



Especies de nitrógeno en un humedal artificial asistido electroquímicamente a escala de laboratorio

Nitrogen species in an electrochemically assisted constructed wetland at laboratory scale

María Guadalupe Salinas-Juárez*¹, Brenda Vianey Acevedo-Dorantes¹,
María del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa²

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Carrera de Ingeniería Química, Unidad Multidisciplinaria. Batalla 5 de Mayo s/n esquina Fuerte de Loreto, Colonia Ejército de Oriente, Iztapalapa, 09230 Ciudad de México, México. Tel: 55 5623 0713. Correo electrónico: maría.salinas.lu@outlook.com

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorios 301, 302 y 303 de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Ciudad de México, México

*Autora a quien debe dirigirse la correspondencia / *Author to whom correspondence should be addressed*

Recibido: Enero 15, 2024 / *Received: January 15, 2024*

Aceptado: Febrero 15, 2024 / *Accepted: February 15, 2024*

Resumen

Los humedales artificiales asistidos electroquímicamente se desarrollaron para la depuración de agua residual y, simultáneamente, la generación de electricidad. Esto es posible aprovechando la actividad microbiana en la zona anaerobia y las condiciones aerobias en la superficie. En la región anaerobia, comunidades bacterianas degradan materia orgánica y otros compuestos y transfieren electrones a un ánodo como resultado de su metabolismo. Estos electrones se transfieren al cátodo (en la superficie), en donde reaccionan con el oxígeno presente y con los iones hidrógeno que también se transfieren como resultado del metabolismo microbiano. Los productos son agua más limpia y una corriente eléctrica. Simultáneamente, ocurren diversas transformaciones bioquímicas al interior del humedal. Los nutrientes presentes como el nitrógeno se transforman químicamente dependiendo de las condiciones de aerobiosis y de la presencia de ciertas especies bacterianas. El presente trabajo se enfoca en el estudio de la transformación de las especies de nitrógeno y en la generación de electricidad en un humedal artificial asistido electroquímicamente a escala de laboratorio. Para ello, se dio seguimiento a seis humedales de 5 L de volumen de trabajo; en cada humedal se instaló un ánodo, un cátodo y un circuito eléctrico externo conectado a una resistencia eléctrica distinta. Los electrodos se fabricaron con fieltro de grafito y lámina de acero inoxidable. Las resistencias eléctricas empleadas corresponden a los valores de 20 k Ω , 10 k Ω , 5 k Ω , 1 k Ω , 100 Ω y un humedal se dejó en circuito abierto. La especie vegetal empleada fue *Phragmites australis* y el sistema operó bajo condiciones ambientales a la sombra. A partir del análisis de resultados se observó que la conexión de la resistencia eléctrica externa tuvo un efecto sobre la remoción de nitrógeno; el reactor con menor remoción de nitrógeno total fue el reactor que se mantuvo en circuito abierto, mientras que los reactores con mayor remoción fueron los que estuvieron conectados a una resistencia de 1 y 10 k Ω .

Palabras clave: Celdas de combustible microbianas, humedales artificiales, transformaciones del nitrógeno

Abstract

Electrochemically assisted artificial wetlands were developed for wastewater purification and electricity generation simultaneously. This is possible by taking advantage of the microbial activity in the anaerobic zone and the aerobic conditions on the surface. In the anaerobic region, bacterial communities degrade organic matter and other compounds and transfer electrons to an anode thanks to their metabolism. These electrons are transferred to the cathode (on the surface), where they react with the oxygen present and with hydrogen ions that, due to the microbial metabolism, are also transferred. The products are cleaner water and an electric current. Simultaneously, various biochemical transformations occur within the wetland. The nutrients present, such as nitrogen, are chemically transformed depending on the aerobic conditions and the presence of certain bacterial species. The present work focuses on the study of the transformation of nitrogen species and the generation of electricity in an electrochemically assisted artificial wetland on a laboratory scale. To do this, six wetlands with a working volume of 5 L were operated. In each wetland, an anode, a cathode and an external electrical circuit connected to a different electrical resistance were installed. The electrodes were made of graphite felt and stainless steel sheet. The electrical

resistances used correspond to the values of 20 k Ω , 10 k Ω , 5 k Ω , 1 k Ω , 100 Ω , and a wetland was left in open circuit. The plant species used was *Phragmites australis* and the system operated under shaded environmental conditions. From the analysis of results it was observed that the connection of the external electrical resistance had an effect on the removal of nitrogen. The reactor with the lowest removal of total nitrogen was the reactor that was kept in open circuit, while the reactors with the highest removal were those that were connected to a resistance of 1 and 10 k Ω .

Keywords: *Microbial fuel cells, constructed wetlands, nitrogen transformations*

Introducción

La generación de aguas residuales es una amenaza creciente para la salud humana y el ambiente. Las emisiones de gases de efecto invernadero de estas aguas sin tratar son equivalentes a las de la industria aeronáutica (UNEP, 2023). Se estima que, a nivel mundial, la demanda de agua seguirá incrementando en 1% cada año hasta 2050. Sumando a esto que, en 2020, no se trató el 44% de las aguas residuales generadas (del 80% de la población mundial), y que, en 2015 se estimó que en 42 países sólo se trató el 32% del agua residual generada, la cantidad de agua residual vertida a los cuerpos de agua sin tratamiento seguirá representando un problema ambiental significativo por los volúmenes de agua sin tratar vertidos al medio ambiente (ONU, 2023).

De esta forma, el tratamiento de aguas residuales tiene por objetivo remover los contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua para reutilizarla o verterla sin peligro en los cuerpos de agua y suelo. Por otro lado, la necesidad global de satisfacer la demanda de electricidad por medios sustentables impulsa la búsqueda de nuevas tecnologías que sean eficientes y más limpias y, de ser posible, que aprovechen los recursos como los ofrecidos por el agua residual que podrían proporcionar energía alternativa para 500 millones de personas. Además, suministrarían más de 10 veces el agua que proporciona la actual capacidad mundial de los sistemas de desalinización y compensarían más del 10% del uso mundial de fertilizantes (UNEP, 2023).

En este aspecto, los humedales artificiales para el tratamiento del agua son una tecnología que imita los sistemas naturales depurando el agua que se contamina y, de esta forma, resultan ser adecuados para la gestión sostenible del agua. Estos sistemas toleran cargas variables de contaminantes en las descargas de agua residual; tienen requerimientos de operación y mantenimiento simples, en comparación con otras tecnologías y propician un menor impacto ambiental negativo que otras tecnologías de tratamiento, sin dejar de brindar beneficios sociales y económicos (Delgadillo, 2010; Pandey, 2024). Un ejemplo de su importancia es la "18ª Conferencia Internacional sobre Sistemas de Humedales para el Control de la Contaminación del Agua (ICWS2024) tendrá lugar en Fort-de-France, Martinica, creando un marco para que los científicos y profesionales del tratamiento de humedales intercambien conocimientos y avancen en la comprensión general de esos sistemas de tratamiento. El objetivo es también mejorar la colaboración y el intercambio de experiencias con la región del Caribe y América Latina a nivel más global, donde el interés y la investigación crecen cada vez más. El clima tropical, en un contexto de cambio global, requiere muchas adaptaciones en comparación con las reglas de diseño estándar" (<https://iwa-network.org/events/18th-international-conference-on-wetland-systems-for-water-pollution-control/>).

Los humedales son lechos sumergidos que contienen plantas, ya sea arraigadas en el fondo del humedal, sobre un material sólido conocido en la ingeniería ambiental como medio de empaque o bien, quedan suspendidas flotando en el agua misma o sumergidas en ella. El humedal artificial remueve contaminantes a partir de diversos procesos físicos, químicos y bioquímicos. La degradación de contaminantes se realiza, en su mayoría, por los procesos bioquímicos originados por la simbiosis de los microorganismos y las plantas en los humedales o bien, por el simple proceso de las comunidades microbianas que proliferan en el soporte de las plantas, en sus raíces o en el sistema. Además, el medio de empaque del humedal y las raíces de la planta brindan soporte para los microorganismos a los que en los últimos veinte años se les denomina electrogénicos (Yang et al., 2016).

En los últimos años se han desarrollado diferentes dispositivos bio-electroquímicos con los que se genera electricidad con emisiones reducidas de CO₂ y que, además, depuran los contaminantes contenidos en un agua residual recuperando la energía química contenida en ella (Salinas-Juárez, 2016; Salinas-Juárez et al., 2024; Teoh et al., 2023). Este dispositivo consiste en la implementación de una celda electroquímica en un humedal artificial. Dado que los humedales se constituyen por zonas inundadas que varían su profundidad, existen en ellos zonas con diferente disponibilidad de oxígeno que permiten el desarrollo de una diversidad de organismos (Ruzyn, 2021). Este gradiente de oxígeno disuelto se aprovecha también para la implementación de la celda electroquímica. La profundidad del humedal proporciona zonas anaerobias, en las cuales se recomienda la instalación de la cámara anódica de la celda electroquímica. En esta zona, se ubica el ánodo, en el que se lleva a cabo la oxidación de la materia orgánica por la acción de diversos microorganismos. Al no haber oxígeno disponible como aceptor final de electrones, las bacterias electroquímicamente activas transfieren los electrones que resultan de su metabolismo al ánodo. En las zonas aerobias que se ubican cercanas o sobre la superficie, se encuentra la zona catódica, que aloja el electrodo en el que se llevará a cabo la reacción de reducción del oxígeno. El ánodo y el cátodo están conectados entre sí mediante un circuito eléctrico externo, el cual sirve para transportar los electrones captados en el ánodo hasta el cátodo. En este último electrodo se utilizan los iones H⁺ que también resultan en los procesos metabólicos y el oxígeno del aire que, junto con los electrones, reaccionan para producir agua al tiempo que se produce una corriente eléctrica y se degradan los contaminantes presentes en el ánodo (Helder et al., 2013; Salinas-Juárez, 2016; Timmers et al., 2013). Este dispositivo se conoce como humedal artificial asistido electroquímicamente (HAAE), ya que cumple la función de un humedal para el tratamiento de agua y se ve favorecido por las reacciones electroquímicas que ocurren con la implementación de la celda electroquímica (López-Zavala y Cámara-Gutiérrez, 2023).

En un humedal convencional existen zonas aerobias y anaerobias que favorecen diversas reacciones bioquímicas por las que se llevan a cabo diferentes transformaciones químicas de las moléculas presentes, como el nitrógeno. Su transformación y eliminación biológicas incluyen generalmente una primera fase de nitrificación, en la que el nitrógeno amoniacal es oxidado a nitritos y luego a nitratos, seguida de una segunda fase de desnitrificación, en la que los nitratos son reducidos a nitrógeno gas. En la mayoría de los humedales se espera y/o se exige cierto nivel de transformación de nitrógeno antes de la descarga del efluente final al cuerpo de agua. Prácticamente todas las vías del ciclo del nitrógeno están activas en los humedales para tratamiento, incluida la amonificación, la volatilización de amoníaco, nitrificación, desnitrificación, asimilación por plantas y bacterias, fijación de nitrógeno, reducción de nitrato, oxidación anaerobia del amonio, adsorción, desorción, sedimentación y lixiviación (Zhuang et al., 2019).

Considerando lo anterior, el objetivo de esta investigación fue analizar la biotransformación de las especies químicas del nitrógeno entre nitratos, nitritos, nitrógeno amoniacal y nitrógeno total en el influente y el efluente de una serie de humedales artificiales asistidos electroquímicamente a escala de laboratorio, al mismo tiempo que se generó una corriente eléctrica.

Metodología

Se dio seguimiento a seis reactores a escala de laboratorio que simulaban humedales artificiales. Estos reactores arrancaron su operación seis meses antes para un estudio previo, en el que se determinó, por medio de un estudio microbiológico (*DNA metabarcoding*) la presencia de diversas especies bacterianas en el sistema, entre ellas, las bacterias electrogénicas (Romero-Martínez, 2023). Estos reactores se emplearon a partir del día 192 de su arranque para el objetivo planteado en este trabajo. Los reactores se construyeron con tubos de PVC⁷ (diámetro de 16 cm y altura de 40 cm), con un

⁷ Siglas en inglés para el polímero policloruro de vinilo (*polyvinyl chloride*), producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo. Es el derivado del petróleo más versátil en la actualidad [Nota de los(as) editores(as)]

volumen de trabajo de 5 L cada uno (Figura A). Todos los reactores operaron bajo las mismas condiciones ambientales de iluminación, humedad y temperatura. Se utilizó la especie vegetal *Phragmites australis*, conocida como carrizo. Cada uno de cinco reactores se conectó a una caja de resistencias eléctricas variables, Extech 380400, que provee valores diferentes de resistencia externa (100, 1000, 5000, 10000 y 20000 Ω). Un sexto reactor se dejó en circuito abierto (CA), es decir, sin conexión, para determinar el posible efecto de la resistencia sobre los parámetros estudiados. Estos valores de resistencia eléctrica se escogieron con base en los resultados obtenidos en estudios previos, en donde se emplearon resistencias desde 100 hasta 20000 Ω y empezando a observar la posible influencia de la resistencia eléctrica externa en diferentes parámetros (Miranda-Méndez, 2017; Ortiz-Zamora, 2018; Salinas-Juárez et al., 2024). Cada reactor cuenta con una entrada y una salida de agua. La alimentación consiste de agua residual sintética que contiene los nutrientes necesarios para el crecimiento adecuado de la planta. Para la preparación de esta agua se utilizó sulfato de magnesio (4.91 mg/L), cloruro de amonio (140.20 mg/L), cloruro de potasio (38.80 mg/L), cloruro de calcio (1.00 mg/L), monofosfato de amonio (26.01 mg/L) y acetato de sodio (626.98 mg/L) disueltos en agua de la llave, que provee minerales con concentraciones vestigiales (Romero-Martínez, 2023). El agua residual sintética se empleó para mantener un control de las cantidades de nitrógeno y de carbono que suministraban a los humedales. El sistema se alimentó cada dos días por medio de una bomba peristáltica, marca Masterflex, modelo 77521-40 que representaba el tiempo de residencia hidráulica de cada reactor (Romero-Martínez, 2023). El contenido de materia orgánica disuelta se midió por medio del parámetro "demanda química de oxígeno" dos veces por semana. Para determinar la demanda química de oxígeno total se aplicaron los métodos de reflujos cerrados aprobados por la Norma Mexicana NMX-AA-030-1-SCFI-2012 (DOF, 2013).



Figura A. Diagrama esquemático del sistema de biorreactores empacados que simulan humedales artificiales asistidos electroquímicamente

Se evaluó el potencial de los electrodos, ánodo y cátodo, empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Para colocarlo, se utilizaron los puertos de medición instalados durante la construcción de los reactores. También se empleó un multímetro digital portátil BK Precision 390A con el que, además, se realizaron las mediciones de los voltajes en circuito abierto y cerrado y las mediciones de potencia eléctrica. La caracterización electroquímica se llevó a cabo con una caja de resistencias eléctricas externas variables (Extech Instruments 380400) utilizando un rango entre 20000 y 1 Ohm. Se dio seguimiento a cada reactor haciendo la medición de pH, potencial de oxidación-reducción, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conductividad eléctrica (mS/cm) y oxígeno disuelto, las cuales se realizaron con un

mismo equipo a tres profundidades: Nivel de cátodo y ánodo y hasta el fondo del reactor (equipo digital multiparamétrico Hanna Instruments HI-9828) (Romero-Martínez, 2023).

Las concentraciones y transformaciones de las especies químicas del nitrógeno se determinaron por medio del análisis de muestras de agua del influente y del efluente de los reactores determinando nitratos, nitritos y nitrógeno total Kjeldahl de acuerdo con las normas oficiales mexicanas (DOF, 2001, 2006, 2010). Para nitrógeno amoniacal se empleó la metodología propuesta por la APHA-AWWA-WEF (2005) y por los fabricantes del equipo (Büchi, 2007, 2015, 2016), de acuerdo con Espinosa-Lloréns et al. (2013) y González (2013) y complementada con la definición descrita (DOF, 2010) como la suma del nitrógeno amoniacal y nitrógeno orgánico los cuales son convertidos a sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, bajo las condiciones de digestión descritas en este método (conocido como Kjeldahl, por el primer investigador que lo desarrolló).

Los datos experimentales fueron tratados estadísticamente empleando la paquetería *Statgraphics Centurion XVI*. Se realizaron análisis de varianza para determinar si existía o no diferencia significativa entre los reactores para los parámetros evaluados.

Resultados y discusión

Todos los resultados presentados son los valores medidos, determinados y registrados en el sistema experimental a partir del día 192 de haber arrancado su operación.

En la **Tabla 1** se muestran las mediciones de pH, potencial de oxidación-reducción, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), conductividad eléctrica (mS/cm) y oxígeno disuelto, durante la etapa experimental aquí presentada (los últimos 50 días de operación), las cuales se realizaron con un mismo equipo a tres profundidades: Nivel de cátodo y ánodo y hasta el fondo del reactor. Dado que no se presentaron diferencias entre los valores a distintas profundidades, en la **Tabla 1** se incluye el promedio de estas mediciones.

Tabla 1. Variables de seguimiento de los seis reactores que operaron 50 días de forma estable

Variable	CA	R, 100 Ω	R, 1000 Ω	R, 5000 Ω	R, 10000 Ω	R, 20000 Ω
Valor de pH	7.73 \pm 0.21	7.64 \pm 0.20	7.43 \pm 0.28	7.45 \pm 0.31	7.52 \pm 0.24	7.64 \pm 0.21
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	15.11 \pm 1.84	15.39 \pm 1.58	15.00 \pm 1.66	15.16 \pm 1.67	15.40 \pm 1.74	15.09 \pm 1.70
Conductividad eléctrica, mS/cm	1.34 \pm 0.11	1.36 \pm 0.08	1.38 \pm 0.09	1.40 \pm 0.09	1.38 \pm 0.09	1.37 \pm 0.09

Los valores de pH se mantuvieron cercanos a la neutralidad, con valores alrededor de 7.6. Estos valores de pH son adecuados para el buen funcionamiento tanto de los humedales como de la celda bio-electroquímica; de igual forma que en investigaciones previas, se ha buscado que el pH del medio se mantenga en valores cercanos a la neutralidad (Helder et al., 2013, Strik et al., 2008, Timmers et al., 2012).

El sistema experimental se encontraba sometido a condiciones ambientales, al exterior del laboratorio pero bajo la sombra, es decir, que la iluminación que recibieron las plantas fue la iluminación natural y de forma uniforme para todas las plantas. La temperatura se mantuvo en un promedio de 15 \pm 1.6 $^{\circ}\text{C}$. Esto se atribuye a que esta etapa experimental se desarrolló en los últimos días de invierno y los primeros días de la primavera, lo que influyó directamente la temperatura de los reactores sin que se note una diferencia entre los valores de temperatura de un reactor y otro.

La conductividad eléctrica está relacionada con la salinidad del agua, la cual es el resultado de las sales utilizadas para simular el agua residual. De esta forma, no se observan variaciones importantes entre los distintos valores de conductividad eléctrica de los diferentes reactores. La salinidad reportada beneficia el transporte de partículas cargadas en el interior del sistema ya que, por la salinidad

resultante de las sales incluidas, ofrece una fuerza iónica mayor que el agua potable (Helder et al., 2010, 2012a).

Voltaje en las celdas

De acuerdo con los resultados obtenidos, el valor de voltaje mayor registrado fue de 1100 mV en el día 213 de experimentación. Este valor se registró en el reactor que normalmente permanecía conectado a una resistencia de 100 Ω . De acuerdo con la teoría, se podría pensar que este valor se encuentra fuera del valor teórico propuesto por Helder (2012b); sin embargo, es importante considerar que el valor estimado teóricamente únicamente considera la oxidación del acetato y, en la realidad, se tienen diversas sustancias de las cuales es difícil considerar su potencial de manera individual y que podrían sumar su potencial de oxidación a este valor de voltaje resultando en un valor de hasta 1100 mV (Harnisch y Schröder, 2010). Además, en la Figura 1 se observa que, desde el inicio hasta el fin de esta etapa experimental, se registraron valores mayores a 200 mV, teniendo la mayoría de los registros entre 400 y 800 mV. En los días previos al día 213 el voltaje fue creciendo hasta llegar a ese valor máximo. Esto ha ocurrido en otros experimentos (Luviano-Vigueras, 2020), durante los días previos y al inicio de la primavera, cuando la temperatura incrementa y esto parece favorecer tanto a la comunidad microbiana, como al desempeño electroquímico de la celda.

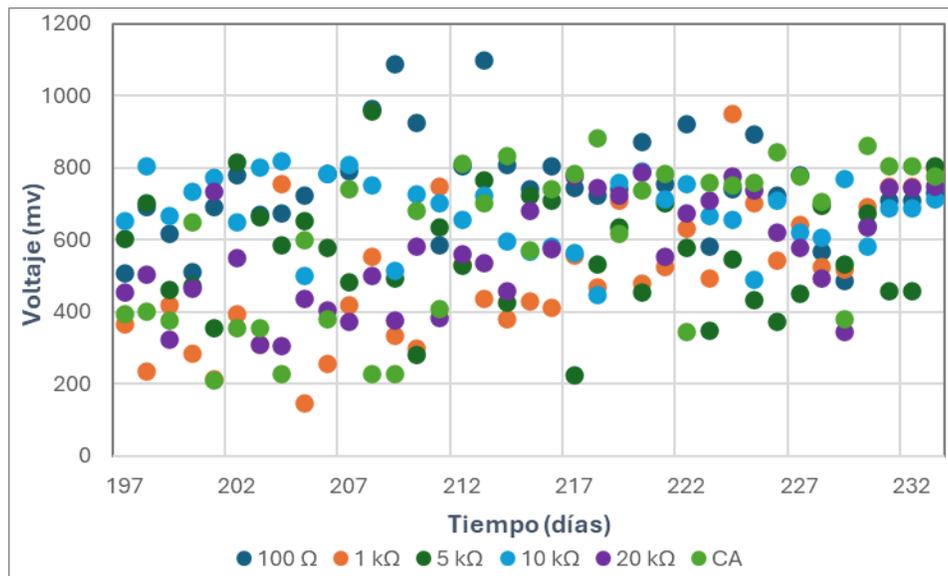


Figura 2. Voltaje en mV de los seis reactores en estudio en el lapso de estudio

En la **Tabla 2** se observan los valores promedio de voltaje de los diferentes reactores que continuamente permanecían conectados a una resistencia eléctrica.

Tabla 2. Valores promedio de voltaje de celda en mV a partir del día 192 de operación del sistema experimental

Reactor	100 Ω	1 k Ω	5 k Ω	10 k Ω	20 k Ω	CA
Promedio	746 \pm 142	505 \pm 188	562 \pm 158	677 \pm 98	566 \pm 153	602 \pm 83

Los voltajes mostrados son el resultado de las mediciones en circuito abierto y el valor de la resistencia eléctrica indica el valor de resistencia al que estaba conectado cada reactor antes y después de las mediciones. El reactor con un voltaje menor fue el que permanecía conectado a la resistencia de 1 k Ω , con 505 mV. Los valores más altos de voltaje en circuito abierto se obtuvieron en las celdas que

normalmente permanecían conectadas a una resistencia de 100 y de 10 k Ω , coincidiendo con el trabajo experimental previo en estos mismos reactores, en donde los mayores valores de potencia eléctrica se obtuvieron en los reactores que normalmente permanecían conectados a la resistencia de 100 Ω y de 10 k Ω y fue en este último en el que se observó la mayor proliferación de bacterias electroquímicas (Romero-Martínez, 2023). La razón para conectar las resistencias eléctricas fue observar si era posible estimular el crecimiento bacteriano con diferentes valores de resistencia eléctrica externa. Cada reactor permaneció conectado de forma constante a un valor distinto de resistencia eléctrica. De esta forma, el valor de resistencia que aparece en la tabla, no significa que la celda estuviera conectada a ese valor de resistencia cuando se hizo la medición, sino que era el valor de resistencia externa al cual el reactor permanecía conectado continuamente para observar si había o no un crecimiento bacteriano influenciado por la resistencia eléctrica externa. Los resultados obtenidos se contrastaron con experimentos similares en los que se aplicaron diferentes valores de resistencia eléctrica para observar la producción de electricidad en cada caso (Katuri et al., 2011).

Remoción de materia orgánica medida con la demanda química de oxígeno (DQO)

Se sugiere que, en la remoción de materia orgánica, tanto la actividad microbiana como el desempeño de la celda electroquímica, tuvieron un impacto importante, ya que se observa una diferencia de concentraciones de los efluentes con el del influente (Figura 2). La relación se plantea de manera general, por los resultados obtenidos y porque tanto la celda bio-electroquímica como la actividad microbiana intervienen en la degradación de compuestos orgánicos presentes.

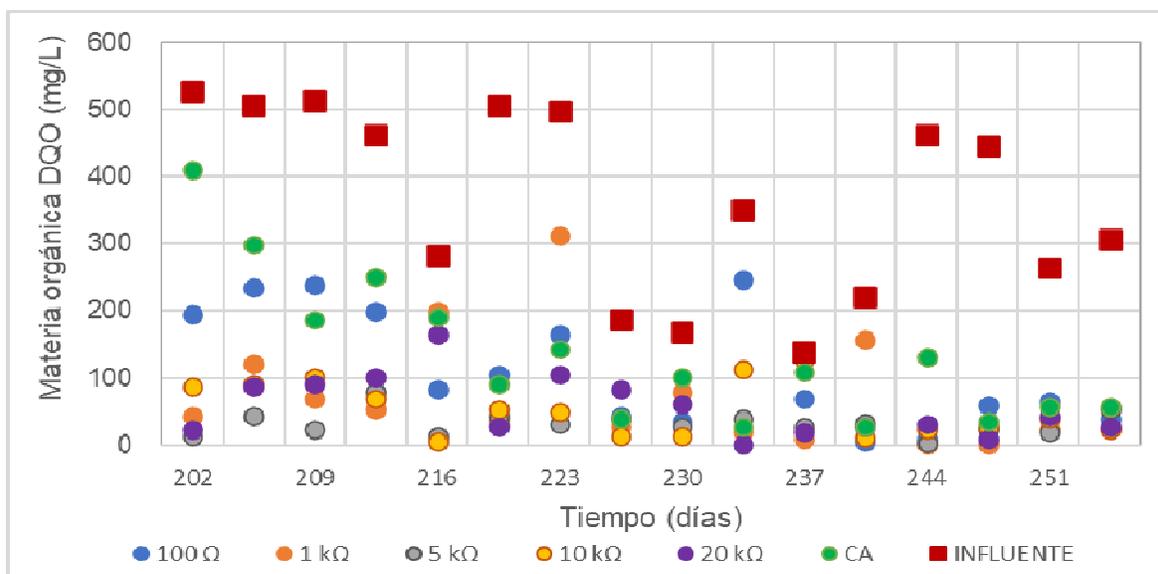


Figura 2. Remoción de materia disuelta medida como DQO en los seis reactores

La influencia de la conexión de resistencia externa se ve reflejada en los resultados obtenidos en circuito abierto representados con los puntos verdes (Figura 2). Estos resultados muestran que la remoción de materia orgánica e inorgánica en los reactores conectados a una resistencia se alcanzó más rápidamente que en el reactor que permaneció en circuito abierto. Este último fue disminuyendo su concentración de materia disuelta poco a poco a lo largo del tiempo. Además, el reactor con la resistencia más baja tuvo resultados semejantes al reactor en circuito abierto, siendo estos dos reactores los que presentaron una menor remoción de materia disuelta medida como DQO (63.1% en el reactor en circuito abierto y 69.3% en el de 100 Ω). Al final del experimento, todos los reactores permanecieron con una remoción semejante de materia medida como DQO y los reactores con mayores remociones fueron los reactores que permanecieron conectados con el mayor valor de resistencia externa, especialmente el reactor de 5 k Ω en el que se alcanzó una remoción del 91% y los

reactores de 10 y 20 k Ω , con remociones del 85%. En la **Tabla 3** se muestran los valores promedio de concentración de materia orgánica en los efluentes de cada reactor y el valor promedio del influente, en donde se observa una remoción mayor en el reactor de 5 k Ω . De acuerdo con el análisis estadístico realizado se determinó que sí existe una diferencia significativa (0.05) entre los reactores lo que indica que existe una influencia por la resistencia eléctrica en la remoción de contaminantes.

Tabla 3. Valores promedio de materia disuelta medida como DQO presente en los efluentes de cada reactor y del influente

Reactor	100 Ω	1 k Ω	5 k Ω	10 k Ω	20 k Ω	CA	Influente
Promedio	112.24 \pm 86.39	73.32 \pm 85.57	32.03 \pm 18.13	52.95 \pm 39.96	56.31 \pm 44.93	134.89 \pm 109.85	365.41 \pm 140.23

Remoción de las especies de nitrógeno

Los principales procesos bioquímicos mediante los cuales los humedales eliminan nitrógeno son la nitrificación y la desnitrificación. Estos ocurren respectivamente en condiciones alternas en donde hay oxígeno presente (condiciones aerobias) y oxígeno ausente (condiciones anaerobias). La desnitrificación puede transformar la mayor parte del nitrógeno que ingresa a los humedales en gas nitrógeno, lo que provocaría que una gran parte de este nutriente se elimine del sistema acuático (Dotro et al., 2017).

La nitrificación es la oxidación de amonio a nitrato, facilitada por un consorcio bacteriano autótrofo con nitrito como un producto intermedio. Para que estas biorreacciones tengan lugar, es necesario que los microorganismos necesarios estén presentes, en conjunción con las condiciones de oxígeno, alcalinidad y micronutrientes que permitan que estas ocurran (Hauck, 1984).

El primer paso de la oxidación de amonio a nitrito se atribuye principalmente a la acción microbiana de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrosospira*, que requieren de oxígeno para transformar el nitrógeno amoniacal en nitritos. De la misma forma, en el segundo paso de la oxidación de nitrito a nitrato se requiere oxígeno y es realizado por bacterias oxidantes de nitrito, miembros de los géneros *Nitrobacter*, *Nitrococcus* y *Nitrospira* (ver Glosario sobre las diferencias entre nitrosospira y nitrospira)⁸. La desnitrificación es la reducción mediada bioquímicamente de nitrato a nitrógeno gaseoso a través de varios pasos intermedios en ausencia de oxígeno molecular disuelto. El nitrógeno gaseoso se volatiliza y se elimina como contaminante del agua. Bajo estas condiciones anóxicas y cuando hay nitratos disponibles, la desnitrificación puede ser una vía de degradación de materia orgánica predominante en los humedales de tratamiento, especialmente en los humedales de flujo horizontal. Así, las condiciones alternas de reducción y oxidación de los humedales completan el ciclo del nitrógeno y maximizan las tasas de desnitrificación (Dotro et al., 2017, Zhuang et al., 2019).

En las Figuras 3 a 6 se muestran los resultados obtenidos para la remoción de nitrógeno en sus diferentes especies químicas. La transformación de nitrógeno amoniacal (Figura 3), nitritos (Figura 4), nitratos (Figura 5) y de nitrógeno total (Figura 6) indican que el promedio de la concentración de nitrógeno en los efluentes de todos los reactores se encontraban por debajo del valor de influente (40.03 mg/L). Especialmente para el nitrógeno amoniacal, en el que se registraron valores entre 19.37 y 27.25 mg/L. Además, el reactor de 100 Ω fue el que obtuvo una mayor remoción con un valor final de 19.37 mg/L y el reactor en circuito abierto presentó una menor remoción promediando 27.26 mg/L.

La Figura 4 muestra el incremento de nitritos en los reactores. Esto indica la oxidación de nitrógeno amoniacal a nitritos, dando pie al proceso de nitrificación.

A partir del análisis de nitratos se observa una disminución de su concentración en los efluentes con respecto al influente (Figura 5), lo que quiere decir que pudo haber una transformación de nitratos a nitrógeno gas, mostrando un posible proceso de desnitrificación.

⁸ Nitrospira y Nitrosospira pueden aparecer juntas en un sistema (Schramm et al., 1998) [Nota de los(as) editores(as)]

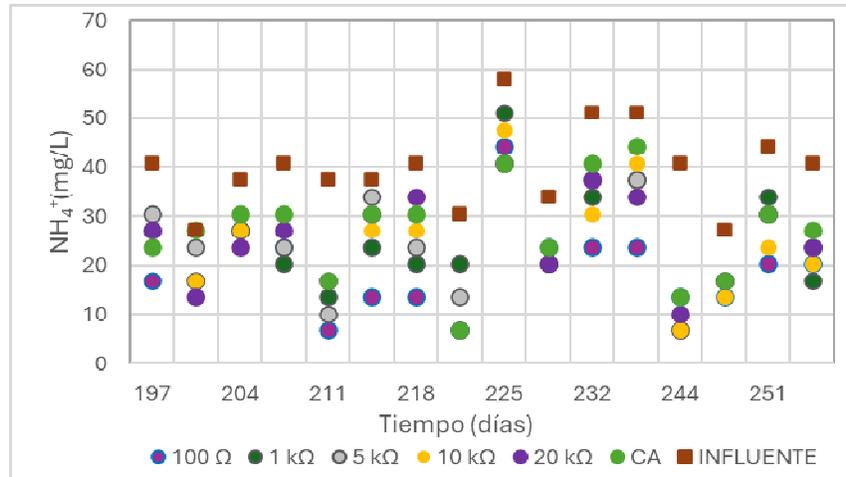


Figura 3. Comportamiento de la especie de nitrógeno amoniaco para los diferentes reactores

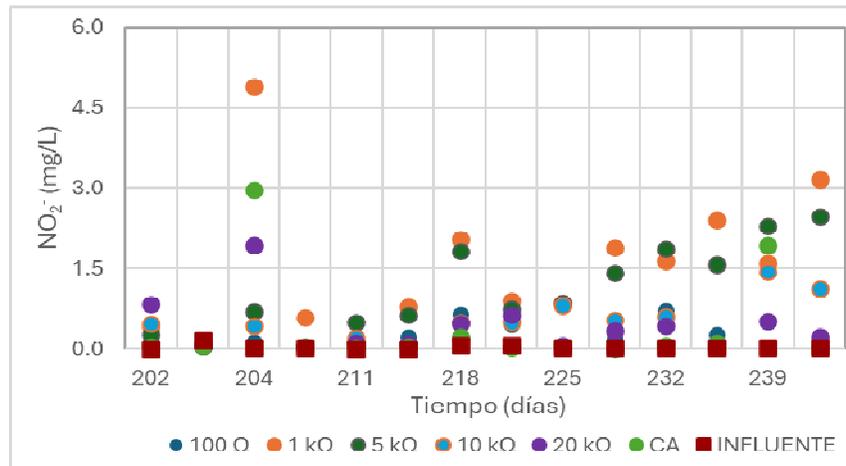


Figura 4. Comportamiento de la especie de nitrógeno de nitritos en los diferentes reactores

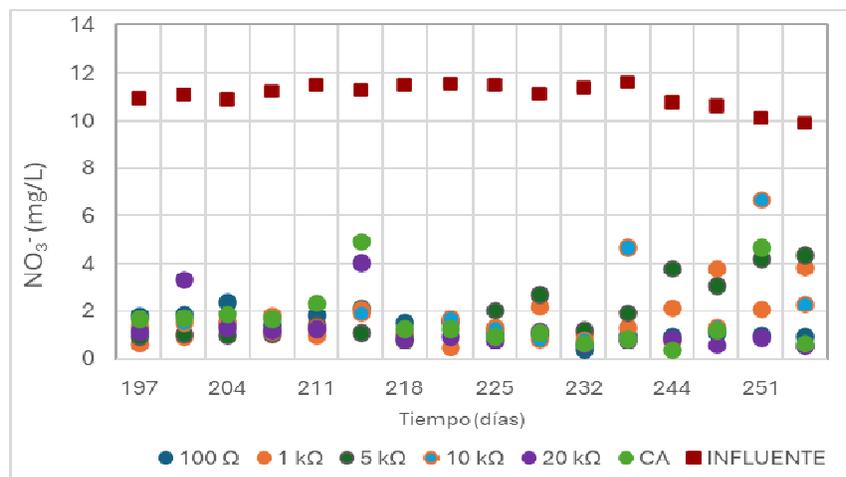


Figura 5. Comportamiento de la especie de nitrógeno de nitratos en los diferentes reactores

Finalmente, los valores de nitrógeno total confirman los valores obtenidos en las otras especies de nitrógeno. El reactor con menor remoción de nitrógeno total fue el reactor que se mantuvo en circuito abierto, mientras que los reactores con mayor remoción fueron los que estuvieron conectados a una resistencia de 1 y 10000 Ω .

De acuerdo con el análisis estadístico, no se observó una diferencia significativa para los parámetros de nitrógeno total, nitrógeno amoniacal y nitratos, únicamente se observó una diferencia al 0.05 para los valores de nitritos, por lo que no podría decirse que la resistencia eléctrica tiene un efecto sobre los procesos de nitrificación y desnitrificación.

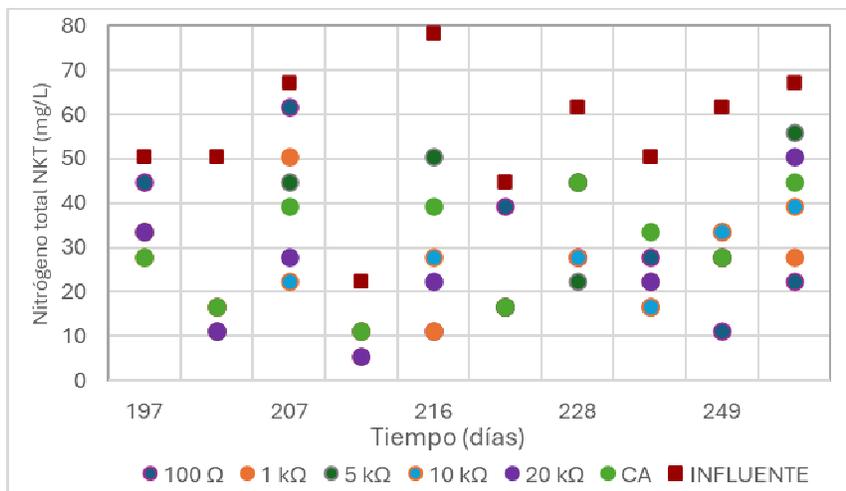


Figura 6. Comportamiento de la especie de nitrógeno total medido como nitrógeno Kjeldhal total, NKT

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que, durante el periodo de evaluación del sistema, la conexión de la resistencia eléctrica tuvo un efecto en los valores de remoción de la materia orgánica y en la formación de nitritos. Independientemente de la resistencia eléctrica conectada, en todos los reactores ocurrieron procesos de nitrificación y desnitrificación.

El sistema que operó en circuito abierto presentó valores de remoción de materia orgánica y nitrógeno menores a los reactores conectados a una resistencia eléctrica. Esto sugiere que la conexión de la resistencia eléctrica ofrece un beneficio para remover contaminantes por lo que debe continuarse la investigación para corroborarlo.

El reactor que presentó la mayor producción de voltaje fue el que permaneció conectado a una resistencia externa de 100 Ω , seguido del reactor conectado a la resistencia de 10,000 Ω . Lo anterior coincide con resultados de estudios realizados con anterioridad por Katuri et al., 2011, en los que el voltaje mayor se obtuvo en el reactor con una resistencia eléctrica baja (100 Ω).

Se recomienda que, en investigaciones futuras, el análisis de especies químicas de nitrógeno se realice durante un periodo más prolongado para tener un número mayor de datos a analizar. Además, será importante complementar la investigación realizando análisis microbiológicos para determinar las especies microbianas presentes, lo que daría un mejor entendimiento de los procesos que ocurren en los humedales (Romero-Martínez, 2023).

Glosario

Término o siglas	Significado
Nitrospira	De acuerdo con Wikipedia: Nitrospirota o Nitrospirae es un filo de bacterias gram-negativas con una sola familia: Nitrospiraceae . El primer miembro de esta familia fue reportado en 1986 y se le denominó <i>Nitrospira marina</i> , una bacteria nitrito-oxidante (Watson et al., 1986). En 1995 se descubre en una tubería de hierro corroída del sistema de calefacción moscovita la bacteria denominada <i>Nitrospira moscoviensis</i> , también oxidante del nitrito y con una morfología helicoidal de tamaño 0.9-2.2 µm x 0.2-0.4 µm (Ehrich et al., 1995) [https://es.wikipedia.org/wiki/Nitrospirota]
Nitrosospira	De acuerdo con Shaw et al., las bacterias de la especie nitrosospira oxidan el amoníaco en forma autoótrofa en el suelo. Estos autores señalan que hay poca información sobre su capacidad de producir otros compuestos de nitrógeno y describen su investigación en la siguiente forma: "Nitrosospira spp. are the dominant autotrophic ammonia oxidizing bacteria in soil, but little information is available on their ability to produce N ₂ O or on the existence of a nitrifier denitrification pathway in this lineage" (Shaw et al., 2006)

Reconocimientos

Las autoras dan un reconocimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México que, a través de los proyectos de su Dirección General de Asuntos del Personal Académico PAPIIT Claves IN210923, IA107020 y PAPIME Clave PE101822 y de la Facultad de Química PAIP 50009067 permitieron la adquisición de insumos, reactivos, equipamiento de cómputo y materiales empleados en esta investigación. Asimismo, agradecen el apoyo del personal de los Laboratorios 301, 302 y 303 del Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM para la realización de la fase experimental de esta investigación y al personal de su Centro de Cómputo por su asesoría y paqueterías proporcionadas.

Referencias bibliográficas

- APHA, AWWA, WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington DC, Estados Unidos.
- Büchi. 2007. Application note K370-006 version B. Determination of ammonia in water and waste water. Austria.
- Büchi. 2015. Application note 191/2015 version B. TKN determination in water and waste water. Austria.
- Büchi. 2016. Application note 252/2016, Selective nitrogen determination methods related to Kjeldahl. Austria.
- Delgadillo, O., Camacho, A., Pérez, L., Andrade, M. 2010. Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales. Centro Andino para la Gestión y Uso del Agua (Centro AGUA). Cochabamba, Bolivia.
- DOF. 2001. Norma Mexicana NMX-AA-079-SCFI-2001. Análisis de aguas – Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas – Método de prueba. Norma Mexicana. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México.
- DOF. 2006. Norma Mexicana NMX-AA-099-SCFI-2006. Análisis de agua - Determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales y residuales - Método de prueba. Norma Mexicana. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México.
- 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. Norma Mexicana. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. Ciudad de México, México. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166772/NMX-AA-026-SCFI-2010.pdf>
- DOF. 2013. Declaratoria de vigencia de la Norma Mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012, análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba - parte 1 - método de reflujo abierto - (cancela a la NMX-AA-030-SCFI-2001). Diario Oficial de la Federación: 21/05/2013. México, D.F., a 5 de abril de 2013.- El Director General de Normas y Secretariado Técnico de la Comisión Nacional de Normalización, Alberto Ulises Esteban Marina. - Rúbrica https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5299575&fecha=21/05/2013#gsc.tab=0
- Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., von-Sperling, M. 2017. Treatment wetlands. IWA Publishing Co. Londres, Reino Unido.
- Ehrich, S., Behrens, D., Lebedeva, E., Ludwig, W., Bock, E. 1995. A new obligately chemolithoautotrophic, nitrite-oxidizing bacterium, *Nitrospira moscoviensis* sp. nov. and its phylogenetic relationship. Arch. Microbiol. 164(1):16-23. doi: 10.1007/BF02568729. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/7646315/>

- Espinosa-Lloréns, M.d.C., León-Hernández, Y., Rodríguez-Petit, X. 2013. Problemática de la determinación de especies nitrogenadas (nitrógeno total y amoniacal) en aguas residuales Revista CENIC. Ciencias Químicas. 44:1-12. <https://www.redalyc.org/pdf/1816/181629303001.pdf>
- González, L. 2013. Nitrógeno amoniacal, importancia de su determinación. Laboratorio de Análisis Industriales y Ciencias Ambientales, Panamá. 334-Texto%20del%20art%C3%ADculo-482-1-10-20160721.pdf
- Harnisch, F., Schröder, U. 2010. From MFC to MXC: Chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems. Chem. Soc. Rev. 39: 4433-4448. DOI: [10.1039/c003068f](https://doi.org/10.1039/c003068f)
- Hauck, R.D. 1984. Atmospheric nitrogen chemistry, nitrification, denitrification, and their relationships in: The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 1, Part C. The Natural Environment and Biogeochemical Cycles, O. Hutzinger, ed. Springer-Verlag, pp. 105-127. Berlín, República Federal de Alemania.
- Helder, M., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Kuhn, A.J., Blok, C., Buisman, C.J.N. 2010. Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala*, and *Arundo donax*. Bioresource Technology, 101(10), 3541-3547. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.124>
- Helder, M., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N. 2012a. The flat-plate plant-microbial fuel cell: The effect of a new design on internal resistances. Biotechnology for Biofuels. 5(1): 70. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-70>
- Helder, M. 2012b. Design criteria for the plant-microbial fuel cell electricity generation with living plants – From lab to application. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands. ISBN – 978-94-6173-351-1
- Helder, M., Chen, W.-S., van-der-Harst, E.J.M., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., Potting, J. 2013. Electricity production with living plants on a green roof: Environmental performance of the plant-microbial fuel cell. Biofuels, Bioproducts, Biorefining. Biopr. 7(1): 52-64. <https://doi.org/10.1002/bbb.1373>
- Katuri, K.P., Scott, K., Head, I.M., Picioareanu, C., Curtis, T.P. 2011. Microbial fuel cells meet with external resistance. Bioresource Technology. 102: 2758-2766. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.147
- López-Zavala, M.A., Cámara-Gutiérrez, I.C. 2023. Effects of external resistance, new electrode material, and catholyte type on the energy generation and performance of dual-chamber microbial fuel cells. Fermentation. 9(4): 344. <https://doi.org/10.3390/fermentation9040344>
- Luviano-Vigueras, J. 2020. Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas vegetales para la producción de energía renovable. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Instituto Politécnico Nacional. Defensa: Febrero 14, 2020. Ciudad de México, México.
- 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 (Ingeniería Ambiental – Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Agosto 01, 2017. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2017/junio/0761042/Index.html>
- ONU. 2023. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2023: Alianzas y cooperación por el agua. Organización de las Naciones Unidas. United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization, UNESCO, París, Francia. <https://www.unesco.org/reports/wwdr/2023/es/download>
- Ortiz-Zamora, S.I. 2018. Estudio de separadores de semi-reacciones en humedales artificiales asistidos electroquímicamente. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental - Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Diciembre 05, 2018. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2017/junio/0761042/Index.html>
- Pandey, D. 2024. Down to Earth. India. <https://www.downtoearth.org.in/water/constructed-wetlands-are-nature-s-ingenious-solution-for-wastewater-treatment-in-india-96014>
- Romero-Martínez, J.M. 2023. Evaluación del efecto de la resistencia eléctrica externa en el desempeño de un humedal artificial asistido electroquímicamente. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental - Agua). Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. UNAM. Defensa: Noviembre 15, 2023. Ciudad de México, México. <http://132.248.9.195/ptd2023/septiembre/0847906/Index.html>
- Rusyn, I. 2021. Role of microbial community and plant species in performance of plant microbial fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 152: 111697. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111697>
- Salinas-Juárez, M. 2016. Estudio de la generación de electricidad en un humedal artificial asistido electroquímicamente. Tesis de Doctorado en Ingeniería. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM. Ciudad de México, México.
- Salinas-Juárez, M.G., Ortiz-Zamora, S.I., Roquero-Tejeda P., Garfias-Vásquez F.J., Durán-Domínguez-de-Bazúa M.D.C. 2024. Evaluation of electrode separators and the external resistance in electrochemically assisted constructed wetlands. Int. J. Phytoremediation. Apr 2:1-9. doi: 10.1080/15226514.2024.2325569
- Schramm, A. de-Beet, D., Wagner, M., Amann, R. 1998. Identification and activities *in situ* of *Nitrosospira* and *Nitrospira* spp. as dominant populations in a nitrifying fluidized bed reactor. Applied Environmental Microbiology. 64(9): 3480-3485. doi: 10.1128/aem.64.9.3480-3485.1998
- Shaw, L.J., Nicol, G.W., Smith, Z., Fear, J., Prosser, J.I., Baggs, E.M. 2006. Nitrosospira spp. can produce nitrous oxide via a nitrifier denitrification pathway. Environ. Microbiol. 8(2):214-22. doi: 10.1111/j.1462-2920.2005.00882.x
- Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M.H., Snel, J.F.H., Buisman, C.J.N. 2008. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. International Journal of Energy Research. 32(9): 870-876. DOI:10.1002/er.1397
- Teoh, T.P., Koo, C.J., Ho, L.N., Wong Y.S., Lutpi, N.A., Tan, S.M., Yap, K.L., Ong, S.A. 2023. Transformation from biofiltration unit to hybrid constructed wetland-microbial fuel cell: Improvement of wastewater treatment performance and energy recovery. Environmental Science and Pollution Research. 30: 59877-59890. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26789-6>
- Timmers, R.A., Rothballer, M., Strik, D.P.B.T.B., Engel, M., Schulz, S., Schloter, M., Hartmann, A., H.V.M., Buisman, C.J.N. 2012. Microbial community structure elucidates performance of *Glyceria maxima* plant microbial fuel cell. Applied Microbiology and Biotechnology. 94(2): 537-548. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-3894-6>
- Timmers, R.A., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N. 2013. Electricity generation by a novel design tubular plant microbial fuel cell. Biomass and Bioenergy. 51: 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.01.002>

-
- UNEP. 2023. Reporte. Aguas residuales: Convertir el problema en solución. Agosto 23, 2023. United Nations Environment Program. <https://www.unep.org/es/resources/informe/aguas-residuales-convertir-el-problema-en-solucion>
- Watson, S.W., Bock, E., Valois, F.W., Waterbory, J.B., Schlosser, U. 1986. *Nitrospira marina* gen. nov. sp. nov.: A chemolithotrophic nitrite-oxidizing bacterium. *Archives of Microbiology*. 144(1): 1-7.
- Yang, Q., Wu, Z., Liu, L., Zhang, F., Liang, S. 2016. Treatment of oil wastewater and electricity generation by integrating constructed wetland with microbial cell fuel. *Materials*. 9(11): 885. <https://doi.org/10.3390/ma9110885>
- Zhuang, L.-L., Ting, Y., Jian, Z., Li, X. 2019. The configuration, purification effect and mechanism of intensified constructed wetland for wastewater treatment from the aspect of nitrogen removal: A review. *Bioresource Technology*. 293: 122086. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122086>