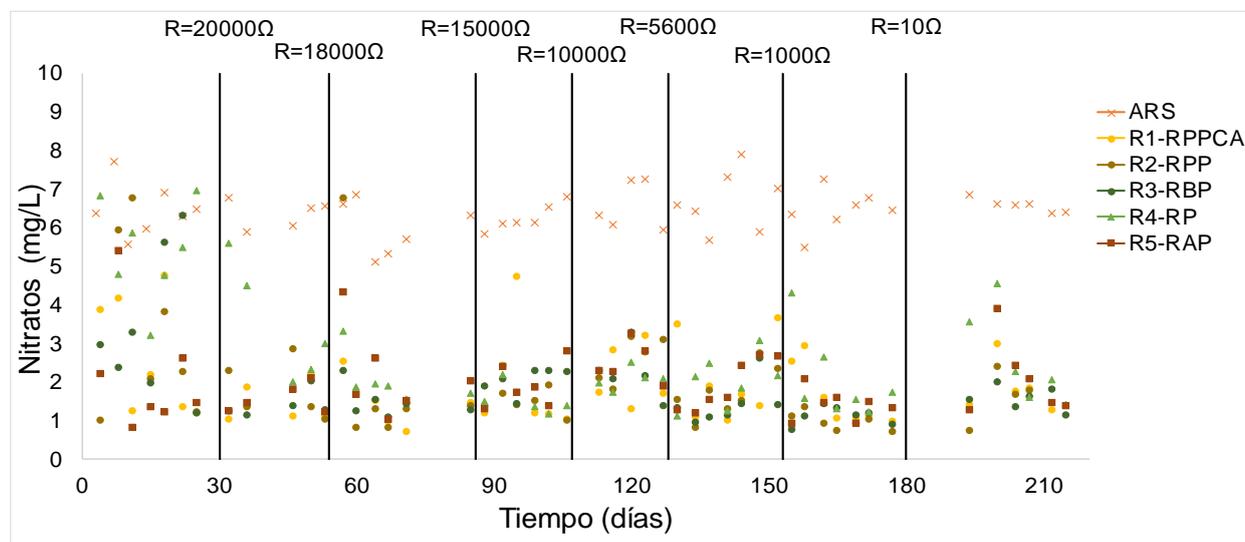


Figura 4.13. Concentración de nitratos en las etapas experimentales

La presencia de nitratos y nitritos pudo favorecer el desarrollo de las bacterias desnitrificantes y anaerobias facultativas presentes en los HAAE de acuerdo con los análisis microbiológicos. Podría considerarse que éstas utilizan los nitratos y nitritos como aceptores de electrones en ausencia de oxígeno para su proliferación.

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar que el HAAE es capaz de remover nitratos, debido al ambiente reductor que en este prevalece y que se corrobora con los resultados del potencial redox, como se observa en la Figura 4.12.

En la Figura 4.14, se puede observar la relación que existe entre el potencial redox con la concentración de nitratos existente en los HAAE.

Del análisis estadístico para nitratos, presentado en el Anexo C7, se determinó que existe diferencia significativa entre las etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia y entre los reactores.

No es posible comparar estos resultados debido a que no se ha encontrado literatura que reporte la influencia de la resistencia externa sobre la remoción de nitratos. Además, la configuración presentada en este trabajo es la primera para HAAE.

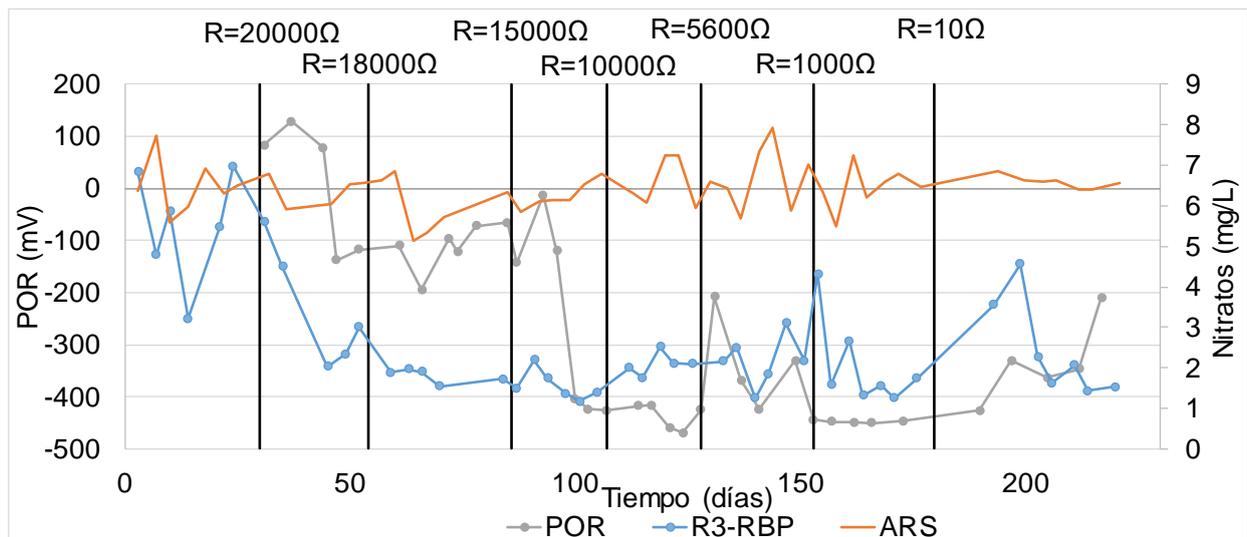


Figura 4.14. Relación potencial redox (mV)-nitratos (mg/L) en Reactor 3

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de la concentración de nitritos al interior de los bio-reactores. Se observa que existe un aumento de nitritos a la salida de cada reactor.

Tabla 4.7. Concentración promedio de nitritos en las etapas experimentales (mg/L)

Etapas de experimentación	ARS	REACTOR 1	REACTOR 2	REACTOR 3	REACTOR 4	REACTOR 5
20 000 Ω	0.003±0.01	0.401±0.28	0.12±0.10	0.32±0.11	0.96±0.79	0.39±0.38
18 000 Ω	0.003±0.01	0.34±0.36	0.11±0.08	0.35±0.12	0.31±0.36	0.07±0.05
15 000 Ω	0.003±0.00	0.12±0.13	0.63±0.62	0.07±0.03	0.32±0.41	0.11±0.05
10 000 Ω	0.004±0.01	0.07±0.12	0.12±0.14	0.38±0.08	0.06±0.04	0.05±0.04
5600 Ω	0.003±0.00	0.46±0.21	0.15±0.19	0.36±0.15	0.28±0.25	0.32±0.13
1000 Ω	0.003±0.00	0.55±0.26	0.16±0.23	0.48±0.26	0.09±0.07	0.72±0.45
10 Ω	0.003±0.00	0.44±0.28	0.30±0.13	0.35±0.23	0.18±0.06	0.32±0.14

Los nitritos se pueden formar por la oxidación incompleta del amoníaco en el medio acuático o por la reducción bacteriana del nitrato (en un ambiente anaerobio). El aumento de nitritos en los HAAE sugiere que se presentaron procesos de desnitrificación de acuerdo con los resultados positivos para bacterias desnitrificantes el cual se muestra en el apartado 4.7.3.

Erikson (1985) indica que el proceso de desnitrificación para que se reduzcan los nitratos a concentraciones de nitritos entre 0.1 y 0.9 mg/L se considera perjudicial para la agricultura ya que puede ocasionar problemas de toxicidad. No obstante, para el tratamiento de aguas residuales es beneficioso ya que eventualmente convierte el

$\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2$ , disminuyendo significativamente la cantidad de nitrógeno que puede estimular el crecimiento de algas (eutrofización). Por otro lado, los nitritos son el producto intermedio en el proceso de nitrificación, por lo que dentro de los HAAE pudieron existir ambos procesos de nitrificación y desnitrificación.

De acuerdo con el análisis estadístico de concentración de nitritos en el efluente, que se puede ver en el Anexo C8, se determinó que existe diferencia significativa entre las etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia para cada reactor, pero no entre los reactores, lo que permite suponer que en todos los reactores se llevaron a cabo procesos de nitrificación y desnitrificación, pero que éstos variaron dependiendo de la resistencia que fue colocada.

Doherty y colaboradores (2015) mencionaron que la resistencia eléctrica externa influye en el desarrollo de la biopelícula sobre el medio de soporte. Esta biopelícula puede estar conformada entre otras por bacterias nitrificantes o desnitrificantes, lo que explicaría la influencia de la resistencia externa en los resultados obtenidos para nitratos y nitritos.

La concentración de nitrógeno amoniacal a la entrada de los reactores se mantuvo en 18 mg/L, mientras que a la salida de los HAAE esta concentración decreció 36%. Aunque el amonio es un catión poliatómico cargado positivamente y por lo tanto un aceptor alternativo de electrones esto no afectó en la producción de electricidad.

De acuerdo con el análisis estadístico, que se puede ver en el Anexo C9, existe diferencia significativa entre las etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia para cada reactor. Miranda-Méndez (2017) obtuvo resultados similares y mencionó que el tiempo transcurrido en el HAAE permite que las especies vegetales se adapten al medio y comiencen a consumir el nitrógeno disponible en los reactores.

A pesar de que no se llevaron a cabo mediciones de oxígeno disuelto, el análisis microbiológico determinó la existencia de bacterias aerobias y facultativas (Tabla 4.8). Por ende, podría suponerse la presencia de oxígeno en los HAAE. Aunado a esto, las plantas agregan oxígeno a los sistemas durante el proceso de fotosíntesis o mediante el transporte directo de la atmósfera, a través de sus tallos y raíces, a la rizosfera de

los humedales artificiales. Una alimentación con flujo vertical proporciona más transferencia de oxígeno en la rizosfera lo que mejora los procesos de nitrificación dentro de los bio-reactores al oxidar amonio a nitrito (Rehman y col., 2017).

De acuerdo con los resultados obtenidos es posible determinar que se llevaron a cabo procesos de nitrificación y desnitrificación debidos al ambiente circundante y dentro de los reactores.

En la Figura 4.15 se presenta la remoción de las concentraciones de nitratos, nitritos y nitrógeno amoniacal en el Reactor 3 (RBP). Existe una alta variabilidad en los resultados de remoción, lo que podría deberse a los procesos de nitrificación y desnitrificación que se llevaron a cabo, sin embargo, para tener una explicación más amplia, sería importante en experimentos futuros realizar análisis de nitrógeno total considerando los balances de materia globales (Durán-de-Bazúa y col., 2008; Rodríguez-Monroy y Durán-de-Bazúa, 2006).

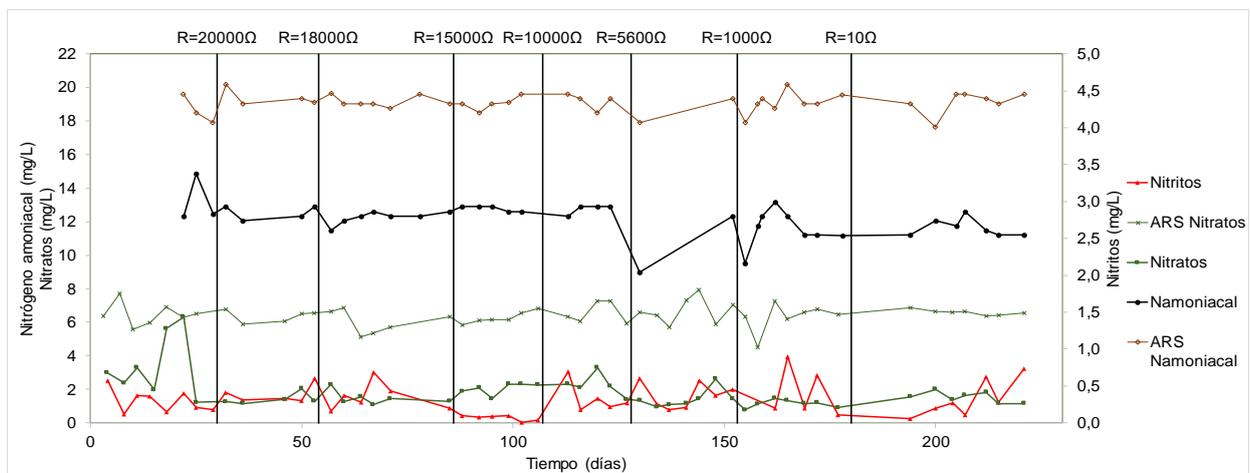


Figura 4.15 Concentración de nitratos-nitritos-nitrógeno amoniacal en el ARS y en el efluente del Reactor 3 (RBP)

En la Figura 4.16, se puede observar que el Reactor 3 (RBP) disminuye de manera significativa la concentración de sulfatos. Cabe mencionar que este reactor estaba configurado con el material de barro como separador de semi-reacciones el cual pudo haber presentado una baja permeabilidad de oxígeno hacia el ánodo, propiciando un ambiente reductor.

Con base en los resultados obtenidos del análisis estadístico (Anexo C10) se determinó que existe diferencia significativa para los resultados obtenidos durante las etapas en circuito abierto y 20000  $\Omega$ , estos resultados coinciden con los reportados por Miranda-Méndez (2017), se puede observar que la remoción de sulfatos se mantuvo por debajo de 40 mg/L en la mayor parte de la experimentación.

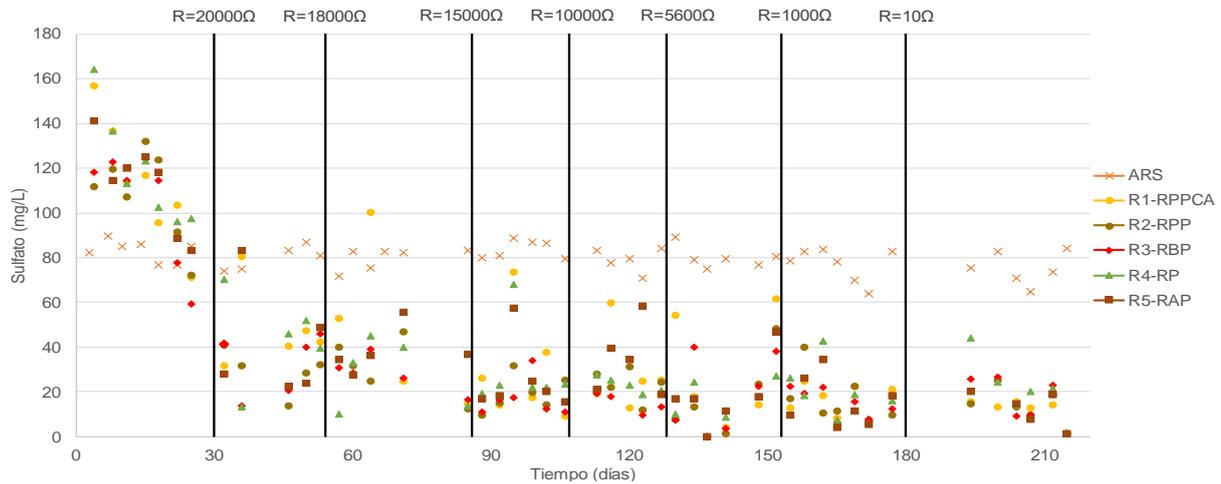


Figura 4.16. Concentración de sulfatos durante la experimentación

Los aceptores de electrones son reducidos en los suelos anaerobios, de acuerdo con Dusek y colaboradores (2008). Con potenciales redox menores de  $-100$  mV se da la reducción de sulfatos, lo cual se corrobora en la Figura 4.17, donde se observa la relación que existe entre las concentraciones obtenidas de sulfatos durante la experimentación y su relación con el potencial de óxido-reducción en el Reactor 3.

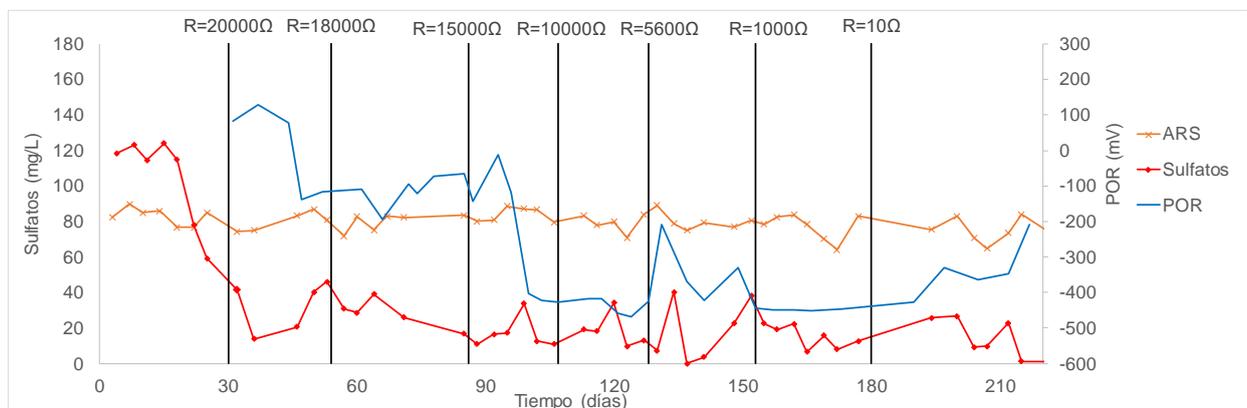


Figura 4.17. Relación potencial redox (mV)-sulfatos (mg/L) (R3-RBP)

La disminución de sulfatos podría ser explicada porque, con el paso del tiempo aumentaron las zonas anóxicas dentro del HAAE provocando la reducción de éstos.

#### **4.5. Tendencia de remoción-producción de electricidad**

En la Figura 4.18, se presenta la tendencia de la densidad de potencia y DQO para ver si existe relación entre ambas variables durante las diferentes etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia en los bio-reactores.

La línea azul hace referencia a la remoción de materia orgánica promediada por etapa, mientras que la línea naranja representa el promedio de densidad de potencia obtenida con la resistencia colocada.

Se observa que, con las primeras resistencias colocadas, la remoción de materia orgánica medida como DQO es más alta, por lo que sería recomendable utilizar resistencias altas para futuras investigaciones, aunque al colocar la resistencia de 18000  $\Omega$  la remoción bajó en todos los casos.

Debido a que durante los primeros 102 días el Reactor 1 se encontró en circuito cerrado, no es posible determinar con certeza si existe influencia de la resistencia externa en la remoción de materia orgánica, por lo que no es posible relacionar la remoción de materia orgánica con la producción de electricidad.

#### **4.6. Vitalidad de la planta**

A pesar de que se siguieron los procedimientos realizados en investigaciones anteriores para una mejor adaptación de la especie vegetal, más de una vez las plantas presentaron dificultades en su adaptación lo que se manifestaba con el comienzo de tallo seco, blanco y la posterior resequedad de toda la planta tornando a un color amarillo.

En la Figura 4.19, se observa el desarrollo de la planta en cuanto a la altura de las mismas en todos los reactores con respecto al tiempo. Las mediciones se llevaron a cabo dos días a la semana (martes y viernes).

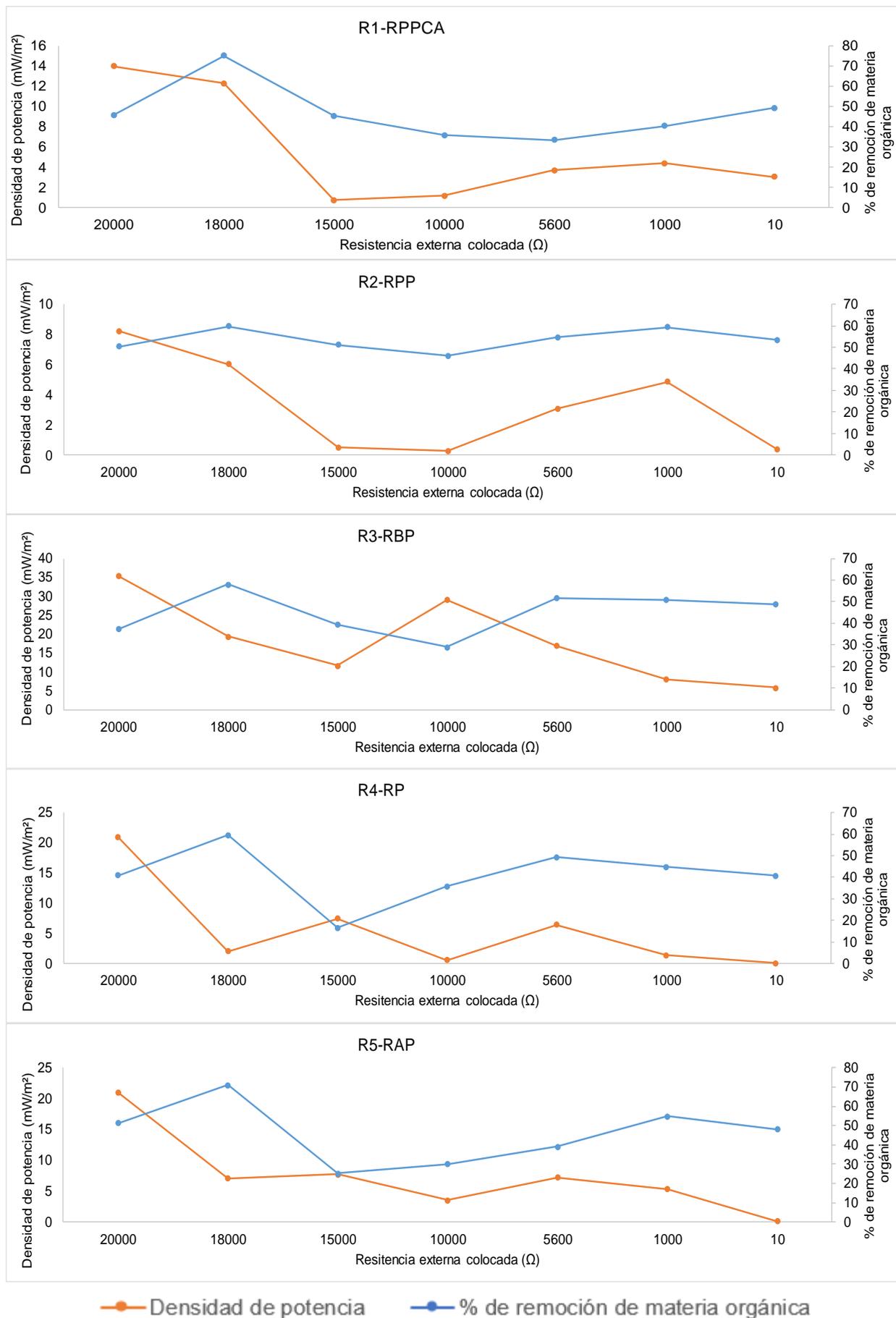


Figura 4.18. Tendencia de remoción de materia orgánica y producción de electricidad

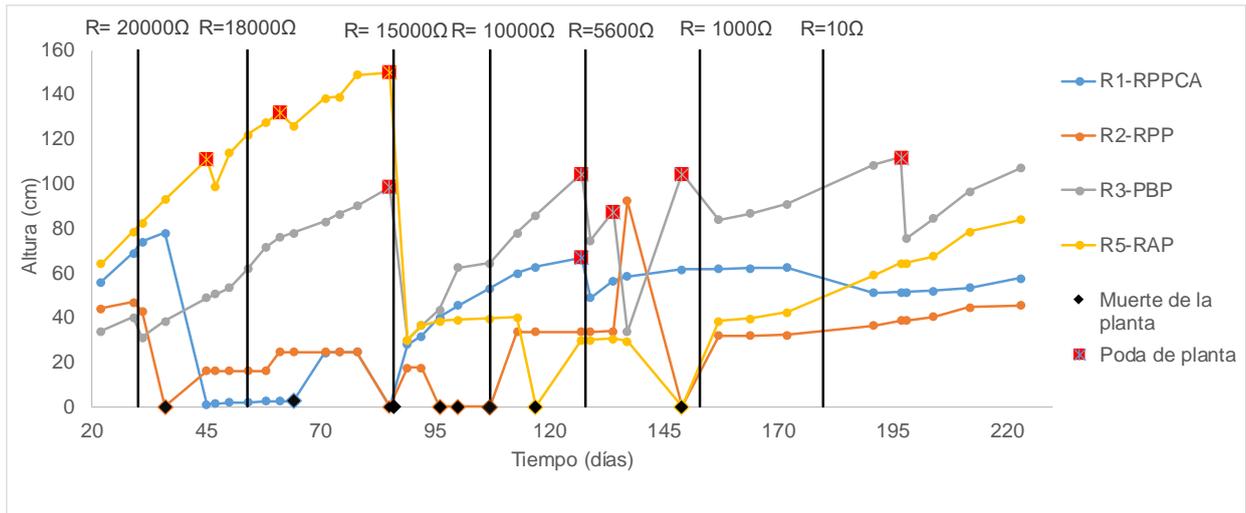


Figura 4.19. Vitalidad de la planta con respecto a la altura

El día 89 se hizo un corte a las hojas de los reactores 3 y 5, debido a que en el Reactor 5 (RAP) las hojas más largas alcanzaban una altura mayor de 150 cm y el techo impedía su crecimiento.

Las hojas más largas del Reactor 3 (RBP), se cortaron para dejar todas las plantas a la misma altura, se observó que la planta del Reactor 5, después del corte no tuvo un aumento significativo en la altura. Por el contrario, comenzó a secarse y murió, mientras que la planta del Reactor 3 continuó con la tendencia de crecimiento que llevaba antes de ser cortada, sus hojas fueron cortadas varias veces debido a que estas se doblaban por el viento (Figura 4.20).



Figura 4.20. Planta de reactor 5 con altura mayor a 150 cm

A pesar de presentar cierto crecimiento el día 117, el nuevo brote plantado en el Reactor 5 se encontraba seco y tuvo que ser reemplazado. En la planta del Reactor 1 (RPPCA) se observó un buen crecimiento durante los primeros 36 días, sin embargo, debido a que están colocadas al exterior y no cuentan con alguna protección contra el viento, la planta de este reactor se rompió.

A partir del día 157 las plantas de los cuatro reactores mostraron un desarrollo continuo. Esto indica que los nuevos brotes plantados en los reactores 2 y 5 se adaptaron bien al medio y que las plantas de los reactores 1 y 2 no se vieron afectadas por las bajas temperaturas. La especie vegetal que fue plantada en el Reactor 3 (RPB) fue la única que se mantuvo con vida durante toda la etapa experimental, por lo que posiblemente el material de barro propicie un ambiente favorable para el desarrollo de la misma. En el Anexo A se encuentran representadas las raíces de las plantas y los separadores. Se puede observar que la raíz de la especie vegetal del Reactor 3 pudo haber favorecido la generación de altas densidades de potencia por ser pequeña y aportar menos oxígeno al ánodo, el cual es un aceptor alternativo de electrones (Rabaey y Verstraete, 2005).

#### **4.7. Ensayo microbiológico**

Este análisis se llevó a cabo en los cinco HAAE, los cuales contaban con tres puntos de muestreo en la parte superior, media e inferior de los que se tomaron alícuotas de 30 mL que se colectaron en tubos de ensayo de vidrio previamente esterilizados. Posteriormente se almacenaron a 4°C.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la determinación de la naturaleza aerobia o anaerobia del consorcio empleando caldo de tioglicolato. Se describe también la determinación de la capacidad de biodegradar glucosa con el uso del medio basal de Hugh y Leifson. Así mismo, se reportan los resultados del análisis en la determinación de la capacidad de reducir nitratos empleando el caldo nitrado (Rodríguez-Cavallini y col., 2005).

##### **4.7.1 Determinación de la naturaleza aerobia o anaerobia del consorcio**

En esta prueba se empleó el caldo de tioglicolato (Anexo B, Tabla I), se sembraron las muestras por picadura en tubos de ensayo de vidrio y se incubaron a 35°C por 7 días.

Posteriormente, se realizó la lectura de las muestras mediante la observación de turbidez en la parte superior, media e inferior del tubo de ensayo y se registraron los resultados.

Como se puede observar en la Tabla 4.8, en los consorcios microbianos de los cinco reactores prevalecen microorganismos de naturaleza anaerobia. Esto era de esperarse ya que los reactores se inocularon con lodos anaerobios. No obstante, los Reactores 1 y 3 presentaron, tanto microorganismos anaerobios como aerobios. Estos últimos posiblemente provenientes del aire circundante o de organismos facultativos que cuando están en condiciones aerobias revierten su metabolismo a uno que requiera de menos energía.

#### **4.7.2 Determinación de la capacidad de biodegradar glucosa**

Se utilizó el medio basal de Hugh y Leifson (Anexo B, Tabla II) adicionado con glucosa al 1%. Se sembraron las muestras por picadura en 20 tubos de ensayo de vidrio. De ellos, 10 estuvieron cerrados con tapa hermética y sellados con parafina, con el objetivo de propiciar las condiciones de anaerobiosis. Los 10 tubos restantes no fueron cerrados con tapa hermética. Se incubaron a 35°C por 7 días.

Se realizó la lectura de las muestras mediante la observación del color del medio de cultivo, el cual al inicio era de color verde. Cabe destacar que el medio debe tornarse de color amarillo si los microorganismos presentes en él logran biodegradar la glucosa, de no ser así permanece de color verde.

Las bacterias pueden utilizar los carbohidratos por la vía biodegradativa o por la vía oxidativa. Las bacterias anaerobias los degradan, las facultativas pueden degradarlos u oxidarlos y las aerobias estrictas sólo pueden oxidarlos (Rodríguez-Cavallini y col., 2005).

En la Tabla 4.9, se observa que la mayoría de los microorganismos presentes en los cinco reactores, son capaces de biodegradar y oxidar la glucosa, por lo tanto, son anaerobios facultativos corroborando dicha información con la prueba anterior. En algunos reactores se obtuvieron resultados contrastantes.

Cabe recordar que los consorcios microbianos son un conglomerado de microorganismos de naturaleza, características y propiedades completamente diferentes, los cuales pueden estar en mayor o menor proporción, atribuyendo ciertas características propias de los microorganismos dominantes a lo que ocurre. Sin embargo, esto no significa que todos los microorganismos presentes en el consorcio cuenten con tales características. Una vez más se aprecia la abundante diversidad microbiológica en los biorreactores presente en los efluentes.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos utilizando el Caldo de Tioglicolato (Brewer, 1940)

Reactor	Toma	Ensayo	Crecimiento			Resultados
			Superior	Medio	Inferior	
R1	A	1	+	+	+	Anaerobio facultativo
R1	B	2				
R1	A	1	+	-	-	Aerobio estricto
R1	B	2				
R2	A	1	+	+	+	Anaerobio facultativo
R2	B	2				
R2	A	1				
R2	B	2				
R3	A	1	+	-	-	Aerobio estricto
R3	B	2				
R3	A	1	+	-	-	Aerobio estricto
R3	B	2				
R4	A	1	+	+	+	Anaerobio facultativo
R4	B	2				
R4	A	1				
R4	B	2				
R5	A	1	+	+	+	Anaerobio facultativo
R5	B	2				
R5	A	1				
R5	B	2				

R1...R5\* Reactor 1...5

A\* Toma inferior del reactor

B\* Toma superior del reactor

Tabla 4.9. Resultados obtenidos empleando el Medio Basal de Hugh y Leifson (Hugh y Leifson, 1953)

Reactor	Toma	Ensayo	Tubo con tapa: biorreacción		Tubo sin tapa: oxidación		Resultados
			Amarillo	Verde	Amarillo	Verde	
R1	A	1	+	-	-	+	Consortio biodegradador, anaerobio estricto
R1	B	2					
R1	A	1					
R1	B	2			+	-	
R2	A	1	+	-	+	-	Consortio biodegradador, anaerobio facultativo
R2	B	2					
R2	A	1					
R2	B	2			-	+	
R3	A	1	+	-	+	-	Consortio biodegradador, anaerobio facultativo
R3	B	2					
R3	A	1					
R3	B	2					
R4	A	1	+	-	-	+	Consortio biodegradador, anaerobio estricto
R4	B	2					
R4	A	1					
R4	B	2			+	-	
R5	A	1	-	+	+	-	Consortio que oxida, no biodegrada la glucosa
R5	B	2					
R5	A	1					
R5	B	2	+	-			Consortio biodegradador, anaerobio estricto

#### 4.8.3 Determinación de la capacidad de reducir nitratos

Este análisis empleó el caldo nitrado (Anexo B, Tabla III), se sembró una asada de cada una de las muestras en los tubos de ensayo de vidrio, incubándose a 35°C por 2 días. La prueba se reveló utilizando los reactivos A/I y B/II de Griess Ilosvay (Anexo B, Tabla IV) así como granalla o polvo de zinc, según fuese el caso. Se prosiguió con la lectura de las muestras mediante la observación del color del medio de cultivo, el cual inicialmente era de color amarillo virando a anaranjado o rojo, debido a la capacidad del consorcio de reducir nitratos a nitritos (ver Figura 4.21). Esta prueba dio positivo a la presencia de bacterias desnitrificantes.



Figura 4.21. Tubos positivos en la prueba de reducción de nitratos

#### 4.8. Discusión final

Como una comparación, se toman los datos presentados en el artículo de Doherty y colaboradores (2015), quienes compilaron información sobre esta innovación referente a HAAE. En la Tabla 4.10 se presentan estos resultados.

A partir de la revisión de los resultados contenidos en esta tabla es posible establecer una relación entre remoción de materia orgánica con densidad de potencia máxima obtenida. Los resultados que se muestran en la Tabla 4.10 reafirman que con un flujo continuo se obtienen valores más altos de densidad de potencia máxima.

Como se mencionó en el trabajo de Villaseñor y colaboradores (2013) a mayor carga orgánica no precisamente corresponde una mayor producción de electricidad (Yadav y col., 2012; Zhao y col., 2013), aunque se observa que la remoción de materia orgánica, medida como DQO, podría estar relacionada con altos resultados de densidad de potencia (Villaseñor y col., 2013; Liu y col., 2014).

Se puede observar que el sustrato con el que se obtuvo una mayor remoción fue la glucosa, por tratarse esta de un glúcido simple, sin embargo, con la intención de simular aguas de tratamiento residual se utilizó acetato de potasio con el cual se ha

podido obtener una densidad de potencia máxima de  $39.66 \text{ mW/m}^2$  (Salinas-Juárez, 2016)

El uso de diferentes electrodos, sustratos, y separadores dificulta una comparación precisa que permita determinar qué tipo de configuración es la más adecuada, por lo que se requieren más trabajos de investigación relacionados con HAAE para superar las limitaciones y tener mayor control en los cambios que existen.

Con la discusión de los resultados obtenidos de esta investigación, en el siguiente capítulo se presentan las conclusiones, así como una orientación sobre las líneas de investigación que se deben proseguir después de ésta.

Tabla 4.10. Comparación del desempeño de sistemas de laboratorio en la producción de electricidad a partir de humedales artificiales

Electrodos	Referencia	Sustrato	DQO inicial (mg/L)	Eficiencia de remoción (%)	Flujo	Densidad de potencia máxima (mW/m <sup>2</sup> )	Separador
Filtro de grafito	Yadav y col. (2012)	Sucrosa	1500	75	Por lotes	7.44	Fibra de vidrio
GG y MAI	Fang y col. (2013)	Glucosa	180	85.7	Continuo ascendente	5.62	-
Platos de grafito	Villaseñor y col. (2013)	Glucosa	560	90-95	Continuo horizontal	20.76	Bentonita
Filtro de grafito	Zhao y col. (2013)	Estiércol	1058	76.5	Ascendente con aireación en zona catódica	12.37	Fibra de vidrio
GG y MAI	Liu y col. (2013)	Glucosa	200	94.8	Continuo ascendente	12.42	-
GG y MAI	Liu y col. (2014)	Glucosa	250	95	Continuo ascendente	44.63	-
Grafito granular	Doherty y col. (2015)	Estiércol	583	64	Ascendente y descendente	10.51	Fibra de vidrio
Filtro de grafito	Miranda-Méndez (2017)	Acetato de potasio	300	82	Continuo ascendente	18.12	Pellón
				94	Por lotes	16.5	
Filtro de grafito	Salinas-Juárez (2016)	Acetato de potasio	300	71.79	Continuo ascendente	39.66	-
<b>Filtro de grafito</b>	<b>Esta investigación</b>	<b>Acetato de potasio</b>	<b>300</b>	<b>58.2</b>	<b>Continuo ascendente</b>	<b>22.60</b>	<b>Barro</b>

GG: grafito granular. MAI: malla de acero inoxidable

## CAPÍTULO 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

Con base en la hipótesis de investigación, los objetivos planteados en este trabajo y los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

- En relación con la aplicación de diversos materiales como el pellón, la arcilla expansiva y el barro, puede decirse que es posible el uso de estos materiales como separadores de semi-reacciones.
- El material de barro mostró las características más adecuadas para ser utilizado como separador de semi-reacciones debido a los resultados obtenidos de densidad de potencia a lo largo de la experimentación.
- Los HAAE diseñados son capaces de reducir la concentración de materia orgánica medida como DQO, así como de reducir concentraciones de nitratos, ion amonio y sulfatos.
- La presencia de nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal y sulfatos no inhibe la producción de electricidad a pesar de ser estos iones aceptores alternos de electrones.
- Al analizar la relación de remoción de materia orgánica con la producción de electricidad, se determinó que no existe relación entre ambas variables, aunque posiblemente el cambio de resistencia sí afecte la remoción de materia orgánica.
- Los valores de pH, conductividad eléctrica, temperatura y potencial redox registrados no inhiben la generación de electricidad.
- Ya que la especie vegetal *Typha latifolia* plantada en el Reactor 3 se mantuvo con vida durante toda la etapa experimental, podría suponerse que el material de barro propicia un ambiente favorable para su desarrollo y vitalidad mientras

que los otros dos no dieron los mismos resultados. Naturalmente, esta fase de la investigación fue solamente visual y considerando la vitalidad de la planta.

- A pesar de que, estadísticamente, se encontró diferencia significativa entre las diferentes etapas experimentales marcadas por el cambio de resistencia y entre los reactores en las diferentes variables medidas, fue posible relacionar la conductividad eléctrica con la temperatura o el potencial de óxido-reducción con la concentración de sulfatos y nitratos.
- Con el análisis microbiológico general que se realizó fue posible determinar la presencia de bacterias anaerobias, aerobias facultativas y desnitrificantes, las cuales pudieron haber favorecido a la disminución de nitratos y nitrógeno amoniacal.
- Por primera vez se ha investigado la influencia de tres materiales: barro, arcilla y pellón como separadores de semi-reacciones en HAAE y se encontró que, de los tres, el material utilizado en el reactor que mejores resultados dio fue el barro y, por lo tanto, se recomendaría su uso sobre los otros dos.

## **5.2. Recomendaciones**

Con base en las conclusiones alcanzadas se recomienda continuar la investigación considerando lo siguiente:

- Esta tecnología comprende áreas multidisciplinarias que van desde los estudios microbiológicos, los de las plantas, los de electroquímica, hasta los diferentes campos de la ingeniería y, por lo tanto, la exploración de estos campos en los HAAE parece ser esencial para comprender la relación que existe entre las distintas variables.
- Un análisis microbiológico más específico al inicio, durante y al final de la experimentación podría ayudar a determinar si la presencia de bacterias anaerobias facultativas en el humedal es debida al tiempo o a las características propias del diseño que propician un ambiente anóxico.

- Es importante complementar los estudios en CCM junto con el estudio de plantas mejorando el análisis del sistema para su implementación a escala real, por lo que se hace necesaria la intervención de expertos en biología para mejorar el desempeño de la planta y realizar un seguimiento de los consorcios microbianos responsables de la producción de electricidad.
- La ubicación de la especie vegetal en un invernadero ayudaría a limitar los factores externos que pudiesen ser motivo de variabilidad.
- Se recomienda investigar el efecto de resistencias mayores a  $20000 \Omega$  en los sistemas experimentales, ya que en esta investigación con resistencias eléctricas externas altas, los valores de densidad de potencia y remoción de materia orgánica fueron altos.
- Es necesario realizar una medición de los potenciales de los electrodos para considerarlos en las pérdidas que se presentan en las curvas de polarización.
- Debido a que la temperatura puede ser una variable que afecte la remoción de materia orgánica y/o la producción de electricidad, se recomienda no realizar la experimentación durante las épocas de otoño e invierno o realizarla con control de temperatura.
- Ya que los valores de densidad de potencia cambiaban incluso entre horas es conveniente medir los parámetros eléctricos dos veces por día, ya que esto podría ayudar a disminuir la variabilidad entre los valores o hacer una medición con automatización en línea.
- Para determinar con mayor precisión si se están llevando a cabo procesos de nitrificación y desnitrificación sería importante realizar análisis de nitrógeno total en los HAAE.
- Debido a que el material separador de semireacciones que presentó una densidad de potencia más alta fue el de barro pero con una eficiencia de

remoción menor se recomienda un experimento adicional en el que se corrobore el efecto del mismo en la remoción de contaminantes.

- Se recomienda realizar experimentos a nivel de banco con reactores más grandes que permitan la proloferación de varias plantas con objeto de evaluar la eficiencia real de los sistemas tanto en la producción de electricidad como en la remoción de contaminantes.

•

# **ANEXOS**

## **ANEXO A**

### **Métodos analíticos**

Los estudios realizados para determinar la calidad del agua tanto del influente como del efluente se realizaron dos veces por semana. Las muestras de nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal y DQO se analizaron el mismo día, mientras que el análisis de sulfatos se realizó al día siguiente del muestreo, es decir, martes y viernes.

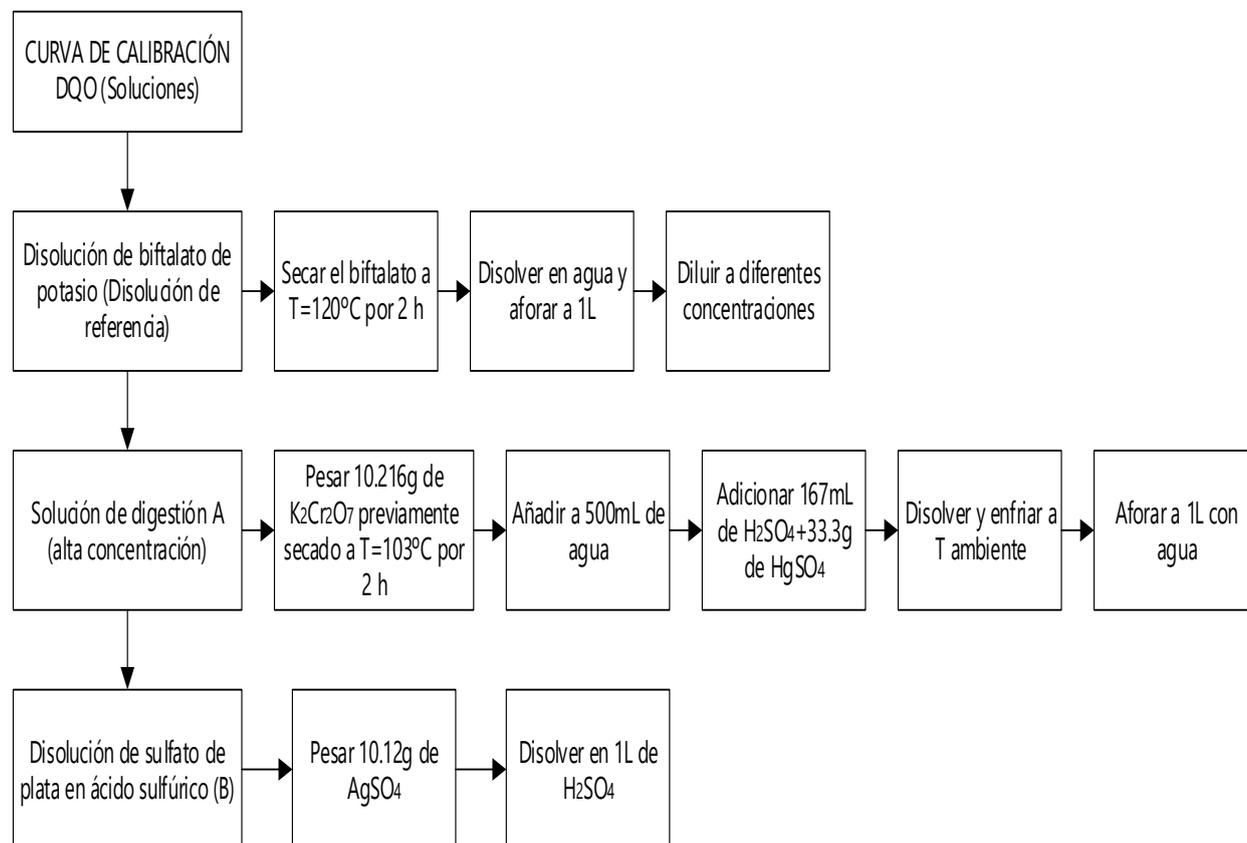
A continuación, se describen las técnicas empleadas.

### A1-1. DQO

#### Diagrama de flujo de la técnica para la determinación de materia orgánica medida como DQO (APHA-AWWA-WPCF, 2002; Oaxaca-Grande, 1997)

Modificación por Oaxaca-Grande (1997) de la metodología APHA-AWWA-WPCF (2002). Análisis de agua-medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método rápido-colorimétrico de reflujó cerrado

A continuación, se especifica un método para la medición de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua. Es aplicable a muestras de aguas naturales crudas no salinas, aguas residuales crudas municipales e industriales y aguas residuales tratadas municipales e industriales, está enfocada en minimizar la generación de residuos.



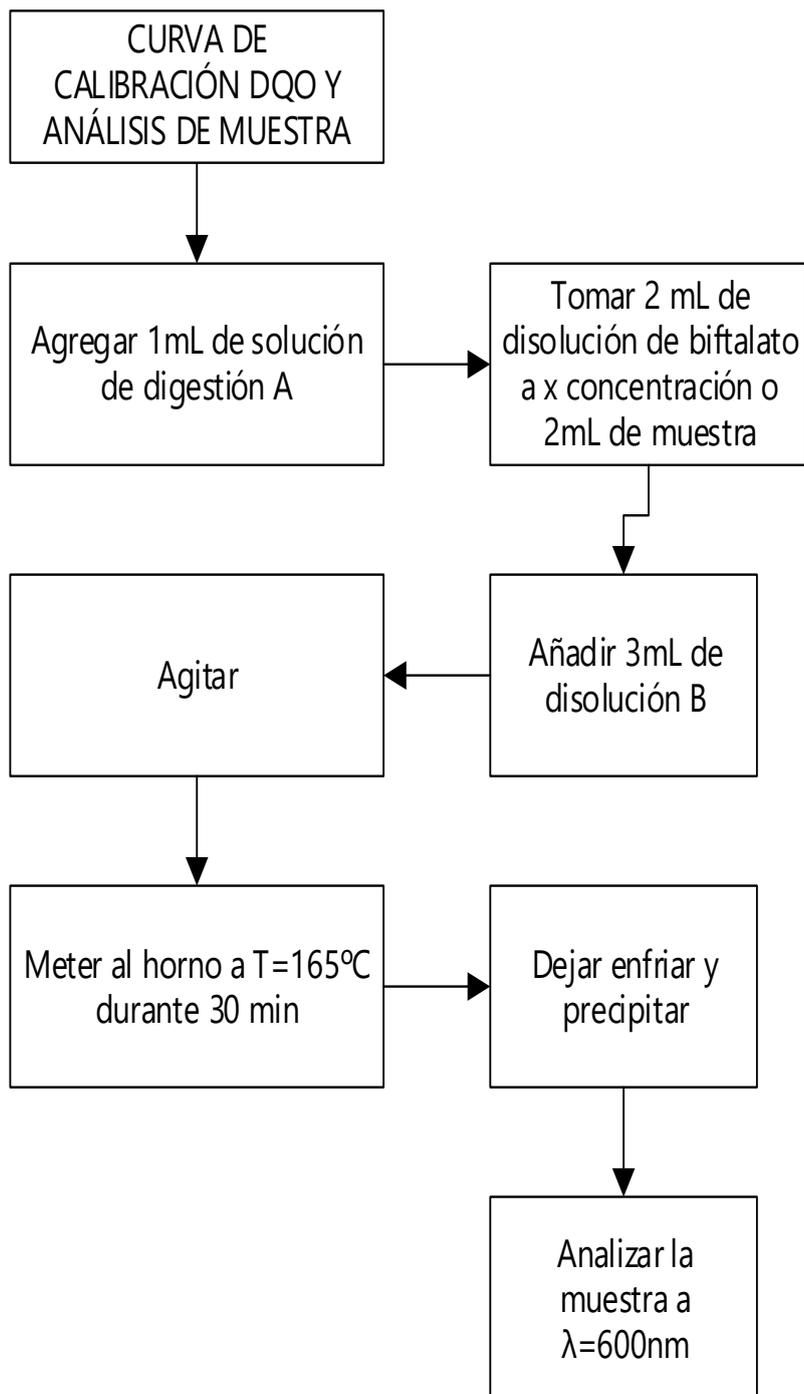


Tabla I Valores obtenidos para curva de calibración: DQO

Punto NO.	WL=600nm	
	Conc. mg/L	Abs
1	0	0.000
2	50	0.013
3	100	0.026
4	150	0.045
5	200	0.056
6	250	0.074
7	300	0.089
8	350	0.106
9	400	0.123
10	500	0.151
11	600	0.181

$$R = 0.999353 \quad \text{Abs} = -0.0017 + 0.0003 * C$$

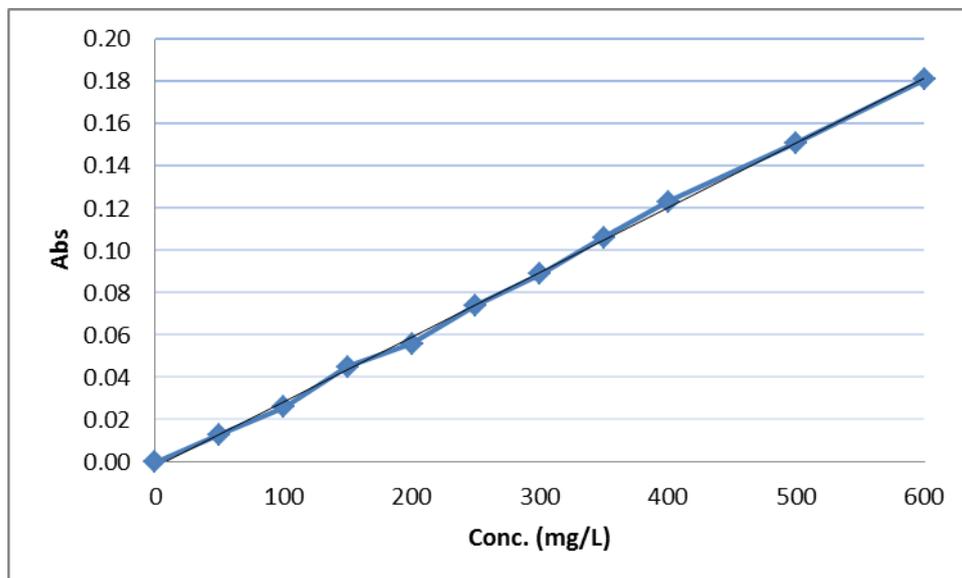


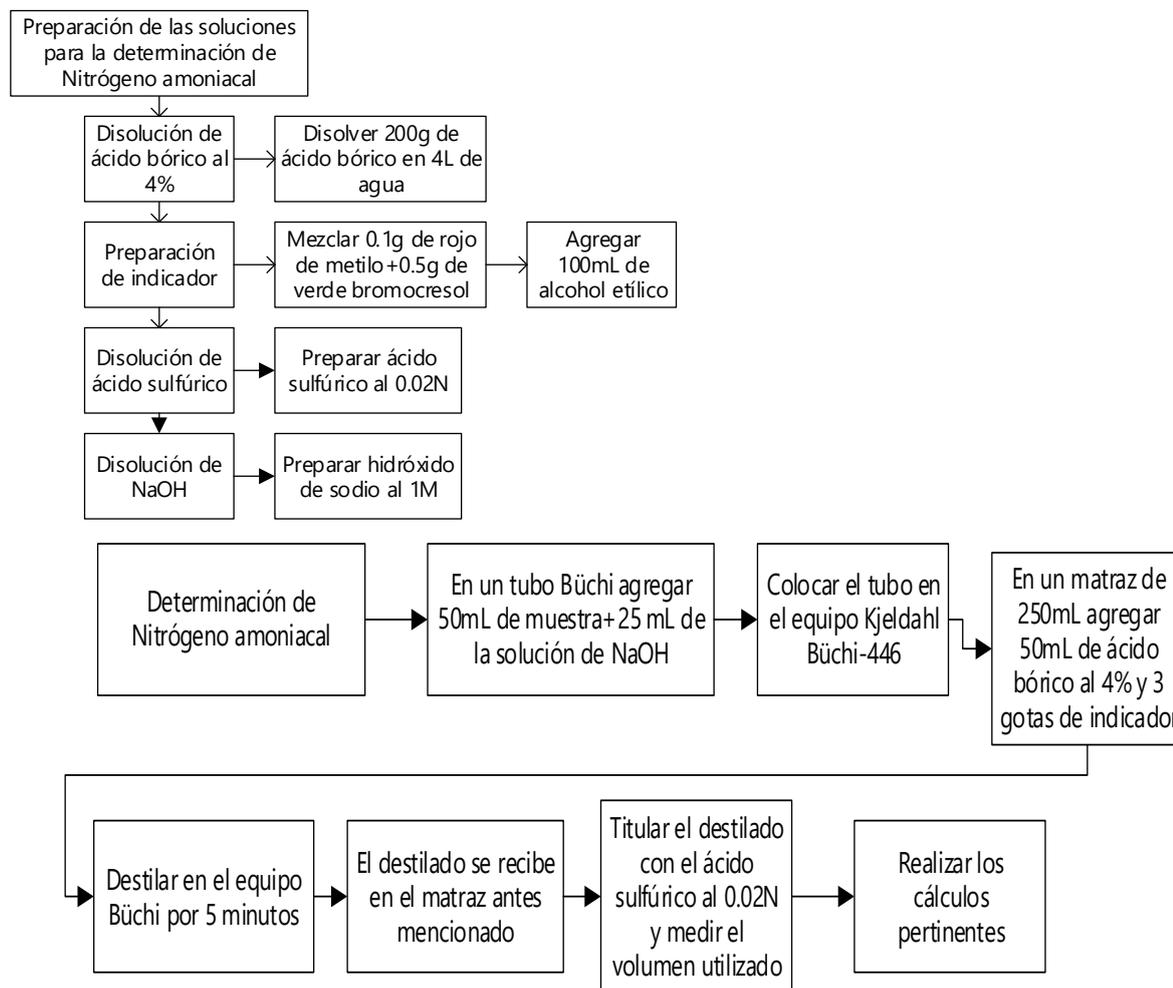
Figura A.1. Curva de calibración: DQO

## A1-2. Nitrógeno amoniacal

### Diagrama de flujo de la técnica para determinar nitrógeno amoniacal (DOF, 2010)

NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de agua-medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba.

Analíticamente el nitrógeno orgánico y el amoniacal pueden ser determinados por el método Kjeldahl, el cual se aplica para la determinación del contenido de nitrógeno en sustancias orgánicas e inorgánicas



Cálculos para determinar la concentración de nitrógeno amoniacal en una muestra.

$$\text{mg NH}_3\text{-N/L} = \frac{(A-B) \cdot 280}{\text{mL de muestra muestra}}$$

donde

A = volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titulado para la muestra en mL.

B = volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titulado para el blanco en mL.

Diagrama de flujo de la técnica para determinar nitratos

## Diagrama de flujo para la determinación de determinación de nitrógeno de nitrato-método espectrofotométrico ultravioleta (DOF, 1986)

NMX-AA-82-1986. Esta norma mexicana establece el método para la determinación de nitrógeno de nitratos en agua, y es aplicable para agua potable que no presente turbiedad, color y con bajo contenido de materia orgánica.

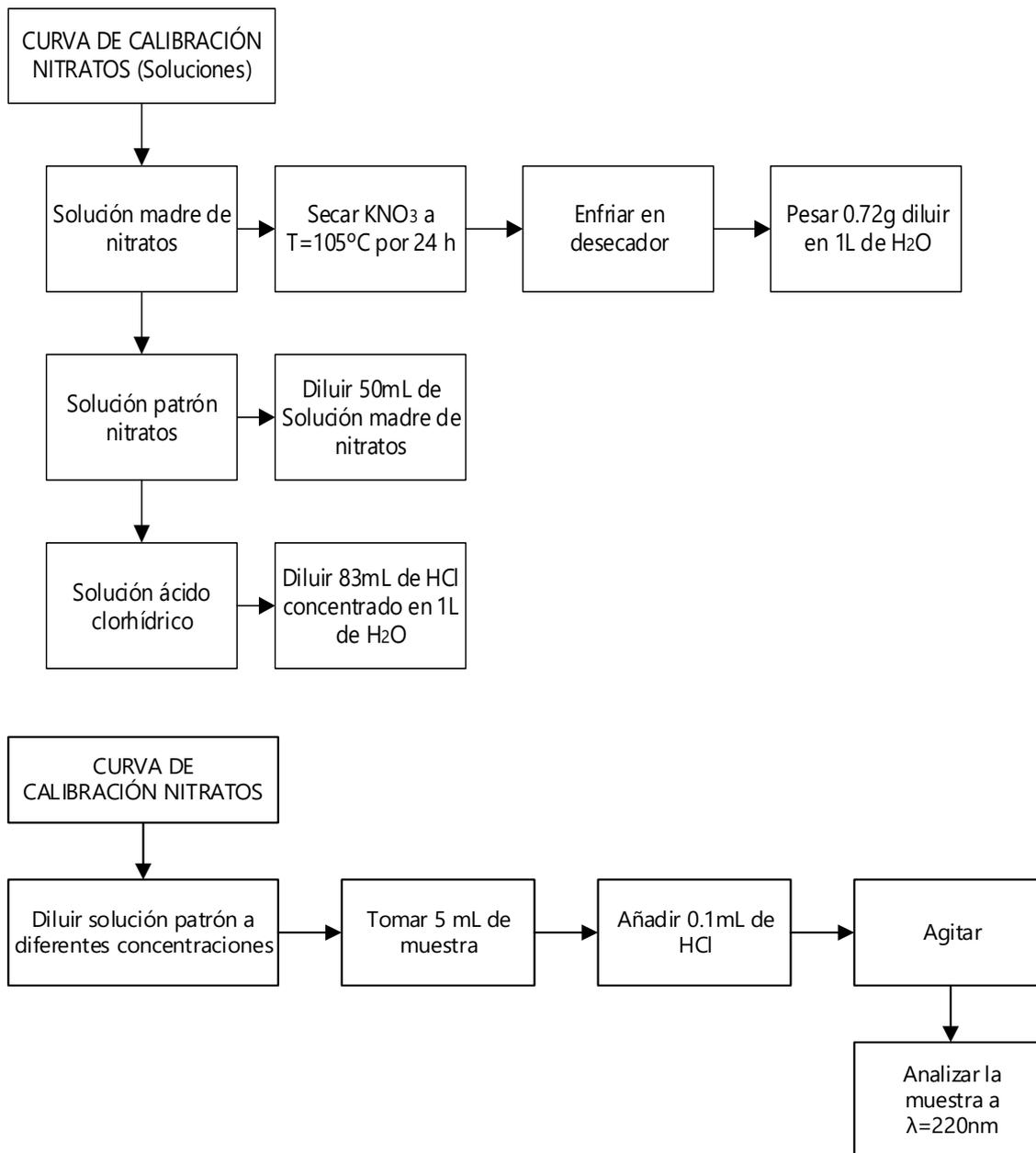


Tabla II. Valores obtenidos para curva de calibración: nitratos

Punto No.	WL=220 nm	
	Conc. mg/L	Abs
1	0.0	0.000
2	0.2	0.058
3	0.6	0.228
4	1.4	0.447
5	3.0	0.563
6	4.0	0.732
7	6.0	1.103
8	7.0	1.32
9	10.0	1.818

$$R = 0.994875 \quad Abs = 0.0705 + 0.0175 * C$$

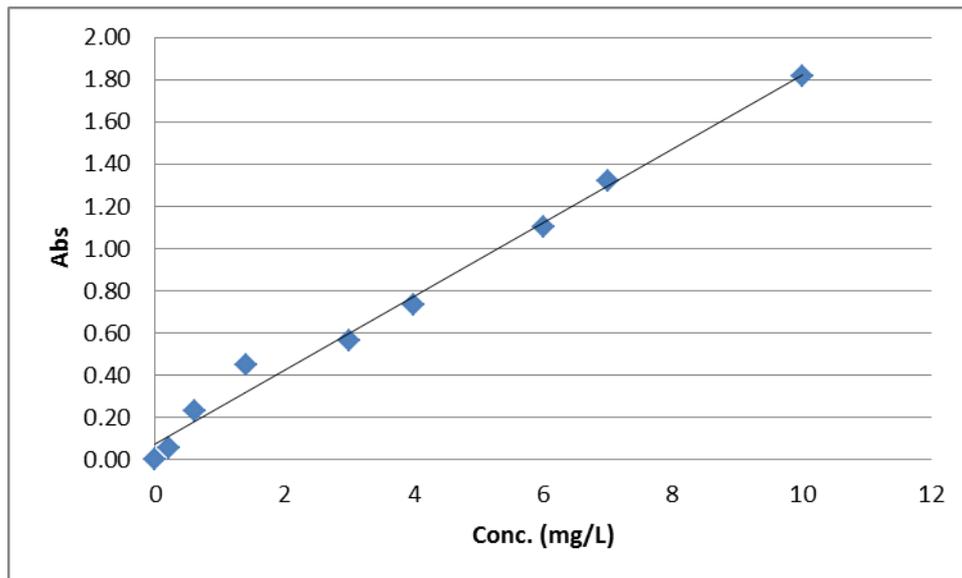
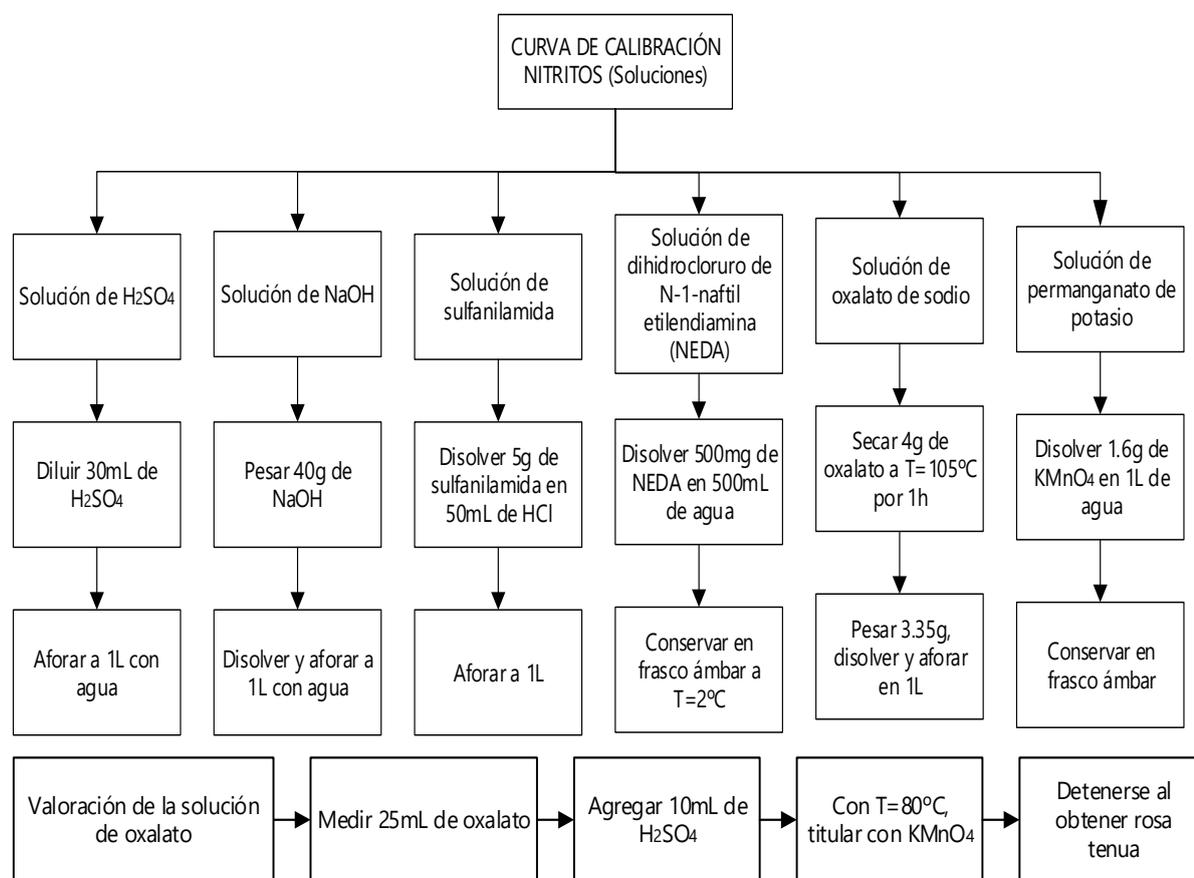


Figura A.2. Curva de calibración: nitratos

## Diagrama de flujo de la técnica para determinar nitritos (DOF, 2006)

NMX-AA-099-SCFI-2006. Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales-métodos de prueba.

Esta norma mexicana especifica un método de prueba espectrofotométrico para la determinación de nitrógeno de nitritos, en agua natural, residual y residual tratada, en un intervalo de 0.01 mg/L a 1 mg/L de N-NO<sub>2</sub>.



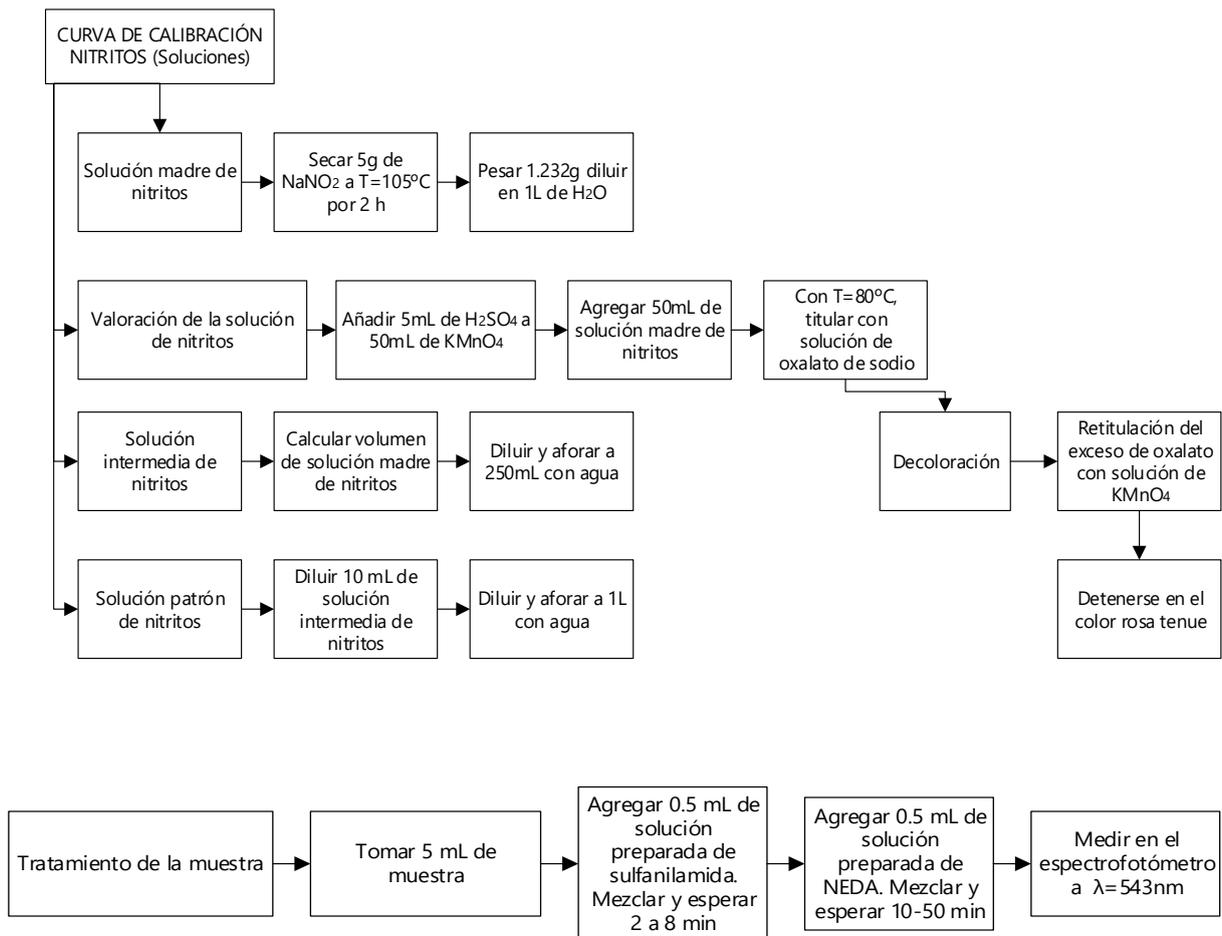


Tabla III. Valores obtenidos para curva de calibración: nitritos

Punto No.	WL= 543nm	
	Conc. mg/L	Abs
1	0	0
2	0.10	0.261
3	0.15	0.391
4	0.20	0.523
5	0.25	0.656
6	0.30	0.765
7	0.35	0.896
8	0.40	1.019
9	0.45	1.152
10	0.50	1.29

$$R = 0.999864 \quad Abs = 0.0055 + 0.0255 * C$$

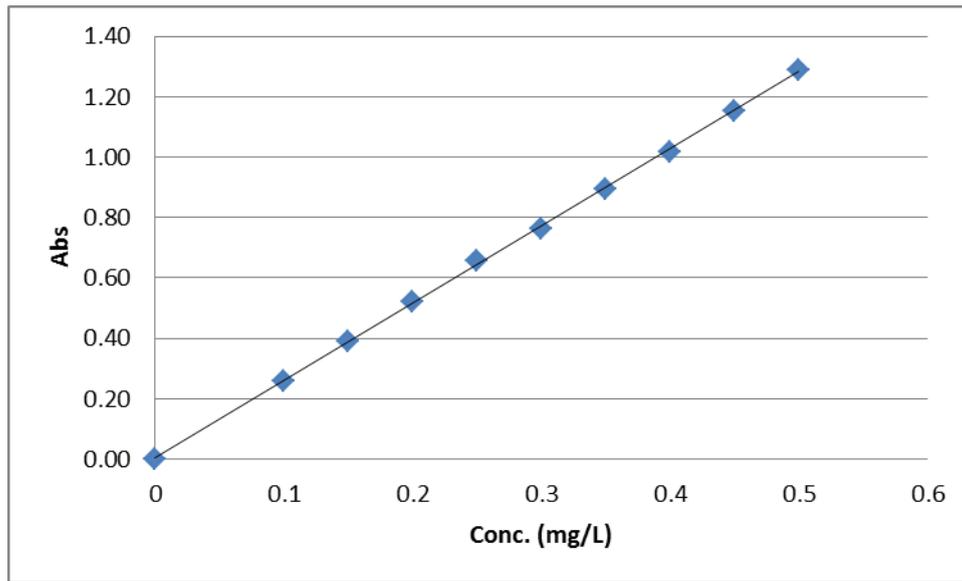


Figura A.3. Curva de calibración: nitritos

## Diagrama de flujo de la técnica para determinar sulfatos (DOF, 2014)

NMX-AA-074-SCFI-2014. Medición del ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba.

Esta norma mexicana establece el método turbidimétrico para la medición del ión sulfato en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, es aplicable en el intervalo de concentraciones de 1 mg/L a 40 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

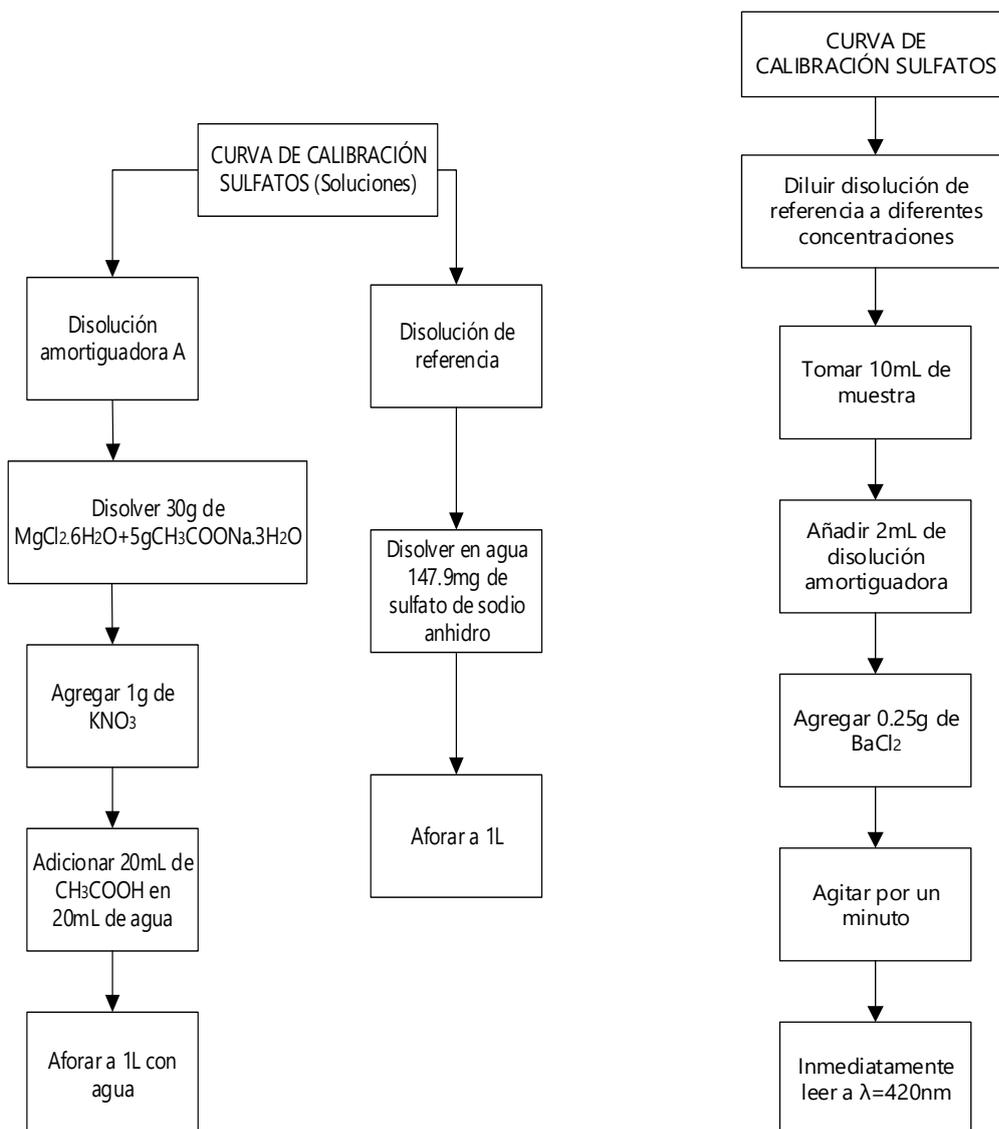


Tabla IV. Valores obtenidos para curva de calibración: sulfatos

*WL= 420 nm*

<i>Punto</i> No.	Conc. mg/L	Abs
1	0	0
2	10	0.085
3	15	0.137
4	20	0.187
5	25	0.243
6	30	0.291
7	35	0.3
8	40	0.368

$R = 0.995565$      $Abs = 0.0009 + 0.0092 * C$  |

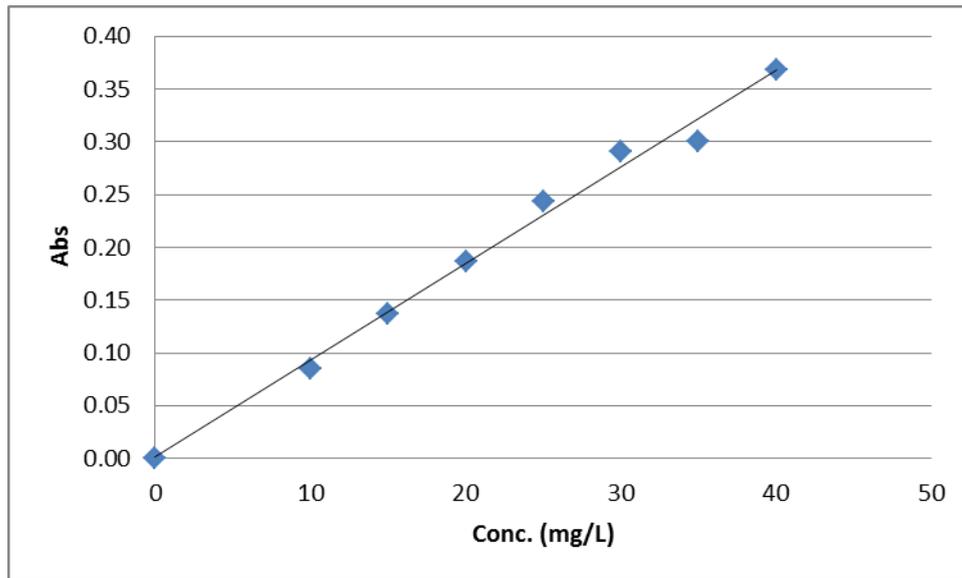


Figura A.4. Curva de calibración: sulfatos

## Prueba de porosidad (Kadlec y Knight, 1996)

Objetivo: Describir el procedimiento para determinar la porosidad del medio de soporte (tezontle)

Materia y equipo:

- 1.- Dos probetas de 200 mL
- 2.- Agua de llave

Procedimiento:

Para realizar el análisis de porosidad se coloca el material a analizar (tezontle) en probetas de 200 mL hasta la línea de graduación, se llenan las probetas con agua de llave como se observa en la Figura A1, posteriormente se mide el volumen de agua utilizada.

La porosidad se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ porosidad} = \frac{\text{Volumen utilizado}}{\text{Volumen total}} * 100$$

Número de prueba	Cantidad de agua utilizada	Porosidad (%)
1	120	60
2	132	66
3	130	65
4	116	58
5	110	55
	<b>Promedio</b>	<b>60.8</b>



Figura A1. Prueba de porosidad

**Separadores de semi-reacciones y raíces de la planta al final de la experimentación**

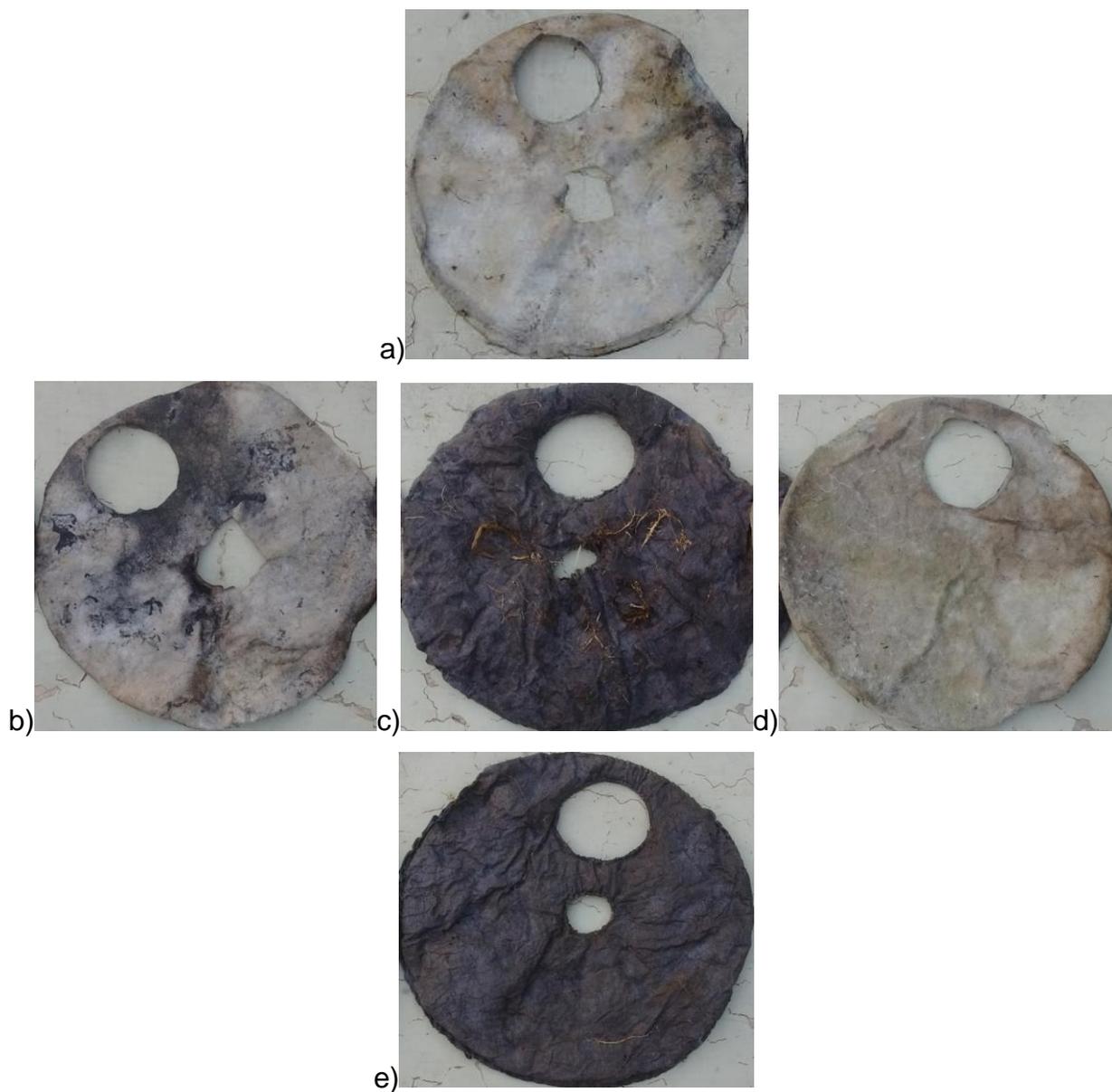


Figura B1. Separadores de semi-reacciones al final de la experimentación a) Reactor 1, b) Reactor 2, c) Reactor 3, d) Reactor 4 y e) Reactor 5



Figura B.2 Raíz de las plantas al final de la experimentación de izquierda a derecha reactores 1, 2, 3 y 5

**ANEXO B**

**Análisis**

**microbiológicos**

Tabla I. Caldo de Tioglicolato (Brewer, 1940)

<b>Caldo de tioglicolato</b>	
<b>Reactivo</b>	<b>Gramos</b>
<b>Cloruro de sodio</b>	2.50
<b>Dextrosa</b>	5.50
<b>Extracto de levadura</b>	5.00
<b>L-cistina</b>	0.50
<b>Peptona de caseína</b>	15.00
<b>Tioglicolato de sodio</b>	0.50

Suspender en 1 litro de agua destilada. Mezclar bien y distribuir. Esterilizar en autoclave a 121°C durante 15 minutos. Obtener un pH final de 7.1±0.2.

Interpretación:

Si se percibe crecimiento microbiano o turbidez en la parte superior del medio de cultivo: en el consorcio se encuentran microorganismos aerobios estrictos.

Si se observa crecimiento o turbidez en todo el medio de cultivo: en el consorcio se encuentran microorganismos anaerobios facultativos.

Si se percibe crecimiento o turbidez en el fondo del medio de cultivo: en el consorcio se encuentran microorganismos anaerobios estrictos.

Tabla II. Medio Basal de Hugh y Leifson (Rodríguez-Cavallini y col., 2005)

<b>Medio basal &amp; Hugh &amp; Leifson</b>	
<b>Reactivo</b>	<b>Gramos</b>
<b>Cloruro de sodio</b>	5.00
<b>Tripteina</b>	2.00
<b>Fosfato dipotásico</b>	0.30
<b>Azul de bromotimol</b>	0.03
<b>Agar</b>	2.50

Suspender en 1 litro de agua destilada. Dejar reposar 5 minutos. Calentar con agitación frecuente y hervir 1 minuto para disolución total. Agregar el hidrato de carbono (glucosa al 1%) previo a la esterilización. Esterilizar en autoclave a 118°C durante 10 minutos. Obtener un pH final de 7.1±0.2

Interpretación:

Si el tubo sin tapa hermética (de oxidación) se torna de color amarillo, pero el tubo con tapa hermética y sellado con parafina (de biodegradación) permanece de color verde el consorcio es oxidante, los microorganismos presentes en el consorcio no degradan a la glucosa.

Si el tubo sin tapa hermética (de oxidación) permanece verde y el tubo con tapa hermética y sellado con parafina (de biodegradación) se torna amarillo: el consorcio biorreacciona, pero no oxida, en el consorcio se encuentran microorganismos anaerobios estrictos.

Si ambos tubos se tornan amarillos: en el consorcio se encuentran microorganismos anaerobios facultativos, que oxidan y biodegradan el carbohidrato (glucosa).

Si ambos tubos quedan verdes: el consorcio es inerte, es decir, los microorganismos que se encuentran en este no utilizan dicho carbohidrato por ninguna vía metabólica.

Tabla III. Caldo nitrado (Rodríguez-Cavallini y col., 2005)

<b>Caldo nitrado</b>	
<b>Reactivo</b>	<b>Gramos</b>
<b>Cloruro de sodio</b>	5.00
<b>Peptona</b>	10.00
<b>Nitrato de potasio</b>	1.00

Suspender en 1 litro de agua destilada. Mezclar bien y distribuir. Esterilizar en autoclave a 121°C durante 15 minutos. Obtener un pH final de 7.2±0.2.

Interpretación:

Si el nitrato ha sido reducido a nitrito por el consorcio, después de la incubación, se deben agregar al medio de cultivo 2 gotas de solución A/I, y luego 2 gotas de la solución B/II del reactivo de Griess y mezclar. La aparición de una coloración rosada o roja indica que los nitratos han sido reducidos a nitritos por los microorganismos presentes en el consorcio.

Si la reacción es negativa, es decir, el medio de cultivo permanece de color amarillo, se debe adicionar una pequeña cantidad de granalla o polvo de zinc. La aparición de una coloración rosada o roja confirma la negatividad de la reacción; en caso de que esto no suceda, significa que los nitratos han sido reducidos a N<sub>2</sub> gaseoso, es decir, se ha producido una desnitrificación.

Tabla IV. Reactivos I y II de Griess Iivosay (Rodríguez-Cavallini y col., 2005)

<b>Reactivo de Griess-Iivosay</b>	
<b>Solución</b>	<b>Contenido</b>
<b>A o I</b>	Solución de ácido sulfanílico al 0.8% en ácido acético 5N
<b>B o II</b>	Solución de alfa-naftilamina al 0.5% en ácido acético 5N Gralla o polvo de zinc

# **ANEXO C**

## **Análisis estadísticos**

**ANEXO C1**  
**Comparación de densidades de potencia en los reactores durante las experimentales**

**Análisis de varianza para densidad de potencia**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	989.216	6	164.869	7.40	0.0001
B: Reactor	947.143	4	236.786	10.63	0.0000
Total (corregido)	2471.19	34			

Gl, Grados de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (ANOVA en inglés), descompone la variabilidad de Densidad de potencia en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Densidad de potencia con un 95% de nivel de confianza.

**Prueba de rangos múltiples para densidad de potencia por resistencia**

Método: 95.0 porcentaje *LSD*

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
10	5	1.89729	X
1000	5	4.81342	XX
15000	5	5.62038	XX
10000	5	6.91295	XX
5600	5	7.46791	XX
18000	5	9.36266	X
20000	5	19.8938	X

*LS*, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 - 1000		-2.9161
10 - 5600		-5.5706
10 - 10000		-5.0156
10 - 15000		-3.7231
10 - 18000	*	-7.4654
10 - 20000	*	-17.9965
1000 - 5600		-2.6545
1000 - 10000		-2.0995
1000 - 15000		-0.8069
1000 - 18000		-4.5492
1000 - 20000	*	-15.0803
5600 - 10000		0.5550
5600 - 15000		1.8475
5600 - 18000		-1.8947

5600 - 20000	*	-12.4259
10000 - 15000		1.2926
10000 - 18000		-2.4497
10000 - 20000	*	-12.9808
15000 - 18000		-3.7423
15000 - 20000	*	-14.2734
18000 - 20000	*	-10.5311

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 7 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 3 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

## ANEXO C2

### Comparación de temperatura en los reactores durante las experimentales

#### Análisis de varianza para temperatura

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	181.731	6	30.2886	1230.58	0.0000
B: Reactor	1.82724	4	0.45681	18.56	0.0000
Total (corregido)	184.149	34			

Gl, Grados de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (ANOVA en inglés), descompone la variabilidad de Temperatura en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Temperatura con un 95% de nivel de confianza.

#### Prueba rangos múltiples para temperatura por resistencia

Método: 95.0 porcentaje *LSD*

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
10	5	14.978	X
1000	5	15.112	X
5600	5	15.848	X
15000	5	18.400	X
10000	5	18.914	X
18000	5	19.580	X
20000	5	21.350	X

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 20 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 6 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

**ANEXO C3**  
**Comparación de conductividad eléctrica en los reactores durante las experimentales**

**Análisis de varianza para conductividad - suma de cuadrados tipo III**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	165900	6	27650	66.57	0.0000
B: Reactor	2564	4	641.001	1.54	0.2216
Total (corregido)	178432	34			

Gl, Grado de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (ANOVA en inglés), descompone la variabilidad de la conductividad eléctrica en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0.05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la conductividad eléctrica con un 95% de nivel de confianza.

**Prueba de rangos múltiples para conductividad eléctrica por resistencias**

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
1000	5	816.326	X
10	5	867.174	X
5600	5	901.398	X
15000	5	933.256	X
18000	5	989.608	X
10000	5	1003.40	X
20000	5	1011.01	X

LS, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 – 1000	*	50.848
10 – 5600	*	-34.224
10 – 10000	*	-136.226
10 – 15000	*	-66.082
10 – 18000	*	-122.434
10 – 20000	*	-143.838
1000 – 5600	*	-85.072
1000 – 10000	*	-187.074
1000 – 15000	*	-116.93
1000 – 18000	*	-173.282
1000 – 20000	*	-194.686
5600 - 10000	*	-102.002
5600 - 15000	*	-31.858
5600 - 18000	*	-88.21

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
5600 - 20000	*	-109.614
10000 - 15000	*	70.144
10000 – 18000		13.792
10000 – 20000		-7.612
15000 – 18000	*	-56.352
15000 – 20000	*	-77.756
18000 – 20000		-21.404

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 18 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 5 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

## ANEXO C4

### Comparación de potencial de hidrógeno en los reactores durante las experimentales

#### Análisis de varianza para pH

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	3.4007	6	0.56679	31.99	0.0658
B: Reactor	0.6065	4	0.15163	8.56	0.1102
Total (corregido)	4.4325	34			

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de pH en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son mayores que 0.05, estos factores no tienen un efecto estadísticamente significativo sobre pH con un 95% de nivel de confianza.

#### Pruebas rangos múltiples para pH por resistencia

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
10	5	7.692	X
1000	5	7.870	X
5600	5	7.902	X
20000	5	7.936	X
10000	5	8.268	X
18000	5	8.288	X
15000	5	8.676	X

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 17 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 4 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

<i>Etapas experimentales</i>	<i>Diferencia significativa</i>
20 000 $\Omega$	1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4 y 2-5
18 000 $\Omega$	1-2, 1-3, 1-4 y 3-5
15 000 $\Omega$	1-2, 1-3, 1-4, 1-5 y 2-3
10 000 $\Omega$	1-3, 1-5, 2-3 y 3-4
5600 $\Omega$	1-3, 3-4 y 3-5
1000 $\Omega$	1-3, 2-3 y 2-5
10 $\Omega$	2-3 y 2-4

Esta tabla muestra entre qué reactores existe diferencia significativa por etapa experimental marcada por el cambio de resistencia

## ANEXO C5

### Comparación de potencial de óxido-reducción en los reactores durante las experimentales

#### Análisis de varianza para pOR

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	834647	6	139108	135.55	0.0000
B: Reactor	54088	4	13522	13.18	0.0000
Total (corregido)	913366	34			

La tabla de análisis de varianza, andeva (*ANOVA* en inglés), descompone la variabilidad de pOR en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre pOR con un 95% de nivel de confianza.

#### Pruebas de rangos múltiples para pOR por resistencia

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
1000	5	-422.88	X
10000	5	-389.06	X
5600	5	-316.30	X
10	5	-312.65	X
15000	5	-242.84	X
18000	5	-68.11	X
20000	5	26.28	X

LS, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 – 1000	*	110.23
10 – 5600		3.65
10 – 10000	*	76.41
10 – 15000	*	-69.81
10 – 18000	*	-244.54
10 – 20000	*	-338.92
1000 – 5600	*	-106.58
1000 – 10000		-33.82
1000 – 15000	*	-180.04
1000 – 18000	*	-354.78
1000 – 20000	*	-449.16
5600 – 10000	*	72.76
5600 – 15000	*	-73.46
5600 – 18000	*	-248.19
5600 – 20000	*	-342.57
10000 – 15000	*	-146.22

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10000 – 18000	*	-320.95
10000 – 20000	*	-415.34
15000 – 18000	*	-174.73
15000 – 20000	*	-269.11
18000 – 20000	*	-94.38

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 19 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 5 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

**ANEXO C6**  
**Comparación de remoción de materia orgánica en los reactores durante las experimentales**

**Análisis de varianza para DQO**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Resistencia	2979.08	7	425.583	7.10	0.0001
B:Reactor	476.76	4	119.19	1.99	0.1237
Total (corregido)	5134.25	39			

Gl, grados de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (*ANOVA* en inglés), descompone la variabilidad de DQO en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0.05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre DQO con un 95% de nivel de confianza.

**Pruebas de rangos múltiples para DQO por resistencia**

Método: 95.0 porcentaje *LSD*

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
10000	5	35.326	X
15000	5	35.528	X
CA	5	44.686	XX
20000	5	45.19	XX
5600	5	45.666	X
10	5	48.12	X
1000	5	50.022	X
18000	5	64.688	X

LS, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
CA – 10		-3.43
CA – 1000		-5.33
CA – 5600		-0.98
CA – 10000		9.36
CA – 15000		9.16
CA – 18000	*	-20.00
CA – 20000		-0.50
10 – 1000		-1.90
10 – 5600		2.45
10 – 10000	*	12.79
10 – 15000	*	12.59
10 – 18000	*	-16.57

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 – 20000		2.93
1000 – 5600		4.36
1000 – 10000	*	14.69
1000 – 15000	*	14.49
1000 – 18000	*	-14.66
1000 – 20000		4.83
5600 – 10000	*	10.34
5600 – 15000	*	10.13
5600 – 18000	*	-19.02
5600 – 20000		0.47
10000 – 15000		-0.20
10000 – 18000	*	-29.36
10000 – 20000		-9.86
15000 – 18000	*	-29.16
15000 – 20000		-9.66
18000 – 20000	*	19.49

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 13 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 3 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

## ANEXO C7

### Comparación de concentración de nitratos en los reactores durante las experimentales

#### Análisis de varianza para nitratos

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	13.3585	7	1.90836	5.99	0.0002
B: Reactor	3.61851	4	0.90462	2.84	0.0428
Total (corregido)	25.8915	39			

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de Nitratos en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre Nitratos con un 95% de nivel de confianza.

#### Pruebas de rangos múltiples para nitratos por resistencia

Método: 95.0 porcentaje *LSD*

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
1000	5	1.4960	X
10	5	1.7401	XX
15000	5	1.8085	XXX
5600	5	1.8351	XXX
18000	5	1.8604	XXX
10000	5	2.3305	XX
20000	5	2.4836	X
CA	5	3.4300	X

LS, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
CA- 10	*	1.68985
CA - 1000	*	1.93397
CA - 5600	*	1.59486
CA - 10000	*	1.09948
CA - 15000	*	1.62150
CA - 18000	*	1.56952
CA - 20000	*	0.94638
10 - 1000		0.24411
10 - 5600		-0.09499
10 - 10000		-0.59037
10 - 15000		-0.06835
10 - 18000		-0.12033
10 - 20000	*	-0.74346
1000 - 5600		-0.33911
1000 - 10000	*	-0.83448
1000 - 15000		-0.31246

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
1000 - 18000		-0.36444
1000 - 20000	*	-0.98757
5600 - 10000		-0.49537
5600 - 15000		0.026642
5600 - 18000		-0.02533
5600 - 20000		-0.64847
10000 - 15000		0.522020
10000 - 18000		0.470040
10000 - 20000		-0.15309
15000 - 18000		-0.05198
15000 - 20000		-0.67511
18000 - 20000		-0.62313

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 10 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 4 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Etapa experimental	Diferencia significativa
Circuito abierto	2-3
20 000Ω	1-4, 2-4, 3-4 y 4-5
18 000Ω	1-2, 2-3 y 2-4
15 000Ω	1-2, 1-3 y 1-4
10 000Ω	No existe
5600Ω	No existe
1000Ω	2-4 y 3-4
10Ω	2-4 y 3-4

Esta tabla muestra entre qué reactores existe diferencia significativa por etapa experimental marcada por el cambio de resistencia.

**ANEXO C8**  
**Comparación de concentración de nitritos en los reactores durante las experimentales**

**Análisis de varianza para nitritos**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Resistencia	1.0319	7	0.147427	2.61	0.0332
B:Reactor	0.0803	4	0.020075	0.36	0.8382
Total (corregido)	2.6947	39			

Gl, Grados de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (*ANOVA* en inglés), descompone la variabilidad de Nitritos en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0.05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre Nitritos con un 95% de nivel de confianza.

**Pruebas de rangos múltiples para nitritos por resistencia**

Método: 95.0 porcentaje *LSD*

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
15000	5	0.128	X
CA	5	0.22	X
1000	5	0.222	X
20000	5	0.236	X
18000	5	0.25	X
10000	5	0.318	X
5600	5	0.402	XX
10	5	0.684	X

*LS*, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
CA- 10	*	-0.464
CA - 1000		-0.002
CA - 5600		-0.182
CA - 10000		-0.098
CA - 15000		0.092
CA - 18000		-0.030
CA - 20000		-0.016
10 - 1000	*	0.462
10 - 5600		0.282
10 - 10000	*	0.366

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 - 15000	*	0.556
10 - 18000	*	0.434
10 - 20000	*	0.448
1000 - 5600		-0.180
1000 - 10000		-0.096
1000 - 15000		0.094
1000 - 18000		-0.028
1000 - 20000		-0.014
5600 - 10000		0.084
5600 - 15000		0.274
5600 - 18000		0.152
5600 - 20000		0.166
10000 - 15000		0.190
10000 - 18000		0.068
10000 - 20000		0.082
15000 - 18000		-0.122
15000 - 20000		-0.108
18000 - 20000		0.014

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 6 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

**ANEXO C9**  
**Comparación de concentración de nitrógeno amoniacal en los reactores durante las experimentales**

**Análisis de varianza para nitrógeno amoniacal**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	5.55853	6	0.926421	5.51	0.0010
B: Reactor	1.55791	4	0.389477	2.32	0.0862
Total (corregido)	11.1484	34			

Gl, Grados de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (*ANOVA* en inglés), descompone la variabilidad de nitrógeno amoniacal en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0.05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre nitrógeno amoniacal con un 95% de nivel de confianza.

**Pruebas de rangos múltiples para nitrógeno amoniacal por resistencia**

Método: 95.0 porcentaje *LSD*

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
5600	5	11.648	X
1000	5	11.816	XX
18 000	5	12.2	XX
10	5	12.28	XXX
10 000	5	12.5636	XX
20 000	5	12.6784	XX
15 000	5	12.7814	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 000 – 1000	*	0.7476
10 000 – 10		0.2836
10 000 - 15 000		-0.2178
10 000 - 18 000		0.3636
10 000 - 20 000		-0.1148
10 000 - 5600	*	0.9156
1000 - 10		-0.464
1000 - 15 000	*	-0.9654
1000 - 18 000		-0.384

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
1000 - 20 000	*	-0.8624
1000 - 5600		0.168
10 - 15 000		-0.5014
10 - 18 000		0.0800
10 - 20 000		-0.3984
10 - 5600	*	0.6320
15 000 - 18 000	*	0.5814
15 000 - 20 000		0.1030
15 000 - 5600	*	1.1334
18 000 - 20 000		-0.4784
18 000 - 5600	*	0.5520
20 000 - 5600	*	1.0304

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 9 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 4 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

**ANEXO C10**  
**Comparación de concentración de sulfatos en los reactores durante las experimentales**

**Análisis de varianza para sulfatos**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Resistencia	49813.8	7	7116.25	330.73	0.0000
B: Reactor	440.054	4	110.014	5.11	0.0032
Total (corregido)	50856.3	39			

Gl, Grados de libertad

La tabla de análisis de varianza, andeva (ANOVA en inglés), descompone la variabilidad de sulfatos en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 2 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre sulfatos con un 95% de nivel de confianza.

**Pruebas de rangos múltiple para sulfatos por resistencia**

Método: 95.0 porcentaje LSD

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Grupos homogéneos</i>
10	5	13.0478	X
1000	5	16.6686	X
5600	5	17.7367	X
15000	5	24.21	X
10000	5	25.6563	X
18000	5	34.8065	X
20000	5	59.3275	X
CA	5	125.684	X

Método: 95.0 porcentaje LSD

LS, el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
0 – 10	*	112.636
0 – 1000	*	109.015
0 – 5600	*	107.947
0 - 10000	*	100.028
0 - 15000	*	101.474
0 - 18000	*	90.8775
0 - 20000	*	66.3566
10 - 1000		-3.6207
10 - 5600		-4.6888
10 - 10000	*	-12.6085

10 - 15000	*	-11.1622
10 - 18000	*	-21.7588
10 - 20000	*	-46.2797
1000 - 5600		-1.0681
1000 - 10000	*	-8.9877
1000 - 15000	*	-7.5414
1000 - 18000	*	-18.1380
1000 - 20000	*	-42.6589
5600 - 10000	*	-7.9196
5600 - 15000	*	-6.4733
5600 - 18000	*	-17.0699
5600 - 20000	*	-41.5908
10000 - 15000		1.4463
10000 - 18000	*	-9.1501
10000 - 20000	*	-33.6712
15000 - 18000	*	-10.5965
15000 - 20000	*	-35.1175
18000 - 20000	*	-24.5210

\* indica una diferencia significativa

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 24 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 5 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (*LSD*) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

## ANEXO D

### Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación

Para realizar las mediciones de concentración de diferentes especies químicas, se diseñó la metodología correspondiente llevando los volúmenes de análisis a su mínima generación. Los residuos obtenidos durante la experimentación fueron controlados de dos formas:

1. Los que por sus características no se categorizaban como peligrosos de acuerdo con las clasificaciones CRETIB (DOF, 2005), fueron neutralizados en el laboratorio con el fin de que pudieran desecharse en el laboratorio. Estos fueron:

- a) Residuos de la determinación de concentración de  $\text{NO}_3^-$ .
- b) Residuos de la determinación de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

2. Los residuos que por sus características se consideran como peligrosos (DOF, 2005) fueron debidamente etiquetados en recipientes de plástico y fueron enviados a la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química para un tratamiento adecuado. Dentro los residuos categorizados en esta sección fueron:

- a) Residuos del análisis de materia orgánica medida como DQO.
- b) Residuos del análisis de nitrógeno en forma de  $\text{NO}_2^-$ .
- c) Residuos del análisis de nitrógeno en forma de  $\text{NH}_4^+$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- Aelterman, P., Versichele, M., Marzorati, M., Boon, N., Verstraete, W. 2008. Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresource Technology*. 99(18):8895-8902.
- Amábilis-Sosa, L. E., Arroyo-Ginez, M., Pérez-González, R., Roé-Sosa, A., Ramírez-Burgos, L. I., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2018. Effect of support media on heavy metals removal on constructed wetlands inoculated with metalotolerant strains. En *Artificial or constructed wetlands: A suitable technology for sustainable water management*. Eds. M. C. Durán-Domínguez-de-Bazúa, A. E. Navarro-Frómeta, J. Bayona. CRC. Cap. 5. Pp. 90-108. Boca Raton, Florida, EE.UU.
- APHA-AWWA-WPCF. 2002. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Díaz de Santos. Madrid, España.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. 2001. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. Segunda edición. Wiley. Nueva York, EE.UU.
- Behera, M., Jana, P. S., Ghangrekar, M. M. 2010a. Performance evaluation of low cost microbial fuel cell fabricated using earthen pot with biotic and abiotic cathode. *Bioresource Technology*. 101(4):1183-1189.
- Behera, M., Jana, P. S., More, T. T., Grangrekar, M. M., 2010b. Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH. *Bioelectrochemistry* 79(2), 228-233.
- Borole, A. P., Hamilton, C. Y., Vishnivetskaya, T., Leak, D., Andras, C. 2009. Improving power production in acetate-fed microbial fuel cells via enrichment of exoelectrogenic organisms inflow-through systems. *Biochemical Engineering Journal*. 48(1):71-80.
- Bond, D. R., Lovley, D. R. 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*. 69(3):1548-1555.

- BP Global. 2017. Statistical Review of World Energy June 2017. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>
- Brewer, J.H. 1940. Clear liquid medium for the aerobic cultivation of anaerobes. *J. Am. Med. Assoc.* 115:598-600.
- Brix, H. 1993. Constructed wetlands for water quality improvement. Capítulo: wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes, and treatment performance. Lewis Publishers. Pp. 9-22. Boca Raton, Florida, EE.UU.
- Cabrera, L. 2002. Diccionario de aztequismos. Revisión y puesta en orden: J. Ignacio Dávila-Garibi. Términos nahuas: Luis Reyes-García. Términos latinos (clasificaciones botánicas y zoológicas): Esteban Inciarte. Ed. Colofón S.A. 5ª edición. ISBN 968-867-038-3. México D.F. México. Pp. 108, 136-137, 142.
- Cabrera, R. I. 1999. Propiedades, uso y manejo de sustratos de cultivo para la producción de plantas en maceta. *Revista Chapingo. Serie Horticultura.* 5(1):5-12.
- Cámara de Diputados. H. Congreso de la Unión. 2016. En México, hay 500 mil viviendas sin electricidad, principalmente en comunidades indígenas y rurales. <http://www5.diputados.gob.mx/index.php/esl/Comunicacion/Boletines/2016/Abril/15/1343-En-Mexico-hay-500-mil-viviendas-sin-electricidad-principalmente-en-comunidades-indigenas-y-rurales>. 24/05/2017.
- Castañeda-Sarmiento, L. 2017. Una revisión sobre el uso de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales domésticas en América Latina: diseño, operación y resultados. *Bioresource Technology*.
- Castellanos-Z., J., Vargas-T., P. 2009. Los sustratos en horticultura protegida. Manual de producción de tomate en invernadero. Intagri, S.C. Pp. 131-156 Celaya, Guanajuato, México.
- Choi, S., Kim, J. R., Cha, J., Kim, Y., Premier, G. C., Kim, C. 2013. Enhanced power production of a membrane electrode assembly microbial fuel cell (MFC) using a cost effective poly [2,5-benzimidazole] (ABPBI) impregnated non-woven fabric filter. *Bioresource Technology.* 128:14-21.

- Daud, S.M., Kim, B.H., Ghasemi, M., Daud, W.R.W. 2015. Separators used in microbial electrochemical technologies: Current status and future prospects. *Bioresource Technology*. 195:170-179.
- Delgadillo, O., Camacho, A., Andrade, M. 2010. Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales. Universidad Mayor de San Simón. Cochabamba, Bolivia.  
[http://www.infoandina.org/sites/default/files/publication/files/depuracion\\_de\\_aguas\\_residuales\\_por\\_medio\\_de\\_humedales\\_artificiales.pdf](http://www.infoandina.org/sites/default/files/publication/files/depuracion_de_aguas_residuales_por_medio_de_humedales_artificiales.pdf). 25/11/2016.
- DOF. 2010. Norma Mexicana. NMX-AA-026-SCFI-2010. Análisis de agua, medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método de prueba. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México.
- DOF. 2009. Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002. El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Sistema general de unidades de medida. Secretaría de Economía. Jueves 24 de septiembre de 2009 DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México. México.
- DOF. 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.
- DOF. 2001. Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua- Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de prueba. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México.
- DOF. 1987. Norma Mexicana. NMX-AA-099-1987. Método para la determinación de nitrógeno de nitratos en agua mediante espectrofotometría. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México.

- DOF. 1986. Norma Mexicana. NMX-AA-82-1986. Contaminación del agua-determinación de nitrógeno denitrato-método espectrofotométrico ultravioleta. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México.
- DOF. 1981. Norma Mexicana. NMX-AA-74-1981 (DOF, 1981). Análisis de agua-medición del ion sulfato, en aguas naturales, potables y residuales, método de prueba. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México.
- DOF. 1980. Norma Mexicana. NMX-AA-003-1980 (DOF, 1980). Aguas residuales.-muestreo. Secretaría de Economía. Ciudad de México. México
- Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Hu, Y., Hao, X., Xu, L., Liu, R. 2015. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland and microbial fuel cells. *Water Research*. 85:38-45.
- Durán-de-Bazúa, C. 1997. Tratamiento biológico de aguas residuales industriales. Edición PIQAYQA. 5ª edición. UNAM, Facultad de Química. México, D.F. México.
- Durán-de-Bazúa, C., Guido-Zárte, A., Huanosta, T., Padrón-López, R. M., Rodríguez-Monroy, J. 2008. Artificial wetlands performance: nitrogen removal. ***Water Science and Technology***. 58(7)1357-1360.
- Dusek, J., Picek, T., Cízková, H. 2008. Redox potential dynamics in a horizontal subsurface flow constructed wetland for wastewater treatment: Diel, seasonal and spatial fluctuations. *Ecol. Eng.* 34: 223–232.
- Erazo-Cortés, G. 2015. Comparación del régimen de flujo en la producción de electricidad en sistemas de humedales artificiales asistidos electroquímicamente. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. México.
- Erikson, R.J. 1985. An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms. *Water Research*. 19(8):1047-1058.
- Esteve-Núñez, A. 2008. Bacterias productoras de electricidad. *Sociedad Española de Microbiología*. 45:34-39.
- Fan, Y., Han, S.-K., Liu, H. 2012. Improved performance of CEA microbial fuel cell with increased reactor size. *Energy & Environmental Science*. 5(8):8273-8280.

- Fan, Y., Sharbrough, E., Liu, H. 2008. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environmental Science Technology*. 42(21):8101-8107.
- Fang, Z., Song, H., Cang, N., Li, X., 2013. Performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye and bioelectricity generation. *Bioresource Technology*. 144: 165-171.
- García-Gómez, R. S. 2017. *Curso de Contaminación Ambiental II*. UNAM. México.
- Ge, Z., Li, J., Xiao, L., Tong, Y., He, Z. 2014. Recovery of electrical energy in microbial fuel cells: brief review. *Environmental Science Technology. Lett.* 1, 137e141
- Harnish, F., Schroeder, U. 2009. Selectivity versus mobility: separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical systems. *ChemSusChem*. 2(10):921-926.
- Helder, M., Strik, D., Hamelers, H. V. M., Buisman, C. J. N. 2012. En 2nd International Plantpower Symposium. Design criteria for the Plant-Microbial Fuel Cell. Pp. 38-44. Colophon. Holanda.
- Hernández-Fernández, F.J., Pérez-de-los-Ríos, A., Larrosa-Guerrero, A., Sánchez-Segado, S., Lozano-Blanco, L.J., Godínez-Seoane, C. 2015. Montaje y estudio de una pila de combustible microbiana para la producción de electricidad con depuración simultánea de aguas residuales. Universidad Politécnica de Cartagena. <http://www.researchgate.net>. 25/11/2016.
- Hou, B., Hu, Y., Sun, J. 2012. Performance and microbial diversity of microbial fuel cells coupled with different cathode types during simultaneous azo dye decolorization and electricity generation. *Bioresource Technology*. 111:105-110.
- Huang, L., Regan, J. M., Quan, X. 2011. Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102(1):316-323.
- Hugh, R., Leifson, E., 1953 The taxonomic significance of fermentative versus oxidative metabolism of carbohydrates by various gram-negative bacteria. *J. Bacteriol.* 6:24-28
- IEA. 2017. *Energy Access Outlook 2017*. <https://www.iea.org/access2017/>

- IEO. 2017. International Energy Outlook 2017. [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf).
- IMTA. 2016. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. <https://www.gob.mx/imta/articulos/sistema-hibrido-para-producir-electricidad-mediante-tratamiento-de-aguas-residuales-y-radiacion-solar?idiom=es>. 20/10/2016.
- Kadlec, R. H., Knight R. L., 1996. Treatment Wetlands. CRC Press, Boca Raton, Florida, EE.UU.
- Kaku, N., Yonezawa, N., Kodama, Y., Watanabe, K. 2008. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79(1):43-49.
- Kim, J.R., Cheng, S., Oh, S.E., Logan, B.E. 2007. Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology.* 41(3):1004-1009.
- Lara, J. 1999. Depuración de aguas residuales urbanas mediante humedales artificiales. Tesis de Máster en Ingeniería y Gestión Ambiental. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, España.
- Li, W. W., Sheng, G.-P., Liu, X.-W., Yu, H.-Q. 2011. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource Technology.* 102(1):244-252.
- Liu, H., Logan, E.B. 2004. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38(14):4040-4046.
- Liu, S., Song, H., Li, X., Yang, F. 2013. Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system. *International Journal of Photoenergy.* Volume 2013. Article ID 172010, 10 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/172010>. 25/11/2016
- Liu, S., Song, H., Wei, S., Yang, F., 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, B.E., Regan, J.M. 2006. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology.* 14(12):512-518.

- Lovley, D.R. 2006. Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews. Microbiology*. 4(7):497-508.
- Lu, L., Xing, D., Ren, Z.J., 2015. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 195:115-121
- Luna-Pabello, V. M., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 1998. Patente. Humedales artificiales de flujo horizontal o vertical, procedimiento para tratar aguas residuales. Solicitud de Registro: Diciembre 15, 1998. Cesión irrestricta de derechos a la UNAM. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. Dirección Divisional de Patentes. Patente Núm. 210924. Otorgada el 21 de octubre de 2002. Ciudad de México, México.
- Maehlum, T., Stalnacke, P. 1999. Removal efficiency of three cold climate constructed wetlands treating domestic wastewater: Effects of temperature, seasons, loading rates, and input concentration. *Water Sci. Technol*. 40:273-81
- Mander, U., Kuusemets, V., Ovel, M., Ihme, R., Sevola P., Pieterse, A. 2000. Experimentally constructed wetlands for wastewater treatment in Estonia. *J Environ Sci Health*. 35:1389-1401.
- Mantel, C. 2003. Ingeniería electro-química. Pp. 3-5. Reverté S.A. Barcelona, España.
- Miranda-Méndez, O.H. 2017. Producción de electricidad en sistemas de humedales artificiales asistidos electroquímicamente: flujo continuo *versus* flujo intermitente. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Ciudad de México. México.
- Nafion™ Store. 2016. Ion Power Inc. <https://nafionstore-us.amercommerce.com/store/products/60/Nafion-Membrane-N117>. 17/11/2016
- Navarro-F., A. E., Morales-M., L., Sánchez-M., J., Montoya-R., J. I. 2015. Humedales híbridos para la remoción de microcontaminantes orgánicos de aguas residuales municipales. *Revista Latinoamericana El Ambiente y las Ciencias*. 6(12):86-90.

- Oaxaca-Grande, A. M. 1997. Estudio comparativo para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno entre el método estándar de reflujo abierto y el método colorimétrico (rápido) de reflujo cerrado. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Orizaba. Orizaba, Veracruz, México.
- Oh, S., B. Min, B. E. Logan. 2004. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environmental Science Technology*. 38(18):4900-4904.
- Oon, Y. L., Ong, S-A., Ho, L.-N., Wong, Y. S., Oon, Y. S., Lehl, H.K., Thung, W. E. 2015. Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. *Bioresource Technology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.014>
- Orduña-Bustamante, M. Á. 2012. Evaluación del suministro de nutrientes sobre la eficiencia de remoción de contaminantes de un humedal artificial a escala de laboratorio. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México. México.
- Orduña-Bustamante, M. Á., Vaca-Mier, M., Escalante-Estrada, J. A., Durán-Domínguez-de-Bazúa, C. 2011. Nitrogen and potassium variation on contaminant removal for a vertical subsurface flow lab scale constructed wetland. *Bioresource Technology*. 102:7745-7754.
- Otálora-Rodríguez, A. P. 2011. Evaluación del sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas mediante humedales artificiales de alta tasa en la locación petrolera de Caño Gandúl. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- Padrón-López, R. M. 2005. Depuración de aguas residuales domésticas a través de humedales artificiales de flujo vertical en zonas trópico-húmedas. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, Tabasco, México.
- Pérez-González, R. 2017. Desempeño del medio de soporte de humedales artificiales en la remoción de plomo y cromo presentes en aguas residuales.

- Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.
- Perry, L. 2003. pH for the Garden. University of Vermont Extension Department of Plant and Soil Science. <http://pss.uvm.edu/ppp/pubs/oh34.htm> 23/11/2017
- Rabaey, K., Verstraete, W. 2005. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 23(6):291-298.
- Rabaey, K., Rodriguez, J., Blackall, L. L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., Neelson. K. H. 2007. Microbial ecology meets electrochemistry: Electricity-driven and driving communities. *ISME J*. 1:9-18.
- Ramírez-Martínez, S. A. 2017. Evaluación de la remoción de materia orgánica y producción de electricidad en una celda de combustible microbiana vegetal a escala de laboratorio. Tesis de Licenciatura en Química. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México. México.
- Rehman, F., Pervez, A., Khattak, B., N. Ahmad, R. 2017. Constructed wetlands: Perspectives of the oxygen released in the rhizosphere of macrophytes. *Clean Soil Air Water*. 45: n/a. doi:10.1002/clen.201600054
- Revelo, D. M., Hurtado, N. H., Ruiz, J. O. 2013. Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información Tecnológica*. 24(6):17-28.
- Rismani-Yazdy, H., Carver, S. M, Yu, Z., Dehority, B. A., Tuovinen O. H. 2011. Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102:278-283.
- Rodríguez-Cavallini, E., Gamboa-Coronado, M. del M., Hernández-Chavarría, F., García-Hidalgo, J. D. 2005. *Bacteriología general: Principios y prácticas de laboratorio*. Universidad de Costa Rica. San José de Costa Rica, Costa Rica. <http://www.editorial.ucr.ac.cr/libros-impresos/ciencias-naturales/item/1663-bacteriologia-general-principios-y-practicas-de-laboratorio-2a-ed.html>
- Rodríguez-Monroy, J., Durán-de-Bazúa, C. 2006. Remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco / *Nitrogen removal from wastewaters on a bench scale vertical flow artificial wetlands system*. **Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)**, 21(1):25-33. ISSN 0186-6036

- Romero-Aguilar, M., Colín-Cruz, A., Sánchez-Salinas, E., Ortiz-Hernández, M. L. 2009. Tratamiento de aguas residuales por un sistema piloto de humedales artificiales: Evaluación de la remoción de la carga orgánica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25(3):157-167.
- Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J., Buisman, C.J.N., 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol.* 26, 450–459.
- Salinas-Juárez, M.G. 2016. Estudio de la generación de electricidad en un humedal artificial asistido electroquímicamente. Tesis de Doctorado en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Ciudad de México. Ciudad de México. México.
- Salinas-Juárez, M. G., Roquero-Tejeda, P., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2016. Plant and microorganisms support media for electricity generation in biological fuel cells with living hydrophytes. *J. Bioelectrochemistry*. 112:145-152. ISSN 1567-5394. DOI 10.1016/j.bioelechem.2016.02.007 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539416300172>
- Salinas-Juárez, M. G., Roquero-Tejeda, P., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2017. Humedal artificial para la generación de electricidad. Solicitud de patente: Diciembre 27, 2017. Coordinación de Gestión de Propiedad Intelectual, Coordinación de Propiedad Intelectual, Dirección General de Vinculación, Coordinación de Innovación y Desarrollo de la UNAM. Expediente MX/a/2017/015327 folio **MX/E/2017/088197**. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. México.
- Sharma, Y., Li, B. 2010. Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC). *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(8):3789-3797.
- Shutes, R.B.E., Revitt, D.M., Scholes L.N.L., Forshaw, M., Winter B. 2001. An experimental constructed wetland system for the treatment of highway runoff in the UK. *Water Science & Technology*. 44(11-12):571-578.

- Sleytr, K., Tietz, A., Langergraber, G., Haberl, R., Sessitsch, A. 2009. Diversity of abundant bacteria in subsurface vertical flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*. 35:1021-1025.
- Tanner, C., D'Eugenio, J., McBride, G., Sukias, J., Thompson, K. 1999. Effect of water level fluctuation on nitrogen removal from constructed wetland mesocosms. *Ecol. Eng.* 12:67-92.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. 1991. *Wastewater engineering. treatment and reuse*. MacGraw-Hill. International Editions. Singapur.
- Ueoka, N., Sese, N., Sue, M., Kouzuma, A. and Watanabe, K. 2016. Swizes of anode and cathode affect electricity generation in rice paddy-field microbial fuel cells. *journal of sustainable bioenergy systems*, 6, 10-15. <http://dx.doi.org/10.4236/jsbs.2016.61002>
- Villaseñor, J., Capilla, P., Rodrigo, M. A., Cañizares, P., Fernández, F. J. 2013. Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland - Microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates. *Water Research*. 47(17):6731-6738.
- Wang, C., Chen, W.-J, Huang, R.-Y. 2010. Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(13):7217-7223.
- Wang, R., Baldy, V., Périssol, C., Korboulewsky, N. 2012. Influence of plants on microbial activity in a vertical-downflow wetland system treating waste activated sludge with high organic matter concentrations, *Journal of Environmental Management*. 95: 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.021>.
- Wetser, K., Liu, J., Buisman, C., Strik, D. 2015. Plant microbial fuel cell applied in wetlands: Spatial, temporal and potential electricity generation of *Spartina anglica* in salt marshes and *Phragmites australis* in peat soils. *Biomass and Bioenergy*. 83:543-550.
- Winfield, J., Chambers, L. D., Rossiter, J., Ieropoulos, I. 2013. Comparing the short and long term stability of biodegradable, ceramic and cation exchange membranes in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 148, 480–486.

- Xu, G., Wang, Y., Sheng, G., Mu, Y., Yu, H., 2014. An MFC-based online monitoring and alert system for activated sludge process. *Scientific Reports*. 4, 6779. <http://dx.doi.org/10.1038/srep06779>.
- Xu, L., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., Hao, X. 2016. Promoting the bio-cathode formation of a constructed wetland-microbial fuel cell by using powder activated carbon modified alum sludge in anode chamber. *Scientific Reports*. 6(1):26514. <https://doi.org/10.1038/srep26514>
- Yadav, A.K., Dash, P., Mohanty, A., Abbassi, R., Mishra, B.K., 2012. Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal. *Ecol. Eng.* 47: 126-131
- Zhang, X., Cheng, S., Huang, X., Logan, B.E. 2009. Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 43(21):8456–8461.
- Zhao, Y., Collum, S., Phelan, M. Goodbody, T., Doherty, L., Hu, Y. 2013. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: Batch and continuous flow trials. *Chemical Engineering Journal*. 229:364-370.

## Cronograma de actividades

ACTIVIDADES ACADÉMICAS	SEMESTRE			
	1	2	3	4
1. Revisión bibliográfica	X	X	X	X
2. Estabilización la especie vegetal en los bio-reactores	X	X		
3. Montaje de los componentes en los bio-reactores	X	X		
4. Experimentación		X	X	
5. Medición de parámetros		X	X	
6. Análisis de resultados		X	X	
7. Discusión y redacción de los resultados	X	X	X	X
8. Conclusiones				X
9. Preparación de artículo, presentación en evento(s) académico(s) y estancia académica en el UFZ (RFA)				X
10. Revisión y aprobación de la tesis	X	X	X	X
11. Presentación del examen de grado				X

### Plan individual de actividades académicas

CAMPO DEL CONOCIMIENTO: **INGENIERÍA AMBIENTAL**

CAMPO DISCIPLINARIO: **AGUA**

TUTORA: **PROFA. DR.-ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍGUEZ DE BAZÚA**, Facultad de Química, UNAM

ESTUDIANTE: **SAIRA ITZEL ORTIZ ZAMORA**

<b>PRIMER SEMESTRE (ASIGNATURAS CURSADAS)</b>	<b>Créditos /</b>	<b>Clave</b>
	<b>Calificación</b>	
Trabajo de investigación I (Dra. Carmen Durán, FQ, Dr. Pedro Roquero, FQ, Dra. Gabriela E. Moeller, UPEMOR)	6 / 10	68014
Análisis estadístico y diseño de experimentos (M. en C. Inés Navarro)	6 / 9	68005
Manejo de sustancias y residuos peligrosos (M.A.I. Landy I. Ramírez)	6 / 8	68028
Introducción a la Química Ambiental (Dra. Marisela Bernal, Dra. Carmen Durán, M.A.I. Landy I. Ramírez, M.C. Rolando S. García)	6 / 8	70198
Operaciones Unitarias en Ingeniería Ambiental (Dra. Marisela Bernal)	6 / 8	68024

González)		
Sesión de tutoría I (Dra. Carmen Durán, FQ)	Sin créditos	68001

**SEGUNDO SEMESTRE (ASIGNATRAS POR CURSAR)**

	<b>Créditos / Calificación</b>	<b>Clave</b>
Contaminación ambiental I (Dr. Alfonso Durán)	6 / 10	68022
Contaminación ambiental II (Dra. Carmen Durán, M. en C. Rolando Salvador García, M. en A.I. Landy Irene Ramírez, Dr. Thangarasu Pandiyan)	6 / 10	68023
Trabajo de investigación II (Dra. Carmen Durán, FQ, Dr. Pedro Roquero, FQ, Dra. Gabriela E. Moeller UPEMOR)	6 / 10	68015
Temas Selectos de Ingeniería Química (Ambiental) (Temas selectos: Tratamiento biológico de aguas residuales) (Dra. Carmen Durán/Dra. Marisela Bernal)	6 / 10	68415
Temas Selectos de Ingeniería Química (Tratamiento de Agua y Aguas Residuales) (Dra. Marisela Bernal)	6 / 10	68415
Sesión de tutoría II (Dra. Carmen Durán, FQ)	Sin créditos	68002

**TERCER SEMESTRE**

	<b>Créditos / Calificación</b>	<b>Clave</b>
Trabajo de investigación III (Dra. Carmen Durán, FQ, Dr. Pedro Roquero, FQ, Dra. Gabriela E. Moeller, UPEMOR)	6 / 10	68016
Trabajo de investigación IV (Dra. Carmen Durán, FQ, Dr. Pedro Roquero, FQ, Dra. Gabriela E. Moeller, UPEMOR)	6 / 10	68017
Sesión de tutoría III (Dra. Carmen Durán, FQ)	Sin créditos	68003
Sesión de tutoría IV (Dra. Carmen Durán, FQ)	Sin créditos	68004

**CUARTO SEMESTRE**

	<b>Créditos</b>	<b>Clave</b>
Trabajo de tesis y examen de grado	Sin créditos	6800X