

Tratamiento sustentable de agua residual urbana mediante un humedal construido acoplado con una celda de combustible microbiana

Sustainable treatment of urban wastewater using a constructed wetland coupled with a microbial fuel cell

Laura Modini^{a1*}, Ana Pizarro^{a2} y Mariel Zerbato^{a3}

^aCátedra Tratamiento de Efluentes, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Edificio FBCB, Ciudad Universitaria UNL. Ruta Nacional N° 168, km 472. CC 242. CPA S3000ZAA. Santa Fe, Argentina.

E-mail: ^{a1}lmodini@fbc.unl.edu.ar, ^{a2}apizarro@fbc.unl.edu.ar, ^{a3}mzerbato@fbc.unl.edu.ar

*Autor para correspondencia

Recibido: 12/09/2023

Aceptado: 11/10/2023

Publicado: 31/10/2023

Citar como: Modini, L., Pizarro, A., Zerbato, M. 2023. Sustainable treatment of urban wastewater using a constructed wetland coupled with a microbial fuel cell. *Ingeniería del agua*, 27(4), 283-293. <https://doi.org/10.4995/la.2023.20318>

RESUMEN

Se evaluó la eficiencia de un humedal construido acoplado con una celda de combustible microbiana (HC-CCM), a escala micropiloto, para tratar agua residual urbana real (ARU) y generar electricidad por acción de bacterias electroactivas que oxidan la materia orgánica. Para ello se construyó un humedal vertical de flujo ascendente al que se integraron 2 electrodos de grafito conectados a una resistencia externa de 1000 ohm. HC-CCM se alimentó continuamente con ARU sedimentada durante 4 meses. El tiempo de residencia hidráulico fue de 1.2 d. Semanalmente, se evaluó la calidad del ARU influente y del efluente tratado. El voltaje producido se registró cada 10 min. Las eficiencias de remoción medias logradas fueron: 95.8% turbiedad, 77.5% DQO, 75.7% sólidos suspendidos totales, 96.1% *E. coli*, 5.7% fósforo reactivo total y 18.3% amonio. HC-CCM produjo electricidad de forma continua, con rendimientos de hasta 30.5 W·h/kg DQO removida.

Palabras clave | humedal construido, celda de combustible microbiana, agua residual real, eficiencia de tratamiento, bioelectricidad.

ABSTRACT

*The efficiency of a constructed wetland coupled with a microbial fuel cell (CW-MFC), at a micropilot scale, was evaluated to treat real urban wastewater (UWW) and generate electricity by action of electroactive bacteria that oxidize organic matter. For this purpose, a vertical up-flow wetland was constructed and 2 graphite electrodes connected to an external 1000-ohm resistor were attached to it. CW-MFC was continuously fed with settled UWW for 4 months. The hydraulic residence time was 1.2 d. The quality of the influent UWW and the treated effluent was evaluated weekly. The voltage produced was recorded every 10 min. The average removal efficiencies achieved were 95.8 % turbidity, 77.5 % COD, 75.7 % total suspended solids, and 96.1 % *E. coli*, 5.7 % total reactive phosphorus and 18.3 % ammonium. CW-MFC produced electricity continuously, with yields of up to 30.5 W·h/kg COD removed.*

Key words | constructed wetland, microbial fuel cell, real sewage, treatment efficiency, bioelectricity.

INTRODUCCIÓN

Las descargas de aguas residuales urbanas con escaso o nulo tratamiento son la principal fuente de contaminación hídrica. El agua contaminada provoca efectos nocivos para la salud humana y consecuencias negativas para el ambiente y las actividades económicas. En América Latina y el Caribe, se estima que menos del 30% de los efluentes urbanos es retornado a los cuerpos de agua con algún grado de tratamiento previo (BID y CEPAL, 2018).

Las aguas residuales urbanas están formadas por la mezcla de efluentes domésticos (baño, lavadero, cocina), efluentes industriales y, en algunos casos, aguas de escorrentía pluvial (Hoffmann *et al.*, 2011). Además del contenido de materia orgánica, estas aguas se caracterizan por la presencia de microorganismos patógenos y pueden ser ricas en nitrógeno y fósforo, nutrientes que aceleran la eutrofización. Para remediar las aguas residuales urbanas, típicamente se emplean métodos convencionales de saneamiento que recogen los efluentes urbanos y los conducen a través de la red de desagües cloacales hacia la planta de tratamiento municipal. Sin embargo, en poblaciones reducidas o dispersas, este tipo de tratamiento se encuentra limitado por los altos costos de inversión y mantenimiento o por la inexistencia de cuerpos de agua permanentes donde puedan descargarse las aguas tratadas (Gil *et al.*, 2013).

En la actualidad, el humedal construido (HC) es una de las tecnologías que más se usa para el saneamiento de agua en pequeñas urbanizaciones. Los HC son sistemas de depuración extensivos que consisten en canales de escasa profundidad, con macrófitas acuáticas, por donde el agua a tratar circula libremente o a través de un medio granular. La depuración se consigue por una combinación de procesos físicos, químicos y microbiológicos naturales (Villaseñor *et al.*, 2013). Son sistemas de bajo costo de operación y mantenimiento, pero se requiere una extensa superficie por habitante para su instalación, que no se encuentra fácilmente en zonas urbanas (Vidal y Hormazábal, 2018).

Una forma de optimizar la eficiencia de tratamiento de las aguas residuales urbanas por el HC y disminuir así la huella global del sistema, es combinarlo con otras tecnologías como la celda de combustible microbiana (CCM) (González *et al.*, 2021). Este sistema híbrido (HC-CCM) podría mejorar la eficiencia de los humedales para depurar aguas residuales y al mismo tiempo producir electricidad (Kataki *et al.*, 2021).

Una CCM es un dispositivo que utiliza bacterias electroactivas (BEA) como catalizadores para oxidar compuestos orgánicos y generar energía eléctrica (Logan, 2008, Revelo *et al.*, 2013). Básicamente, se compone de una cámara anódica (anaerobia), una cámara catódica (aerobia), un separador (membrana selectiva de protones o puente salino) y un circuito externo. La cámara anódica contiene sustratos orgánicos que son oxidados anaeróbicamente por acción de las BEA generando electrones, protones y otros compuestos metabólicos. Los electrones producidos se transfieren al ánodo y fluyen hacia el cátodo a través del circuito externo, mientras los protones migran hacia la cámara aeróbica a través del separador. El circuito se completa cuando se produce la reducción de oxígeno en el cátodo, en presencia de electrones y protones, produciendo agua (Rabaey *et al.*, 2007, Revelo *et al.*, 2013).

La combinación de una CCM y un HC es posible porque los gradientes de oxidación-reducción necesarios para operar una CCM y generar electricidad pueden ser hallados naturalmente en los HC, dependiendo de la dirección del flujo y la profundidad, sin necesidad de un separador (Doherty *et al.*, 2015a). Dicho gradiente se establece entre la parte superior (zona aeróbica/anóxica) y el fondo (zona anaeróbica), o bien, entre aquellas partes que reciben el oxígeno suministrado por las plantas del humedal (rizosfera) y las que no lo reciben (Villaseñor *et al.*, 2013).

La aplicación de HC-CCM como tratamiento de aguas residuales es una línea prospectiva de investigación, relativamente nueva, que aún se encuentra en etapa de desarrollo (Kataki *et al.*, 2021). El rendimiento del sistema, tanto para descontaminar el agua como para generar energía, es dependiente de su arquitectura, los materiales que lo componen y el modo de operación (Doherty *et al.*, 2015a, Guadarrama-Pérez *et al.*, 2019, Wang *et al.*, 2020). Hasta la fecha, la mayoría de los datos disponibles sobre HC-CCM provienen de estudios a escala de laboratorio, con aguas residuales sintéticas o contaminantes modelos. Con el fin de indagar su potencial aplicación en el saneamiento urbano en condiciones más realistas, en este trabajo se evaluó la eficiencia de un HC-CCM, a escala micropiloto, para tratar aguas residuales urbanas reales y generar electricidad.

MATERIAL Y MÉTODOS

Obtención de agua residual urbana y macrófitas acuáticas

El agua residual cruda fue suministrada semanalmente por la planta de tratamiento de líquidos cloacales de la municipalidad de Santo Tomé (Santa Fe, Argentina). Previo a su uso, se dejó sedimentar por 2 h para disminuir el riesgo de colmatación del sistema. Se trabajó con ejemplares de *Schoenoplectus* sp. (especie emergente), obtenidos de un ambiente natural acuático de la ciudad de Santa Fe (Argentina). Antes de trasplantarlos, las raíces se enjuagaron con agua destilada y se podaron a 50 cm de altura.

Diseño y construcción del HC-CCM

Se construyó un HC-CCM a escala micropiloto, de tipo subsuperficial vertical, sin membrana separadora, usando un tubo de PVC de 70 cm de altura y 20 cm de diámetro interno, con una placa perforada en la base (falso fondo). Desde la base del tubo hacia arriba se colocaron 4 capas: 1) 20 cm de arena (diám. 0.75-1.4 mm, componente principal: $\text{SiO}_2 > 98\%$), 2) 10 cm de grafito granular (carbono: 98-99 %, diám. partícula: 1-3 mm) contenido en una malla de acero inoxidable de 0.6 mm de grosor (peso: 10.2 g) (ánodo), 3) 20 cm de arena y 4) 5 cm de grafito granular y un anillo de acero inoxidable (peso: 3.4 g) (cátodo). Previo a su uso, los gránulos de grafito se lavaron con ClH 1 M y NaOH 1 M para eliminar la contaminación con metales y grasa respectivamente. Los electrodos se conectaron con cables de acero inoxidable a una resistencia externa de 1000 ohm para cerrar el circuito. Se plantaron 2 ejemplares de *Schoenoplectus* sp. a escasa profundidad, de manera que las raíces permanecieran en la mitad superior del humedal. El volumen útil del reactor fue 4.4 L. La unidad experimental se situó en un ambiente semiprotectado con luz y ventilación natural, en las instalaciones de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe, Argentina), sede de la unidad ejecutora. La Figura 1 muestra un esquema y otras especificaciones del sistema construido.

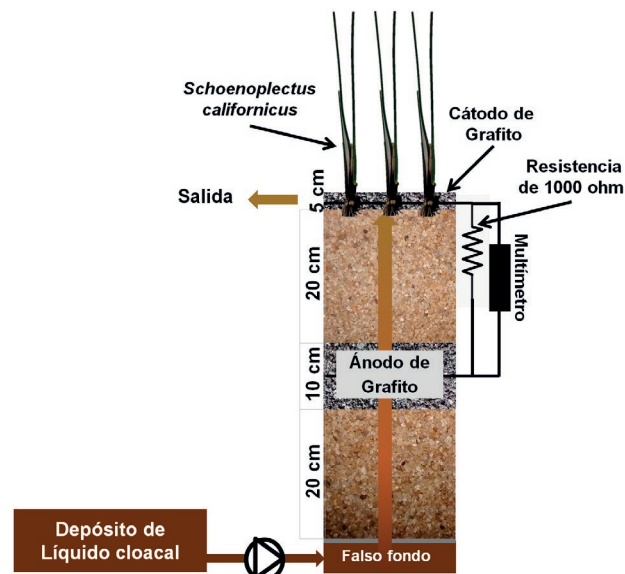


Figura 1 | Descripción esquemática del humedal construido incorporando una celda de combustible microbiana (HC-CCM).

Puesta a punto y operación del HC-CCM

El HC-CCM se operó con un régimen de flujo vertical ascendente y se alimentó en forma continua con el efluente cloacal sedimentado, a través del falso fondo, mediante una bomba peristáltica (PC25-20-F-S, Apema, Argentina). El efluente tratado se descargaba a través de un tubo situado por debajo del nivel del agua, a la altura media del cátodo (Figura 1). El caudal de

alimentación fue 3.6 ± 0.4 L/d, dando un tiempo de residencia hidráulico de 1.2 ± 0.1 d y una carga hidráulica de 0.12 ± 0.013 m/d. Se monitoreó la temperatura ambiente y en el interior del HC-CCM, enterrando un termómetro digital en el lecho.

Previo al inicio de los ensayos, el sistema se dejó aclimatar durante 3 semanas, tiempo suficiente para comprobar el crecimiento de las plantas y la aparición de brotes.

Evaluación de la eficiencia del tratamiento de agua residual

Los muestreos se realizaron con una frecuencia mínima semanal, obteniéndose 15 muestras, en un periodo de 4 meses aproximadamente. En cada muestreo se tomaron muestras de agua cruda (depósito de líquido cloacal) y tratada (tubería de salida) y se analizaron los siguientes parámetros usando métodos estandarizados (SM, por su sigla en inglés) de APHA *et al.* (2012): pH (SM 4500-H⁺ B), color (SM 2120 B), turbiedad (SM 2130 B), sólidos suspendidos totales (SST) (SM 2540 D), conductividad (SM 2510 B), demanda química de oxígeno (DQO) (SM 5220 B), oxígeno disuelto (OD) (SM 4500-O C), nitrito (SM 4500-NO₂ B), fósforo reactivo total (FRT) y soluble (FRS) (SM 4500-P E), coliformes totales (CT) (SM 9221 B) y *E. coli* (SM 9221 F). El nitrato se determinó mediante la técnica de Brucina (UNEP, 1987) y el amonio se cuantificó por el método de Nesslerización (APHA *et al.*, 1992). Para las mediciones se utilizaron los siguientes equipos: peachímetro (HI 8424, HANNA, Portugal), turbidímetro (AQ3010, ORION, USA), conductímetro (99300, HANNA, Romania), espectrofotómetro UV-VIS (UV-7504, PARALWALL, China) y lámpara UV-633 nm (ML-49, UVP, USA).

El porcentaje de remoción de cada parámetro (eficiencia) se calculó mediante la Ecuación (1):

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (1)$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de cada parámetro a la entrada y a la salida del HC-CCM.

Monitoreo y evaluación del rendimiento eléctrico

El voltaje a través de la resistencia externa se registró cada 10 min usando un multímetro digital con registrador automático de datos (B35T(+), Owon, China). La corriente (I) y la potencia eléctrica (P) se obtuvieron por cálculos, aplicando la Ley de Ohm. La densidad de corriente (DI) y la densidad de potencia (DP) se calcularon dividiendo I y P respectivamente, por el volumen de líquido en el ánodo (830 mL).

La eficiencia coulombica (EC : fracción de electrones usados para generar electricidad *vs* los electrones teóricamente generados por el consumo de materia orgánica) del HC-CCM se estimó usando la Ecuación (2) (Zhao *et al.*, 2013):

$$EC(\%) = \frac{M \times I}{F \times n \times Q \times \Delta DQO} \times 100 \quad (2)$$

donde M es el peso molecular del O₂ (32 g O₂/mol O₂), I es la corriente eléctrica (A), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), n es el número de electrones donados por mol de O₂ (4 mol e⁻/mol O₂), Q es el caudal (L/s), y ΔDQO (g O₂/L) es la diferencia de DQO entre el influente y el efluente.

La recuperación de energía eléctrica normalizada (NER por su sigla en inglés) por m³ de agua tratada y por kg de DQO removida por el HC-CCM se calculó según Ge *et al.* (2014) empleando la Ecuación (3) y la Ecuación (4) respectivamente:

$$NER \left(\frac{W \cdot h}{m^3} \right) = \frac{P}{Q} \quad (3)$$

donde P es la potencia (W) y Q es el caudal de agua residual tratado (m³/h).

$$NER \left(\frac{W \cdot h}{kg \ DQO} \right) = \frac{P}{Q \times \Delta DQO} \quad (4)$$

donde P es la potencia (W), Q es el caudal de agua residual tratado (m^3/h) y ΔDQO es la DQO removida (kg/m^3).

Análisis de datos

Los resultados se informan como promedio (mínimo-máximo) o promedio \pm desviación estándar. La asociación entre variables (DQO_{removida} vs DQO_{entrada} y EC vs DQO_{entrada}) se determinó mediante gráfico de dispersión y análisis de correlación de acuerdo al tipo de distribución de datos. Para comprobar si el sustrato liberó fosfatos de manera aleatoria se usó la prueba de Rachas. El grado de significación fue $\alpha = 0.05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia del HC-CCM para depurar agua residual urbana

El sistema construido se alimentó en forma continua con agua residual urbana, previamente sedimentada, durante 128 d. La temperatura en el HC-CCM promedió los 26.2 °C, con un mínimo de 14.4 °C y un máximo de 36.0 °C. Mientras que la temperatura ambiente varió entre 13.0 °C y 35.0 °C con una media de 25.2 °C.

La eficiencia del sistema se resume en la Tabla 1. El pH en el efluente de entrada y de salida fue similar y se mantuvo ligeramente alcalino. El valor de conductividad tampoco resultó afectado por el tratamiento. En cambio, el sistema logró remover turbiedad con eficiencias $\geq 93.4\%$, produciendo un efluente prácticamente límpido y de bajo color con respecto al influente. Las propiedades absorbentes del grafito granulado usado para construir los electrodos, probablemente contribuyeron a esto último.

Tabla 1 | Parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos evaluados en el efluente de entrada (cloacal sedimentado 2 h) y de salida de HC-CCM y porcentaje de remoción (eficiencia) logrados. Los valores se informan como promedio (mínimo-máximo).

Parámetros	n	Entrada	Salida	Eficiencia (%)
pH	15	7.88 (7.66 - 8.13)	7.85 (7.07 - 8.40)	-
Turbiedad (UNT)	11	43.4 (27.5 - 63.5)	1.69 (0.82 - 3.01)	95.8 (93.4 - 98.3)
Color (UCV)	11	40 (35 - 50)	13 (10 - 15)	68.3 (57.1 - 75.0)
Conductividad (uS/cm)	12	1660 (1140 - 1812)	1660 (1222 - 1940)	-
SST (mg/L)	12	75.9 (30.0 - 160.0)	16.8 (<0.5 - 40)	75.7 (33.3 - >99.0)
OD (mg/L)	12	ND	1.85 (1.20 - 3.25)	-
DQO (mg/L)	15	192 (107 - 250)	42 (24 - 68)	77.5 (66.7 - 87.0)
Amonio (mg/L)	10	68 (61 - 74)	57(46 - 63)	18.3 (12.3 - 25.3)
Nitritos (mg/L)	12	< 0.03	0.73 (0.33 - 1.26)	-
Nitratos (mg/L)	12	< 2.0	18.5 (2.5 - 29.2)	-
FRT (mg/L)	12	4.86 (2.79 - 6.33)	4.44 (1.62 - 7.10)	5.7 (-63.1 - 63.7)
FRS (mg/L)	12	4.47 (2.62 - 5.26)	4.27 (1.44 - 7.05)	2.6 (-69.8 - 64.9)
Log (NMP CT/100 mL)	11	7.33 (6.63 - 8.04)	5.69 (4.63 - 6.97)	94.0 (74.2 - 99.9)
Log (NMP E. coli/100 mL)	11	6.75 (6.18 - 7.38)	5.05 (4.36 - 5.97)	96.1 (78.4 - 99.5)

ND: No detectado.

En la Figura 2A se representa la variación temporal de la DQO de entrada, la DQO de salida y la DQO removida por el HC-CCM durante el periodo de ensayos.

La DQO de entrada varió entre 107 y 250 mg/L (Tabla 1). La eficiencia de eliminación de DQO por el HC-CCM fue 77.5 ± 6.4 %. Este resultado es comparable al reportado por otros autores que investigaron este sistema con un régimen hídrico similar para tratar purín de cerdo (Zhao *et al.*, 2013, Doherty *et al.*, 2015b). Se encontró una asociación lineal fuertemente positiva ($R = 0.9595$, $p < 0.001$) entre la carga de DQO y su remoción. En la Figura 2B se puede observar que la remoción de DQO ($\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$) por el sistema fue predecible. Una correlación similar fue informada por otros autores trabajando con cargas de DQO más elevadas y efluentes de distinto origen (Doherty *et al.*, 2015c).

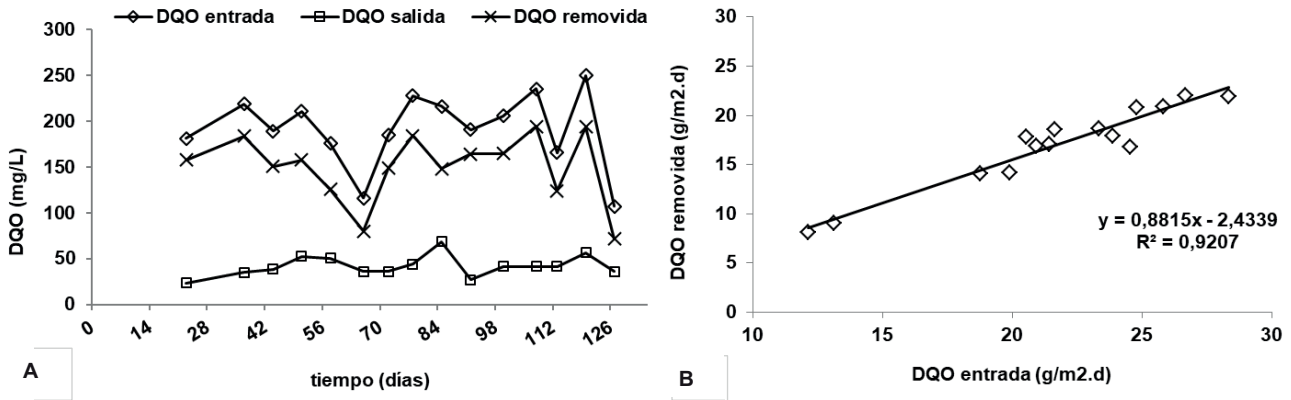


Figura 2 | A) Variación de DQO de entrada, DQO de salida y DQO removida por HC-CCM en función del tiempo. B) Análisis de regresión entre la carga de DQO y su remoción durante el periodo de experimentación.

La concentración de FRS y FRT a la salida del HC-CCM fue muy variable (Tabla 1) y, en ocasiones, mayor que la concentración de entrada. Esto resultó en remociones muy bajas, de apenas 2.6 % de FRS y 5.7 % de FRT. La gran mayoría de los tipos de humedales construidos no son efectivos para eliminar este nutriente, a menos que se usen materiales con alta capacidad de adsorción de fósforo, como minerales o suelos con alto contenido de hierro, calcio o aluminio (Vymazal, 2007, Vhola *et al.*, 2011, Vymazal, 2011). Al respecto, en el sistema de tratamiento propuesto se usó como sustrato arena, material considerado adecuado para ser usado en humedales de flujo subsuperficial en países con clima templado/cálido (Hoffmann *et al.*, 2011), pero que retiene pocos nutrientes. La adsorción de fósforo puede ocurrir por intercambio iónico (adsorción física), intercambio de ligandos (adsorción química) o difusión al interior de la partícula (Forbes *et al.*, 2004).

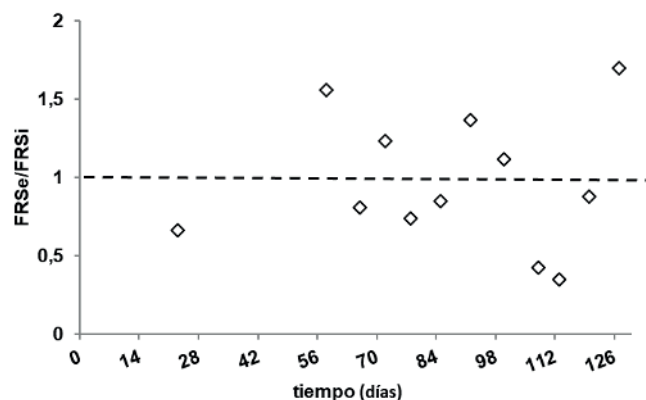


Figura 3 | Proporción entre fósforo reactivo soluble efluente e influente para HC-CCM. En la línea discontinua $FRSe/FRSi = 1$. Los valores por encima de esta línea indican liberación de fosfatos.

En la Figura 3 se observa que el sistema en estudio expulsó esporádicamente FRS, de forma aleatoria (Prueba de Racha, $p = 0.677$), sugiriendo que el lecho estaba saturado con fosfatos, desde los primeros ensayos. Este fenómeno se conoce como capacidad buffering de fosfatos (Vymazal, 2007): Cuando las partículas del sustrato se saturan con fósforo y

se exponen a una solución de fósforo más diluida respecto a la concentración en el agua intersticial, se produce desorción hasta alcanzar un nuevo equilibrio de concentración de fósforo entre el lecho y la fase líquida intersticial. Existen reportes que también señalan problemas de saturación con fósforo en humedales tradicionales o combinados con celdas de combustible microbiana construidos con lecho de arena (Forbes *et al.*, 2004, Ge *et al.*, 2020). Otros investigadores, en cambio, han informado porcentajes de remoción elevados para HC-CCM con lechos de pirita (Ge *et al.*, 2020) o lodo de aluminio (Doherty *et al.*, 2015b).

El amonio se removió con una eficiencia promedio de 18.3 %. En un humedal de flujo vertical (HFV), el principal mecanismo de remoción de amonio es la nitrificación, un proceso típicamente aerobio (Vymazal, 2007). En una revisión bibliométrica realizada por Vymazal (2007), la eficiencia promedio de remoción de amonio en HFV con régimen hídrico intermitente o tipo tidal, en los que la transferencia de oxígeno es alta, fue 84 %. Sin embargo, en el sistema construido, la saturación hídrica permanente del lecho limita la condición aeróbica a la capa superior del humedal, lo cual explicaría la menor eficiencia lograda. Por otro lado, el aumento de las concentraciones de nitrito y de nitrato a la salida del HC-CCM (Tabla 1) demuestra que se produjo nitrificación; pero las cantidades estequiométricas de N-NO_2^- y N-NO_3^- formadas fueron inferiores a la cantidad de N-NH_4^+ removido (Figura 4), evidenciando que otros procesos estuvieron involucrados en su remoción, como asimilación por las plantas, oxidación anaerobia de amonio (anammox) o desnitrificación. Sobre este último, Ebrahimi *et al.* (2021) infirieron que al existir un ambiente óxido/anóxico en la capa superior del humedal, los nitratos pueden actuar como aceptor final de electrones, además del oxígeno. Por su parte, Zhao *et al.* (2013) informaron una eliminación de amonio de 77.4 % en un HC-CCM de flujo vertical ascendente que contaba con un mecanismo de aireación activo del cátodo.

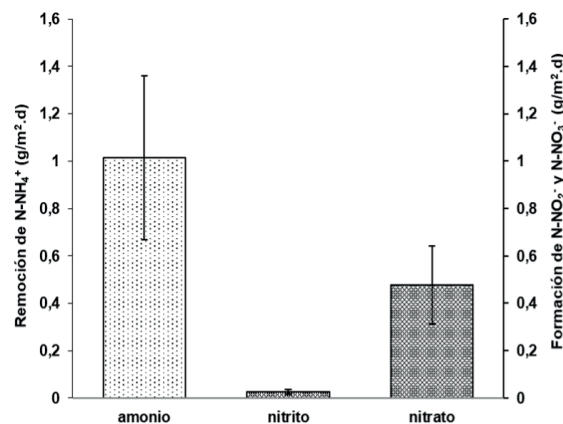


Figura 4. Amonio removido y nitrito y nitrato formados durante el tratamiento en HC-CCM.

La eliminación de microorganismos patógenos en los humedales construidos se logra a través de una combinación de mecanismos bióticos (depredación, procesos biológicos, antibiosis, extinción natural) y abióticos (oxidación, radiación solar, exposición a biocidas, adsorción a materia orgánica y biopelícula, filtración, sedimentación) (Stefanakis y Akratos, 2016). Un parámetro útil para medir la eficacia de sanitización de efluentes urbanos es la cuantificación de microorganismos indicadores de contaminación fecal, siendo los más usados las bacterias del grupo coliformes (coliformes totales, coliformes termotolerantes y *E. coli*). El HC-CCM consiguió remover, en promedio, 1.64 log de CT (94.0 %) y 1.69 log de *E. coli* (96.1 %), valores similares a los reportados en humedales construidos subsuperficiales (Burgos *et al.*, 2017).

Producción de electricidad

En la Figura 5 se presenta el perfil de voltajes generados por el HC-CCM con alimentación continua. Durante el periodo de ensayos, el voltaje promedio fue 503 ± 133 mV ($n=13800$), con picos de tensión de hasta 892 mV. Al tratarse de un sistema a escala micropiloto para depurar agua residual real, la elevada inestabilidad del voltaje de salida se explica, en parte, por las variaciones en la temperatura y la concentración del influente que afectan la resistencia interna de la celda y, por lo tanto, el flujo de electrones (Pinto *et al.*, 2011).

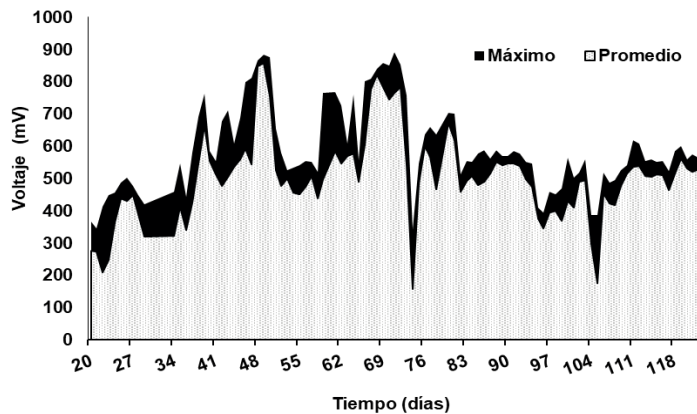


Figura 5 | Voltajes máximo y promedio diarios generados por HC-CCM con flujo continuo ascendente.

Las densidades promedio de potencia y de corriente, normalizadas al volumen anódico neto (830 ml), fueron 305 mW/m^3 y 606 mA/m^3 , respectivamente. Aproximadamente el 76 % de las investigaciones sobre HC-CCM informan valores por debajo de 500 mW/m^3 (Ebrahimi *et al.*, 2021). Sin embargo, como la densidad de potencia depende del tamaño del electrodo, la comparación con otros estudios es imprecisa. A tal efecto, la evaluación de otros parámetros eléctricos como EC y NER resulta más apropiada (Ge *et al.*, 2014).

La EC es el porcentaje de energía química orgánica que se convierte en energía eléctrica. En este estudio, el valor promedio de EC fue $1.39 \pm 0.55 \%$. Las EC reportadas en la bibliografía disponible sobre HC-CCM varían habitualmente entre 0.01 % y 2 % y sólo unas pocas superan el 10 % (Srivastava *et al.*, 2020). Esto se debe, en parte, a la multitud de microorganismo diferentes que pueden encontrarse en las aguas residuales (Zhao *et al.*, 2013). En condiciones redox desfavorables que obstaculicen la transferencia de electrones por las BEA hacia el ánodo, otros microorganismos anaerobios presentes podrían usar los electrones producidos para llevar a cabo reacciones metabólicas distintas, como la producción de metano o la desnitrificación (Srivastava *et al.*, 2020, Gupta *et al.*, 2021). Asimismo, es posible que bacterias no electroactivas degraden la materia orgánica en las zonas más alejadas del ánodo, disminuyendo la EC (Srivastava *et al.*, 2020, Gupta *et al.*, 2021). Pinto *et al.* (2011) halló que cuando la resistencia externa es mayor que la interna, se favorece la producción de metano, lo cual se traduce en una población reducida de microorganismos anodofílicos y bajos valores de EC. Un análisis de correlación mostró que la carga orgánica afectó la EC del sistema construido. En efecto, similarmente a lo reportado por otros autores (Zhao *et al.*, 2013, Srivastava *et al.*, 2020), la EC disminuyó con el incremento de la carga orgánica. ($R: -0.8713, p < 0.001$) (Figura 6).

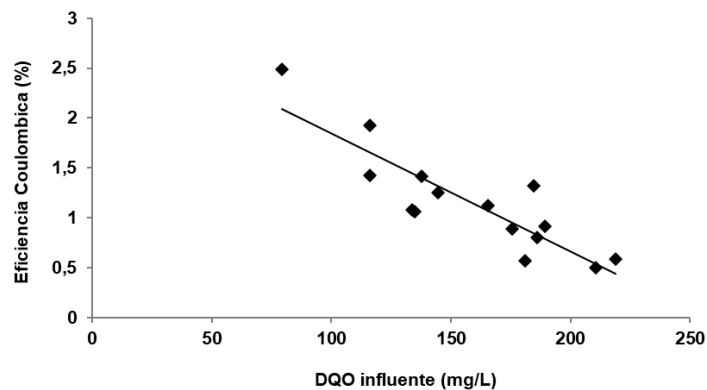


Figura 6 | Variación de la eficiencia coulombica con DQO de entrada.

Otra forma de evaluar el rendimiento energético es mediante la NER, que indica la cantidad de energía eléctrica que se puede obtener a partir de la oxidación de materia orgánica o la cantidad de agua residual tratada por una CCM. El sistema construido produjo una energía media de 13.26 W·h/kg DQO y 1.79 W·h/m³ y máxima de 30.50 W·h/kg DQO y 5.30 W·h/m³. Hay pocos estudios sobre HC-CCM que informan el valor de la NER. Según Ebrahimi *et al.* (2021), los HC-CCM suelen tener NER menores de 5 W·h/kg DQO y de 10 W·h/m³, con pocas excepciones. Para aumentar el valor de la NER, se debe optimizar el diseño del sistema, el tipo y concentración del sustrato, el tamaño y material de los electrodos y el modo de operación.

CONCLUSIONES

El presente trabajo aporta información sobre la eliminación de contaminantes y la producción de electricidad en un HC-CCM, con régimen de alimentación continuo y cargas aplicables al saneamiento de aguas residuales urbanas.

El HC de flujo subsuperficial se usa comúnmente como tratamiento secundario o terciario de aguas residuales, siendo una opción apropiada para zonas rurales, periurbanas y pequeñas urbanizaciones. Debido al riesgo de obstrucción, el afluente debe estar bien sedimentado. El tratamiento primario de las aguas residuales urbanas se puede lograr de manera sencilla y económica usando una fosa séptica (Tilley *et al.*, 2011).

La incorporación de la celda no inhibió la capacidad del HC para depurar agua residual, logrando remover eficientemente turbiedad, DQO y SST, cuyos niveles en el agua residual urbana tratada fueron inferiores a los límites de volcado adoptados por distintas normativas locales, nacionales e internacionales (Directiva 91/271/CEE, 1991; Ley 11220, 1994). Asimismo, se logró una buena remoción de bacterias coliformes. Por el contrario, la eliminación de nutrientes por el HC-CCM fue baja. Para mejorar la remoción de nutrientes por el sistema, se podrían probar distintas estrategias, como incorporar algún mecanismo de aireación (Zhao *et al.*, 2013) y el uso de sustratos específicos para adsorber fósforo (Doherty *et al.*, 2015b).

Como valor agregado, el sistema generó energía de forma continua, a pesar de la variabilidad de la carga influente y las condiciones ambientales. En comparación con otras fuentes de energía renovables, como paneles solares o aerogeneradores, la densidad de potencia generada es baja (Ebrahimi *et al.*, 2021). Sin embargo, podría usarse para suministrar electricidad a distintos dispositivos de la estación depuradora de aguas residuales (por ejemplo, bomba dosificadora de caudales, aireadores, etc.), lo cual reduciría los costos, aumentaría la sostenibilidad y favorecería la independencia energética del tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral por financiar esta investigación mediante el Programa Curso de Acción para la Investigación y Desarrollo (CAI+D), convocatoria 2020, Resolución C.S. N° 400/19.

REFERENCIAS

APHA, AWWA, WEF. 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, USA.

APHA, AWWA, WPCF. 1992. *Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales*. Ediciones Díaz de Santos, Madrid, España.

BID, CEPAL. 2018. *Proceso regional de las Américas. Foro mundial del agua 2018*. Informe Regional América Latina y el Caribe: Resumen ejecutivo 2018. Banco Interamericano de Desarrollo, Comisión Económica para América Latina y el Caribe, USA.

- Burgos, V., Araya, F., Reyes-Contreras, C., Vera, I., Vidal, G. 2017. Performance of ornamental plants in mesocosm subsurface constructed wetlands under different organic sewage loading. *Ecological Engineering*, 99, 246-255. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.058>
- Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *DOCE*, 135, de 30 de mayo de 1991. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1991-80646>
- Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Hu, Y., Hao, X., Xu, L., Liu, R. 2015a. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland - Microbial fuel cells. *Water Research*, 85, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.016>
- Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Wang, W. 2015b. The effects of electrode spacing and flow direction on the performance of microbial fuel cell-constructed wetland. *Ecological Engineering*, 79, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.03.004>
- Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Wang, W. 2015c. Nutrient and organics removal from swine slurry with simultaneous electricity generation in an alum sludge-based constructed wetland incorporating microbial fuel cell technology. *Chemical Engineering Journal*, 266, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.063>
- Ebrahimi, A., Muttucumar, S., McLauchlan, C., Ansari, A., Vishwanathan, A.S. 2021. A critical review of the symbiotic relationship between constructed wetland and microbial fuel cell for enhancing pollutant removal and energy generation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105011. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105011>
- Forbes, M.G., Dickson, K.R., Golden, T.D., Hudak, P., Doyle, R.D. 2004. Dissolved Phosphorus Retention of Light-Weight Expanded Shale and Masonry Sand Used in Subsurface Flow Treatment Wetlands. *Environmental Science & Technology*, 38, 892-898. <https://doi.org/10.1021/es034341z>
- Ge, X., Cao, X., Song, X., Wang, Y., Si, Z., Zhao, Y., Wang, W., Tesfahunegn, A.A. 2020. Bioenergy generation and simultaneous nitrate and phosphorus removal in a pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 296, 122350. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122350>
- Ge, Z., Li, J., Xiao, L., Tong, Y., He, Z. 2014. Recovery of electrical energy in microbial fuel cell: brief review. *Environmental Science and Technology Letter*, 1, 137-141. <https://doi.org/10.1021/ez4000324>
- Gil, H.A., Cisneros, J.M., de Prada, J.D., Plevich, J.O., Sánchez Delgado, A.R. 2013. Tecnologías verdes para el aprovechamiento de aguas residuales urbanas: análisis económico. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 8(3), 118-128.
- González, T., Puigagut, J., Vidal, G. 2021. Organic matter removal and nitrogen transformation by a constructed-wetland-microbial fuel cell system with simultaneous bioelectricity generation. *Science of The Total Environment* 753, 142075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142075>
- Guadarrama-Pérez, O., Gutiérrez-Macías, T., García-Sánchez, L., Guadarrama-Pérez, V., Estrada-Arriaga, E. 2019. Recent advances in constructed wetland-microbial fuel cells for simultaneous bioelectricity production and wastewater treatment: A review. *International Journal Energy Research*, 43, 5106-5127. <https://doi.org/10.1002/er.4496>
- Gupta, S., Srivastava, P., Patil, S.A., Yadav, A.K. 2021. A comprehensive review on emerging constructed wetland coupled microbial fuel cell technology: Potential applications and challenges. *Bioresource Technology*, 320, 124376. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124376>
- Hoffmann, H., Platzer, C., Winker, M., von Muench, E. 2011. *Revisión Técnica de Humedales Artificial de flujo subsuperficial para el tratamiento de aguas grises y aguas domésticas*. Agencia de Cooperación Internacional de Alemania, Programa de Saneamiento Sostenible, Eschborn, Alemania.
- Kataki, S., Chatterjee, S., Vairale, M.G., Sharma, S., Dwivedi S.K., Gupta, D.K. 2021. Constructed wetland, an eco-technology for wastewater treatment: A review on various aspects of microbial fuel cell integration, low temperature strategies and life cycle impact of the technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, 111261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111261>

- Ley Provincial 11220, de 24 de noviembre de 1994, sobre transformación del sector público de agua potable, desagües cloacales y saneamiento. Boletín oficial de la Provincia de Santa Fe, 12 de diciembre de 1994. <https://www.argentina.gob.ar/normativa/provincial/ley-11220-123456789-0abc-defg-022-1100svorpyel/actualizacion>
- Logan, B.E. 2008. *Microbial fuel cells*. Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA. <https://doi.org/10.1002/9780470258590>
- Pinto, R.P., Srinivasan, B., Guiot, S.R., Tartakovsky, B. 2011. The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance. *Water Research*, 45, 1571-1578. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.033>
- Rabaey, K., Rodriguez, J., Blackall, L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., Nealon, K.H. 2007. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities. *The ISME Journal: Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology*, 88, 3999-4004. <https://doi.org/10.1038/ismej.2007.4>
- Revelo, D.M., Hurtado, N.H., Ruíz, 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), 17-26. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000600004>
- Srivastava, P., Abbassi, R., Yadav, A.K., Garaniya, V., Asadnia, M. 2020. A review on the contribution of electron flow in electroactive wetlands: Electricity generation and enhanced wastewater treatment. *Chemosphere*, 254, 126926. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126926>
- Stefanakis, I.A., Akrotos, C.S. 2016. Removal of Pathogenic Bacteria in Constructed Wetlands: Mechanisms and Efficiency. In: *Phytoremediation* (A. Ansari, S. Gill, R. Gill, G. Lanza, L. Newman, Eds.). Springer International Publishing, Switzerland, 327-346. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41811-7_17
- Tilley, E., Lüthi, C., Morel, A., Zurbrügg, C., Schertenleib, R. 2011. *Compendio de Sistemas y Tecnologías de Saneamiento*. Eawag, Dübendorf, Suiza.
- UNEP, WHO, UNESCO, WMO. 1987. *GEMS/WATER operational guide*. World Health Organization, Ginebra, Suiza.
- Vidal, G., Hormazábal, S. 2018. *Humedales construidos. Diseño y operación*. Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- Villaseñor, J., Capilla, P., Rodrigo, M.A., Cañizares, P., Fernández, F.J. 2013. Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland e microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates. *Water Research*, 47, 6731-6738. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.005>
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., Mander, Ü. 2011. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands. A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.08.003>
- Vymazal, J. 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 380 (1-3), 48-65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>
- Vymazal, J. 2011. Constructed wetlands for wastewater treatment: five decades of experience. *Environmental Science & Technology*, 45, 61-69. <https://doi.org/10.1021/es101403q>
- Wang, W., Zhang, Y., Li, M., Wei, X., Wang, Y., Liu, L., Wang, H., Shen, S. 2020. Operation mechanism of constructed wetland-microbial fuel cells for wastewater treatment and electricity generation: A review. *Bioresource Technology*, 314, 123808. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123808>
- Zhao, Y., Collum, S., Phelan, M., Goodbody, T., Doherty, L., Hu, Y.S. 2013. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: batch and continuous flow trials. *Chemical Engineering Journal*, 229, 364-370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.023>