



**Escola de Camins**

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

## PROJECTE O TESINA D'ESPECIALITAT

Títol

**PRODUCCIÓ ELÈCTRICA MITJANÇANT PILES  
MICROBIANES APLICADES A AIGUAMOLLS  
CONTRUÏTS: INFLUÈNCIA DE LA POSICIÓ DEL  
CÀTODE**

Autor

**JUANJO CANTERO DEUS**

Tutor

**JAUME PUIGAGUT JUAREZ**

Departament

**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA HIDRÀULICA,  
MARÍTIMA I AMBIENTAL**

Intensificació

**ENGINYERIA SANITÀRIA I AMBIENTAL**

Data

**JULIOL 2014**



# Resum

**Títol:** Producció elèctrica mitjançant piles microbianes aplicades a aiguamolls construïts: influència de la posició del càtode

**Autor:** Juanjo Cantero Deus

**Tutor:** Jaume Puigagut Juárez

**Paraules clau:** aiguamolls construïts, depuració d'aigües residuals, piles microbianes de sediment, producció elèctrica, càrrega orgànica.

Els aiguamolls construïts de flux subsuperficial són sistemes naturals per al tractament d'aigua residual. Aquests sistemes consisteixen en llits granulars a través dels quals hi circula aigua sense aflorar per la superfície. El medi granular serveix de suport a les plantes i de substrat per fixar la biopel·lícula de microorganismes. Els aiguamolls construïts s'han convertit en una alternativa als sistemes de depuració convencionals en poblacions de baixa densitat o en determinades situacions de urbanitzacions aïllades. Tenen, a més a més, l'avantatge afegit que s'integren bé al medi i que la seva producció de residus és baixa.

L'objectiu principal del present treball és avaluar la influència que tenen la càrrega orgànica i la posició del càtode en la producció elèctrica en les piles microbianes de sediment (sMFC). Els resultats de producció elèctrica s'han comparat amb els de la bibliografia existent, en termes de densitat de potència i energia. Els sistemes estudiats, van ser analitzats d'altra banda, per la seva eficiència en l'eliminació de contaminants en termes de  $DQO_{soluble}$ ,  $DQO_{total}$ , amoni i anions (nitrits, nitrats, sulfats i ortofosfats).

L'estudi experimental s'ha dut a terme de juliol a novembre de 2013. Durant aquest temps, s'han analitzat quatre aiguamolls construïts equipats amb sMFC, situats a la planta pilot de tractament d'aigües residuals del Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental ubicat al Campus Nord de la Universitat Politècnica de Catalunya. Aquests aiguamolls, s'han distribuït en baixa càrrega orgànica (rebut 21 L · d<sup>-1</sup> d'aigua residual) i en alta càrrega orgànica (rebut 63 L · d<sup>-1</sup> d'aigua residual).

Pel que fa als resultats, no s'han obtingut diferències en la producció elèctrica sota condicions de baixa i alta càrrega orgànica, ja que, la producció elèctrica de les piles es trobava limitada per la falta d'oxigen, degut a les fluctuacions nit/dia causades per l'activitat fotosintètica de les plantes i que afecten a les condicions en el compartiment del càtode. En canvi, la posició del càtode sí que ha influït de manera molt clara en la producció d'electricitat, i s'ha pogut concloure que, la producció elèctrica és més elevada com més a prop es troba el càtode de la superfície d'aigua.

En l' estudi energètic s'ha pogut comprovar que, la densitat de potència i la densitat d'energia generada per les sMFC han ofert valors similars als consultats en la bibliografia, i que poden sufragar de manera estable un 10% de l'energia consumida pels aiguamolls. Tanmateix, s'ha comprovat que, en algun moment puntual poden sufragar gairebé el 40%, el que implica que aquest valor es podria estabilitzar en un futur proper.

Els paràmetres de qualitat estudiats ( $DQO_{soluble}$ ,  $DQO_{total}$ , amoni i anions) varien segons la càrrega orgànica tractada pels aiguamolls. En aquest treball, s'ha pogut comprovar que, l'eliminació de contaminants en els aiguamolls de baixa càrrega ha estat més elevada que en els d'alta càrrega. La  $DQO_{soluble}$  ha presentat uns rendiments d'eliminació superiors al 30% en aiguamolls de baixa càrrega i superiors al 12% en alta càrrega. La  $DQO_{total}$  ha presentat uns rendiments d'eliminació del 70% en aiguamolls de baixa càrrega i del 60% en aiguamolls d'alta càrrega. Els rendiments d'eliminació d'amoni en els aiguamolls que tractaven baixa càrrega orgànica s'han trobat en un 25% i un 60%, en canvi, en aiguamolls d'alta càrrega orgànica l'eliminació ha estat del 8% en un aiguamoll, i en l'altre no ha existit reducció degut a l'ambient anaerobi en tota la columna d'aigua.



# Abstract

**Title:** Electricity production using microbial cells applied to wetland: Influence of cathode position

**Author:** Juanjo Cantero Deus

**Tutor:** Jaume Puigagut Juarez

**Keywords:** constructed wetlands, wastewater, microbial fuel cell, electricity, organic loading.

Subsurface flow constructed wetlands are natural systems for wastewater treatment. These systems consist of granular beds through which circulates water. The granular bed is used to support the plants and substrate and get the microorganism biofilm attached. Constructed wetlands have become an alternative to conventional treatment systems in low-density populations or in certain situations of isolated urbanizations. They also have the added advantage of a good integration to the environment and a low production of waste.

The aim of the present work is to evaluate the electricity production of sediment microbial fuel cells (sMFC) in terms of organic load surface treated and cathode position. Results are also compared with the literature in terms of power density and energy density. The system studied were analyzed for their efficiency in removing pollutants of  $\text{COD}_{\text{soluble}}$ ,  $\text{COD}_{\text{total}}$ , ammonia and anions (nitrate, nitrite, sulphate and orthophosphate).

The experimental work carried out between July and November 2013. During this period of time four constructed wetlands equipped with microbial fuel cells have been analyzed. These wetlands are located in wastewater pilot plant of the Department of Hydraulic, Maritime and Environmental Engineering, located in the North Campus of the Polytechnic University of Catalonia (UPC). Wetlands have been classified in low organic load (receiving  $21 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  of wastewater) and high organic load (receiving  $63 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  of wastewater).

As for the results, no differences were obtained in electricity production under low and high organic load, since the electrical output of the sMFC was limited by the lack of oxygen, due to the day/night fluctuations caused by the photosynthetic activity of plants and affecting the conditions in the cathode compartment. However, the cathode position it very clearly influenced the generation of electricity and could conclude that electricity production is higher the closer is the cathode to surface water.

In the energy study has been found that the power density and energy density generated by sMFC have offered similar values to those surveyed in the literature, and

can cover so stable 10% energy consumed by wetlands. However, it was found that, at some point in time can cover about 40%, which means that this value could be stabilized in the near future.

Quality parameters studied ( $\text{COD}_{\text{soluble}}$ ,  $\text{COD}_{\text{total}}$ , ammonium and anions) vary depending on treated organic load for each wetland. In this work, it has been found that the removal of contaminants in wetlands of low organic load has been higher than in the high organic load. The  $\text{COD}_{\text{soluble}}$  submitted yields higher than 30% removal in low organic load wetlands above 12% at high organic load. The  $\text{COD}_{\text{total}}$  had removal yields of 70% at low organic load wetlands and 60% at high organic load wetlands. The removal efficiencies of ammonium in wetlands dealing low organic load found in 25% and 60%, whereas in high organic load wetlands removal was 8% in one, and in the other one there has been no reduction due to anaerobic environment throughout the water column.

# Agraïments

Amb aquesta tesina, es tanca una etapa. Analitzant-la, me n'adono del temps que hi he dedicat, i del temps que m'hi ha dedicat molta gent sense esperar res a canvi. És per això que abans d'acabar aquest treball, he de recordar totes aquelles persones que d'una manera o altre han contribuït a que hagi arribat fins aquí.

Als meus pares, que gràcies a ells he pogut estudiar el que he volgut, i m'ho han facilitat tot perquè tot anés com havia d'anar.

A la Clara, que m'ha sabut aixecar en els moments més durs, i m'ha acompanyat durant les llargues hores d'estudi i treball tots aquests anys. Gran part de tot això es gràcies a tu.

Als meus tutors, el Dr. Jaume Puigagut i la futura doctora Clara Corbella, que em van donar la oportunitat de fer aquesta tesina. Per la seva ajuda i les seves correccions.

Al Javier Carretero, tècnic del laboratori del departament, pels seus consells, i a l'Aitor, per totes les hores de laboratori junts.

I finalment als amics de sempre, el meu germà Lluís, l'Adrià i el Toni, i a tots els companys d'universitat, en especial al Xavi, l'Alberto i l'Ivan, per tots els moments que hem passat en dins i fora l'escola.

Gràcies.

# Índex de continguts

<b>1. Introducció</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Objectius</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Estat de l'art</b> .....	<b>4</b>
3.1. Introducció .....	4
3.2. L'energia en les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) .....	4
3.3. Sistemes extensius de depuració .....	6
3.4. Aiguamolls.....	6
3.5. Aiguamolls construïts .....	7
3.5.1. Aiguamolls de flux superficial (FWS) .....	7
3.5.2. Aiguamolls de flux subsuperficial (SSF).....	8
3.5.3. Comparativa.....	9
3.5.4. Dimensionament d'aiguamolls construïts .....	10
3.5.5. Components d'un aiguamoll construït de flux subsuperficial .....	12
3.5.5.1. Estructures de distribució i recollida d'aigües. ....	12
3.5.5.2. Impermeabilització.....	13
3.5.5.3. Medi granular .....	13
3.5.5.4. Vegetació .....	14
3.5.5.5. Microorganismes .....	15
3.5.6. Mecanismes d'eliminació de contaminants .....	16
3.5.6.1. Matèria en suspensió.....	16
3.5.6.2. Matèria orgànica.....	17
3.5.6.3. Nitrogen.....	18
3.5.6.4. Fòsfor.....	19
3.5.6.5. Microorganismes Patògens.....	19
3.6. Piles de combustible microbià .....	20
3.6.1. Antecedents.....	20
3.6.2. Fonaments.....	20
3.6.3. Avantatges i limitacions.....	23
3.6.4. Comunitat microbiana .....	24
3.6.5. Piles microbianes de sediment (sMFC) .....	25
3.6.5.1. Aplicacions.....	27
3.6.5.1.1. Ambients marins.....	27
3.6.5.1.1. Camps d'arròs.....	28
3.6.5.1.2. Aiguamolls construïts .....	29
3.6.5.2. Paràmetres influents en la producció elèctrica.....	29
3.6.5.2.1. Configuració dels elèctrodes.....	29
3.6.5.2.2. Presència microbiològica en les arrels .....	30
3.6.5.2.3. Llum solar.....	30

3.6.5.2.4.	Resistència externa .....	30
3.6.5.2.5.	Exsudats de les arrels .....	30
<b>4.</b>	<b>Materials i mètodes.....</b>	<b>32</b>
4.1.	Introducció .....	32
4.2.	Descripció de la planta pilot.....	32
4.2.1.	Pretractament .....	35
4.2.2.	Tractament primari.....	36
4.2.3.	Tractament secundari .....	37
4.2.4.	Sistema controlador del nivell d'aigua dels aiguamolls .....	41
4.3.	Naturalesa de les sMFC .....	41
4.3.1.	Elèctrodes.....	42
4.3.2.	Connexions elèctriques .....	42
4.4.	Implementació de les sMFC .....	43
4.5.	Mètodes analítics fisicoquímics.....	44
4.5.1.	Presa de mostra i pretractament.....	45
4.5.2.	Determinació de la matèria orgànica.....	46
4.5.2.1.	Demanda química d'oxigen (DQO) .....	46
4.5.3.	Determinació del nitrogen .....	48
4.5.3.1.	Amoni.....	48
4.5.4.	Determinació dels anions.....	50
4.6.	Metodologia de càlcul dels principals paràmetres elèctrics .....	51
4.6.1.	Intensitat i potència (Llei d'Ohm) .....	51
<b>5.</b>	<b>Resultats .....</b>	<b>52</b>
5.1.	Introducció .....	52
5.2.	Funcionament de la planta pilot .....	52
5.3.	Paràmetres fisico-químics .....	52
5.3.1.	DQO.....	53
5.3.1.1.	DQO <sub>soluble</sub> .....	53
5.3.1.2.	DQO <sub>total</sub> .....	56
5.3.2.	Amoni.....	60
5.3.3.	Anions .....	62
5.3.3.1.	Nitrats .....	62
5.3.3.2.	Nitrits .....	63
5.3.3.3.	Sulfats.....	63
5.3.3.4.	Ortofosfats.....	64
5.4.	Operació de planta .....	66
5.4.1.	Perfils del nivell d'aigua.....	66
5.5.	Paràmetres elèctrics.....	67
5.5.1.	Perfils diaris de producció elèctrica.....	67
5.5.2.	Producció màxima diària .....	69
5.5.3.	Càlcul energètic.....	72
5.5.3.1.	Densitat de Potència.....	72
5.5.3.2.	Densitat d'Energia.....	73

<b>6. Discussió .....</b>	<b>74</b>
6.1. Paràmetres físico-químics .....	74
6.1.1. DQO.....	74
6.1.2. Amoni.....	75
6.1.3. Anions .....	76
6.1.3.1. Nitrats .....	76
6.1.3.2. Nitrits .....	76
6.1.3.3. Sulfats.....	76
6.1.3.4. Ortofosfats .....	77
6.2. Paràmetres elèctrics.....	77
6.2.1. Producció elèctrica .....	77
6.2.2. Influència de la càrrega orgànica en la producció elèctrica .....	77
6.2.3. Influència de la posició del càtode.....	78
6.2.3.1. Perfils diaris de producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode .....	78
6.2.3.2. Nivell òptim d'alçada d'aigua respecte el càtode .....	80
6.2.4. Potència màxima.....	83
6.2.5. Energia.....	83
<b>7. Conclusions i recomanacions.....</b>	<b>87</b>
Objectiu I.....	87
Objectiu II.....	88
Objectiu III .....	88
Objectiu IV .....	88
Recomanacions .....	88
<b>Bibliografia .....</b>	<b>89</b>
<b>Annex .....</b>	<b>93</b>

# Índex de figures

## 3. Estat de l'art

Figura 3.1. Distribució dels costos d'explotació en les EDAR (Obis et al., 2009).....	5
Figura 3.2. Consum elèctric dels processos de depuració per operacions (Obis et al., 2009) .....	5
Figura 3.3. Esquema constructiu d'aigües residuals artificials (García i Corzo, 2008).....	7
Figura 3.4. Esquema d'aigües residuals construït de flux superficial (García i Corzo, 2008) ...	8
Figura 3.5. Esquema d'aigües residuals construïts de flux subsuperficial amb flux horitzontal (A) i amb flux vertical (B) (García i Corzo, 2008) .....	9
Figura 3.6. Dibuix esquemàtic del canyís ( <i>Phragmites australis</i> ) (García i Corzo, 2008) .	15
Figura 3.7. Evolució de la concentració de matèria en suspensió (MES) al llarg d'un aigües residuals de flux horitzontal (Píriz, 2000).....	17
Figura 3.8. Evolució històrica de la densitat de potència obtinguda amb piles biològiques (Logan, 2009).....	20
Figura 3.9. Imatge MER del bacteri <i>Shewanella</i> (Logan, 2009).....	25
Figura 3.10. Representació esquemàtica dels processos produïts en les SMFC (Lovely, 2006) .....	26
Figura 3.11. Piles en ambients marins (Logan et al., 2006) .....	28
Figura 3.12. Esquema de piles en camps d'arròs (Watanabe et al., 2010) .....	29

## 4. Materials i mètodes

Figura 4.1. Esquema de la planta pilot de tractament d'aigües residuals del DEHMA ubicada a l'ETSECCPB.....	34
Figura 4.2. Tanc d'emmagatzematge d'aigua residual (A) i reixa de desbast del pretractament (B) .....	35
Figura 4.3. HUSB de la planta pilot .....	36
Figura 4.4. Tractament secundari: Planta pilot dels vuit aigües residuals construïts.....	38
Figura 4.5. Tractament secundari: aigües residuals H3, H4, H5 i H6 .....	39
Figura 4.6. Dimensions d'un aigües residuals de la planta pilot amb dues rèpliques i una pila control.....	39

Figura 4.7. Un elèctrode.....	42
Figura 4.8. Aparell d'enregistrament de dades <i>dataTaker DT50</i> .....	44
Figura 4.9. Bloc Digestor “ <i>Bloc Digest 20 Selecta</i> ”.....	47
Figura 4.10. Espectrofotòmetre “ <i>Spectronic 20D+</i> ”.....	47
Figura 4.11. Espectrofotòmetre <i>Genesys 8</i> i mostres a analitzar.....	49
Figura 4.12. Cromatògraf Iònic del laboratori DEHMA.....	50

## 5. Resultats

Figura 5.1. Valors de $DQO_{soluble}$ a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M) i a la sortida (H3S) de l'aigüamoll H3 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	53
Figura 5.2. Valors de $DQO_{soluble}$ a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M) i a la sortida (H4S) de l'aigüamoll H4 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	54
Figura 5.3. Valors de $DQO_{soluble}$ a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H5M) i a la sortida (H5S) de l'aigüamoll H5 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	55
Figura 5.4. Valors de $DQO_{soluble}$ a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H6M) i a la sortida (H6S) de l'aigüamoll H6 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	55
Figura 5.5. Valors de $DQO_{total}$ a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M) i a la sortida (H3S) de l'aigüamoll H3 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	56
Figura 5.6. Valors de $DQO_{total}$ a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M) i a la sortida (H4S) de l'aigüamoll H4 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	57
Figura 5.7. Valors de $DQO_{total}$ a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H5M) i a la sortida (H5S) de l'aigüamoll H5 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	58
Figura 5.8. Valors de $DQO_{total}$ a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H6M) i a la sortida (H6S) de l'aigüamoll H6 expressada en $g O_2 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg O_2 \cdot L^{-1}$ (B)..	58
Figura 5.9. Valors d'amoni $N-NH_4^+$ a l'entrada (EH baixa càrrega) i a la sortida (H3S) de l'aigüamoll H3 expressat en $g \cdot m^2 \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg \cdot L^{-1}$ (B) .....	60
Figura 5.10. Valors d'amoni $N-NH_4^+$ a l'entrada (EH alta càrrega) i a la sortida (H4S) de l'aigüamoll H4 expressat en $g \cdot m^2 \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg \cdot L^{-1}$ (B) .....	60
Figura 5.11. Valors d'amoni $N-NH_4^+$ a l'entrada (EH baixa càrrega) i a la sortida (H5S) de l'aigüamoll H5 expressat en $g \cdot m^2 \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg \cdot L^{-1}$ (B) .....	61
Figura 5.12. Valors d'amoni $N-NH_4^+$ a l'entrada (EH alta càrrega) i a la sortida (H6S) de l'aigüamoll H6 expressat en $g \cdot m^2 \cdot d^{-1}$ (A) i en $mg \cdot L^{-1}$ (B) .....	61
Figura 5.13. Valors de nitrat ( $N-NO_3^-$ ) a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M, H5M) i a la sortida (H3S, H5S) dels aigüamolls H3 i H5 expressat en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ .....	62



Figura 5.14. Valors de nitrat ( $\text{N-NO}_3^-$ ) a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M, H6M) i a la sortida (H4S, H6S) dels aiguamolls H4 i H6 expressat en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .....	63
Figura 5.15. Valors de sulfat ( $\text{S-SO}_4^{2-}$ ) a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M, H5M) i a la sortida (H3S, H5S) dels aiguamolls H3 i H5 expressat en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .....	63
Figura 5.16. Valors de sulfat ( $\text{S-SO}_4^{2-}$ ) a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M, H6M) i a la sortida (H4S, H6S) dels aiguamolls H4 i H6 expressat en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .....	64
Figura 5.17. Valors d'ortofosfat ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M, H5M) i a la sortida (H3S, H5S) dels aiguamolls H3 i H5 expressat en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .....	64
Figura 5.18. Valors d'ortofosfat ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M, H6M) i a la sortida (H4S, H6S) dels aiguamolls H4 i H6 expressat en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .....	65
Figura 5.19. Nivell d'aigua de l'aiguamoll H3 en funció del temps .....	66
Figura 5.20. Producció elèctrica de l'aiguamoll H3 .....	67
Figura 5.21. Producció elèctrica de l'aiguamoll H4 .....	68
Figura 5.22. Producció elèctrica de l'aiguamoll H5 .....	68
Figura 5.23. Producció elèctrica de l'aiguamoll H6 .....	69
Figura 5.24. Producció màxima diària en l'aiguamoll H3 .....	70
Figura 5.25. Producció màxima diària en l'aiguamoll H4 .....	70
Figura 5.26. Producció màxima diària en l'aiguamoll H5 .....	71
Figura 5.27. Producció màxima diària en l'aiguamoll H6 .....	72

## 6. Discussió

Figura 6.1. Diferència de producció entre aiguamolls.....	78
Figura 6.2. Producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode a -1 cm com a màxim de l'aiguamoll H3 .....	79
Figura 6.3. Producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode a +1 cm com a màxim de l'aiguamoll H3 .....	79
Figura 6.4. Producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode a +1 cm com a màxim fins el 9/9/13 i a +2 cm des del 9/9/13 com a màxim de l'aiguamoll H5.....	80
Figura 6.5. Relació entre alçada d'aigua respecte el càtode i producció elèctrica en els aiguamolls H3 i H5.....	81
Figura 6.6. Relació producció/alçada pels diferents aiguamolls .....	82
Figura 6.7. Proporció d'energia produïda de forma estable per les piles respecte el consum dels aiguamolls .....	85

Figura 6.8. Proporció d'energia produïda com a màxim per les piles respecte el consum dels aiguamolls ..... 85

Figura 6.9. Esquema del consum i producció dels aiguamolls construïts per 1 PE ..... 86

## **Annex**

Figura A.1. Recta patró de l'amoni .....101

Figura A.2. Recta patró de la DQO .....102

# Índex de taules

## 3. Estat de l'art

Taula 3.1. Comparació entre diferents sistemes de flux dels aiguamolls (García i Corzo, 2008) .....	9
Taula 3.2 Comparació entre aiguamolls artificials de flux subsuperficial horitzontal i vertical (García i Corzo, 2008) .....	10
Taula 3.3. Característiques típiques del material granular usat en aiguamolls construïts de flux subsuperficial (Chico, 2002) .....	14
Taula 3.4. Comparació de les diferents tecnologies de tractament d'aigües residuals (Adaptat de Serra, 2011) .....	24

## 4. Materials i mètodes

Taula 4.1 Característiques dels aiguamolls .....	38
Taula 4.2. Característiques dels elements que formen els aiguamolls.....	40
Taula 4.3. Classificació dels aiguamolls segons la càrrega orgànica .....	41
Taula 4.4. Principals característiques de la sMFC .....	43
Taula 4.5. Punts de mostreig .....	45
Taula 4.6. Dates de realització dels mostrejos als diferents aiguamolls (H3, H4, H5 i H6) .....	51

## 5. Resultats

Taula 5.1. Mitja diària en $\text{g DQO}_s \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ i percentatge d'eliminació de la $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ (mitjana, màxim i mínim) .....	56
Taula 5.2. Mitja diària en $\text{g DQO}_t \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ i percentatge d'eliminació de la $\text{DQO}_{\text{total}}$ (mitjana, màxim i mínim) .....	59
Taula 5.3. Mitja diària en $\text{g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ i percentatge d'eliminació de $\text{N-NH}_4^+$ (mitjana, màxim i mínim) .....	62
Taula 5.4. Resum de producció màxima diària .....	72

## 6. Discussió

Taula 6.1. Requisits pels abocaments referents a la DQO procedents d'instal·lacions de depuració d'aigües residuals urbanes mitjançant un tractament secundari..... 75

## Annex

Taula A.1. Concentració de $DQO_{soluble}$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.	93
Taula A.2. Concentració de la $DQO_{soluble}$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	93
Taula A.3. Concentració de $DQO_{total}$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades ..	94
Taula A.4. Concentració de la $DQO_{total}$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	94
Taula A.5. Concentració de $DBO_5$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	95
Taula A.6. Concentració de la $DBO_5$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades	95
Taula A.7. Concentració d'amoni $N-NH_4^+$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	96
Taula A.8. Concentració d'amoni $N-NH_4^+$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	96
Taula A.9. Concentració de nitrats $N-NO_3^-$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	97
Taula A.10. Concentració de nitrats $N-NO_3^-$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	97
Taula A.11. Concentració de nitrits $N-NO_2^-$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	98
Taula A.12. Concentració de nitrits $N-NO_2^-$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	98
Taula A.13. Concentració de sulfats $S-SO_4^{2-}$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	99
Taula A.14. Concentració de sulfats $S-SO_4^{2-}$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	99
Taula A.15. Concentració d'ortofosfats $P-PO_4^{3-}$ en $mg \cdot L^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	100
Taula A.16. Concentració d'ortofosfats $P-PO_4^{3-}$ en $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ de les diferents mostres analitzades.....	100
Taula A.17. Valors recta patró de l'amoni.....	101
Taula A.18. Valors recta patró de la DQO.....	102

# 1. Introducció

Els aiguamolls construïts (AC) són sistemes extensius de depuració d'aigua, construïts en llacunes o canals de poca profunditat (menys d'un metre) plantades amb vegetació pròpia de les zones humides. Els aiguamolls construïts o aiguamolls artificials son similars als naturals però optimitzant el seu funcionament y la seva capacitat de depuració, de fet, malgrat tenir un origen antròpic, es diu que són sistemes naturals de tractament degut a que cap dels processos involucrats en al millora de la qualitat de l'aigua que hi tenen lloc fa necessària l'addició de productes químics ni subministrament extern d'energia (García i Corzo, 2008).

Aquests sistemes de tractament d'aigües s'han convertit en una gran alternativa en nuclis petits de població degut al seu baix cost d'explotació i manteniment, la simplicitat de disseny i els bons resultats que s'obtenen dels efluents.

Actualment, la tecnologia biològica més utilitzada per al tractament d'aigües residuals es el procés de fangs activats en que els microorganismes aerobis metabolitzen els residus orgànics. Aquests sistemes de depuració tenen un important consum energètic. S'estima que als Estats Units es necessiten 0,349 kWh per metre cúbic d'aigua residual tractada mitjançant els processos que fangs activats. Això representa una despesa aproximada de 21 milions de kWh/any. Per altre banda, al Regne unit, entre un 3 i un 5% del consum elèctric s'utilitza per als tractaments d'aigües residuals (Obis et al., 2009).

L'elevat cost energètic que necessiten els processos de tractament d'aigües ha impulsat els estudis en diferents tecnologies, que han aportat alguns mètodes per la recuperació d'energia, com la incineració de fangs (Metcalf and Eddy, 2003), la gasificació i piròlisi de fangs (Demirbas, 2009), la fermentació (Deublein i Steinhauser, 2008) o la digestió anaeròbia. Altres investigacions relacionades amb el tractament d'aigües estan encaminades en reduir els costos d'operació.

Des de fa algunes dècades s'està investigant la possibilitat de que l'aigua residual arribi a ser, fins i tot, una font d'energia, canviant la perspectiva, i començant a veure l'aigua residual com un recurs i no com un problema. En aquestes investigacions, s'han descobert recentment, microorganismes capaços de convertir l'energia química en energia elèctrica.

Les piles biològiques o *Microbial Fuel Cells* (MFC), són una tecnologia emergent que està centrant moltes mirades en el camp de la investigació, i que es basa en la producció d'energia elèctrica a partir de substrats biodegradables presents en l'aigua residual (Logan, 2008).

Una aplicació de les MFC son les anomenades piles de combustible microbiana de sediment (acrònim en anglès, sMFC) on l'ànode és enterrat al llit de l'aiguamoll i el càtode es troba a la capa oxidada present a la zona més superficial de l'aigua. Els electrons passen a través del circuit, fins arribar al càtode on reaccionen amb l'acceptor d'electrons disponible, principalment oxigen. Per tant, una pila de combustible de sediment es capaç d'extreure energia elèctrica a partir de l'oxidació de substrats biodegradables.

La producció elèctrica en els aiguamolls de flux subsuperficial horitzontal es veu afectada pel nivell de l'aigua, la concentració d'oxigen dissolt, l'activitat dels microorganismes, la presència i activitat fotosintètica de les plantes i la concentració d'acceptors d'electrons entre d'altres.

Per dur a terme aquest treball, ha estat necessari l'ús d'una planta pilot experimental d'aiguamolls de flux subsuperficial que serveix de plataforma per a l'elaboració dels assajos i que està situada al terrat de l'edifici D1 del Campus Nord de la Universitat Politècnica de Catalunya. Aquesta planta pilot consta de vuit aiguamolls construïts, dels quals s'han utilitzat quatre, i aquests s'han dividit en dos tipus, aiguamolls de baixa càrrega orgànica i d'alta càrrega orgànica.

Durant les 17 setmanes que han durat els assajos, els aiguamolls de baixa càrrega orgànica (H3 i H5) han estat rebent  $21 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , mentre que els aiguamolls d'alta càrrega orgànica (H4 i H6) han estat rebent  $63 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ . S'han recollit mostres de les diferents etapes del sistema de tractament, analitzant d'aquesta manera els diferents paràmetres de qualitat de l'aigua com són, la Demanda Química d'Oxigen (DQO), la concentració d'amoni i els anions nitrit, nitrat, ortofosfat i sulfat.

En aquest estudi, però, l'objectiu fonamental no es determinar l'eficiència d'eliminació dels contaminants degut a la presència de les piles de sediment en un aiguamoll, ja que la superfície anòdica en aquest cas no seria suficient per a produir un efecte notable en la degradació de la matèria orgànica. Per tant, es centrarà en la producció elèctrica que podria arribar a produir el sistema en condicions òptimes degut a la càrrega orgànica superficial tractada o la posició del càtode.

## 2. Objectius

L'objectiu principal d'aquesta tesina és determinar la producció elèctrica obtinguda a partir de la implementació de piles microbianes en aiguamolls construïts per al tractament d'aigües residuals domèstiques.

Per assolir aquests es van marcar una sèrie de subobjectius:

- I. Avaluar l'eliminació biològica de la matèria orgànica i el nitrogen en un aiguamoll construït en funció de la càrrega orgànica.
- II. Estudiar la influència de la càrrega orgànica tractada en un aiguamoll en l'obtenció d'electricitat.
- III. Estudiar la influència de la variació del nivell de la superfície d'aigua respecte el càtode en la producció d'electricitat.
- IV. Estimar l'energia que es pot aconseguir mitjançant la implementació de les piles microbianes a aiguamolls construïts sota les condicions de disseny i operació considerades.

## **3. Estat de l'art**

### **3.1. Introducció**

Per la elaboració d'aquesta tesina ha estat necessari estudiar prèviament l'estat actual en que es troben els camps de coneixement referents als aigües residuals construïdes i a les piles de combustible microbià. Tota aquesta informació es presenta resumida en aquest capítol.

### **3.2. L'energia en les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR)**

La conscienciació respecte als problemes ambientals s'ha incrementat considerablement en les últimes dècades. Existeix la necessitat de reduir la contaminació ambiental i la dependència dels combustibles fòssils, i, en el cas del tractament d'aigües residuals, es podria assolir ambdós objectius, tenint en compte que la depuració d'aigües residuals porta associada una elevada demanda energètica (Obis et al.,2009).

El gran creixement que han experimentat els sistemes d'abastament i gestió d'aigua, sovint amb la necessitat afegida de tractaments cada vegada més complexos i de requeriments energètics més elevats, està obligant també a ser més curosos en l'anàlisi de la despesa energètica, en part per l'assoliment d'un model ambientalment més sostenible i en part per optimitzar econòmicament la seva explotació.

En termes energètics, tot i que la despesa elèctrica d'una EDAR varia en funció de diferents paràmetres, com la configuració i la capacitat de la planta i la càrrega a tractar, entre d'altres, es podria considerar que el consum mig aproximat seria de 0,3 KWh/m<sup>3</sup> (Borràs, 2009).



De forma general, es pot apreciar com petites estacions depuradores amb una capacitat de tractament inferiors a 5000 m<sup>3</sup>/d poden presentar un major consum elèctric per volum d'aigua tractada degut a les economies d'escala.

Les despeses d'una EDAR es poden classificar en funció de les diferents operacions que es realitzen tal i com es mostra en la Figura 3.1.

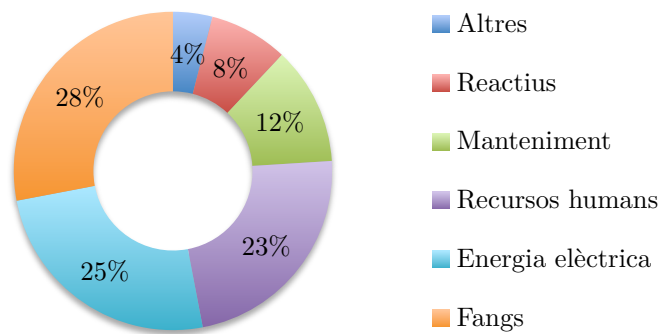


Figura 3.1. Distribució dels costos d'exploració en les EDAR (Obis et al., 2009)

Es pot veure com l'energia elèctrica es una part molt important de la despesa, i tal com mostra la Figura 3.2, el 50% d'aquest consum energètic està associat al tractament secundari, degut sobretot als requeriments d'aeració necessaris per dur a terme la nitrificació (oxidació de l'amoni a nitrat).

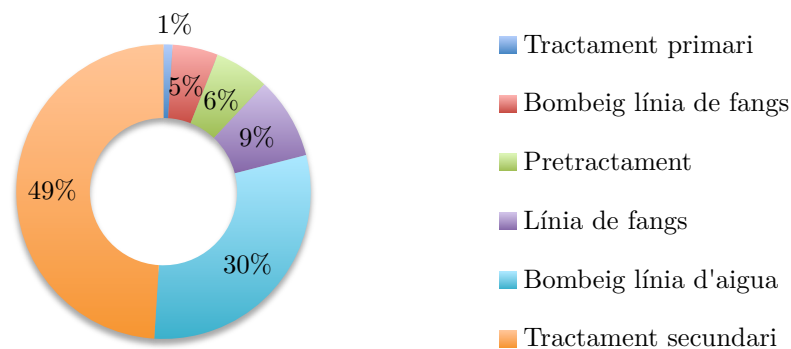


Figura 3.2. Consum elèctric dels processos de depuració per operacions (Obis et al., 2009)

Moltes investigacions relacionades amb el tractament d'aigües residuals estan encaminades en disminuir els costos d'operació, però des de fa poques dècades s'està investigant la possibilitat de que l'aigua residual sigui fins i tot una font d'energia.

Més concretament s'estima que l'aigua domèstica conté 9,3 vegades més energia que la necessària pel seu tractament mitjançant processos aerobis (Shizas et al., 2004).

Una nova tecnologia relacionada amb el tractament d'aigües residuals i la producció d'energia investigada recentment són les piles microbianes (microbial fuel cells, MFC). Aquesta tecnologia permet obtenir directament energia elèctrica a partir de la degradació de substrats biodegradables (Rabaey i Verstraete, 2005).

### **3.3. Sistemes extensius de depuració**

Els sistemes naturals, coneguts també com a sistemes verds, passius, de baix cost o tecnologies toves o no convencionals, són aquells que aconseguen l'eliminació de les substàncies contaminants presents a l'aigua residual a través de mecanismes i processos naturals sense necessitar energia externa ni additius químics.

Els sistemes naturals (o extensius) de tractament d'aigües residuals són una bona alternativa als sistemes convencionals (o intensius) per la depuració en petites comunitats (<2000 habitants equivalents) on, generalment, la disponibilitat de sòl no és un factor limitant.

En els últims temps els sistemes naturals s'han anat utilitzant de forma creixent gràcies a les seves característiques de construcció i funcionament; el seu cost d'inversió sol ser competitiu, necessita poc personal pel seu manteniment, no presenten consum energètic o es redueix al mínim pels bombejos de capçalera, i no generen grans quantitats de llots de forma continuada. (García i Corzo, 2008).

Els punts forts d'aquestes tecnologies són: baix consum energètic, baixa generació de residus, baix impacte sonor, bona integració amb el medi, simple operació i fàcil manteniment (Puigagut et al., 2007).

Els sistemes naturals es divideixen en dos grans grups segons si el tractament té lloc fonamentalment al terreny (edàfics) en la massa d'aigua (aquàtics). Els basats en el sòl es coneixen com sistemes d'aplicació del terreny i es distingeixen el sanejament autònom, els filtres verds, la infiltració ràpida i la escorrentia superficial. Els basats en l'aigua es distingeixen entre llacunatges i aiguamolls.

### **3.4. Aiguamolls**

Els aiguamolls naturals són àrees que queden inundades periòdicament i on la profunditat és suficient per que hi habitin les plantes pròpies dels sòls naturals. Generalment són àrees de transició entre els sistemes aquàtics i els terrestres.

En els últims anys s'han reconegut múltiples funcions i valors dels aiguamolls naturals. Aquests sistemes, degut a la gran quantitat de llum, aigua i nutrients, juntament amb la presència d'unes plantes que han desenvolupat adaptacions morfològiques i bioquímiques, es troben entre els sistemes més productius del món. L'altra productivitat d'aquests sistemes dona com a resultat un alt rendiment microbià i, en conseqüència una alta capacitat per descompondre matèria orgànica i assimilació d'altres substàncies.

Tot això ha conduït a la construcció d'aiguamolls artificials per al tractament d'aigües residuals, intentant aconseguir uns rendiments de depuració òptims, per tal que no es superin els màxims de contaminació exigits a l'efluent.

### 3.5. Aiguamolls construïts

Els aiguamolls construïts (o aiguamolls artificials) són sistemes depuració construïts en llacunes o canals de poca profunditat (menys d'1 metre) plantats amb vegetació pròpia de les zones humides i on els processos de descontaminació tenen lloc mitjançant les interaccions entre l'aigua, el substrat sòlid, els microorganismes, la vegetació i fins i tot la fauna.

Els aiguamolls artificials són similars als naturals, però optimitzant el seu funcionament i la capacitat de depuració. Estan dissenyats per potenciar la descomposició dels materials degradables continguts en l'aigua residual amb mecanismes que es donen de forma espontània a la natura, tant a nivell fisicoquímic com biològic.

Actualment a Catalunya hi ha una quinzena d'aiguamolls artificials situades en poblacions de menys de 2000 habitants. Aquestes poblacions han hagut d'adaptar-se a les noves directives europees sobre sanejament, que els obliguen a construir un sistema de neteja de les aigües residuals abans d'abocar-les al medi.

Aquests sistemes estan formats per un llit excavat i impermeabilitzat, reomplert amb material granular de diferents granulometries. En el substrat s'hi planten determinats macròfits (espècies vegetals) que siguin autòctones.

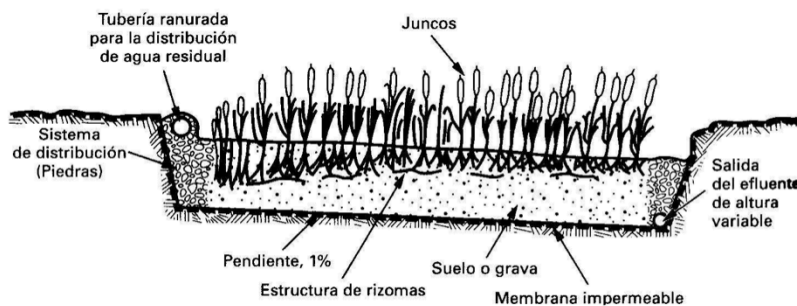


Figura 3.3. Esquema constructiu d'aiguamolls artificials (García i Corzo, 2008)

Segons el tipus de circulació de l'aigua, els aiguamolls construïts es classifiquen en flux superficial (FWS) o en flux subsuperficial (SSF).

#### 3.5.1. Aiguamolls de flux superficial (FWS)

Els sistemes de flux superficial (en anglès, *surface flow constructed wetlands* o *free water surface constructed wetlands*) són aquells on l'aigua circula preferentment a través de les tiges de les plantes i està exposada directament a l'atmosfera. Aquest

tipus d'aiguamolls es una modificació al sistema de llacunes convencionals. A diferència d'aquestes, tenen menys profunditat (no més de 0,6m) i tenen plantes. Solen utilitzar-se per millorar la qualitat d'un efluent tractat prèviament en una depuradora. En temes de paisatge, aquest sistema es força recomanable per la seva capacitat d'albergar diferents espècies de peixos, amfibis, aus, etc.

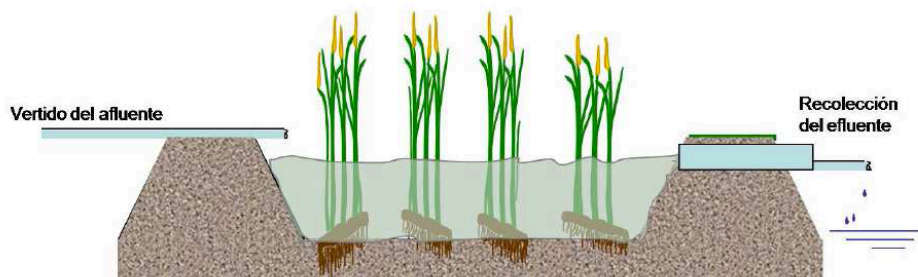


Figura 3.4. Esquema d'aiguamoll construït de flux superficial (García i Corzo, 2008)

### 3.5.2. Aiguamolls de flux subsuperficial (SSF)

Els sistemes de flux subsuperficial (en anglès, *subsurface flow constructed wetlands*), es caracteritzen per que la circulació de l'aigua en els mateixos es realitza a través d'un medi granular (subterrani), amb una làmina d'aigua que sol ser de 0,3 a 0,9m. La vegetació es planta en aquest medi granular i l'aigua està en contacte amb els rizomes i arrels de les plantes. La biopel·lícula que es forma adherida al medi granular té un paper bàsic en la depuració de l'aigua. Aquests sistemes, admeten més càrrega orgànica per tractar que els superficials i tenen baix risc de contacte amb les persones i aparició d'insectes.

Els aiguamolls de flux subsuperficial poden ser de dos tipus segons la forma d'aplicació de l'aigua al sistema:

- Aiguamolls de flux subsuperficial horitzontal (hSSF)
- Aiguamolls de flux subsuperficial vertical (vSSF)

Els aiguamolls de flux subsuperficial horitzontal funcionen permanentment inundats, mentre que els aiguamolls de flux subsuperficial vertical es dissenyen amb funcionament intermitent, es a dir, s'omplen, reaccionen i es buiden.

Tant els sistemes de flux horitzontal com els de vertical consten de les estructures de distribució i recollida d'aigües, de la impermeabilització del fons i laterals, del medi granular, de la vegetació i de les estructures de sortida (García i Corzo, 2008).

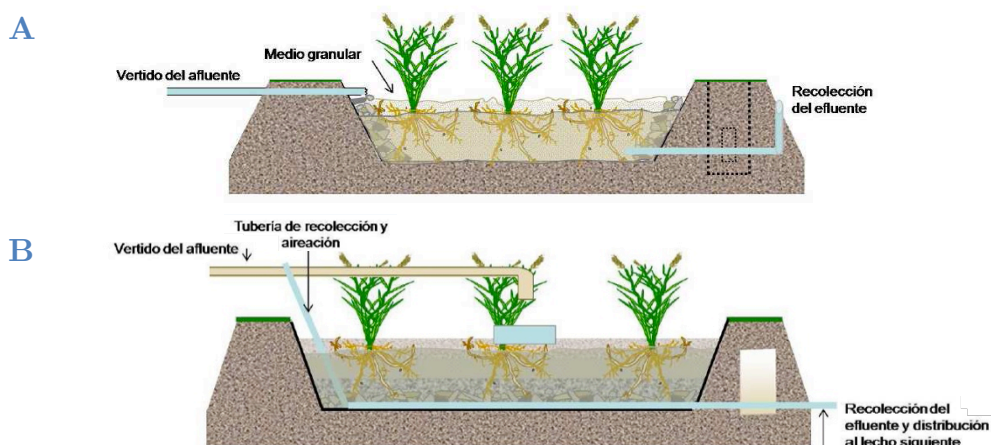


Figura 3.5. Esquema d'aiguamolls construïts de flux subsuperficial amb flux horitzontal (A) i amb flux vertical (B) (García i Corzo, 2008)

### 3.5.3. Comparativa

Per tal de poder conèixer els avantatges i inconvenients de cadascun dels tipus d'aiguamolls, es presenten dos quadres comparatius. El primer compara aiguamolls artificials de flux superficial i subsuperficial (Taula 3.1), i el segon compara aiguamolls artificials de flux subsuperficial vertical i horitzontal (Taula 3.2).

Taula 3.1. Comparació entre diferents sistemes de flux dels aiguamolls (García i Corzo, 2008)

	<b>Flux superficial</b>	<b>Flux subsuperficial</b>
<b>Tractament</b>	Tractament d'influents secundaris (aigües ja tractades per altres medis). Ex. Llacunes, biodiscs, fangs activats, etc.).	Per tractar influents primaris (aigües pretractades). Ex. Tancs Imhoff, foses sèptiques, etc.).
<b>Càrrega orgànica</b>	Baixa càrrega orgànica	Altes taxes de càrrega orgànica
<b>Olor</b>	Pot ser controlat	No
<b>Insectes</b>	Pot ser controlat	No
<b>Protecció tèrmica</b>	Dolenta. Les baixes temperatures afecten al procés d'eliminació.	Bona. L'acumulació de restes vegetals i el flux subterrani de l'aigua manté una temperatura gairebé constant.
<b>Superfície</b>	Major	Menor
<b>Cost</b>	Menor	Major degut a la impermeabilització i al material granular que pot arribar a incrementar el preu fins al 30%.
<b>Valor ecosistema</b>	Major valor ecològic ja que l'aigua es accessible a la fauna.	Menor valor ecològic ja que l'aigua no es accessible a la fauna.

<b>Operació</b>	Son tractaments addicionals als sistemes convencionals (utilitzats per al tractament terciari i la millora de la qualitat de l'aigua).	Pot utilitzar-se com a tractament secundari.
-----------------	--	--

La intermitència i la inundabilitat permanent donen propietats molt diferents als sistemes verticals i horitzontals, respectivament. En particular, afecten molt a la transferència d'oxigen i, per tant a l'estat d'oxidació-reducció de l'aiguamoll.

Cal destacar que els sistemes de flux horitzontal tenen més risc de col·lapsar en termes de circulació d'aigua (taponament del substrat), per tant, requereixen que l'aigua a tractar tingui menor material en suspensió.

Taula 3.2. Comparació entre aiguamolls artificials de flux subsuperficial horitzontal i vertical (García i Corzo, 2008)

	<b>Horitzontal</b>	<b>Vertical</b>
<b>Funcionament</b>	Continu	Discontinu
<b>Estat d'oxidació</b>	Més reduït	Més oxidat
<b>Eficiència</b>	Més superfície	Menys superfície
<b>Càrrega superficial</b>	4-6g DBO <sub>5</sub> · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>	20-40g DBO <sub>5</sub> · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>
<b>Nitrificació</b>	Complicada	S'aconsegueix
<b>Operació</b>	Senzilla	Més complexa

### 3.5.4. Dimensionament d'aiguamolls construïts

El dimensionat dels aiguamolls és la part més crítica del seu disseny i s'ha de tenir en compte tan factors biològics com hidràulics. Els primers fan referència a la superfície de l'aiguamoll necessària per a l'obtenció d'un efluent de la qualitat requerida. Per a calcular-ne la superfície considerant factors biològics s'accepta la hipòtesi que els aiguamolls es comporten com a reactors de flux ideal en què els contaminants es degraden seguint models cinètics de primer ordre (García i Corzo, 2008). Així doncs, integrant l'equació de balanç de massa d'un contaminant concret i substituint-hi el temps mitjà de retenció hidràulic, que equival al quocient entre el volum de porus del llit de grava i el cabal circulat, s'arriba a l'expressió següent:

$$S = \frac{Q}{k_A} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C_1}\right) \quad (\text{Equació 3.1})$$

On,

- S representa la superfície que ha de tenir l'aiguamoll,

- $K_A$  és la constant cinètica de primer ordre d'eliminació dels contaminants,
- $C_0$  és la concentració de l'afluent,
- $C_1$  és la concentració de l'efluent (especificada a la normativa ambiental vigent).

Cada contaminant compta amb la seva constant cinemàtica d'eliminació  $i$ , a més, aquesta pot variar en funció de la temperatura. Per aquest motiu, s'ha d'estudiar el comportament de cada contaminant i dimensionar per a aquells que combinin una concentració afluent més elevada i una constant cinètica d'eliminació més baixa.

Una vegada estimada la superfície de l'aiguamoll necessària, s'ha d'entrar en consideracions hidràuliques per tal de definir-ne la longitud i l'amplada. Amb aquest propòsit s'utilitza la Llei de Darcy, que descriu el comportament del flux a través d'un medi granular.

$$Q = K \cdot S \cdot \Delta h \quad (\text{Equació 3.2})$$

On,

- $Q$  és el cabal circulat mitjà diari ( $\text{m}^3/\text{d}$ ),
- $K$  és la conductivitat hidràulica del material granular ( $\text{m}/\text{d}$ ),
- $S$  és la secció perpendicular al flux de l'aigua ( $\text{m}^2$ ),
- $\Delta h$  representa el gradient hidràulic ( $0,01$  a  $0,02$   $\text{m}/\text{m}$ ).

D'aquesta expressió se n'extreu la superfície perpendicular al flux d'aigua ( $S$ ).

Coneguts tots els paràmetres i sabent la profunditat del llit se'n pot determinar l'amplada:

$$B = \frac{S}{h} \quad (\text{Equació 3.3})$$

On,

- $B$  és l'amplada de l'aiguamoll ( $\text{m}$ ),
- $S$  és la superfície perpendicular al flux ( $\text{m}^2$ ),
- $h$  és l'alçada del llit de grava ( $\text{m}$ ).

Coneixent la superfície i l'amplada de l'aiguamoll es calcula la longitud ( $L$ ) amb la relació:

$$L = \frac{A}{B} \quad (\text{Equació 3.4})$$

On,

- $L$  és la longitud de l'aiguamoll ( $\text{m}$ )
- $A$  és la superfície de l'aiguamoll ( $\text{m}^2$ ) calculada anteriorment,
- $B$  és l'amplada de l'aiguamoll ( $\text{m}$ ) calculada anteriorment.



Amb les mides de l'aiguamoll determinades, s'ha de verificar que la relació amplada/longitud és igual o superior a 1/1.

Aproximadament es requereixen de 5 a 10 m<sup>2</sup> d'aiguamoll construït de flux superficial per habitant equivalent.

### 3.5.5. Components d'un aiguamoll construït de flux subsuperficial

Els aiguamolls construïts de flux subsuperficial són sistemes utilitzats com a tractament secundari o terciari. Estan precedits per algun tractament físic simple que te com a objectiu eliminar les partícules més gruixudes i evitar així la contaminació de la zona d'entrada dels aiguamolls. El tractament físic previ també redueix en part la concentració de la matèria orgànica i els requeriments de superfície de l'aiguamoll, tot i que incrementa els costos de construcció i manteniment total de la planta de depuració.

En aquest tipus de sistemes l'aigua circula horitzontalment a través del medi granular i dels rizomes i arrels de les plantes. La profunditat de l'aigua pot variar entre els 0,3 i els 0,9m. Es caracteritzen per funcionar permanentment inundats, amb un volum d'aigua entre 0,05 i 0,1m per sota de la superfície, i amb càrregues orgàniques al voltant de 6g DBO/m<sup>2</sup> · dia.

Els principals components que conformen un aiguamoll construït de flux subsuperficial són els següents: distribució i recollida d'aigües, impermeabilització del fons i laterals, llit granular, vegetació (macròfits), microorganismes i aigua.

#### 3.5.5.1. Estructures de distribució i recollida d'aigües.

Els aiguamolls són sistemes que requereixen una bona repartició i recollida de les aigües per aconseguir els rendiments estimats, i és per aquest motiu que les estructures d'entrada i sortida han d'estar molt ben dissenyades i construïdes.

L'aigua residual a tractar és introduïda per un extrem del llit a través d'una canonada perforada que permet repartir l'aigua de forma homogènia per a tota l'amplada de l'aiguamoll, evitant així, una descàrrega puntual que pugui produir fluxos d'aigua preferencials i assegurar d'aquesta manera l'assoliment d'uns bons rendiments d'eliminació.

Un cop distribuïda l'aigua homogèniament per tot l'aiguamoll, flueix a través del llit granular fins arribar al final de l'aiguamoll on hi ha una altre zona de grava de ran mida.

L'entrada de l'aigua residual dins el medi granular no es realitza de forma directa ja que existeix una zona plena de grava de major diàmetre, la qual permet retardar la colmatació del llit granular, evitar l'acumulació d'aigua en superfície i distribuir homogèniament l'aigua.

Habitualment, l'efluent es recollit mitjançant una canonada perforada de longitud igual a l'ample del llit, instal·lada al fons de l'aiguamoll. Aquestes canonades



conduïxen l'aigua a un tub d'alçada graduable que permet controlar el nivell d'aigua dins l'aiguamoll i drenar-lo durant les operacions de manteniment.

#### 3.5.5.2. Impermeabilització

El tipus d'impermeabilització adoptat depèn de les condicions hidrogeològiques del lloc on es vol construir l'aiguamoll. El procés d'impermeabilització pot estar constituït per una simple compactació del terreny sempre que amb aquesta operació els valors de permeabilitat siguin inferiors a  $10^{-6}$  cm/s. En cas contrari, és necessari instal·lar una barrera artificial per evitar la infiltració d'aigua residual al terreny. Els sistemes més comuns són una capa d'argila compactada o una membrana de material plàstic (PVC i HDPE –polietilè d'alta densitat-).

#### 3.5.5.3. Medi granular

En els aiguamolls, el substrat està format per terra: sorra, grava, roca, sediments i restes de vegetació que s'acumulen a l'aiguamoll a causa del creixement biològic.

La principal característica del medi és que ha de tenir la permeabilitat suficient per permetre el pas de l'aigua a través d'ell. Això obliga a utilitzar sòls de tipus granular, principalment grava seleccionada amb un diàmetre de 5 mm aproximadament. Ha d'estar net, sense fins, ha de ser homogeni i capaç de mantenir la seva forma amb el temps, així com permetre el desenvolupament de la biopel·lícula i de les plantes.

El substrat, sediments i les restes de vegetació als aiguamolls artificials són importants per diverses raons:

- Suporten a molts dels organismes vivents a l'aiguamoll.
- La permeabilitat del substrat afecta el moviment de l'aigua a través de l'aiguamoll.
- Moltes transformacions químiques i biològiques (sobretot microbianes) tenen lloc dins del substrat.
- Proporciona emmagatzematge per a molts contaminants.
- L'acumulació de restes de vegetació augmenta la quantitat de matèria orgànica en l'aiguamoll. La matèria orgànica dona lloc a l'intercanvi de matèria, fixació de microorganismes i és una font de carboni que és alhora, la font d'energia per a algunes de les reaccions biològiques més importants a l'aiguamoll (Lara, 1999).

La grandària del medi granular afecta directament al flux hidràulic de l'aiguamoll i per tant, el cabal d'aigua a tractar. Si el llit granular està constituït per elevades quantitats d'argila i llim, s'aconsegueix una major capacitat d'absorció i una millor filtració, ja que l'adsorció és alta i el diàmetre dels forats és petit. Però també aquest medi presenta una elevat temps de residència hidràulica i requereix velocitats de flux molt baixes, limitant el cabal a tractar (Arias, 2004).

Per contra, si el llit granular està format per graves i sorres, disminueix la capacitat d'adsorció i el poder filtrador del medi, però augmenta la conductivitat hidràulica.

De manera indirecta, el medi granular contribueix a l'eliminació de contaminants perquè serveix de suport de creixement de les plantes i colònies de microorganismes que duen a terme l'activitat biodegradadora (biofilms).

Els sòls usats com a llits d'aiguamolls construïts de flux subsuperficial han de presentar la permeabilitat suficient que permeti el pas de l'aigua a través dels mateixos. Aquesta característica indispensable obliga a usar medis de tipus granular, principalment graves fines amb diàmetres al voltant de 5-8 mm i amb molt pocs fins. A la Taula 3.3 es mostren les propietats de diferents materials granulats que s'utilitzen en aiguamolls construïts de flux subsuperficial.

Taula 3.3. Característiques típiques del material granular usat en aiguamolls construïts de flux subsuperficial (Chico, 2002)

Material granular	Grandària efectiva (D <sub>10</sub> ) (mm)	Porositat (%)	Conductivitat Hidràulica(m/d)
Sorres graduades	2	28-32	100-1000
Sorres gravosses	8	30-35	500-5000
Graves fines	16	35-38	1000-5000
Graves mitjanes	32	36-40	10000-50000
Graves petites	128	38-45	50000-250000

#### 3.5.5.4. Vegetació

El paper de la vegetació als sistemes d'aiguamolls naturals ve determinat fonamentalment per les arrels i els rizomes soterrats. Aquestes plantes que creixen als aiguamolls pertanyen al grup dels macròfits. Tot i que als aiguamolls s'hi solen desenvolupar gran varietat d'espècies, no totes poden viure en les condicions ambientals existents en un aiguamoll artificial, on circula aigua residual. En aiguamolls construïts la tendència general és plantar una sola espècie vegetal o com a màxim dues.

Les plantes són organismes fotoautòtrofs, es a dir, recullen energia solar per transformar carboni inorgànic en carboni orgànic. A més, tenen l'habilitat de transferir oxigen des de l'atmosfera a través de les fulles i tiges fins a les arrels. Aquest oxigen crea regions aeròbies on els microorganismes utilitzen l'oxigen disponible per produir diverses reaccions de degradació de matèria orgànica i nitrificació (Arias, 2004).

Les espècies més plantades als aiguamolls construïts són macròfits emergents típics de les zones humides com el Canyís (*Phragmites australis*), la Boga (*Typhalatifolia*) i el Jonc (*Scirpus lacustris*).

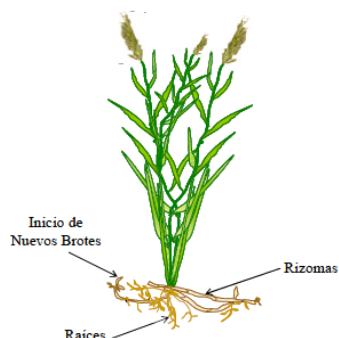


Figura 3.6. Dibuix esquemàtic del canyís (*Phragmites australis*). (García i Corzo, 2008)

Totes aquestes espècies presenten adaptacions especials per viure en ambients permanentment inundats. Els seus teixits interns disposen d'espais buits que permeten el flux de gasos des de les parts aèries fins les subterrànies. Els seus rizomes tenen una gran capacitat colonitzadora.

En el procés de tractament de les aigües residuals, la funció més important que fan les plantes és la funció física. Així doncs, els efectes de la vegetació sobre el funcionament dels aiguamolls són:

- Estabilitzar el medi granular i evitar la formació de canals d'erosió.
- Esmorteir les variacions de paràmetres ambientals com la velocitat del vent, intensitat de llum incident o la temperatura.
- Millora la conductivitat hidràulica. Amb la mort d'arrels i rizomes es deixen forats en forma de petits tubs que permeten d'alguna manera l'estabilització i creixement de la conductivitat hidràulica del sòl.
- Proporciona superfície per al creixement de biopel·lícula. Les arrels i rizomes representen un suport físic, sobre el qual, juntament amb el proporcionat pel medi granular, creixen bacteris i protozous.
- Assimilar nutrients per al seu desenvolupament a través del sistema radicular. Tot i això, en el cas d'aigües residuals de tipus mitjà, les plantes eliminen aproximadament un 10% de nitrogen i un 20% de fòsfor (García i Corzo, 2008).
- Aportació d'oxigen mitjançant els rizomes que influeix en les reaccions bioquímiques estimulants la descomposició aeròbica de la matèria orgànica i el creixement de bacteris nitrificants. Les plantes disposen d'organismes per agafar oxigen i transportar-lo fins a les seves arrels, on es alliberat per tal d'oxidar la matèria orgànica.

#### 3.5.5.5. Microorganismes

Els microorganismes s'encarreguen de realitzar el tractament biològic. A la zona superior de l'aiguamoll, on predomina l'oxigen alliberat per les arrels de les plantes i l'oxigen provinent de l'atmosfera, es desenvolupen colònies de microorganismes aerobis. A la resta del llit granular predominen els microorganismes anaerobis. Els principals processos que duen a terme els microorganismes són: la degradació de la matèria orgànica, l'eliminació de nutrients i elements traça i desinfecció (Arias, 2004).

L'activitat microbiana té la funció de transformar un gran nombre de substàncies orgàniques i inorgàniques en substàncies innòcues i insolubles i alterar les condicions de potencial de reducció i oxidació del substrat afectant així la capacitat de procés de l'aiguamoll. Gràcies a l'activitat biològica, moltes de les substàncies contaminants es converteixen en gasos que son alliberats a l'atmosfera (Lara, 1999).

### **3.5.6. Mecanismes d'eliminació de contaminants**

Les plantes depuradores d'aigües residuals urbanes s'han dissenyat habitualment per eliminar matèria en suspensió i matèria orgànica, tot i que en els últims anys l'eliminació de nutrients (Nitrogen i Fòsfor) també s'ha introduït com a un objectiu a assolir. Actualment, de fet, aquests processos d'eliminació de nutrients ja es consideren processos convencionals.

En un aiguamoll artificial es desenvolupen diferents mecanismes per l'eliminació dels contaminants en l'aigua residual. Existeix una gran varietat de processos físics, químics i biològics que participen en aquesta eliminació. Per tant, la influència i interacció de cada component involucrat és força complexa. A continuació es citen els principals constituents d'un aigua residual i els seus principals mecanismes d'eliminació.

#### *3.5.6.1. Matèria en suspensió*

La matèria en suspensió (MES) d'un aigua residual és la fracció de matèria sòlida que queda retinguda en les zones humides mitjançant la combinació de diferents fenòmens de tipus físic que en conjunt es denominen filtració del medi granular. Aquests fenòmens apareixen per:

- Constriccions del flux produïdes pel medi granular, produint així un tamisat entre els seus espais intersticials.
- Sedimentació deguda a la baixa velocitat de circulació de l'aigua.
- Forces d'adhesió que ocorren entre els sòlids i que tendeixen a promoure la formació de partícules de major grandària.

En l'actualitat es desconeix quina és la importància relativa de cada un d'aquests fenòmens. Tot i que la major part dels sòlids suspesos i sedimentables son eliminats en el tractament previ, els aiguamolls filtren i sedimenten els romanents. Tal com s'ha enumerat anteriorment, les arrels dels macròfits i el substrat, redueixen la velocitat de l'aigua, afavorint ambdós processos, tot i així, el tractament previ es molt important per tal d'evitar obstruccions i la ràpida colmatació de l'aiguamoll.

Per altre banda, als aiguamolls també s'hi genera MES. La descomposició de les parts subterrànies dels rizomes i arrels, la descomposició de la matèria orgànica dipositada a la superfície del medi granular o la mort d'algues, fongs i bacteris, provoca un increment de la MES de l'aigua.

El rendiment d'eliminació de la MES tant en sistemes horitzontals com en verticals sol ser molt elevat. Normalment és de més del 90% produint efluents amb concentracions menors de 20 mg/l de forma sistemàtica (García i Corzo, 2008).

Als aiguamolls horitzontals, la major part d'eliminació de la MES succeeix al voltant de la zona d'entrada i la seva concentració va disminuint de forma aproximadament exponencial al llarg del llit.

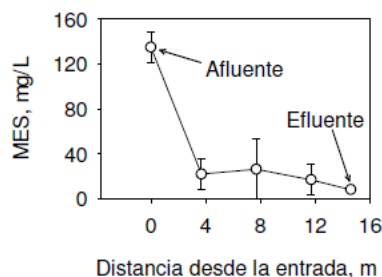


Figura 3.7. Evolució de la concentració de matèria en suspensió (MES) al llarg d'un aiguamoll de flux horitzontal (Píriz, 2000)

Si no es disposa de pretractament, un contingut excessiu de matèria en suspensió en l'aigua residual (>50 mg/l) pot provocar una ràpida colmatació dels aiguamolls. Aquests aspectes s'han de considerar durant el disseny (García i Corzo, 2008).

### 3.5.6.2. Matèria orgànica

L'eliminació de matèria orgànica (MO) té lloc principalment mitjançant la biodegradació aeròbica o anaeròbica. Una petita porció també es remoguda per processos físics com la sedimentació i filtració, quan la matèria orgànica es fixada als sòlids suspesos.

La biodegradació és realitzada pels microorganismes, els quals estan adherits a la planta, en particular a les arrels i en la superfície dels sediments.

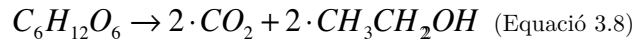
Tots els microorganismes involucrats en aquest procés de tractament requereixen una font d'energia i carboni per a la síntesi de noves cèl·lules, com també altres nutrients i elements traça. Segons la seva font de nutrients, es classifiquen en heteròtrofs o autòtrofs. Els heteròtrofs requereixen material orgànic com a font de carboni per a la síntesi de nous microorganismes, en canvi, els autòtrofs no utilitzen matèria orgànica, sinó diòxid de carboni com a font de carboni.

En els aiguamolls construïts tenen lloc dues classes diferents de biodegradació microbiològica, l'aeròbica i l'anaeròbica, depenent de la presència d'oxigen dissolt.

La reacció genèrica de degradació de la matèria orgànica és la següent:



La reacció anaeròbica es produeix en diverses etapes. El procés el realitzen bacteris heteròtrofs del tipus anaeròbic o facultatiu. Durant la primera etapa, la matèria orgànica dissolta es transforma per via fermentativa en compostos senzills intermitjos, com àcid acètic (Equació 3.6), àcid làctic (Equació 3.7), Etanol (Equació 3.8) i gasos com el  $CO_2$  i l' $H_2$ .



Durant la segona etapa, una altra tipus de bacteris utilitzen els productes finals de la fermentació per continuar el procés de degradació. En funció del substrat existent es poden dur a terme els processos de metanogènesi, sulfatoreducció o desnitrificació.

Totes les reaccions es duen a terme simultàniament dins l'aiguamoll, i són molts els factors que determinen quina reacció predominarà sobre una altra. Cal dir, que com més predominin les vies de degradació aeròbiques, més eficient serà el sistema. D'altra banda, la degradació anaeròbica és molt més lenta i predomina en zones profundes.

En la degradació aeròbica, dos grups de microorganismes participen en aquest procés de degradació: aeròbics quimioheteròtrofs, oxidant compostos orgànics i alliberant amoni, i aeròbics quimioautòtrofs, els quals oxiden el nitrogen amoniacal a nitrit i nitrat.

Aquest és un procés de quatre passos, realitzat per heteròtrofs anaeròbics. És menys eficient comparat a la degradació aeròbica, però predominarà si l'oxigen no està disponible.

L'eliminació de MO es quantifica mitjançant els paràmetres de demanda bioquímica d'oxigen (DBO) i demanda química d'oxigen (DQO).

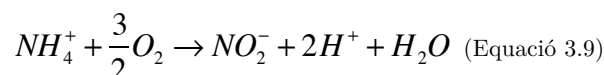
El rendiment d'eliminació de la matèria orgànica en sistemes d'aigües residuals horitzontals i verticals és òptim si estan ben dissenyats, construïts i explotats. S'aconsegueixen rendiments entre el 75% i el 95% arribant fàcilment a concentracions a l'efluent de 20 mg/l per la DBO i 60 mg/l per la DQO (Kadlec i Knight, 1996).

### 3.5.6.3. Nitrogen

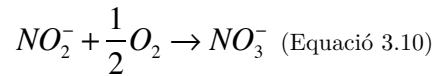
En les aigües residuals urbanes el nitrogen es troba principalment en forma d'amoni ( $NH_4^+$ ) i nitrogen orgànic. Els principals mètodes d'eliminació de nitrogen en aigües residuals construïdes són la nitrificació i la desnitrificació, que ocorren en diferents parts del substrat.

La capacitat d'un aiguamoll per eliminar el nitrogen depèn, entre altres, de la càrrega de nitrogen afluent (temps de retenció hidràulic llargs afavoreixen l'eliminació de nitrogen), les condicions climàtiques, la comunitat de plantes i les característiques del sòl de l'aiguamoll.

La nitrificació requereix la presència d'oxigen dissolt (condicions aeròbiques), amoni o nitrit com a font d'energia i diòxid de carboni com a font de carboni. L'oxidació en si ocorre en dos estadis, cadascun involucra diferents espècies de bacteris nitrificants quimioautòtrofs.

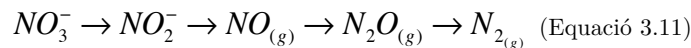


El gènere bacterià que és considerat per catalitzar aquesta reacció és Nitrosomas, en canvi el gènere Nitrobacter és responsable per a la transformació de nitrit a nitrat.



La desnitrificació és el pas final en la remoció de nitrogen. Passa sota condicions anòxiques, es a dir, que no hi ha oxigen dissolt present però on l'oxigen està disponible en fonts com ara el nitrat, nitrit o fins i tot sulfat.

Un ampli rang de bacteris anaeròbics facultatius, sent les més comunes *Pseudomonas sp.*, *Achromobacter sp.* i *Aerobacter sp.*, realitzen el procés. Tota la reacció que inclou com a primer pas la conversió de nitrat a nitrit, seguida per la producció d'òxid nítric i gas nitrogen.



Els tres productes són gasosos, però majorment el gas nitrogen és perdut a l'atmosfera a causa que els dos primers productes són passatgers en la majoria dels casos.

#### 3.5.6.4. Fòsfor

El fòsfor és present a les aigües residuals en tres formes diferents: com a ortofosfat, polifosfat i fosfat orgànic. Els mecanismes d'eliminació del fòsfor poden ser de tipus biòtic i abiòtic. Els biòtics inclouen l'assimilació per part de les plantes i els microorganismes. Els abiòtics abasten fonamentalment l'adsorció pel medi granular. En molts estudis s'ha observat que després de la posada en marxa d'aigües residuals s'obté una bona eficiència d'eliminació del fòsfor per després reduir-se ràpidament en poc temps. Això és degut a que el medi granular net té capacitat d'adsorció, però aquesta es va perdent ràpidament. La remoció d'ortofosfat ocorre principalment com una conseqüència de l'adsorció, complexificació i reaccions de precipitació amb Al, Fe, Ca i materials argilosos en la matriu del substrat.

#### 3.5.6.5. Microorganismes Patògens

De cara a garantir bones condicions sanitàries, especialment si els efluentes es reutilitzaran, és important eliminar o reduir la concentració de microorganismes fecals. La ecologia dels microorganismes en un aigües residual és complexa, sent els organismes importants des del punt de vista sanitari les bacteries patògenes i els virus. L'eliminació de microorganismes és un procés de gran complexitat ja que depèn de factors com la filtració, l'adsorció i la depredació (Kadlec et al., 2000). S'ha observat que tant en sistemes verticals com horitzontals l'eliminació és dependent del temps de permanència i del medi granular. Com més baix és el diàmetre del medi granular, major és el nivell d'eliminació obtingut.

Estudiant l'eliminació d'aquests microorganismes indicadors de contaminació fecal, com per exemple els coliformes, es pot avaluar l'eficiència d'eliminació de microorganismes patògens. El grau d'eliminació obtingut en sistemes horitzontals i

verticals és similar i oscil·la entre 1 i 2 unitats logarítmiques/100 ml aproximadament per tots els indicadors (Ottová, Balcaroyá i Vymazal, 1997). Aquest nivell d'eliminació no sol ser generalment suficient per produir efluent aptes pel rec agrícola, per exemple.

## 3.6. Piles de combustible microbià

### 3.6.1. Antecedents

Les piles biològiques, en anglès Microbial Fuel Cells (MFC), són una tecnologia emergent que es basa en la producció d'energia elèctrica a partir de substrats biodegradables presents en l'aigua residual (Logan, 2008).

Michael C. Potter va demostrar al 1911 l'ocurrència d'una força electromotriu entre dos elèctrodes que contenen bacteries. Aquestes bacteries, alliberaven energia elèctrica a partir de la desintegració de compostos orgànics. No obstant, no va ser fins a principis de l'any 2000 quan les piles van captar l'atenció de la comunitat científica. Aquesta atenció provenia del fet que les aigües residuals contenen compostos orgànics biodegradables (anomenats normalment matèria orgànica) que podien ser utilitzats per generar electricitat.

En els últims 10 anys, la densitat de potència obtinguda (expressada en W per m<sup>2</sup>) a partir de les piles biològiques ha augmentat de forma logarítmica (Logan, 2009). No obstant, cal optimitzar encara més les eficiències del procés.

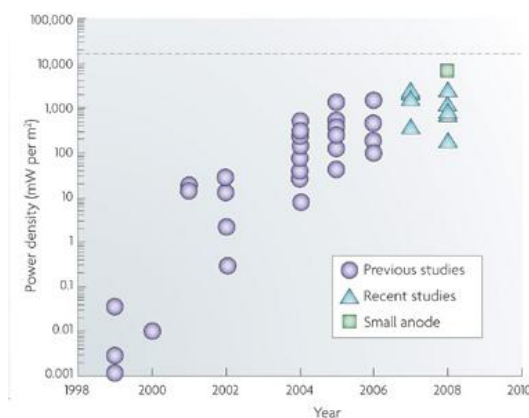


Figura 3.8. Evolució històrica de la densitat de potència obtinguda amb piles biològiques (Logan, 2009)

### 3.6.2. Fonaments

Els fonaments de les piles biològiques és molt semblant al funcionament d'una pila Daniell, la qual es separa en dos compartiments, la reacció d'oxidació (compartiment anòdic) i la de reducció (compartiment catòdic), amb l'objectiu de generar un corrent elèctric.



El rendiment ideal d'un MFC depèn de les reaccions electroquímiques que es produeixen entre un substrat orgànic tal com la glucosa a un baix potencial i l'acceptor final d'electrons amb un potencial alt, com l'oxigen (Rabaey i Verstraete, 2005). No obstant això, el voltatge ideal és incert, ja que els electrons es transfereixen a l'ànode del substrat orgànic a través d'una complexa cadena respiratòria que varia en funció de les tipologies de bacteris presents, i fins i tot varia per la mateixa bactèria quan les condicions de creixement són diferents.

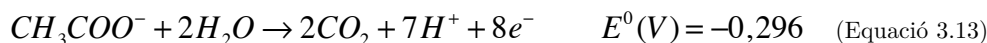
Les aigües residuals municipals contenen una gran quantitat de compostos orgànics que poden alimentar les MFC. La quantitat de la potència generada per les MFC en el procés de tractament d'aigua residual pot reduir la meitat de l'electricitat necessària en un procés de tractament convencional que consumeix molta energia degut a l'aireig dels fangs activats.

Mitjançant les MFC, en alguns casos es pot eliminar fins al 80% de la DQO (Liu i Logan, 2004) i obtenir una eficiència coulòmbica del 80% (Kim et al., 2005).

En les condicions típiques de MFC ( $T=293K$ ,  $pH=7$ ,  $p_{O_2}=0,2$  bar), el potencial d'un càtode d'aire és  $E_{CAT}=0,805$ , tal i com mostra l'Equació 3.12.



Mentre que el potencial anòdic pot ser tan baix com  $E_{AN}=-0,331$  V, depenent del cultiu microbià i el substrat orgànic, com per exemple l'Equació 3.13.



A partir del potencial redox de cada semireacció obtinguda de l'oxidació de la matèria orgànica a l'ànode i la reducció de l'oxigen al càtode, es pot calcular la diferència de potencial teòrica de la reacció, mitjançant l'Equació 3.14. En aquest cas, s'obté un valor de 1,1 V. Així doncs, el màxim voltatge que es pot obtenir amb aquestes reaccions, és aproximadament 1,1 V.

$$E_{fem}^0 = E_{càtode}^0 - E_{ànode}^0 = 0,805V - (-0,296)V = 1,1V \quad (\text{Equació 3.14})$$

Els potencials anteriors són valors de potencial estàndard normalitzats a partir del potencial de reducció o oxidació de l'hidrogen, el qual es considera que té un potencial de 0V en condicions estàndard (298K, 1 bar i una concentració de protons 1M). No obstant, el potencial real de la pila depèn de diferents factors com pot ser la concentració de les espècies que intervenen en la reacció, la temperatura i el pH entre d'altres. Es coneix que els potencials ideals de les MFC van des de diversos centenars de mV a més de 1000mV, però per tal de conèixer el potencial real de la pila s'utilitza l'equació de Nernst (Equació 3.15).

$$E_{fem} = E_{fem}^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln(\Pi) \quad (\text{Equació 3.15})$$

On:

- $F$  és la constant de Faraday.  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- $T$  és la temperatura en Kelvin.
- $E_{\text{fem}}^0$  és el potencial de la pila en condicions estàndard.
- $n$  és el nombre d'electrons intercanviats.
- $\Pi$  és el coeficient estequiomètric de la concentració dels productes entre el coeficient estequiomètric de la concentració de reactius.

Per altre banda, el potencial d'una reacció també es pot relacionar amb l'energia lliure de Gibbs mitjançant l'Equació 3.16.

$$E_{\text{fem}} = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (\text{Equació 3.16})$$

On:

- $n$  és el nombre d'electrons intercanviats.
- $F$  és la constant de Faraday.  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Així doncs, mentre que la diferència de potencial ha de tenir valors positius per indicar que la reacció es espontània, el calor d'energia lliure de Gibbs ha de tenir valors negatius per indicar que la reacció es produeix espontàniament. La pila biològica generarà energia elèctrica només si la reacció es termodinàmicament favorable (Logan et al., 2006).

Tot i així, el potencial de la MFC real sempre es menor que la seva potencial d'equilibri a causa de les pèrdues irreversibles. El voltatge màxim aconseguit fins ara és de 0,80V (Logan et al., 2006).

Les pèrdues, es poden classificar de la següent manera:

- Pèrdues òhmiques: En un MFC s'inclou tant la resistència al flux d'electrons a través dels elèctrodes i les interconnexions (Larminie i Dicks, 2000). Aquestes pèrdues es poden reduir al minimitzar la separació entre elèctrodes o augmentant la conductivitat de la solució al màxim tolerat pels bacteris per facilitar la transferència d'electrons.
- Pèrdues d'activació: Les baixes pèrdues d'activació es poden aconseguir augmentant la superfície de l'elèctrode, augmentant la temperatura de funcionament o mitjançant l'establiment d'un biofilm enriquit a l'elèctrode. Com més gran sigui la diferència de potencial redox, major és el guany d'energia metabòlica possible per als bacteris.
- Pèrdues de concentració: Aquestes pèrdues es produeixen quan la velocitat del transport de massa d'una espècie des de l'elèctrode limita la producció (Larminie i Dicks, 2000).

Un anàlisi de la corba de polarització d'un MFC pot indicar en quina mesura les diverses pèrdues poden contribuir a la caiguda de potencial. Aquestes mesures poden incloure la selecció dels bacteris i modificacions en la configuració de MFC com a millora de les estructures dels elèctrodes, electrocatalitzadors més eficients i l'espai entre els elèctrodes (Rhoads et al., 2005).

La generació d'energia d'un MFC es veu afectada per molts factors incloent el tipus de bacteri, tipus de biomassa i concentració, pH i temperatura (Liu et al., 2005b).

Amb un determinat sistema de MFC, els paràmetres de funcionament es poden regular per disminuir la polarització per al de millorar el rendiment d'un MFC.

Amb la modificació dels materials es pot augmentar el rendiment dels elèctrodes, ja que diferents materials d'ànode donen com a resultat unes pèrdues d'activació diferents. Amb la utilització dels elèctrodes de Pt s'obtenen unes densitats de potència superiors als obtinguts amb la utilització del grafit, però el seu cost és molt més elevat (Oh et al., 2004).

### **3.6.3. Avantatges i limitacions**

Les principals avantatges que presenten els MFC són:

- Possibilitat d'obtenir energia elèctrica a partir d'un substrat biodegradable.
- No es requereix un tractament posterior dels gasos (es produeix principalment diòxid de carboni i nitrogen gas).
- No es requereix aeració.
- Operen eficientment a temperatura ambient, i fins i tot, a baixes temperatures.
- Tenen aplicacions potencials en llocs allunyats amb absència d'infraestructura elèctrica. Convertint-se en una opció més d'energia renovable per als requeriments d'energia a nivell mundial (Rabaey i Verstraete, 2005).

El fet de que els bacteris alliberin electrons a un circuit extern amb una resistència controlable, permet controlar els processos de tractament de les aigües residuals a temps real, per tant, el valor del corrent elèctric produït servirà com a índex continu de l'eficiència del procés de tractament.

La tecnologia de MFC ha de competir amb la tecnologia de digestió anaeròbica metanogènica que té àmplies aplicacions comercials, ja que poden utilitzar la mateixa biomassa en molts casos per les produccions d'energia. Els MFC són capaços de realitzar la conversió de biomassa a temperatures inferiors a 20°C i amb baixes concentracions de substrat, dos aspectes que condicionen la utilització de digestors metanogènics en l'actualitat (Pham et al., 2006).

Un altre gran avantatge de MFC resideix en el fet que, a diferència de la digestió anaeròbica convencional, el qual és un procés de dos passos, la utilització de MFC permet la conversió directa a electricitat. Això és un gran avantatge ja que la

combustió de biogàs i la posterior conversió en electricitat és un procés amb un baix rendiment mitjançant el qual el 70% de l'energia continguda en el biogàs es malgasta (Pham et al., 2006).

A la Taula 3.4 es comparen els diferents paràmetres d'aquesta tecnologia amb el procés generalitzat de fangs actius o amb la digestió anaeròbia

Taula 3.4. Comparació de les diferents tecnologies de tractament d'aigües residuals (Adaptat de Serra, 2011)

	Fangs actius (Aerobi)	Digestió anaeròbia (UASB)	MFC
Grau d'eliminació (kg DQO · m <sup>-3</sup> · dia <sup>-1</sup> )	1	20	3
Producció de fangs (kg biomassa · kg <sup>-1</sup> DQO)	0,4-0,6	0,01-0,14	0,01-3
Producció energètica (kWh · kg <sup>-1</sup> DQO)	-1,2	3,8 (Calor) o 1,5 (Elèctric)	En estudi
Qualitat efluent	Bona	Baixa	Bona
Tractament de gasos	No	Preferiblement	No
Etaques de tractament	1	Múltiples	1

Es pot observar que el grau d'eliminació de DQO en el cas de les MFC és 3 vegades superior al tractament convencional de fangs actius, presentant també una menor producció de fangs. A més, les MFC ofereixen la possibilitat d'obtenir energia elèctrica cosa que significaria una gran disminució dels costos operacionals del procés de tractament de l'aigua residual.

Les MFC però, també tenen certes limitacions, per això es segueixen fent estudis tant en els materials, per reduir al mínim la resistència elèctrica interna, com en els dissenys que maximitzen l'àrea en que els bacteris electrògens es poden fixar i en l'eliminació dels materials cars com ara la presència de metalls nobles en el càtode, que han estat el centre de gran part de l'activitat de recerca.

### 3.6.4. Comunitat microbiana

Els bacteris responsables de la producció d'energia elèctrica s'anomenen bacteris exoelectrogènics i es caracteritzen per ser capaços d'oxidar o reduir compostos consumint o alliberant electrons a l'exterior de la cèl·lula. Es va produir un gran avenç quan es va descobrir la capacitat d'alguns microorganismes per a transferir electrons directament a l'ànode (Chaudhuri i Lovley, 2003, Kim et al., 2005). La varietat de bacteris capaços de tenir activitat exoelectrogènica tot just s'estan començant a descobrir.

La inoculació d'un MFC i el posterior procés d'aclimatació o enriquiment és fonamental (Logan et al., 2006), però en la majoria dels MFC no se sap quines espècies eren a l'inòcul i la manera com influeixen les espècies que dominen les MFC durant un rendiment òptim, ja que no existeixen mitjans de control en la determinació de la

composició de la comunitat.

Les comunitats del biofilm són filogenèticament diverses i aquesta diversitat els hi dóna la capacitat de degradar una àmplia varietat de compostos (Logan, 2008).

Com que els microorganismes involucrats en la generació d'electricitat han de transferir els seus electrons a un ànode, els bacteris identificats han de tenir aquesta capacitat i per tant, han de pertànyer al grup dels reductors de ferro, ja que tenen la particularitat de la utilització d'un acceptor d'electrons insoluble. Això és així per al cas de *Shewanella putrefaciens* (Kim et al. 2005) i *Geobacter spp.* (Nevin i Lovley 2000). La composició de la comunitat depèn de la configuració del MFC, de les condicions en les que opera, les fonts d'inòcul i dels substrats. De fet, hi ha alguna evidència empírica que relaciona que una major diversitat filogenètica condueix a una major diversitat funcional (Papadimitriou et al., 2010). Els cultius mixtos mostren major rendiment respecte els cultius purs aïllats en MFC. Amb diversitat filogenètica, fins i tot els materials recalcitrants com ara lignocelulosa i quitina que són més compostos més difícils de biodegradar, poden ser matèria disponible per a la generació d'electricitat.

Al haver-hi diversitat filogenètica, la població és més robusta de cara a condicions ambientals adverses com ara possibles canvis en la temperatura, velocitat de càrrega orgànica i altres paràmetres que poden influir en el metabolisme dels diferents microorganismes del biofilm.

A part de diversitat, també es necessari una certa abundància, ja que una monocapa de bacteris no poden generar altes densitats de corrent, i els fenòmens de conducció han de ser considerats en la capa de biofilm conjunt fins a desenes de micròmetres per explicar la generació actual de els nivells observats darrerament (Marcus et al. 2007).

La Figura 3.9 mostra una imatge capturada mitjançant un microscopi electrònic de rastreig d'un bacteri exoelectrogènic, del gènere *Shewanella*.

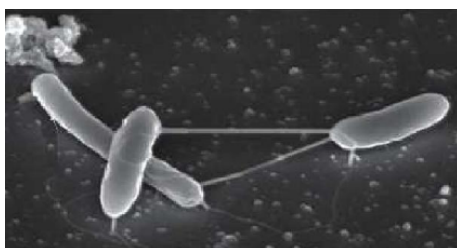


Figura 3.9. Imatge MER del bacteri *Shewanella* (Logan, 2009)

### 3.6.5. Piles microbianes de sediment (sMFC)

Les piles microbianes de sediment (sMFC) són una adaptació de les MFC. Les sMFC tenen un baix impacte ambiental, ja que tenen la capacitat de transformar la matèria orgànica en energia elèctrica sense el transport de la biomassa (Lovley, 2006).

Les sMFC consisteixen típicament d'un elèctrode ànode incrustat al sediment de l'aiguamoll on hi dominen les condicions anaeròbiques i un elèctrode càtode en suspensió a la columna d'aigua per sobre de l'elèctrode d'ànode i es troba en condicions aeròbies.

El model general és que la matèria orgànica complexa se sotmet a hidròlisi mediada per microorganismes i és separada en fraccions de cadenes llargues incloent àcids grassos, compostos aromàtics, sucres fermentables i aminoàcids (Lovley, 2006). Les dues últimes fraccions es processen addicionalment a través de la fermentació microbiana i produeixen àcids orgànics tals com acetat, lactat, propionat, butirat, succinat i formiat. Aquests productes, a la vegada, són coneguts per donar suport al creixement de bacteris reductors de ferro capaços de la transferència extracel·lular d'electrons (per exemple, *Geobacter spp.*).

En la Figura 3.10, es mostra el model per a la producció d'electricitat a les sMFC on es pot observar que la font d'electrons per sMFC és la matèria orgànica emmagatzemada en els sediments.

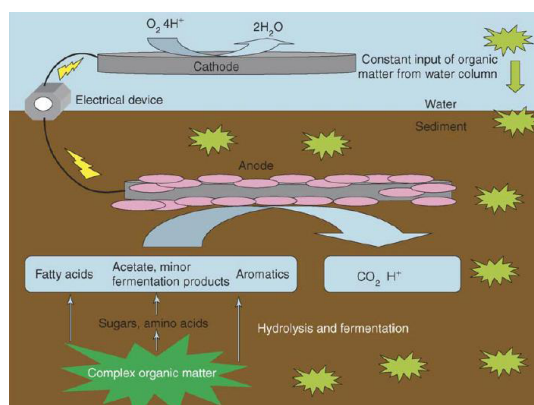


Figura 3.10. Representació esquemàtica dels processos produïts en les sMFC (Lovley, 2006)

Les plantes vives realitzen la fotosíntesi mitjançant l'energia solar, fixant així el diòxid de carboni i convertint-la en carbohidrats. Depenent de les espècies de plantes, l'edat, i les condicions ambientals fins el 40% de la xarxa carboni pot transferir des de les seves fulles fins a les seves arrels (Lynch i Whipps, 1990).

El sistema d'arrels de la planta produeix i allibera diferents tipus de compostos orgànics a terra, que inclouen (1) exsudats: sucres, àcids orgànics, etc. (2) les secrecions: carbohidrats polimèrics i enzims, (3) lisats: materials cel·lulars morts; i (4) els gasos: etilè i CO<sub>2</sub> (Uren, 2001).

El total d'aquests processos d'alliberament es diuen rizodipòsits i els seus productes, són utilitzats per les sMFC com a substrat per a la producció d'energia renovable.

La idea principal és que les plantes produeixen rizodipòsits, majoritàriament en

forma de hidrats de carboni, i els bacteris converteixen aquests rizodipòsits en energia elèctrica a través de la pila de combustible.

Els microorganismes utilitzen l'ànode com a donador d'electrons per a l'obtenció d'energia metabòlica. Aquests electrons flueixen a causa de la diferència de potencial, des de l'ànode a través d'un circuit elèctric amb una càrrega o una resistència al càtode. Per tant, es genera energia elèctrica que pot ser utilitzada.

En els sMFC, a diferència de les MFC, no existeix una membrana que separa els elèctrodes, sinó que el límit de separació entre ambdós elèctrodes es troba localitzat espacialment entre les zones aeròbiques i anòxiques (Rezaei et al., 2007).

L'energia és alliberada a través de semireaccions redox espacialment separats que es produeixen en l'ànode i el càtode. La reacció neta és l'oxidació de carboni orgànic i l'acceptor final d'electrons és l'oxigen. Tot i així, existeix una àmplia gamma de possibles donadors d'electrons per sMFC.

#### *3.6.5.1. Aplicacions*

El medi ambient es extremadament dinàmic i no està subjecte al control típic d'un laboratori. En conseqüència, els estudis sMFC han de fer un esforç per comprendre el grau en que les fluctuacions naturals influeixen en el rendiment sMFC i la variabilitat espacial o temporal. Les fluctuacions naturals, com els canvis de temperatura, els cicles de les mareas (en el cas de piles de combustible microbià de sediment situat en un ambient marí), les variacions de pressió, els canvis en el flux d'aigua, la salinitat, la conductivitat i l'oxigen dissolt, són paràmetres que poden influir fàcilment a la fisiologia microbiana i el rendiment de les sMFC.

El tipus d'entorn en què les sMFC es poden implementar és limitada degut a les limitacions inherents de la fisiologia microbiana, ja que el creixement es troba influenciat degut als canvis en el nivell d'oxigen, pH, temperatura, nutrients, entre d'altres.

##### *3.6.5.1.1. Ambients marins*

La pila de combustible en ambients marins genera energia mitjançant l'oxidació de la matèria orgànica present en els sediments amb l'oxigen de l'aigua de mar. Obté energia mitjançant la utilització d'un gradient redox d'origen natural que s'estén per l'aigua de mar. A poca profunditat de la columna d'aigua, es troben ambients aerobis, i l'ambient reductor es troba a pocs centímetres sota la superfície del sediment (Reimers et al., 2001). Aquests sistemes doncs, consisteixen típicament en un ànode que es troba incrustat en els sediments marins anaeròbics que es troba connectat a un càtode situat en una zona aeròbica.

Inicialment es van informar que els sistemes de sMFC marins generaven una densitat de potència estables que es trobava entre 10 i 20  $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$  d'àrea de superfície de l'ànode, amb uns valors màxims de fins 28  $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$  (Reimers et al. 2001).

L'aigua de mar té una conductivitat d'aproximadament 25-40  $\text{mS cm}^{-2}$  (que varia en



funció de la temperatura). A causa de l'alta conductivitat de l'aigua de mar, es troba influenciada la transferència electrònica i per tant, el rendiment de les sMFC.

Diferents experiments de laboratori van ser duts a terme per demostrar que la generació d'energia podria millorar amb la presència de substrat orgànic en el sediment (Rezaei et al. 2007). Per això posteriors estudis van anar destinats a estudiar les piles de sediment en camps d'arròs.

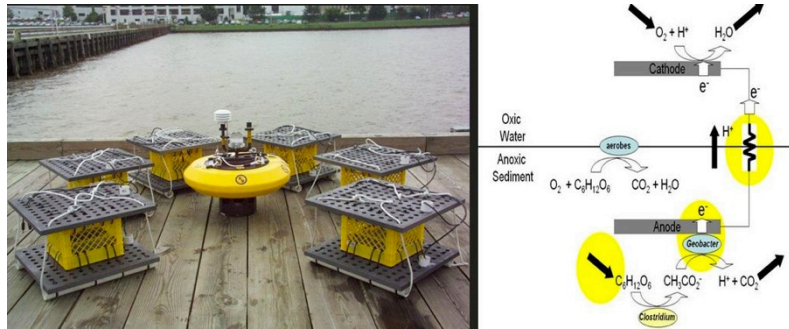


Figura 3.11. Piles en ambients marins (Logan et al., 2006)

#### 3.6.5.1.1. Camps d'arròs

Un camp d'arròs inundat és una parcel·la de terra cultivable que s'utilitza per al cultiu d'arròs i altres cultius semiaquàtics. Quan un camp d'arròs s'inunda, el sòl immediatament per sota de la superfície esdevé anaeròbic (Takai, 1969), i s'estableix una comunitat de microorganismes anaerobis composta principalment per bacteris reductors de sofre, bacteris reductors de ferro, bacteris de fermentació i arqueobacteris metanogènics (Chin et al. 1999). Atès que es coneix la formació d'un gradient de potencial en un camp d'arròs format entre el sòl i l'aigua inundada, es preveu que podria operar un sistema de sMFC.

No obstant això, Kaku et al. (2008) va descobrir que els compostos orgànics excretats a partir d'arrels d'arròs (és a dir, exsudats de les arrels) van contribuir en gran mesura a la generació d'electricitat.

Les sMFC situades en el sòl de camps d'arròs tenen una elevada concentració de compostos orgànics. Aquests compostos orgànics són utilitzats per els sistemes sMFC per la generació d'energia. Amb la realització de diferents estudis, es va poder demostrar que hi ha un cert nivell de la relació positiva entre la concentració dels compostos orgànics i la sortida elèctrica, el que suggereix que els rizodipòsits formats per compostos orgànics excretats a partir d'arrels van ser utilitzats com a combustible per a generar electricitat en els sMFC.

Diversos estudis han demostrat que l'ombregat artificial de les plantes d'arròs durant dia inhibeix la generació d'electricitat, per tant, es confirma que el procés de la fotosíntesi té una importància especial a l'hora de la generació d'electricitat.

La densitat de potència màxima en un camp d'arròs s'estima en aproximadament  $6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ , el qual és més baix que els valors d'energia reportats per els sistemes marins ( $\approx 20 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) (Reimers et al. 2001).



A la Figura 3.12 es mostra un diagrama esquemàtic de les reaccions que es produeixen en l'ànode i el càtode en una sMFC instal·lada en un arrossar.

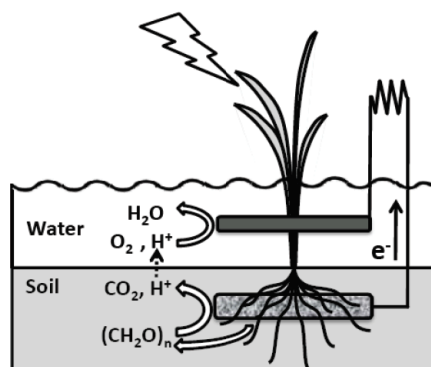


Figura 3.12. Esquema de piles en camps d'arròs (Watanabe et al., 2010)

#### 3.6.5.1.2. Aiguamolls construïts

Una multitud de característiques diferents com ara el tipus d'aiguamolls construïts, la tipologia de matriu del sòl, la presència o absència de la vegetació en el sistema, condiciona diferents aspectes com ara l'estructura de la comunitat microbiana, la distribució espacial, i els diferents aspectes de la seva activitat en els entorns construïts.

Una altra font de variació espacial i temporal dels paràmetres ambientals en aiguamolls artificials és l'activitat de vegetació. Les plantes poden modificar activament propietats a la zona de les arrels a través de l'alliberament d'oxigen i l'exsudació de compostos orgànics de baix pes molecular. Això significa que, a més de l'avaluació de la dinàmica temporal de l'estructura de la comunitat microbiana i l'activitat en aiguamolls construïts hi ha una necessitat d'estratègies de mostreig d'alta resolució per estimar la variació espacial de paràmetres microbians (Truu et al., 2009).

Calen més investigacions destinades a augmentar la producció de rizodipòsits, l'eficiència de conversió d'energia en el MFC, l'escalament de la tecnologia i una major integració de la planta i l'ànode que permeti un major rendiment i una tecnologia més a prop de l'aplicació pràctica.

#### 3.6.5.2. Paràmetres influents en la producció elèctrica

La producció elèctrica obtinguda per les piles biològiques depèn de multitud de paràmetres.

##### 3.6.5.2.1. Configuració dels elèctrodes

La distància que hi ha entre l'ànode i el càtode influeix en les actuacions de les sMFC, ja que afecta la difusió de protons des de l'ànode al càtode (Cheng et al. 2006).

La matriu que envolta els elèctrodes també s'ha de considerar com a un factor determinant, ja que les sMFC que es troben establertes en les costes marines poc profundes, com que la força iònica és alta en l'aigua de mar tenen facilitats a l'hora de realitzar la transferència d'electrons.

#### 3.6.5.2.2. Presència microbiològica en les arrels

Les sMFC es desenvolupen utilitzant sòls com inòculs. Normalment en els sMFC s'inoculen amb comunitats microbianes aclimatades. El fet de que en el sòl s'hi estableixin grans quantitats de bacteris exoelectrogènics que s'adapten a l'ambient del sòl facilita la sortida elèctrica.

#### 3.6.5.2.3. Llum solar

La llum solar afecta en gran mesura a les quantitats de compostos orgànics produïts per les arrels. Per tant, la fotosíntesi de les plantes és necessària per a la generació d'electricitat.

#### 3.6.5.2.4. Resistència externa

Les càrregues externes poden influir en la producció elèctrica. Mitjançant corbes de polarització es pot determinar el valor de la resistència interna del sistema i per tant, determinar la resistència externa òptima del sistema. Si la resistència externa aplicada en el sistema és massa elevada, es limita el pas d'electrons per part dels microorganismes al càtode, limitant d'aquesta manera el potencial de producció elèctrica.

#### 3.6.5.2.5. Exsudats de les arrels

De mitjana, el 40% de compostos orgànics fotosintetitzats són distribuïts per les plantes cap a les arrels. Per tant, una part d'aquests compostos orgànics són alliberats per les arrels a la rizosfera (Marschner, 1995). Diferents experiments realitzats indiquen que la generació d'electricitat depèn de la presència d'exsudats a les arrels (Kaku et al., 2008), el que suggereix que una millor producció d'exsudats per part de les plantes permetrà a les sMFC funcionar d'una manera més eficient.

Hi ha altres factors que estan relacionats entre si i afecten de manera directa a la producció elèctrica però que encara no s'han valorat de manera quantitativa:

- Estat de maduresa de les plantes: Afectarà a la concentració d'oxigen dissolt, per tant, tindrà influència de manera directa al potencial redox de la zona aeròbia. Com més alta sigui l'activitat de les plantes, més disponibilitat d'oxigen hi haurà i com a conseqüència, el valor de potencial a la zona del càtode tindrà un valor més positiu.
- Profunditat de l'aiguamoll: Com més profund sigui l'aiguamoll, menor serà la concentració d'oxigen i per tant, més reduït es trobarà la zona anòxica de l'ànode, obtenint d'aquesta manera un valor més negatiu i es podrà obtenir una diferència de potencial més elevada.
- Potencial redox: El potencial redox és un paràmetre que es veu afectat per a molts factors en els aiguamolls de flux subsuperficial horitzontal com ara pel nivell de l'aigua, la concentració d'oxigen dissolt, l'activitat dels microorganismes, per la presència i activitat fotosintètica de les plantes, i per la concentració d'acceptors d'electrons.
- Càrrega orgànica superficial: En aquest estudi en concret es vol mirar l'afectació

d'aquest paràmetre en la producció elèctrica. S'ha de considerar que una major presència de matèria orgànica ha de donar com a resultat ambients més reduïts, que poden augmentar substancialment la diferència de potencial respecte la zona més superficial.

Tot i que com s'ha vist les sMFC son àmpliament utilitzades per a reduir la quantitat de matèria orgànica present en les aigües residuals, en aquest projecte, no s'utilitza aquest potencial de depuració ja que la superfície anòdica utilitzada en aquest cas no seria suficient.

Per tant, no s'ha de mirar les sMFC com una opció de tractament secundari ja que aquesta funció ja l'adopta l'aiguamoll, sinó que l'objectiu de les piles estudiades serà exclusivament el control de la producció elèctrica.

## 4. Materials i mètodes

### 4.1. Introducció

La present tesina s'ha realitzat en una planta pilot d'uns aigües residuals construïts del Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental (DEHMA) ubicat en el terrat de l'edifici D1 del Campus Nord de la Universitat Politècnica de Catalunya. Aquests aigües residuals tracten les aigües residuals provinents dels habitatges situats al nord-oest del barri de Pedralbes. Aquesta aigua residual arriba d'una xarxa unitària captada per una bomba situada a una claveguera del carrer Gran Capità.

La ubicació de la planta pilot permet connectar-se a la xarxa elèctrica i al mateix temps disposar d'una mànega d'aigua i punts de desguàs, ja instal·lats, de fàcil connexió a la xarxa municipal que permeten evacuar l'aigua de sortida dels aigües residuals una vegada ja ha estat tractada.

El laboratori on s'han dut a terme les anàlisis químiques es localitzen en les plantes inferiors de l'edifici.

### 4.2. Descripció de la planta pilot

El sistema de tractament d'aigua residual instal·lat al edifici D1 de l'ETSECCPB conté les següents estructures:

- Bombes de captació d'aigua residual a la xarxa unitària i col·lector d'arribada.
- Bomba d'enviament d'aigua residual a la planta de tractament.
- Pretractament consistent en unes reixes de matèria grossa.
- Tanc d'emmagatzematge d'aigua residual amb capacitat per 1 m<sup>3</sup>.
- Bombeig del cabal i conducció al tractament primari.
- Tractament primari consistent en 2 decantadors circulars i 1 HUSB.
- Bombeig del cabal i conducció a una part del tractament secundari.

- Tractament secundari de depuració consistent en vuit aiguamolls construïts de flux subsuperficial.
- Reservoiris controladors del cabal de sortida de cada aiguamoll.
- Abocament a la llera pública.
- *Bypass* general de la planta.
- Tanc d'emmagatzematge d'aigua potable.
- Tancs amb flotador controladors de nivell.
- Vàlvules de pas i vàlvules antiretorn a les sortides dels aiguamolls.

La Figura 4.1 mostra de forma esquematitzada el funcionament de la planta pilot dels aiguamolls construïts.

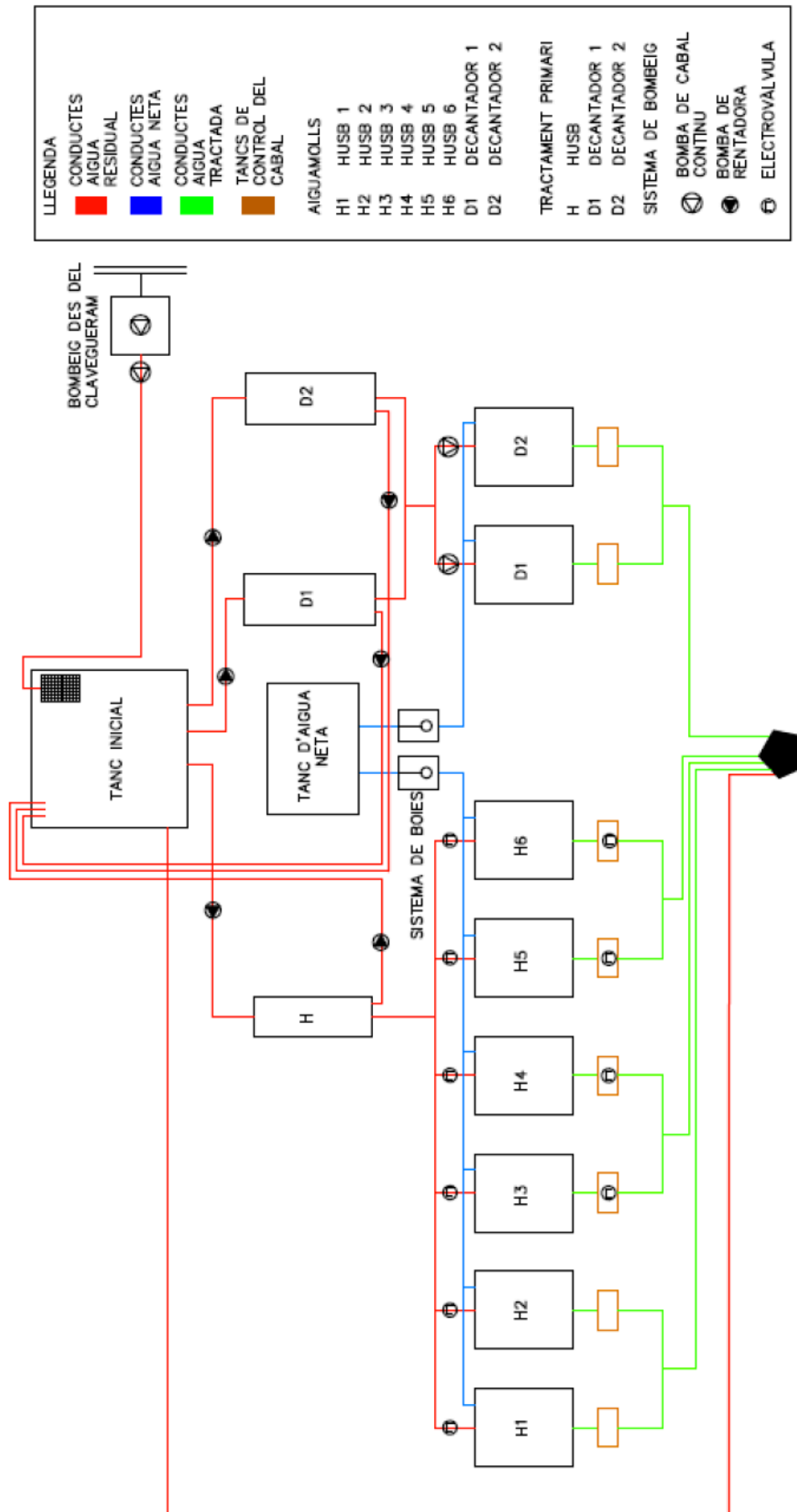


Figura 4.1. Esquema de la planta pilot de tractament d'aigües residuals del DEHMA ubicada a l'ETSECCPB

A l'esquema de la planta pilot representat en la Figura 4.1, es mostra que el tractament primari pot ser realitzat mitjançant un decantador o mitjançant un HUSB. En aquesta tesina, s'avaluaran els aiguamolls H3, H4, H5 i H6 els quals són alimentats mitjançant el HUSB. S'han distribuït els 4 aiguamolls en baixa càrrega i alta càrrega, fent dues rèpliques en cada cas. Els aiguamolls H3 i H5 han rebut  $21 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , fent la funció d'aiguamolls de baixa càrrega, mentre que els aiguamolls H4 i H6 han rebut  $63 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , fent la funció d'aiguamolls d'alta càrrega.

#### 4.2.1. Pretractament

L'aigua residual captada a la xarxa unitària situada al Carrer Gran Capità situat al barri de Pedralbes de Barcelona, és conduïda a través d'un col·lector al laboratori del soterrani del DEHMA. A la claveguera de captació d'aigua residual hi treballen dos bombes connectades i controlades amb el tanc d'emmagatzematge d'aigua residual amb capacitat per  $1 \text{ m}^3$  (Figura 4.2A). El tanc té dimensions de  $100 \times 120 \times 100 \text{ cm}$  i s'alimenta per la part superior, que està oberta, per tal d'evitar els processos anaeròbics.

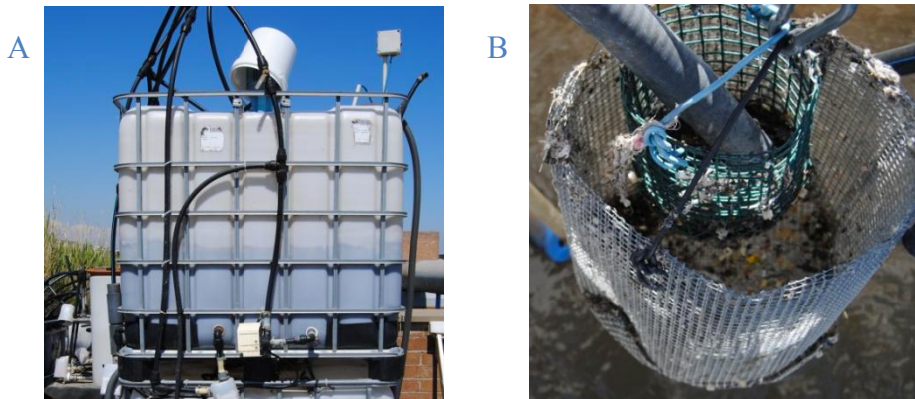


Figura 4.2. Tanc d'emmagatzematge d'aigua residual (A) i reixa de desbast del pretractament (B)

Aquest tanc disposa d'un sistema amb boia que controla el nivell del mateix, i quan el nivell és inferior al marcat encén les dues bombes de captació.

El tanc es proveeix amb un aparell mesclador, que es troba fixat a la part superior, per tal d'evitar la sedimentació dels sòlids que podrien originar-se a la seva base i, per tant, podrien ser els principals causants d'una possible obturació de l'aixeta de sortida.

La línia de tractament s'inicia amb un pretractament constituït per una reixa de desbast fet de tela metàl·lica amb xarxa plàstica i una malla de  $0,4 \text{ cm}$  just a l'entrada del tanc d'emmagatzematge (Figura 4.2B).

La reixa de desbast és el primer tractament que rep l'aigua residual. Reté els sòlids gruixuts i flotants com ara fulles i teixits existents a l'aigua i que pertorben el funcionament de la planta. S'han construït tres cubs per tal de facilitar les tasques i no detenir l'operativitat del sistema quan es requereixi buidar i netejar per acumulació de matèria gruixuda.

#### 4.2.2. Tractament primari

Seguidament l'aigua passa a un HUSB (*Hydrolytic Upflow Sludge Bed*) que fa la funció d'un tractament primari. Consisteix doncs en una part prèvia d'un sistema de tractament basat en la digestió anaeròbia, on l'aigua flueix pel seu interior de manera ascendent, és a dir, l'afluent entra per la part inferior del reactor, travessa tot el perfil longitudinal, i surt l'aigua més clarificada per la part superior, la qual serà bombejada al tractament secundari.

En el HUSB, específicament, l'aigua residual es sotmet a un pas d'hidròlisi en condicions anaeròbies, sense passar per a més etapes d'aquesta digestió anaeròbia, i pot substituir els decantadors convencionals en el tractament primari. Amb aquesta hidròlisi, els components d'elevat pes molecular són degradats a substàncies solubles de baix pes molecular per acció de bacteries anaeròbies, aconseguint matèria orgànica més fàcilment biodegradable.

Els avantatges del tractament d'hidròlisi directa de l'aigua residual domèstica són els següents:

- Es retira un elevat de percentatge de matèria en suspensió.
- S'estabilitza el fang, total o parcialment.
- Incrementa la biodegradabilitat de la DQO restant.
- Promou l'eliminació subseqüent de nutrients com el nitrogen i el fòsfor.

A la planta pilot, el HUSB consisteix en un cilindre de PVC amb un diàmetre de 30 cm i una altura de 180 cm. D'altra banda, el HUSB disposa de 5 aixetes posicionades en vertical a diferents altures: la primera està a 48 cm sobre el sòl i, les següents, cada 15 cm.



Figura 4.3. HUSB de la planta pilot



Es distingeixen dos temps de retenció diferents per tal d'aconseguir la separació de fases: el temps de retenció de l'aigua, i el temps de retenció dels sòlids. El segon, que té un temps de retenció major, forma un llit de fangs on algunes substàncies solubles quedaran adsorbides. D'aquesta manera tant la matèria orgànica particulada com la soluble que quedin retingudes poden experimentar solubilització i fermentació.

S'ha realitzat un seguiment setmanal per a mantenir una concentració constant a 10 g de sòlids volàtils  $\cdot L^{-1}$ . Per a realitzar aquest seguiment, s'ha analitzat 7 mostres; una referent a l'aigua d'entrada procedent del tanc d'emmagatzematge, 5 mostres procedent de les aixetes del HUSB situades a diferents alçades i finalment, una mostra de la sortida del tractament. Les mostres són filtrades amb uns filtres de vidre amb un diàmetre de porus de 47 mm i es posa a l'estufa a 60°C durant 24 hores per tal d'obtenir el valor de sòlids volàtils en aquests punts. Una vegada obtingut els pesos en sec, es fa una mitjana per tal de saber la concentració de sòlids en el HUSB. Finalment, es calcula la quantitat de massa que sobra per tal que la concentració es trobi constant i es realitza la purga per l'aixeta situada a la part inferior ja que és on la concentració es troba més elevada.

### **4.2.3. Tractament secundari**

Una vegada s'ha aplicat el tractament primari, l'aigua té menys quantitat de matèria en suspensió, per tant, es bombeja a una arqueta de distribució on el cabal bombejat es reparteix als vuit aiguamolls mitjançant vuit bombes i vuit variadors de freqüència diferents que són els que permetran variar el cabal a tractar pels diferents aiguamolls.

El tractament secundari consisteix en eliminar, per mitjans biològics, part de la càrrega contaminant que queda en l'aigua després d'haver rebut un tractament primari.

L'afluent de cada aiguamoll és repartit en tot l'ample del llit granular a través d'una canonada foradada ubicada a la capçalera. La recollida de l'aigua efluent es realitza amb una canonada perforada assentada sobre el fons de l'aiguamoll. Aquesta canonada connecta amb una altra en forma de "L" invertida i l'altura és regulable en funció del nivell d'aigua que es vulgui mantenir dins de l'aiguamoll, que en aquest cas, serà 30 cm.

Finalment l'aigua ja tractada s'aboca a una riera com es mostra a l'esquema de tractament representat en la Figura 4.1.

La planta pilot per tant, consisteix en vuit aiguamolls, els quals es troben repartits en quatre tancs. Cada tanc, es troba dividit en dues parts mitjançant plaques de PVC fixades amb silicona.

Les característiques dels aiguamolls utilitzats en la realització d'aquest estudi, es troben resumides en la Taula 4.1.

Taula 4.1. Característiques dels aiguamolls

Camp	Paràmetre	Valor	Unitats
Dimensionament de l'aiguamoll	Llargada	70,50	cm
	Amplada	55,25	cm
	Alçada	39	cm
	Superfície	0,39	m <sup>2</sup>
	Diàmetre canonada interior	20	cm
Nivells a l'aiguamoll	Grava	35	cm
	Aigua	30	cm
Volums	Aiguamolls	0,15	m <sup>3</sup>
	Grava	0,14	m <sup>3</sup>
	Aigua	0,05	m <sup>3</sup>
Porositat	Grava	0,4	-

D'aquesta manera, cada tanc inicial conté dos aiguamolls tal i com es mostra a la Figura 4.4 i 4.5.



Figura 4.4. Tractament secundari: planta pilot dels vuit aiguamolls construïts



Figura 4.5. Tractament secundari: aiguamolls H3, H4, H5 i H6

Els aiguamolls es troben recoberts amb una membrana impermeabilitzant de cautxú per tal que siguin el més fidels possible als aiguamolls reals, els quals s'hi realitzen operacions de compactació del terreny, o bé es realitzen aportacions de argila o s'utilitzen membranes sintètiques per tal de confinar el sistema i prevenir la contaminació de les aigües subterrànies.

Al mig de cada aiguamoll, hi ha una canonada perforada, per a permetre el pas de l'aigua procedent del tractament primari, d'uns 20 cm de diàmetre, on hi haurà instal·lades les sMFC.

La Figura 4.6 representa un dels tancs, que conté dues rèpliques del mateix aiguamoll i hi ha representades les dimensions dels aiguamolls amb dues rèpliques de piles microbianes de sediment a cada aiguamoll per tal de contrarestar dades obtingudes.

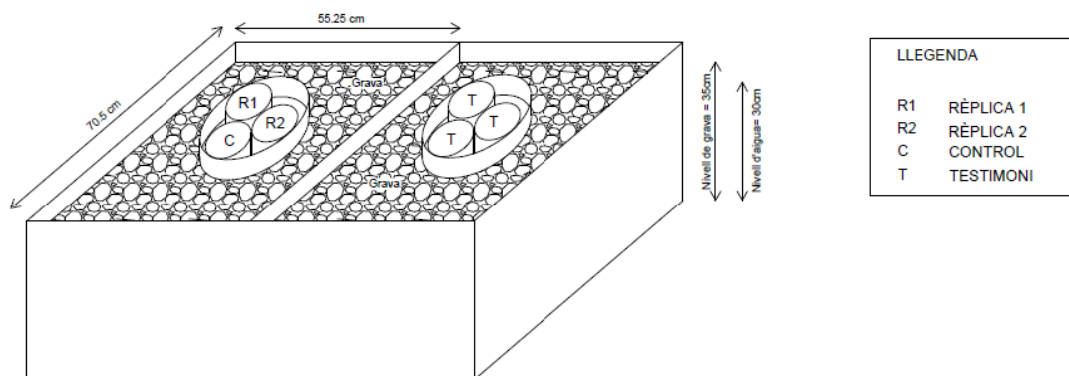


Figura 4.6. Dimensions d'un aiguamoll de la planta pilot amb dues rèpliques i una pila control

A la Taula 4.2 es mostren les característiques dels elements que formen els aiguamolls utilitzats en l'estudi.

Taula 4.2. Característiques dels elements que formen els aiguamolls

<b>Tipus de grava</b>	$D_{60}=7,3$ mm i $C_u=0,8$ mm
<b>Tipus de membrana impermeabilitzant</b>	De cautxú sintètic EPDM vulcanitzat (Giscosa)
<b>Tipus de plantes</b>	Phragmites Australis (Canyís)

L'interior de la canonada, també s'utilitza per a l'obtenció d'una mostra representativa de l'aigua que s'està tractant dins de l'aiguamoll i per tant, les característiques de l'aigua en les que treballen les sMFC.

Amb l'objectiu de poder agafar una mostra representativa de la part del fons de i facilitar d'aquesta manera els mostrejos, s'han utilitzat unes bombes peristàltiques CPM-045/5.A, amb un tub de 4,8 mm de diàmetre, una potència de 16,5W – 37,5rpm i un cabal de 3,2 L/h.

El cabal d'aigua residual tractat per un aiguamoll construït depèn d'uns paràmetres de disseny fixats: temps de residència hidràulica (TRH) i la càrrega orgànica a l'entrada, mesurada en funció de la demanda bioquímica d'oxigen ( $DBO_5$ ). Les condicions que la bibliografia recomana que es compleixin per a un bon tractament són:

- TRH: entre 3 i 15 dies segons l'EPA.
- Càrrega orgànica: Ha de ser menor a 6 g de  $DBO_5 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  segons l'EPA.

En aquest estudi, s'han instal·lat dues repliques de sMFC en quatre dels vuit aiguamolls de la planta pilot, H3 i H5 amb baixa càrrega orgànica ( $21 L \cdot d^{-1}$ ) i H4 i H6 amb alta càrrega orgànica ( $63 L \cdot d^{-1}$ ).

El valor de  $156,6 g/m^3$  és un valor de  $DBO_5$  obtingut a partir dels anàlisis realitzats corresponents a l'afluent dels aiguamolls considerant que el tractament primari es el HUSB.

$$\frac{156,6g DBO_5}{m^3} \cdot \frac{1m^3}{1000L} \cdot \frac{21L}{1d} \cdot \frac{1}{0,39m^2} = 8,4 \frac{g}{m^2 \cdot d}$$

$$\frac{156,6g DBO_5}{m^3} \cdot \frac{1m^3}{1000L} \cdot \frac{63L}{1d} \cdot \frac{1}{0,39m^2} = 25,3 \frac{g}{m^2 \cdot d}$$

- Càlcul del temps hidràulic de permanència (TRH)

$$TRH = \frac{Volum(m^3)}{Cabal\left(\frac{m^3}{s}\right)} = \frac{0,05}{0,021} = 2,38d$$

$$TRH = \frac{Volum(m^3)}{Cabal\left(\frac{m^3}{s}\right)} = \frac{0,05}{0,063} = 0,79d$$

A la Taula 4.3 es mostren els cabals, les càrregues orgàniques i el temps de residència hidràulic que s'ha aplicat en cada aiguamoll. Els valors de càrrega orgànica utilitzats en els aiguamolls H4 i H6 són molt superiors als recomanats per la bibliografia en el tractament de les aigües residuals, però l'objectiu d'aquest estudi no és avaluar l'eficiència d'eliminació dels diferents contaminants, sinó determinar l'efecte de la càrrega orgànica en la producció elèctrica.

Taula 4.3. Classificació dels aiguamolls segons la càrrega orgànica

Tractament primari	Cabal	Càrrega orgànica	TRH	Codi identificació
HUSB	21 L · d <sup>-1</sup>	8,4 g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>	2,38 dies	H3
	63 L · d <sup>-1</sup>	25,3 g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>	0,79 dies	H4
	21 L · d <sup>-1</sup>	8,4 g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>	2,38 dies	H5
	63 L · d <sup>-1</sup>	25,3 g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup>	0,79 dies	H6

#### 4.2.4. Sistema controlador del nivell d'aigua dels aiguamolls

El nivell d'aigua dins l'aiguamoll es controla mitjançant un conjunt de tubs regulables que, pel sistema de vasos comunicants, mantenen l'aigua a un nivell de 30 cm. Així doncs, quan entra aigua a l'aiguamoll, en surt el mateix volum mantenint-se el nivell constant.

Les altes temperatures durant l'estació d'estiu, provoquen la disminució del volum hídric a l'interior dels aiguamolls per evaporació de l'aigua i pel consum de les plantes mitjançant l'evapotranspiració.

La planta pilot consta d'un tanc emmagatzematge d'aigua potable i de tres vàlvules flotadors que controlen el nivell al llit de l'aiguamoll mitjançant el mètode de vasos comunicants amb l'objectiu de mantenir el nivell constant, contrarestant així l'efecte produït per les altes temperatures.

### 4.3. Naturalesa de les sMFC

Com s'ha comentat en l'apartat anterior, la planta pilot consta de 8 aiguamolls construïts. A cada aiguamoll hi han instal·lades tres sMFC, dues són rèpliques per assegurar la fiabilitat dels resultats de producció elèctrica i per tant, es troben connectades a un enregistrator de dades amb una resistència de 1000Ω, mentre que la tercera pila, és l'anomenada pila control, ja que no està connectada. Aquesta pila control, servirà per a observar les comunitats microbianes que s'instal·len en els testimonis de forma natural i poder comparar-ho amb les comunitats que s'instal·len quan els testimonis es troben connectats a una resistència.

### 4.3.1. Elèctrodes

Les sMFC consisteixen en tres elèctrodes amb 20 unitats de grafit (Alfa Aesar, Alemanya) amb un diàmetre de 50mm i una llargada de 102mm aproximadament.

Les sMFC són polivalents, és a dir, tenen dos ànodes situats a 15 i 25 cm de profunditat respecte el nivell d'aigua i un càtode situat 5 cm per sota el nivell de columna d'aigua.

Els tres elèctrodes van ser construïts, com la resta de la planta pilot, amb anterioritat a aquest projecte, i van ser construïts de la mateixa manera, per tant les capses que contenen les peces de grafit on s'instal·larà el biofilm encarregat de produir el transport d'electrons tenen les mateixes dimensions 25x30x10 mm. El material de la malla que s'observa a la Figura 4.7 és d'acer inoxidable 316 L ja que mitjançant l'addició de molibdè s'aconsegueix una millor resistència en una gran varietat d'ambients, evitant també la corrosió del material al trobar-se permanentment en contacte amb l'aigua. Per assegurar un rendiment consistent a llarg termini, l'ànode sMFC ideal ha de ser impermeable a la corrosió d'agents biològics o abiòtics.

Simultàniament només pot estar connectat un ànode i un càtode, però el fet que les sMFC siguin polivalents, permetrà comparar la diferència de potencial redox d'una mateixa sMFC situada en un mateix aiguamoll però en diferents profunditats ja que d'aquesta manera, en futurs estudis es podrà determinar la distància que permet maximitzar la diferència de potencial i per tant la producció elèctrica teòrica.

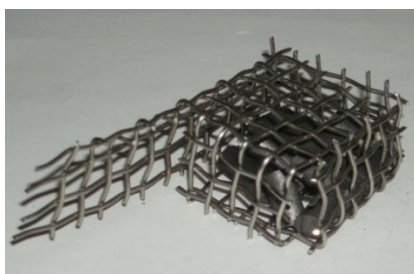


Figura 4.7. Un elèctrode

Els tres elèctrodes es troben a les seves profunditats corresponents dins una reixa de plàstic tubular de 5 cm de diàmetre i reomplert amb grava lliure d'impureses, que es la matriu sòlida sense corrent.

### 4.3.2. Connexions elèctriques

Els elèctrodes, estan connectats mitjançant un cable a la resistència externa de 1000 $\Omega$ , tancant així el circuit elèctric.

A la Taula 4.4 es mostren les principals característiques en relació al disseny i les condicions d'operació de la pila biològica de sediment utilitzada per dur a terme el present estudi.



Taula 4.4. Principals característiques de la sMFC

	Ànode (15 i 25 cm)	Càtode (5 cm)
Elèctrode	Grafit ( <i>CYMIT QUÍMICA SL</i> )	
Proveïdor	Alfa Aesar (Alemanya)	
Tipus	Cilindres	
Llargada	10 mm	
Diàmetre	5 mm	
Unitats	20	
Superfície	94,3 cm <sup>2</sup>	

La bibliografia dona els valors de producció elèctrica referenciada en la superfície anòdica de les sMFC, per tant, per obtenir valors comparables, s'ha de calcular la superfície a partir dels valors de la Taula 4.4.

- Superfície anòdica real.

$$S_{\text{anòdica-real}} = 2\pi rh + 2\pi r^2$$

$$S_{\text{anòdica-real}} = 2\pi \cdot 0,5 \cdot 1 + 2\pi \cdot 0,5^2$$

$$S_{\text{anòdica-real}} = 4,71 \text{ cm}^2$$

La superfície anòdica per a un element de grafit és de 4,71 cm<sup>2</sup>, però com que es van utilitzar vint unitats de grafit, s'ha de multiplicar aquest valor, obtenint un valor de superfície anòdica total de **94,3 cm<sup>2</sup>**.

- Superfície anòdica projectada.

$$S_{\text{anòdica-projectada}} = b \cdot a$$

$$S_{\text{anòdica-projectada}} = 2,5 \cdot 3$$

$$S_{\text{anòdica-projectada}} = 7,5 \text{ cm}^2$$

La superfície projectada de l'elèctrode té un valor menor que la superfície real, per tant, els valors de producció energètica referenciats a la superfície projectada, seran majors que els que es puguin obtenir si s'utilitza com a referència la superfície real.

#### 4.4. Implementació de les sMFC

El voltatge produït per la pila va ser monitoritzat en línia en intervals de quinze minuts mitjançant un sistema d'enregistrament de dades des de el 29 de juliol fins al 25

de novembre. Els aparells utilitzats van ser un dataTaker DT50 Series 3 (Figura 4.8) per l'aiguamoll H5 i H6, i un Cambell Scientific CR200 Series per els aiguamoll H3 i H4 es va utilitzar. D'aquesta manera, es podia realitzar un seguiment constant de l'evolució de les sMFC.

Les dades es poden visualitzar a partir de la connexió del Datataker amb l'ordinador. En el cas del Datataker DT50 Series 3, el visualitzador de dades s'anomena DeView. El en cas del Cambell el visualitzador de dades s'anomena PC200W.



Figura 4.8. Aparell d'enregistrament de dades *dataTaker DT50*

#### 4.5. Mètodes analítics fisicoquímics

La caracterització de l'aigua residual té com a objectiu conèixer les propietats físiques, químiques i biològiques de l'aigua tractada als aiguamolls. Aquesta caracterització es realitza mitjançant els anàlisis de laboratori, que ens permetran conèixer com funciona la planta, és a dir, quina és la seva capacitat d'eliminació de matèria orgànica i de nitrogen.

Durant el transcurs d'aquest estudi experimental l'anàlisi de l'aigua residual i l'aigua tractada s'ha realitzat un dia a la setmana al laboratori del DEHMA.

Les mostres d'aigua analitzades, corresponen a la sortida del tractament primari mitjançant el HUSB, que és per tant, l'aigua affluent que entrarà als aiguamolls. També s'analitza l'aigua que hi ha al mig de l'aiguamoll, concretament a una canonada perforada d'uns 20 cm de diàmetre situada al mig de l'aiguamoll. Les mostres es treuen mitjançant bombes peristàltiques a diferents profunditats; 15 i 25 cm. Per últim s'analitza l'aigua de sortida del tractament secundari per a determinar les eficiències del procés.

En aquest estudi, les mostres s'han pres un cop per setmana a partir de la primera setmana de juliol. S'han determinat els diferents punts de mostreig tal i com mostra la Taula 4.5.



Taula 4.5. Punts de mostreig

			Abreviació	
<b>HUSB</b>		Sortida	EH 1	
			EH 2	
<b>Aiguamoll</b>	<b>H3</b>	Mig	H3M 1	
			H3M 2	
		Sortida	H3S 1	
			H3S 2	
		<b>H4</b>	Mig	H4M 1
				H4M 2
	Sortida		H4S 1	
			H4S 2	
	<b>H5</b>	Mig	H5M 1	
			H5M 2	
		Sortida	H5S 1	
			H5S 2	
	<b>H6</b>	Mig	H6M 1	
			H6M 2	
		Sortida	H6S 1	
			H6S 2	

#### 4.5.1. Presa de mostra i pretractament

La presa de mostres és un apartat del sistema analític important ja que condicionarà els resultats que se n'obtinguin i per tant, ha de realitzar-se en un punt que sigui representatiu.

És important tenir en compte diferents factors en el moment de realitzar la presa d'una mostra d'aigua:

- Envasos. Estèrils, nets i de material adequat per tal d'evitar qualsevol tipus de contaminació microbiana o d'altres.
- Recollida. S'ha de realitzar amb molta cura per tal de garantir que el resultat analític representi la composició real.
- Etiquetatge. S'ha d'identificar la mostra mitjançant una etiqueta on consti el número de mostra, el nom del responsable de la presa de mostra, la data, l'hora i el lloc de la mateixa, així com el seu origen.
- Conservació . Per evitar al màxim la desestabilització de la mostra s'ha de

mantenir a una temperatura entre 2°C i 4°C, utilitzant els conservants pertinents en cas de necessitat.

- Tramesa al laboratori. És important, per la fiabilitat i precisió dels resultats, que el temps transcorregut entre la presa de la mostra i el seu processament sigui el mínim possible.

## 4.5.2. Determinació de la matèria orgànica

### 4.5.2.1. Demanda química d'oxigen (DQO)

El mètode utilitzat per determinar la concentració de matèria orgànica ha estat la DQO, la qual s'ha pogut determinar mitjançant l'oxidació química dels components orgànics continguts en l'aigua amb un oxidant fort.

La DQO s'analitza en diferents parts de la planta pilot de tractament. A l'entrada del sistema de tractament secundari, a l'interior de cada aiguamoll i a la sortida de cada aiguamoll. De cada lloc mostrejat, es determinarà la DQO total i la DQO soluble (mostres filtrades amb un filtre de 0,45µm) i es realitzaran dues rèpliques per tal d'assegurar la fiabilitat del resultat.

La demanda química d'oxigen és un paràmetre utilitzat per caracteritzar la qualitat de l'aigua be ja sigui potable o residual (urbana o industrial). Representa la quantitat d'oxigen equivalent a la de l'oxidant químic necessari per oxidar la matèria orgànica present en una mostra d'aigua i transformar-la en diòxid de carboni i aigua.

En aquest estudi experimental s'ha utilitzat el mètode de reflux tancat o mètode colorimètric, on gran part de la matèria orgànica s'oxida per efecte d'una mescla calenta de dicromat i sulfúric. El dicromat de potassi és l'agent oxidant àmpliament utilitzat degut a una major capacitat oxidant, a la seva aplicabilitat a diferents tipus de mostres i a la seva senzillesa de realització. El crom (VI) és carcinogènic i perillós per el medi ambient, i potser en un futur és substituït per permanganat de potassi.

L'equipament a utilitzar, a més dels reactius que es citen a la metodologia, són els següents: espectrofotòmetre, bloc digestor selecta o equivalent, balança i agitador magnètic. El material ha utilitzar és el següent: tubs amb rosca per micro DQO, matràs aforat, espàtula, gradeta amb suport porta-tubs, pipetes aforades i comptagotes.

La metodologia o procediment seguit (APHA, WPCF i AWWA, 1995):

1. Encendre el digestor i ajustar la temperatura a 150°C i el temps a 2 hores. Es realitzaran dos rèpliques de la DQO per les mostres i tres rèpliques del blanc.
2. Filtrar part de les mostres recollides prèviament i preparar els tubs de digestió (nets i secs) en una gradeta.
3. Afegir en cada tub de digestió i en aquest ordre; 2,5 mL de mostra (per al blanc serà 2,5 mL d'aigua desionitzada), 1,5 mL de solució digestora, i 3,5 mL de solució d'àcid sulfúric.

4. Tapar els tubs de digestió amb tap de rosca. Assegurar que quedin ben tancats ja que els gasos generats en la reacció, produeixen una pressió a l'interior del tub de manera que el tap pot arribar a desenroscar-se. Agitar els tubs suaument varies vegades per tal d'homogeneïtzar la mescla.
5. Introduir els tubs al bloc digestor *Bloc Digest 20 Selecta* (Figura 4.9) a 150°C i deixar transcórrer 2 hores.
6. Retirar els tubs del bloc digestor i deixar refredar a temperatura ambient a la mateixa gradeta.
7. Netejar exteriorment els tubs amb alcohol per evitar impureses que afectin a la lectura de l'absorbància.



Figura 4.9. Bloc Digestor "*Bloc Digest 20 Selecta*"

8. Llegir l'absorbància de les tres rèpliques del blanc, insertant un a un el tub a l'interior de la cel·la del espectrofotòmetre *Spectronic 20D+* (Figura 4.10) Amb el valor d'absorbància llegit més baix del replicat corresponent, ajustar a zero.
9. Llegir l'absorbància de les mostres i anotar el valor més baix de cadascun dels replicats.
10. Trobar el valor de DQO de les mostres substituint a l'equació de regressió del calibrat.



Figura 4.10. Espectrofotòmetre "*Spectronic 20D+*"

La DQO, expressada en mg d'oxigen per litre, a partir de la recta de calibratge es calcula mitjançant la següent fórmula:

$$DQO = \frac{(ABS_{600})_{mostra}}{m} \cdot \frac{V_M}{V_{aliquota}}$$

On,

- $ABS_{600}$  és la lectura d'absorbància de la mostra a 600nm de longitud d'ona
- $m$  és el pendent de la recta de calibratge
- $V_M$  (mL) és el volum de l'aforament del matràs usat en la dilució de la mostra
- $V_{aliquota}$  (mL) és el volum de mostra tornada per ser diluïda i utilitzada en la determinació de la mostra

Si no és necessària la dilució de la mostra, llavors el quocient entre el volum de l'aforament del matràs i el volum d'aliquota de mostra no s'aplica al càlcul.

Durant tota la durada de l'estudi experimental s'han realitzat els assaigs de DQO corresponents als diferents punts de mostreig establerts i no ha estat necessària la dilució.

### 4.5.3. Determinació del nitrogen

#### 4.5.3.1. Amoni

L'amoni s'analitza a la sortida del tractament primari i a les sortides dels aiguamolls del sistema de tractament secundari.

La determinació colorimètrica d'amoni està basat en un mètode desenvolupat per Solórzano, conegut com el mètode colorimètric del Indofenol. En un medi alcalí (pH  $\approx$  12), taponat amb Citrat de sodi i en presència de Nitroprussiat de sodi com a catalitzador de la reacció, el ió amoni ( $NH_4^+$ ) present a la mostra, és tractat amb una solució d'Hipoclorit sòdic per obtenir Monocloramina.

En aquest mètode la Monocloramina reacciona amb un Fenol substituït donant Blau d'Indofenol de color blau. La intensitat del Blau d'Indofenol és proporcional a la concentració d'amoniac present a la mostra. Aquesta propietat s'utilitza per la seva quantificació per espectrofotometria a una longitud d'ona pròxima a 640 nm.

El nitrogen amoniacal,  $N-NH_4^+$ , es troba en part sota la forma d'ió Amoni  $NH_4^+$  i una altra part com Amoni  $NH_3$ , existint un equilibri químic entre aquestes dos espècies químiques. El rang de validesa d'aquest mètode està entre 0 i 1 ppm  $N-NH_4^+$ . L'equipament ha utilitzar és el següent: espectrofotòmetre *Genesys 8*, de Spectronic Instruments, agitador magnètic i balança. El material necessari és: pipetes aforades, matràs aforat, erlenmeyers, provetes i micropipetes.



Figura 4.11. Espectrofotòmetre *Genesys 8* i mostres a analitzar

El procediment per realitzar aquest assaig és el següent (Solórzano, 1969):

1. Agafar 50 mL de mostra amb una pipeta aforada i abocar-ho a un Erlenmeyer. Igual per fer el blanc amb 50 mL d'aigua desionitzada
2. Addicionar sobre la mostra els volums de reactius en aquest ordre; 2 mL de Nitroprussiat de sodi, 2 mL de Solució alcohòlica de Fenol (10%), 5 mL de Solució Oxidant. Després de cada addició, agitar el contingut de l'erlenmeyer per mesclar els reactius.
3. Transcorregut el temps de reacció, 90 minuts, mesurar l'absorbància de la mostra i apuntar el valor corresponent.
4. Si el valor de l'absorbància de la mostra, és superior al valor màxim obtingut en la determinació de la corba de calibratge, serà necessari diluir la mostra.

Per tal d'obtenir valor de concentració a partir del valor obtingut per l'espectrofotòmetre, s'ha hagut de realitzar una recta de calibratge utilitzant mostres preparades amb diferents concentracions conegudes de  $N-NH_4^+$  disponible en l'Annex.

El càlcul de la concentració de  $N-NH_4^+$  en mg/L de la mostra:

$$N - NH_4^+ = \frac{ABS_{mostra}}{m} \cdot \frac{V_{(mL)}}{V_{aliquota}}$$

On,

- ABS és la lectura d'absorbància de la mostra.
- m és el pendent de la recta de calibratge
- $V_M$  (mL) és el volum de l'aforament del matràs usat en la dilució de la mostra
- $V_{aliquota}$  (mL) és el volum de mostra presa per ser diluïda i utilitzada en la determinació colorimètrica.

Si no es necessària la dilució de la mostra, llavors el quocient entre el volum del aforament del matràs i el volum d'aliquota de mostra no s'aplica en el càlcul.

#### 4.5.4. Determinació dels anions

Els nitrats ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrits ( $\text{NO}_2^-$ ), sulfats ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i ortofosfats ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) són els ions amb càrrega elèctrica negativa analitzats en aquest estudi experimental.

De la mateixa manera que la determinació de l'amoni i la DQO presents a l'aigua, en aquest cas, també s'han mostregat la sortida del tractament primari, les sortides i el mig de cada aigüamoll del sistema secundari.

La determinació dels anions està basada en un mètode per cromatografia líquida que permet separar físicament els diferents components d'una solució per absorció selectiva dels constituents de la mescla.

L'equipament ha utilitzar en aquest mètode i que es pot observar a la Figura 4.12 és un cromatògraf iònic. Mitjançant un procés de separació de ions i molècules polars basat en les propietats de càrrega de les molècules, s'obtenen els components separats individualment o analits desitjats.

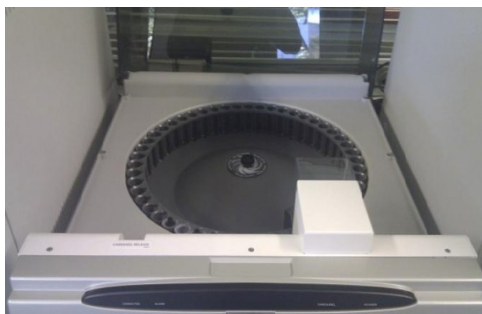


Figura 4.12. Cromatògraf Iònic del laboratori DEHMA

El procediment ha seguir és el següent:

1. Filtrar les mostres en un filtre CHROMAFIL de  $0,20 \mu\text{m}$  per evitar les interferències provocades per matèria en suspensió present a l'aigua.
2. Afegir aproximadament 5 mL de mostra filtrada a cada tub de cromatògraf.
3. Col·locar cada tub a la ranura corresponent.
4. Encendre el cromatògraf iònic i esperar uns 30 minuts per mostra per obtenir els analits en cada cas.
5. Apuntar el valor de concentració reflectit al programa adjunt al cromatògraf.

## 4.6. Metodologia de càlcul dels principals paràmetres elèctrics

### 4.6.1. Intensitat i potència (Llei d'Ohm)

La llei d'Ohm estableix que el corrent ( $I$ , intensitat) que travessa un circuit elèctric és directament proporcional a la diferència de potencial ( $V$ , voltatge) que hi ha entre els seus extrems i inversament proporcional a la resistència ( $R$ ) del circuit (Equació 4.1).

$$I = \frac{V}{R} \quad (\text{Equació 4.1})$$

Així doncs, a partir del voltatge mesurat directament en el circuit elèctric de la pila, i coneixent el valor de la resistència externa utilitzada per unir el circuit elèctric entre l'ànode i el càtode, es va poder calcular la intensitat produïda per la pila. Per comparar la producció elèctrica amb altres piles, normalment aquesta es representa en funció de la superfície del compartiment anòdic (NAC) o catòdic (NCC), obtenint la densitat de corrent ( $A \cdot m^{-2}$ ) o de potència ( $W \cdot m^{-2}$ ).

Per calcular el valor de la densitat de potència s'utilitza l'Equació 4.2.

$$P_{An} = \frac{E_{sMFC}^2}{S_{An} \cdot R_{ext}} \quad (\text{Equació 4.2})$$

L'adquisició i registre de dades es fa mitjançant el dataTaker DT50, programat per emmagatzemar dades en un lapse de temps de 15 minuts i la durada de cada campanya experimental es mostra a la Taula 4.6.

Taula 4.6. Dates de realització dels mostrejos als diferents aiguamolls (H3, H4, H5 i H6)

	Data inici	Data fi
Aiguamoll H3 (BC)	31/07/2013 10:00	25/11/2013 10:30
Aiguamoll H4 (AC)	31/07/2013 10:00	25/11/2013 10:30
Aiguamoll H5 (BC)	29/07/2013 11:15	25/11/2013 10:30
Aiguamoll H6 (AC)	29/07/2013 11:15	25/11/2013 10:30

## 5. Resultats

### 5.1. Introducció

Els resultats que es presenten en aquest apartat estan dividits en dos grans blocs. En el primer bloc es presenten les dades obtingudes de la caracterització de l'aigua residual d'entrada i sortida a la planta pilot: concentració de DQO, amoni, i dels diferents anions analitzats com són els nitrits, nitrats, ortofosfats i sulfats. En el segon bloc, es presenten els resultats dels paràmetres elèctrics obtinguts amb les piles de combustible microbià.

### 5.2. Funcionament de la planta pilot

Un dels principals objectius d'aquesta tesina es determinar la influència de la càrrega orgànica en la producció elèctrica. És per això que s'han distribuït els 4 aiguamolls en baixa càrrega i alta càrrega, fent dues rèpliques en cada cas. Durant tot el temps que han durat els assajos, els aiguamolls H3 i H5 han rebut  $21 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , fent la funció d'aiguamolls de baixa càrrega, mentre que els aiguamolls H4 i H6 han rebut  $63 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ , fent la funció d'aiguamolls d'alta càrrega.

### 5.3. Paràmetres fisico-químics

L'anàlisi de l'aigua residual s'ha dut a terme durant el període de juliol a novembre de 2013. En concret, s'ha analitzat la DQO, l'amoni i els anions durant 17 setmanes. L'aigua residual utilitzada és real, ja que d'aquesta manera la planta pilot és més fidel als sistemes d'aiguamolls que tracten aigües municipals existents arreu, però aquesta aigua té una composició variable i s'ha de considerar que les mostres s'agafen en el mateix moment en que es realitzarà l'anàlisi, per tant, al haver-hi variació a la qualitat de l'aigua d'entrada i un elevat temps de residència hidràulic dins l'aiguamoll,



pot ser que els valors mig i de sortida no siguin del tot comparables. En aquest cas, els percentatges d'eliminació no fan referència a la mateixa aigua.

Els valors obtinguts (disponibles en l'Annex) es troben referenciats en funció de la superfície de l'aiguamoll ( $\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) ja que així permet la comparació amb eficiències d'eliminació d'altres aiguamolls construïts i en funció de concentració expressada en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  per facilitar la comparació amb els límits d'abocament regulats per la legislació.

### 5.3.1. DQO

En aquest apartat s'observen els resultats obtinguts de la demanda química d'oxigen total i soluble al mig i a la sortida de cada aiguamoll del tractament secundari i a la sortida del HUSB, del tractament primari. Per tal de validar els resultats de les mostres, s'han realitzat dues rèpliques de cada mostra.

S'ha de considerar que la DQO de l'afluent es molt variable i sol presentar oscil·lacions fruit de les diferents activitats domèstiques.

En aquest estudi s'ha determinat la DQO a l'entrada, al mig i a la sortida del tractament secundari per tal d'avaluar l'eficiència d'eliminació d'aquest paràmetre. És d'esperar que a mesura que l'aigua avança pels aiguamolls, la DQO disminueixi degut als mecanismes d'eliminació dels contaminants comentats en l'apartat 3.5.6.

#### 5.3.1.1. $DQO_{\text{soluble}}$

En aquest apartat, es representa la concentració de substàncies solubles susceptibles de ser oxidades a l'entrada, al mig i a la sortida dels aiguamolls.

En aquests diagrames de caixa es mostren el primer i tercer quartil, els percentils 5 i 95, la mitjana i la mediana.

#### Aiguamoll H3

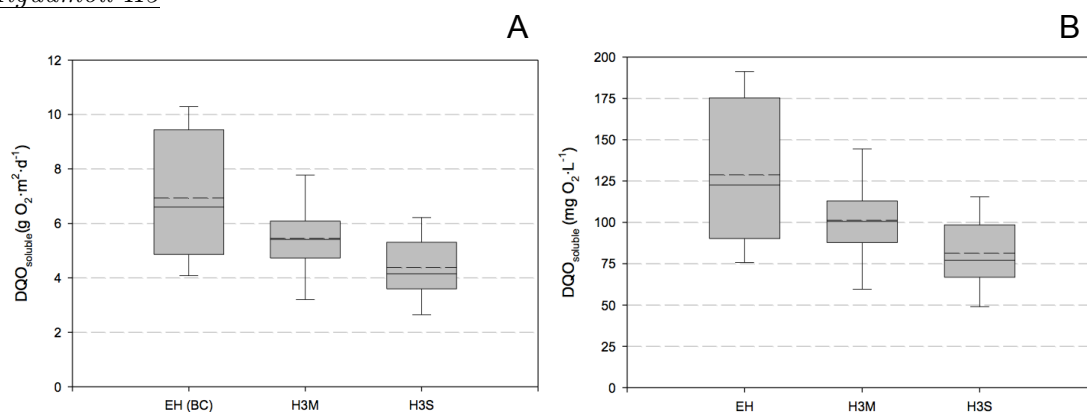


Figura 5.1. Valors de  $DQO_{\text{soluble}}$  a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M) i a la sortida (H3S) de l'aiguamoll H3 expressada en  $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

En la Figura 5.1A es pot veure com a l'entrada de l'aiguamoll alimentat amb baixa càrrega, s'observa un valor mig de DQO soluble de  $6,93 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , que l'aiguamoll aconsegueix baixar fins a  $4,38 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . Es veu clarament que la desviació estàndard va disminuint al temps que l'aigua va recorrent l'aiguamoll. Això comporta uns rendiments d'eliminació del mig respecte l'entrada és del 21,3%, de la sortida respecte del mig és del 19,6%, i finalment, el rendiment mig de l'aiguamoll es troba en un 36,7%.

En la Figura 5.1B es poden observar les concentracions en valors absoluts expressats en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . El valor mig de la concentració d'entrada és de  $128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , tenint valors màxims de  $192,85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , i una desviació estàndard de  $46,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Això es degut a que la variabilitat de l'aigua d'entrada es molt elevada. Els valors del mig i de la sortida tenen un valor mig de  $101,31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  i  $81,41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectivament.

#### Aiguamoll H4

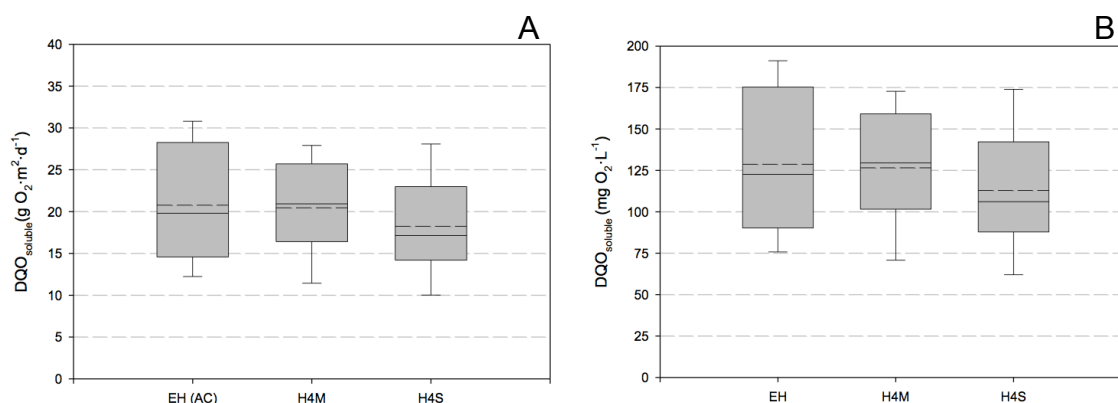


Figura 5.2. Valors de DQO<sub>soluble</sub> a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M) i a la sortida (H4S) de l'aiguamoll H4 expressada en  $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

En la Figura 5.2A es pot observar com a l'entrada de l'aiguamoll alimentat amb alta càrrega, s'observa un valor mig de DQO soluble de  $20,77 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , que l'aiguamoll aconsegueix baixar fins a  $18,24 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . Aquests resultats, comporten uns rendiments d'eliminació del mig respecte l'entrada de només un 1,6%, de la sortida respecte del mig és del 10,7%, i finalment, el rendiment mig de l'aiguamoll es troba en un 12,1%.

En la Figura 5.2B observem les concentracions en valors absoluts expressats en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Els valors del mig i de la sortida tenen un valor mig de  $126,57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  i  $112,94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectivament.

Veiem com aquest aiguamoll d'alta càrrega té uns rendiments d'eliminació molt per sota de l'esperat, això es degut a que la superfície de l'aiguamoll no pot assimilar aquesta quantitat de contaminant.

### Aiguamoll H5

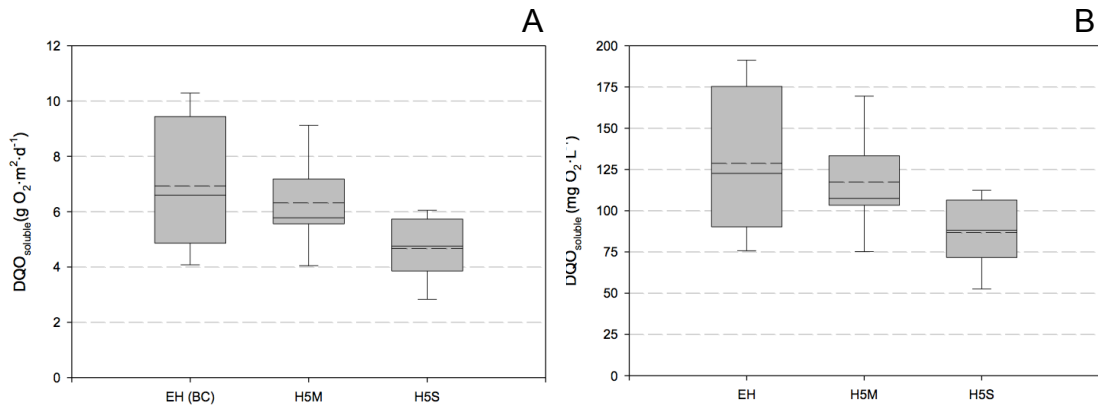


Figura 5.3. Valors de DQO<sub>soluble</sub> a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H5M) i a la sortida (H5S) de l'aiguamoll H5 expressada en g O<sub>2</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup>(A) i en mg O<sub>2</sub> · L<sup>-1</sup> (B)

En aquest aiguamoll de baixa càrrega veiem com obtenim un rendiment mig d'eliminació del 32,6%, menor que en el cas de l'aiguamoll H3, però en tot cas superior a qualsevol dels altres dos aiguamolls d'alta càrrega.

Es pot observar en la Figura 5.3A que el valor mig d'entrada a l'aiguamoll es de 6,93 g O<sub>2</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup>, i al mig i a la sortida de 6,32 g O<sub>2</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> i 4,38 g O<sub>2</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> respectivament. Es veu ràpidament que el rendiment d'eliminació de l'entrada respecte al mig no és l'esperat, ja que amb un 8,8% es troba gairebé 13 punts per sota de la seva rèplica (H3), en canvi, el comportament del mig a la sortida té un rendiment del 26,1%.

### Aiguamoll H6

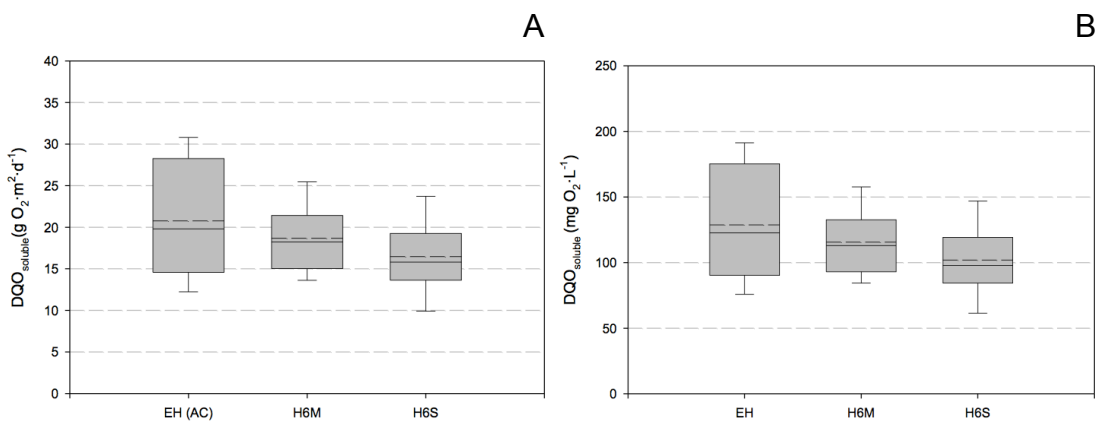


Figura 5.4. Valors de DQO<sub>soluble</sub> a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H6M) i a la sortida (H6S) de l'aiguamoll H6 expressada en g O<sub>2</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup>(A) i en mg O<sub>2</sub> · L<sup>-1</sup> (B)

Finalment, veiem que l'aiguamoll H6 d'alta càrrega té un comportament semblant a la seva rèplica, tot i que amb millors rendiments d'eliminació. Amb un 20,8% de rendiment mig d'eliminació, gairebé dobla el rendiment a l'aiguamoll H4.

Taula 5.1. Mitja diària en g DQO<sub>s</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> i percentatge d'eliminació de la DQO<sub>soluble</sub> (mitjana, màxim i mínim)

	Mitja diària (g DQO <sub>s</sub> · m <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup> )	Eliminació de DQO <sub>s</sub> (%)		
		Mitjana	Màxim	Mínim
EH (BC)	6,93±2,49			
EH (AC)	20,77±7,46			
H3M	5,46±1,60	21,3	47,4	12,9
H3S	4,38±1,32	36,7	60,5	2,2
H4M	20,45±6,18	1,5	21,8	1,0
H4S	18,24±6,64	12,1	29,1	18,5
H5M	6,32±1,86	8,8	38,5	12,4
H5S	4,67±1,23	32,5	53,2	11,1
H6M	18,67±4,42	10,1	43,4	4,3
H6S	16,46±5,08	20,7	37,1	4,0

Com es pot observar en la Taula 5.1, el valor mig d'eliminació es major en els aiguamolls de baixa càrrega que en els d'alta càrrega. Per tant, es pot comprovar l'efecte perjudicial que produeix l'alta càrrega orgànica en l'eliminació de matèria orgànica. També es pot observar la peculiaritat de l'aiguamoll H4, que té una eliminació de matèria orgànica molt per sota de la seva rèplica

### 5.3.1.2. DQO<sub>total</sub>

En aquest apartat, es representa la concentració de substàncies total susceptibles de ser oxidades a l'entrada i a la sortida dels aiguamolls. Segons la Directiva 98/15/CE sobre el tractament de les aigües residuals urbanes es demana un valor de concentració a la sortida per sota de 125 mg O<sub>2</sub> · L<sup>-1</sup>.

### Aiguamoll H3

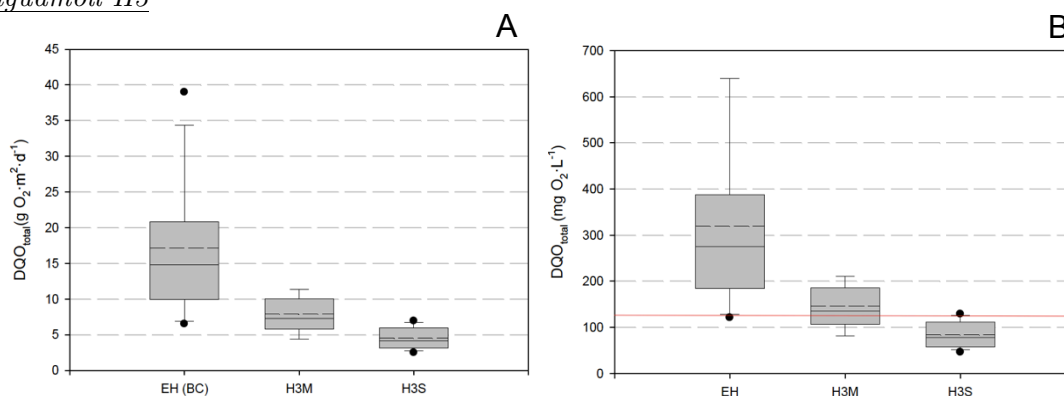


Figura 5.5. Valors de DQO<sub>total</sub> a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M) i a la sortida (H3S) de l'aiguamoll H3 expressada en g O<sub>2</sub> · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup>(A) i en mg O<sub>2</sub> · L<sup>-1</sup> (B)

En la Figura 5.5A es pot observar com el valor mig d'entrada de l'aiguamoll H3 és  $17,18 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ , amb una desviació estàndard molt alta ( $10,18 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ ) degut a la baixa homogeneïtat de dades obtingudes.

A diferència de la tendència d'eliminació observada en la  $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ , els percentatges d'eliminació, en aquest cas són molt superiors, com és lògic, degut a que s'estudia la mostra sense filtrar. Es pot observar que els percentatges d'eliminació de l'entrada al mig i del mig a la sortida són 54,0 i 42,8% respectivament, i el percentatge d'eliminació mig de l'entrada a la sortida és del 73,7%.

Pel que fa als valors obtinguts en la Figura 5.5B, veiem com la concentració de contaminant a la sortida es troba per sota del valor legislatiu, inclús en el percentil 95.

#### Aiguamoll H4

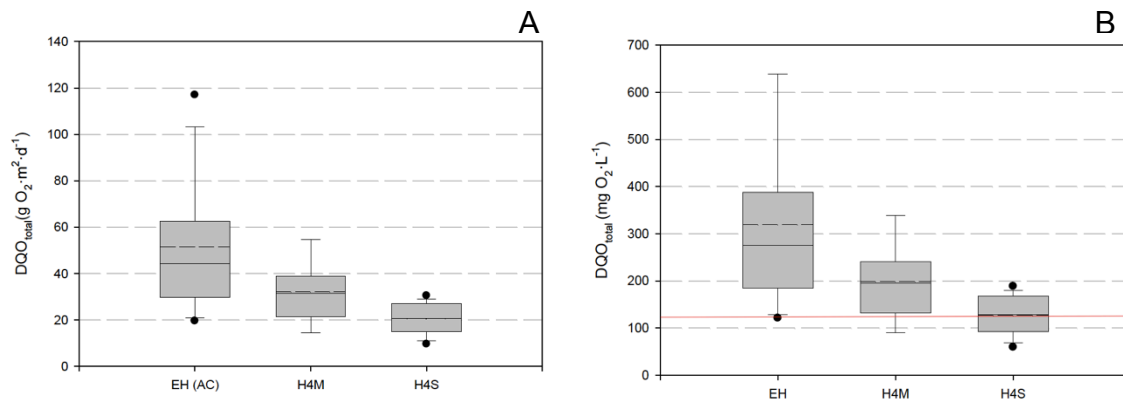


Figura 5.6. Valors de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M) i a la sortida (H4S) de l'aiguamoll H4 expressada en  $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

En la figura 5.6A podem observar que el valor mig de la  $\text{DQO}_{\text{total}}$  a l'afluent és de  $51,53 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  amb una desviació estàndard prou elevada, amb un valor de  $30,53 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ .

En aquest aiguamoll d'alta càrrega es pot observar com els rendiments d'eliminació són lleugerament inferiors als aiguamolls de baixa càrrega. En aquest cas obtenim un percentatge d'eliminació mig, de l'entrada de l'aiguamoll a la sortida del 60,1%, més de 10 punts per sota del rendiment de l'aiguamoll de baixa càrrega H3.

Pel que fa a les concentracions observades en la Figura 5.6B, obtenim, a la sortida, una concentració mitjana de  $127,3 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , lleugerament per sobre de la legislació vigent.

### Aiguamoll H5

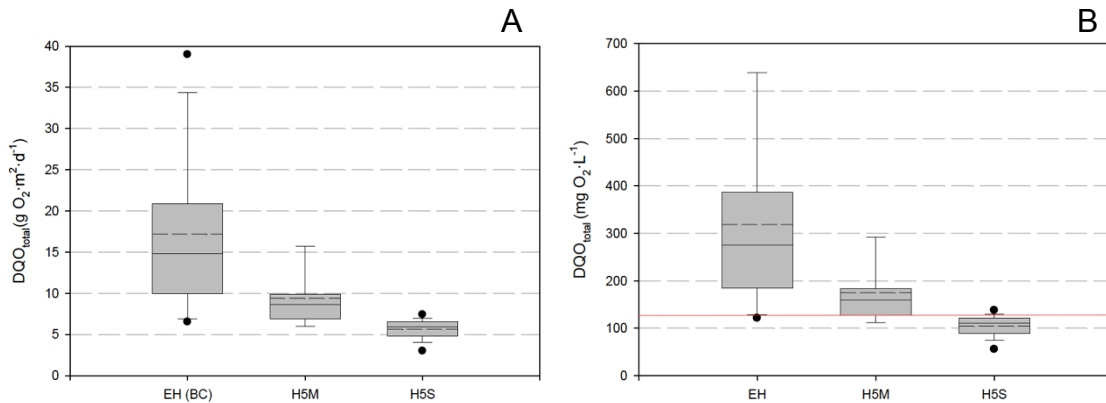


Figura 5.7. Valors de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H5M) i a la sortida (H5S) de l'aiguamoll H5 expressada en  $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

En aquest aiguamoll, de baixa càrrega com l'H3, tornem a tenir rendiments força elevats, amb una mitja d'eliminació de l'entrada a la sortida del 67,4%.

En la Figura 5.7A es pot observar com els percentatges d'eliminació de l'entrada al mig i del mig a la sortida són del 45,2 i 40,4% respectivament. Obtenint a la sortida de l'aiguamoll una mitjana de  $5,61 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , i un rendiment d'eliminació total del 67,3%.

En la Figura 5.7B, referent a les concentracions de  $\text{DQO}_{\text{total}}$ , veiem com la mitjana de la concentració a la sortida de l'aiguamoll compleix amb la legislació vigent, tot i que el percentil 95 està per sobre del valor legislatiu.

### Aiguamoll H6

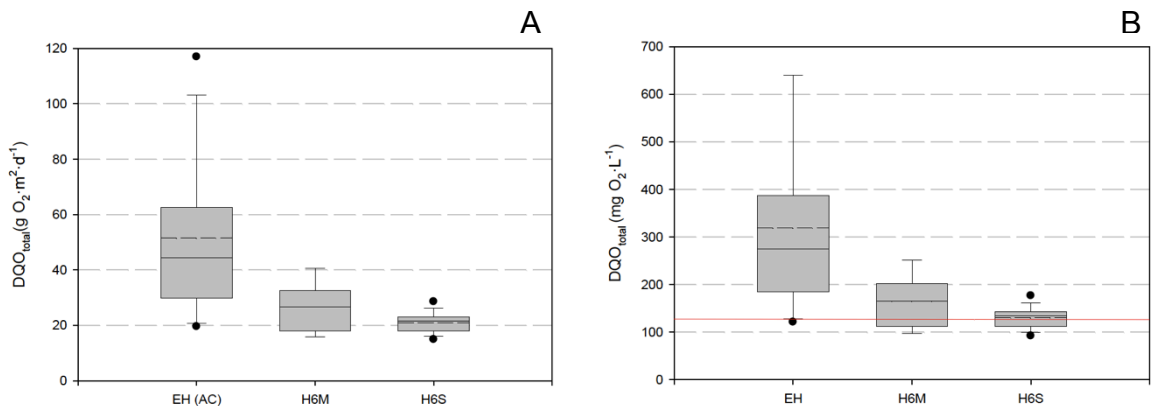


Figura 5.8. Valors de  $\text{DQO}_{\text{total}}$  a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H6M) i a la sortida (H6S) de l'aiguamoll H6 expressada en  $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

Finalment, observem l'aiguamoll H6, d'alta càrrega com l'H4. Tal i com s'ha observat anteriorment el rendiment d'eliminació en aiguamolls d'alta càrrega es lleugerament inferior als aiguamolls de baixa càrrega. En aquest cas ens trobem amb un rendiment d'eliminació mig de l'entrada de l'aiguamoll a la sortida del 59,3%, un punt

per sota del rendiment de la seva rèplica (H4) i aproximadament 10 punts per sota dels aiguamolls de baixa càrrega.

Veiem també en la Figura 5.8B com el rendiment d'eliminació del mig a la sortida es considerablement baix (21,3%). Això comporta que la concentració assolida a la sortida de l'aiguamoll ( $129,94 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) estigui per sobre del límit legislat, tot i que molt a prop.

Taula 5.2. Mitja diària en  $\text{g DQO}_t \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  i percentatge d'eliminació de la  $\text{DQO}_{\text{total}}$  (mitjana, màxim i mínim)

	Mitja diària ( $\text{g DQO}_t \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	Eliminació de $\text{DQO}_t$ (%)		
		Mitjana	Màxim	Mínim
EH (BC)	$17,18 \pm 10,17$			
EH (AC)	$51,53 \pm 30,52$			
H3M	$7,89 \pm 2,69$	54,0	67,3	26,4
H3S	$4,51 \pm 1,60$	73,7	88,2	48,3
H4M	$32,14 \pm 15,27$	37,6	50,5	26,4
H4S	$20,56 \pm 7,03$	60,1	82,1	19,8
H5M	$9,41 \pm 3,79$	45,2	56,8	14,9
H5S	$5,61 \pm 1,25$	67,3	83,8	36,5
H6M	$26,68 \pm 9,35$	48,2	73,7	28,7
H6S	$20,99 \pm 3,95$	59,3	79,1	5,7

Com es pot observar en la Taula 5.2, veiem igual que en el cas de la  $\text{DQO}_{\text{soluble}}$  com els aiguamolls de baixa càrrega tenen una major eliminació de la matèria orgànica, tot i que les diferències no són tan accentuades. També observem com l'aiguamoll H4, segueix sent el que menys matèria orgànica elimina.

### 5.3.2. Amoni

En aquest apartat s'observen els resultats obtinguts al laboratori de la concentració d'amoni a la sortida de cada aiguamoll del tractament secundari i a la sortida del HUSB utilitzat en el tractament primari.

#### Aiguamoll H3

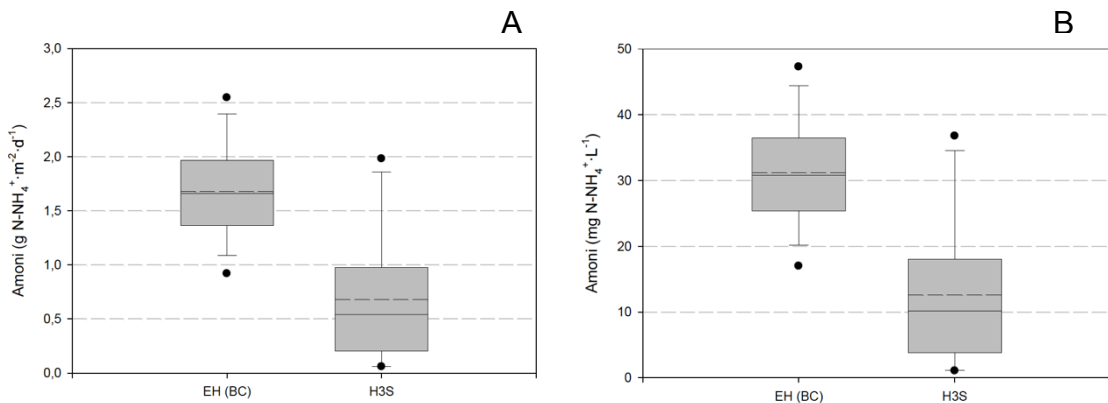


Figura 5.9. Valors d'amoni  $\text{N-NH}_4^+$  a l'entrada (EH baixa càrrega) i a la sortida (H3S) de l'aiguamoll H3 expressat en  $\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

En la figura 5.9A es pot observar com el valor d'entrada a l'aiguamoll de baixa càrrega té un valor de  $1,68 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  i de  $0,68 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  a la sortida, això implica una eficiència d'eliminació d'amoni mitja del 59,5%.

#### Aiguamoll H4

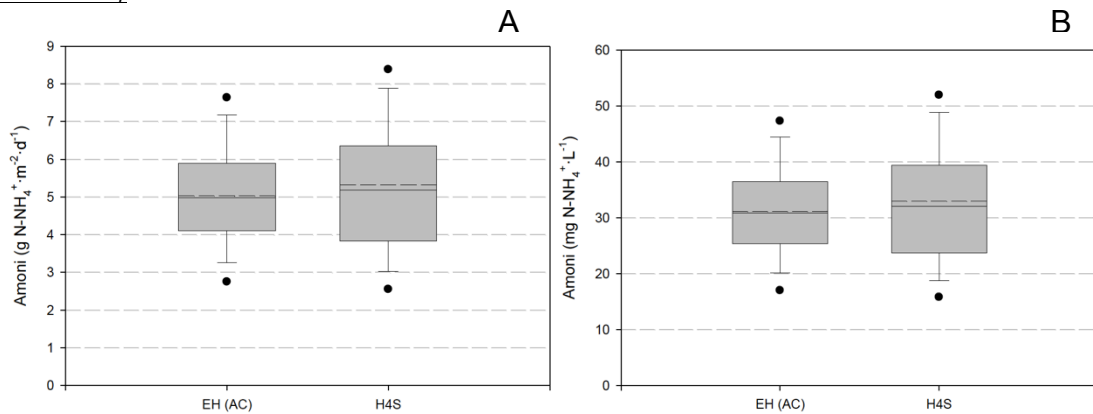


Figura 5.10. Valors d'amoni  $\text{N-NH}_4^+$  a l'entrada (EH alta càrrega) i a la sortida (H4S) de l'aiguamoll H4 expressat en  $\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$  (A) i en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (B)

En la figura 5.10A es pot observar com el valor d'entrada a l'aiguamoll de baixa càrrega té un valor inferior a la sortida. Això pot ser degut a errors en la medicació de l'amoni. Se li suma també que en aquest aiguamoll estem tenint més contaminació a la sortida que a l'entrada en molts dels paràmetres estudiats, cosa que es pot deure a alguna font de contaminació en la sortida d'aquest.



### Aiguamoll H5

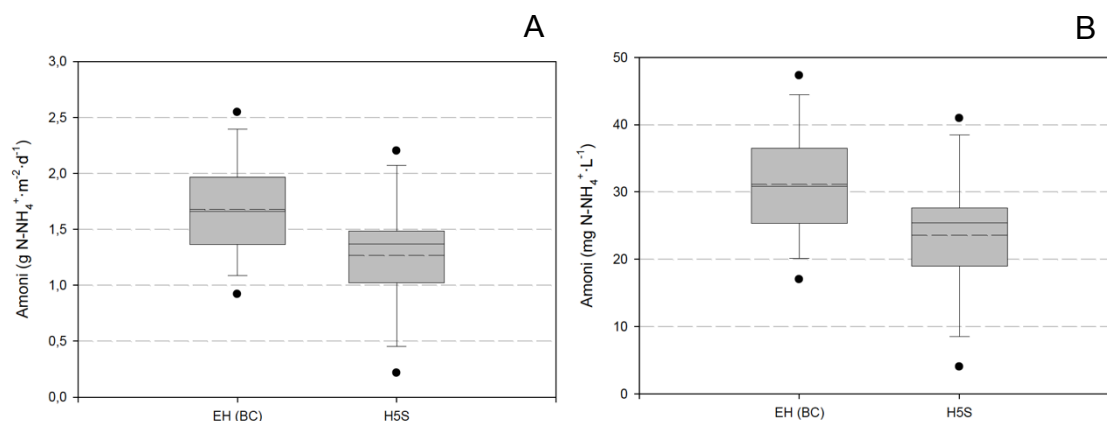


Figura 5.11. Valors d'amoni N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a l'entrada (EH baixa càrrega) i a la sortida (H5S) de l'aiguamoll H5 expressat en g · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup> (A) i en mg · L<sup>-1</sup> (B)

En la figura 5.11A podem observar com es redueix l'amoni en un 24,3% de mitja, obtenint a la sortida un valor mig de 1,27 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup>. Podem observar doncs, que amb menor càrrega orgànica, l'eliminació d'amoni es més eficient.

### Aiguamoll H6

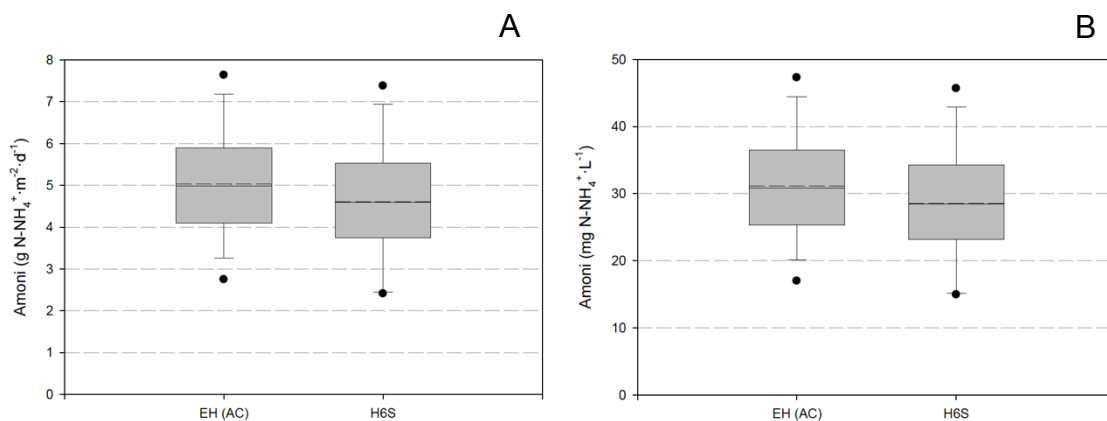


Figura 5.12. Valors d'amoni N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a l'entrada (EH alta càrrega) i a la sortida (H6S) de l'aiguamoll H6 expressat en g · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup> (A) i en mg · L<sup>-1</sup> (B)

En la figura 5.12A, es veu com en l'aiguamoll H6, d'alta càrrega, l'eliminació d'amoni mig es del 8,4%. Aquesta es una eficiència molt menor a la que hem vist en els aiguamolls de baixa càrrega, i evidencia el fet que els aiguamolls de baixa càrrega tenen una millor eficiència que els d'alta càrrega.

Taula 5.3. Mitja diària en  $\text{g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  i percentatge d'eliminació de  $\text{N-NH}_4^+$  (mitjana, màxim i mínim)

	Mitja diària ( $\text{g N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )	Eliminació de $\text{N-NH}_4^+$ (%)		
		Mitjana	Màxim	Mínim
EH (BC)	$1,68 \pm 0,49$			
EH (AC)	$5,03 \pm 1,47$			
H3S	$0,68 \pm 0,63$	59,5	96,8	22,2
H4S	$5,33 \pm 1,78$	*	63,1	7,0
H5S	$1,27 \pm 0,57$	24,3	92,8	5,5
H6S	$4,61 \pm 1,51$	8,3	62,8	2,7

En la Taula 5.3 es pot observar com l'eliminació d'amoni es del 59,5% en l'aiguamoll de baixa càrrega H3 i del 24,3% en l'aiguamoll H5, també de baixa càrrega. Pel que fa als aiguamolls d'alta càrrega, veiem com l'H4 té una eliminació negativa (més amoni a la sortida que a l'entrada de l'aiguamoll) i l'H6 té una eficiència del 8,3%, molt menor als ja comentats de baixa càrrega.

### 5.3.3. Anions

En aquest apartat s'observen els resultats obtinguts al laboratori referents a nitrats, nitrats, sulfats i ortofosfats a la sortida i al mig de cada aiguamoll del tractament secundari i a la sortida del HUSB del tractament primari. En alguns casos la concentració d'aquests anions es tan baixa que es troba per sota del límit de detecció del cromatògraf iònic utilitzat.

#### 5.3.3.1. Nitrats

La concentració de nitrats no varia en el seu pas pel tractament secundari de la planta pilot. Els aiguamolls del sistema pràcticament no eliminen nitrogen en forma de nitrat entrants al sistema. La concentració d'aquests nitrats ronda de mitjana, aproximadament  $0,16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  en els aiguamolls d'alta càrrega i  $0,014 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  en els de baixa càrrega.

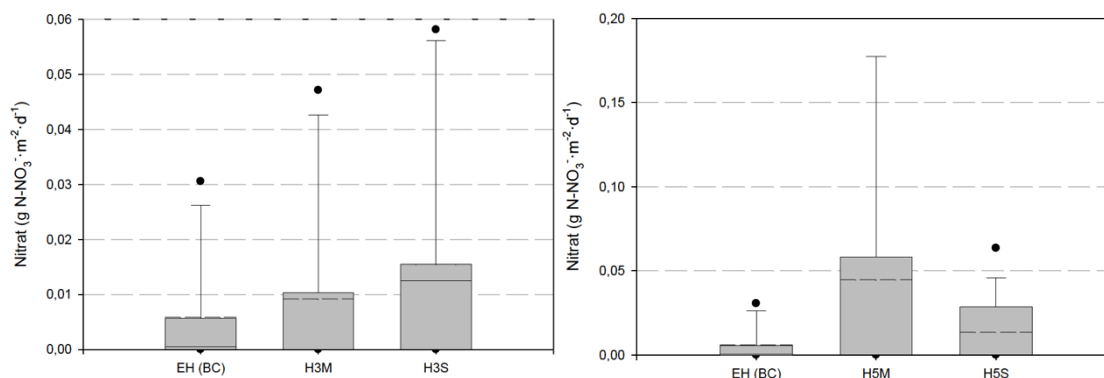


Figura 5.13. Valors de nitrat ( $\text{N-NO}_3^-$ ) a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M, H5M) i a la sortida (H3S, H5S) dels aiguamolls H3 i H5 expressat en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

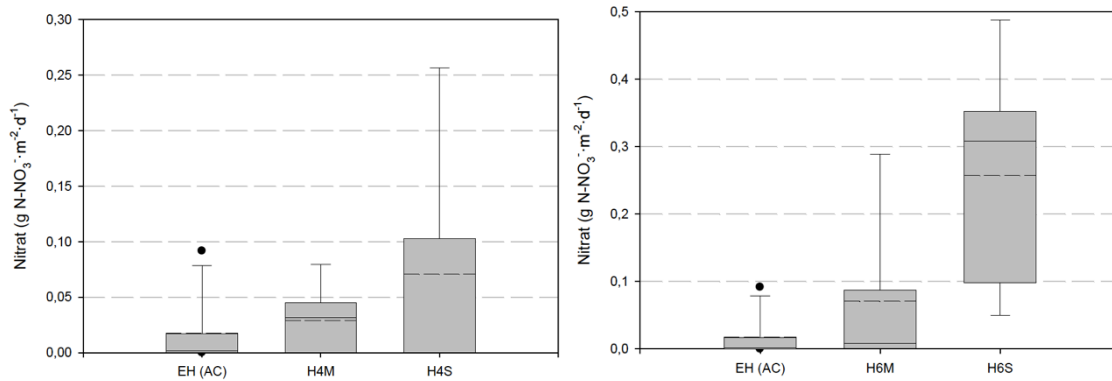


Figura 5.14. Valors de nitrat (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M, H6M) i a la sortida (H4S, H6S) dels aiguamolls H4 i H6 expressat en g · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup>

En les Figures 5.13 i 5.14 es representen els valors de nitrat obtinguts en els aiguamolls de la planta pilot. Els nitrats s'eliminen amb la desnitrificació, i per tant, necessita absència d'oxigen i presència de matèria orgànica, al anar avançant per l'aiguamoll, cada vegada ens trobem menys matèria orgànica i per tant s'eliminen menys nitrats. Veiem ens els gràfics que en general augmenten els nitrats, però són valors mínims.

### 5.3.3.2. Nitrits

No sol ser habitual la presència de concentracions significatives de nitrits en aigües residuals urbanes. En aquest estudi, l'entrada al sistema ha mantingut una concentració mitjana de 0,04 g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, obtenint a la sortida valors per sota del límit de detecció del cromatògraf iònic utilitzat.

### 5.3.3.3. Sulfats

La concentració de sulfats a l'entrada, tenen una mitjana de 5,21 g S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup> en els aiguamolls de baixa càrrega i 15,64 g S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup> en els aiguamolls d'alta càrrega. Això implica una concentració de 96,83 mg S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> · L<sup>-1</sup>.

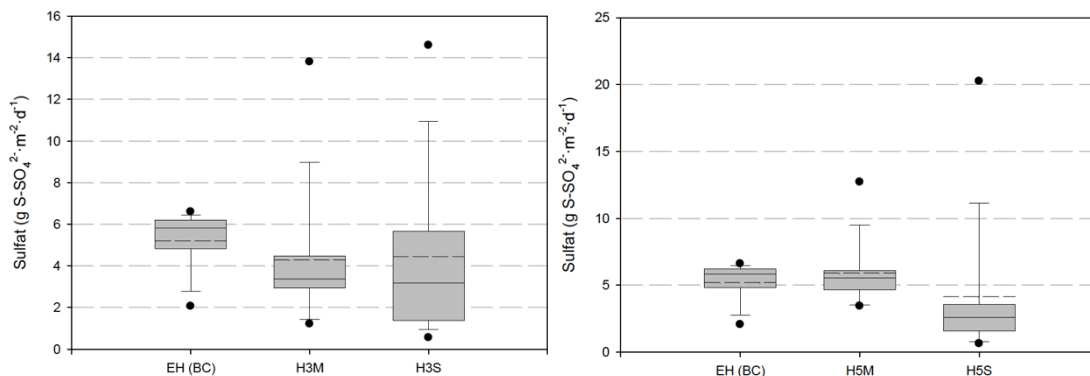


Figura 5.15. Valors de sulfat (S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M, H5M) i a la sortida (H3S, H5S) dels aiguamolls H3 i H5 expressat en g · m<sup>2</sup> · d<sup>-1</sup>

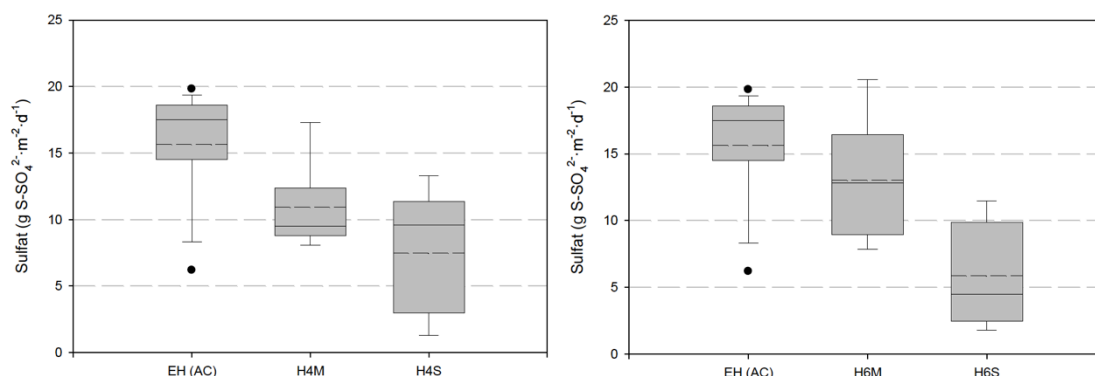


Figura 5.16. Valors de sulfat ( $S-SO_4^{2-}$ ) a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M, H6M) i a la sortida (H4S, H6S) dels aiguamolls H4 i H6 expressat en  $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$

En les Figures 5.15 i 5.16 es representen els valors de sulfat obtinguts en els aiguamolls de la planta pilot. Veiem com el sulfat va disminuint a mesura que avança per l'aiguamoll, amb un 50% d'eliminació en alta càrrega i aproximadament un 20% en baixa càrrega.

#### 5.3.3.4. Ortofosfats

La directiva 98/15/CE sobre el tractament de les aigües residuals urbanes demana uns requisits pels abocaments procedents d'instal·lacions de tractament d'aigües residuals urbanes. Referents al fòsfor, aplica un valor de concentració de  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  i un percentatge de reducció mínim del 80% per espectrofotometria d'absorció.

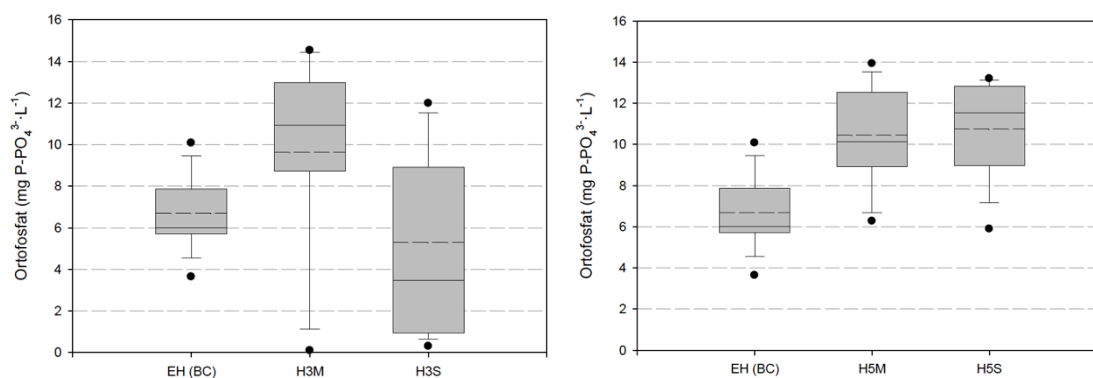


Figura 5.17. Valors d'ortofosfat ( $P-PO_4^{3-}$ ) a l'entrada (EH baixa càrrega), al mig (H3M, H5M) i a la sortida (H3S, H5S) dels aiguamolls H3 i H5 expressat en  $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$

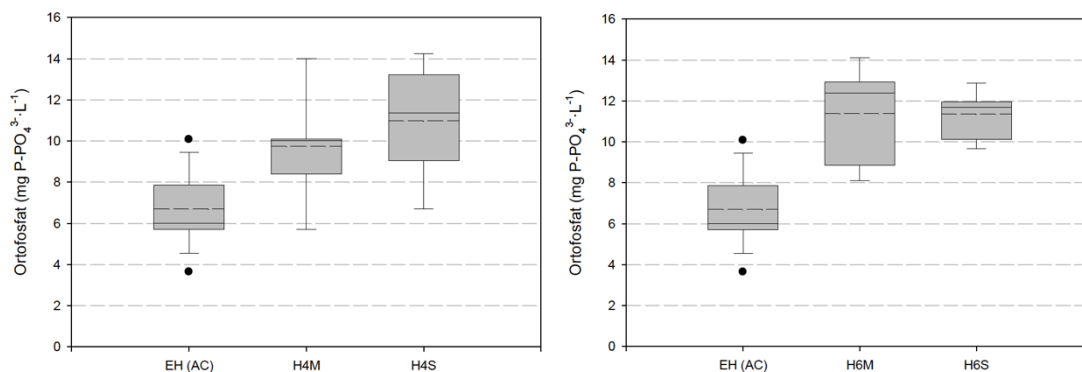


Figura 5.18. Valors d'ortofosfat ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) a l'entrada (EH alta càrrega), al mig (H4M, H6M) i a la sortida (H4S, H6S) dels aiguamolls H4 i H6 expressat en  $\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$

En les Figures 5.17 i 5.18 es representen els valors d'ortofosfat obtinguts en els aiguamolls de la planta pilot. Tot i que la planta no aconsegueix eliminar-los, la concentració d'ortofosfats es manté sempre per sota dels 15 mg/L legislat.

## 5.4. Operació de planta

### 5.4.1. Perfils del nivell d'aigua

Per un major control de la planta, i per determinar quina es la relació entre l'alçada de la superfície d'aigua respecte el càtode i la producció elèctrica, s'han mesurat els nivells de la columna d'aigua en continu dels aiguamoll H3 i H5, en canvi, en els aiguamolls H4 i H6 s'han mesurat els nivells en moments puntuals. Això ha estat degut a que només es disposava de dos sensors de pressió.

En la Figura 5.19 es pot observar com els nivells es mantenen constants a la nit amb un màxim de 30 cm coincidint amb el nivell teòric per tal d'aconseguir que el càtode es trobi en la posició relativa correcta.

A mesura que va augmentant la màxima irradiació solar, les plantes fan la fotosíntesi d'una manera més ràpida i eficient, i per tant, aconsegueixen una elevada evapotranspiració que comporta una disminució del nivell de la columna d'aigua. El procés d'evapotranspiració és més ràpid que el procés de càrrega amb aigua neta per compensar aquestes pèrdues d'aigua per vasos comunicants. El procés doncs, és cíclic i es produeix de manera diària aconseguint un nivell mínim a les 12 del migdia, arribant a valors de 24,5 cm, sent 6 cm per sota del nivell teòric.

Per comprovar que les sondes funcionaven correctament, es feien mesures manuals de l'alçada d'aigua.

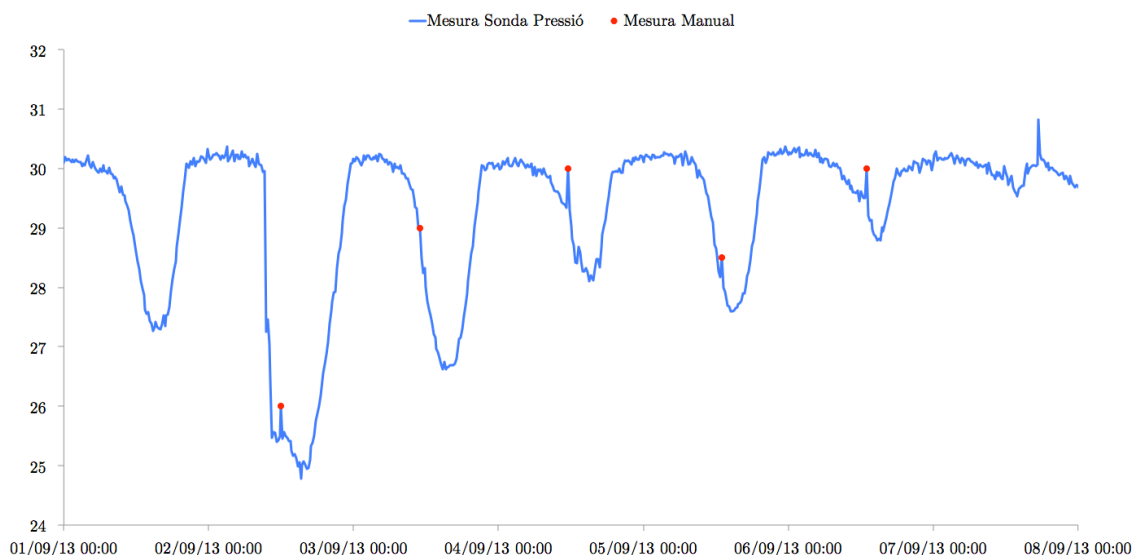


Figura 5.19. Nivell d'aigua de l'aiguamoll H3 en funció del temps

## 5.5. Paràmetres elèctrics

### 5.5.1. Perfils diaris de producció elèctrica

La mesura de la producció elèctrica als aiguamolls, com ja s'ha comentat anteriorment, s'ha dut a terme durant el període de juliol a novembre de 2013. S'han realitzat estudis per a cada aiguamoll on s'han enregistrat les dades cada 15 minuts durant diversos dies seguits especificats a la Taula 4.6 de l'apartat 4.6.

S'ha realitzat l'estudi en quatre aiguamolls amb diferent càrrega orgànica, H3 i H5 amb baixa càrrega orgànica (21 L/d) i H4 i H6 amb alta càrrega orgànica (63 L/d). Aquest fet ens permetrà determinar posteriorment si la influència de la càrrega orgànica es determinant per a obtenir major o menor producció elèctrica.

Cal comentar també que, al dependre la producció elèctrica de l'alçada d'aigua, el cicles nit-dia fan variar també la producció elèctrica. Els nivells d'aigua varien degut a la temperatura i a l'activitat de les plantes, per tant, les baixades de nivell que es produeixen a les hores centrals del dia poden fer augmentar la producció si el càtode es troba inundat, o fer-la disminuir si aquest ja es troba "a l'aire".

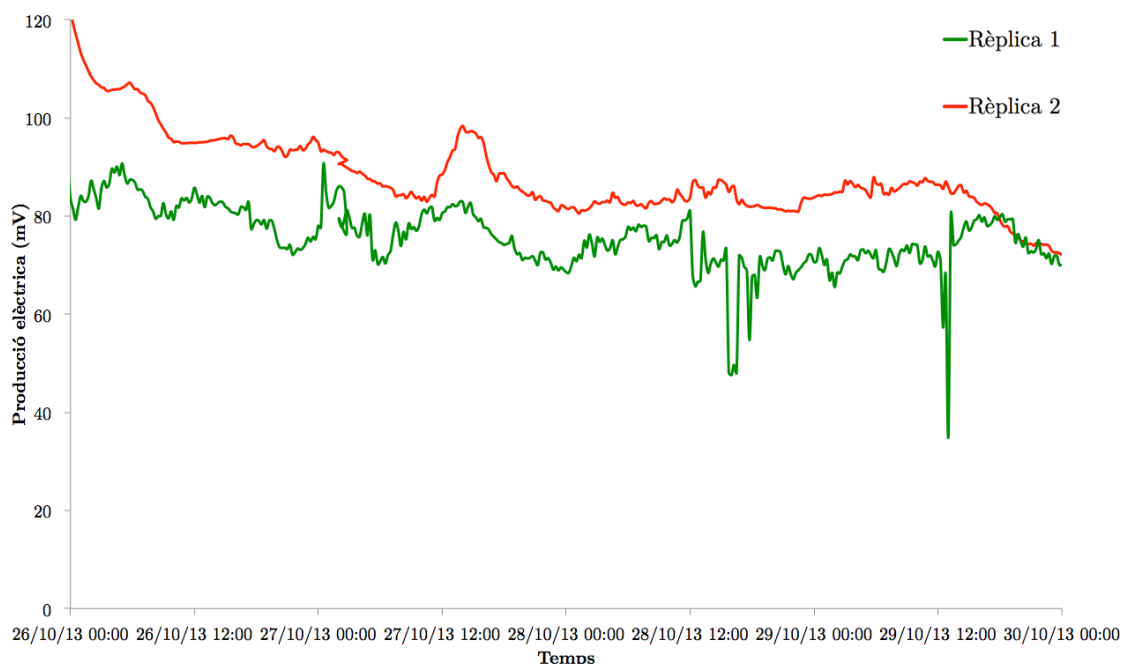


Figura 5.20. Producció elèctrica de l'aiguamoll H3

En la Figura 5.20 podem observar la producció elèctrica de l'aiguamoll H3. Aquesta producció té un valor màxim de 120 mV el 26 d'octubre i es manté prou constant sobre els 90 mV durant els dies posteriors. Veiem que es produeixen oscil·lacions diàries degudes principalment a la variació del nivell d'aigua.

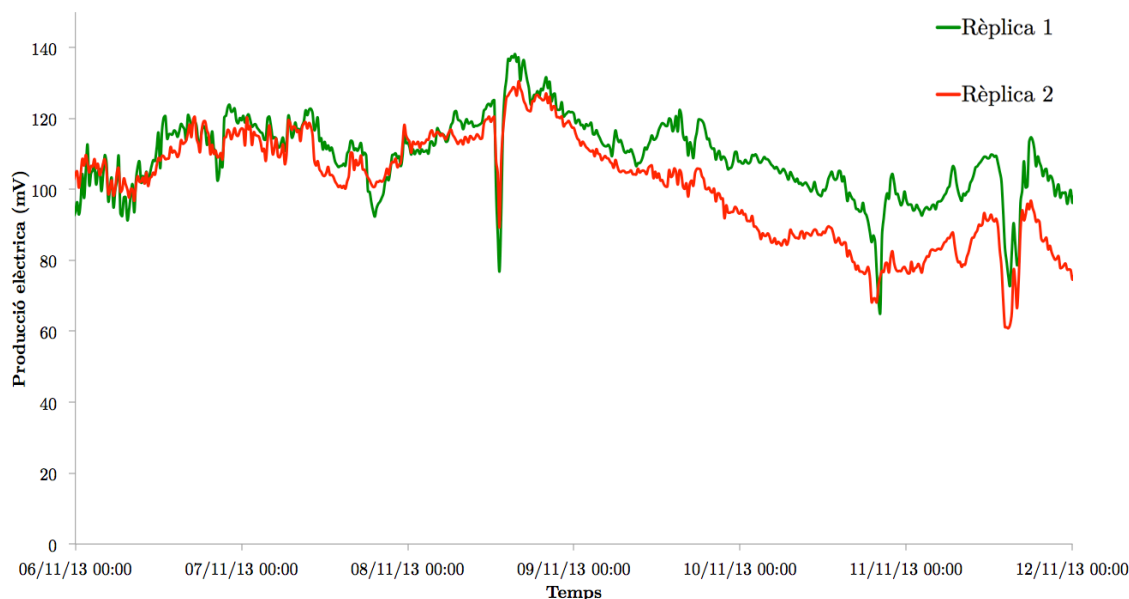


Figura 5.21. Producció elèctrica de l'aigüamoll H4

En la Figura 5.21 podem observar la producció elèctrica de l'aigüamoll H4 quan l'alçada d'aigua es trobava al mateix nivell que el càtode durant el dia (mesurat manualment). Veiem com les oscil·lacions diàries afecten a la producció. En aquest aigüamoll obtenim un voltatge màxim d'aproximadament 140 mV el dia 8 de novembre de 2013, i que manté un voltatge mig d'aproximadament 100 mV durant la setmana del 6 al 12 de novembre de 2013.

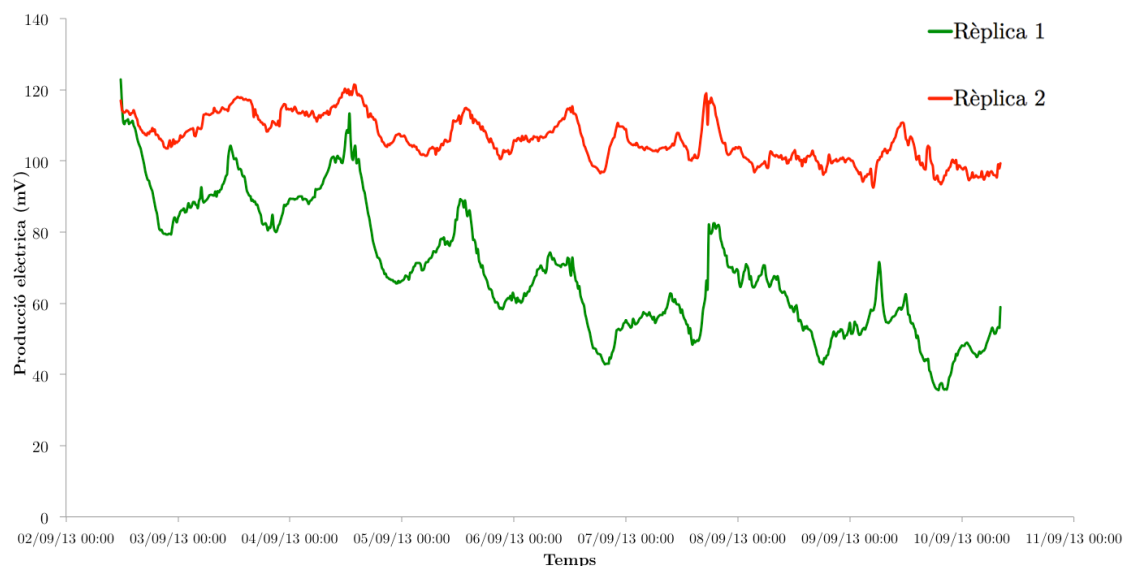


Figura 5.22. Producció elèctrica de l'aigüamoll H5



En la Figura 5.22 veiem la producció elèctrica de l'aiguamoll H5 es manté prou alta durant tot aquest període del 2 a l' 11 de setembre, i és d'aproximadament 110 mV en una de les rèpliques, tot i que assoleix pics de més de 120 mV.

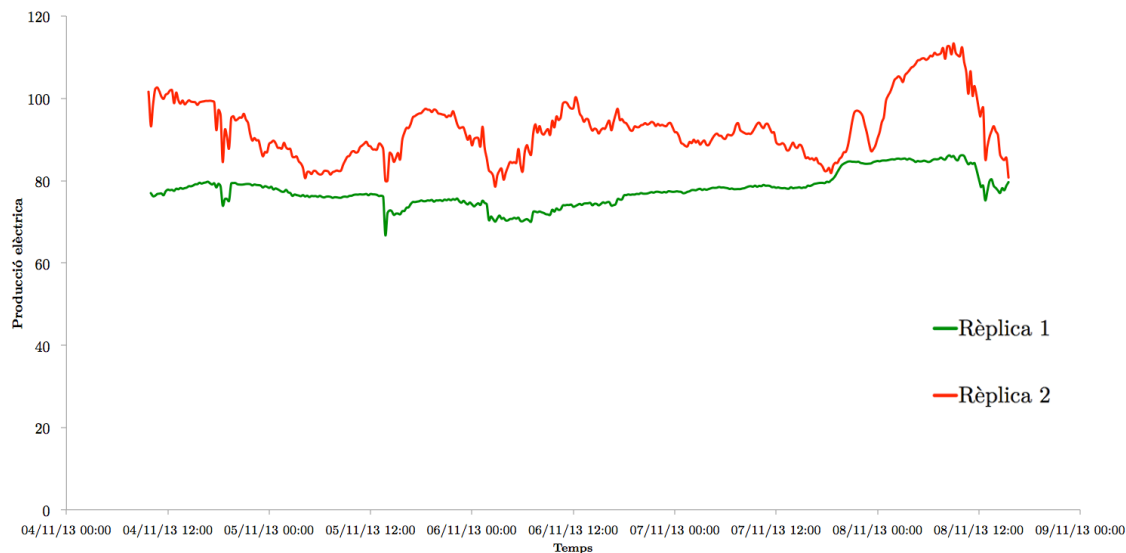


Figura 5.23. Producció elèctrica de l'aiguamoll H6

En la Figura 5.23 veiem a producció elèctrica de l'aiguamoll H6 des del 4 de novembre fins al 9 de novembre. La producció d'aquest aiguamoll ha estat la més baixa de tots, tot i així, en òptimes condicions ha produït gairebé 100 mV constantment durant varis dies consecutius i ha arribat a pics de gairebé 120 mV durant el 8 de novembre.

### 5.5.2. Producció màxima diària

En aquest apartat es pretén obtenir una idea de quina es la producció que ha assolit cada aiguamoll i poder fer càlculs estadístics per posteriorment arribar a algunes conclusions. Tenint en compte que durant el temps que s'han realitzat els assajos les condicions no han estat sempre les idònies, ja que, hem anat variant paràmetres com l'alçada d'aigua respecte el càtode per tal de poder trobar l'alçada d'aigua idònia.

En un full de càlcul s'han llistat tots els màxims diaris que s'han obtingut al llarg de tots els mesos d'assajos. A continuació es presenten els gràfics:

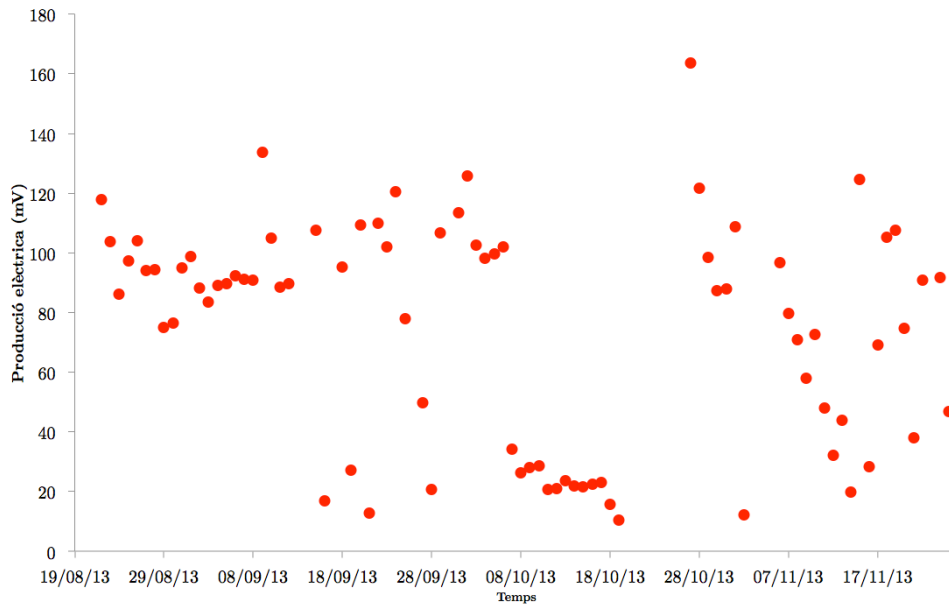


Figura 5.24. Producció màxima diària en l'aiguamoll H3

En la Figura 5.24 es veu la producció màxima diària en l'aiguamoll H3. Es pot observar que el màxim que ha produït aquest aiguamoll ha estat 163 mV i s'ha produït aproximadament a principis de novembre.

Es veu clarament que durant el període de finals de setembre a finals d'octubre la producció va ser molt baixa, això va ser degut a que durant aquesta època es van estar variant els nivells del càtode per fer l'estudi sobre la influència de l'alçada d'aigua. Es per això que aquests resultats han estat eliminats a l'hora de fer els càlculs estadístics. Per tant, després d'aquestes consideracions, s'ha calculat la producció màxima diària en mitjana, i s'obté un valor de 93 mV.

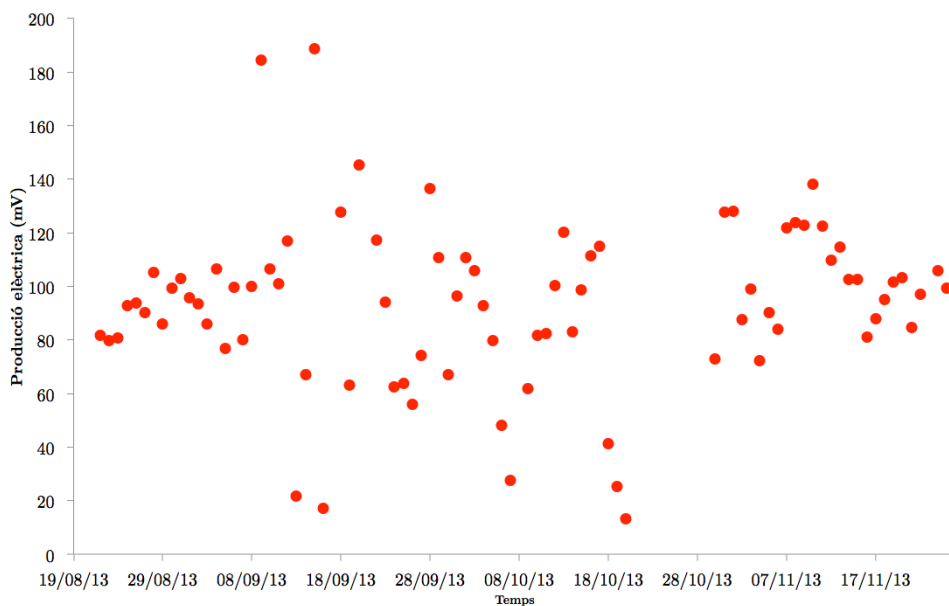


Figura 5.25. Producció màxima diària en l'aiguamoll H4

En la Figura 5.25 es veu la producció màxima diària en l'aiguamoll H4. El màxim que ha produït aquest aiguamoll ha estat 189 mV i s'ha produït aproximadament a principis de setembre.

Com en el cas anterior, durant molts dies del mes d'octubre es va produir molt poca electricitat degut als assajos que es van dur a terme i per això aquests valors han estat descartats.

Finalment, es considera que la producció màxima diària en mitjana d'aquest aiguamoll és 97 mV.

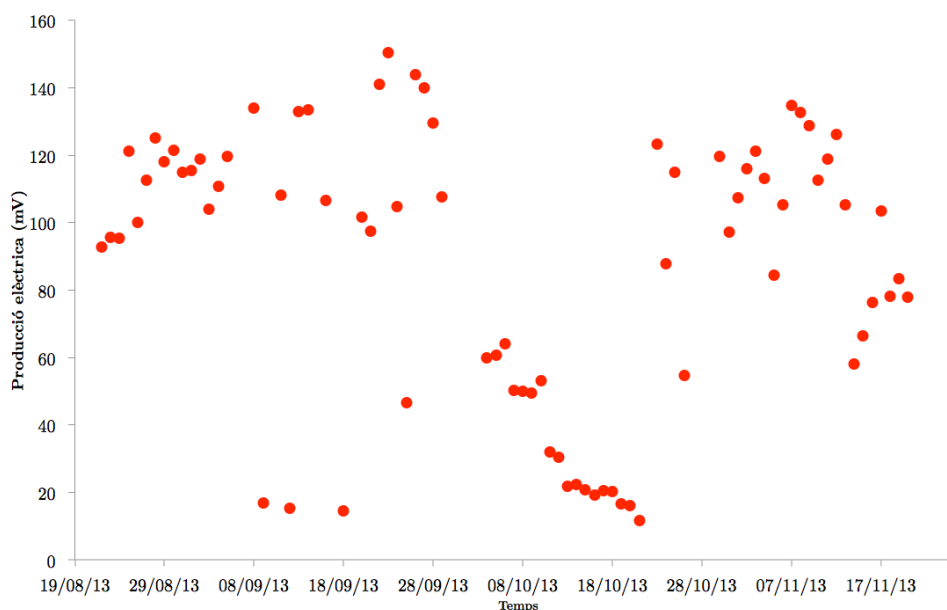


Figura 5.26. Producció màxima diària en l'aiguamoll H5

En la Figura 5.26 es veu la producció màxima diària en l'aiguamoll H5. Aquest aiguamoll ha produït un màxim de 150 mV a finals de setembre.

Altres vegades, durant molts dies del mes d'octubre es va produir molt poca electricitat degut als assajos que es van dur a terme i per això aquests valors han estat descartats.

Finalment, es considera que la producció màxima diària en mitjana d'aquest aiguamoll és 103 mV.

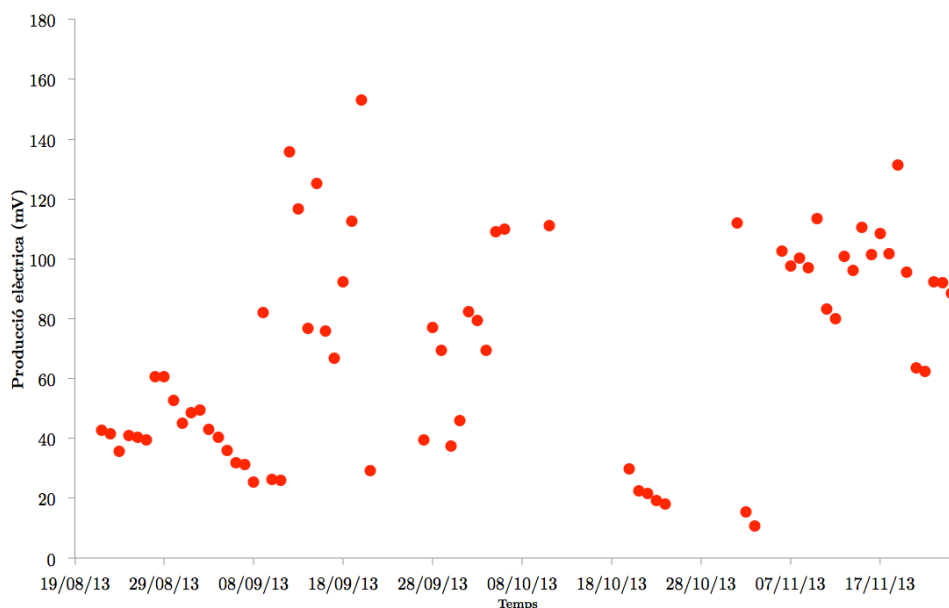


Figura 5.27. Producció màxima diària en l'aiguamoll H6

En la Figura 5.27 es veu la producció màxima diària en l'aiguamoll H6, que ha produït un màxim de 153 mV durant el mes de setembre.

Com a tots els aiguamolls, durant molts dies del mes d'octubre es va produir molt poca electricitat degut als assajos que es van dur a terme i per això aquests valors han estat descartats.

Finalment, es considera que la producció màxima diària en mitjana d'aquest aiguamoll és 84 mV.

A la Taula 5.4, es fa un resum de la producció màxima de cada aiguamoll:

Taula 5.4. Resum de producció màxima diària

	Baixa Càrrega (BC)		Alta Càrrega (AC)	
	H3	H5	H4	H6
Mitjana	93±21 mV	103±25 mV	97±27 mV	84±27 mV
Màxim	164 mV	150 mV	190 mV	153 mV

### 5.5.3. Càlcul energètic

#### 5.5.3.1. Densitat de Potència

Per poder comparar els valors obtinguts amb els de la literatura, es donen les dades doncs en valors de densitat de potència i no de voltatge. Per obtenir el valor de la densitat de potència dels diferents aiguamolls estudiats s'utilitza l'Equació 5.1. En aquest cas, serà la densitat de potència màxima ja que en l'equació no es consideren les pèrdues produïdes per la presència de resistències internes o per connexions.

$$P_{An} = \frac{E_{sMFC}^2}{S_{An} \cdot R_{ext}} \quad (\text{Equació 5.1})$$

Per obtenir valors de densitat de potència, s'ha de determinar quin es el voltatge que pot arribar a oferir-nos un aiguamoll. S'han tingut en compte dos valors de voltatge que responen cadascun a hipòtesis diferents.

- Utilitzant un voltatge de 100 mV. S'ha considerat aquesta producció ja que, és un valor que s'ha pogut mantenir estable al llarg de suficient temps en tots els aiguamolls optimitzant alguns paràmetres coneguts.
- Utilitzant un voltatge de 190 mV, valor màxim que s'ha aconseguit durant la realització d'aquest treball, i que per tant, es pot considerar que amb òptimes condicions es podria arribar a mantenir estable en un futur.

Densitat de potència estable

$$P_{An}^{estable} = \frac{E_{sMFC}^2}{S_{anode} \cdot R_{ext}} = \frac{0,1^2 V}{7,5 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot 1000 \Omega} \cdot 1000 = 13,3 \frac{mW}{m^2_{anode}}$$

Densitat de potència màxima

$$P_{An}^{estable} = \frac{E_{sMFC}^2}{S_{anode} \cdot R_{ext}} = \frac{0,19^2 V}{7,5 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot 1000 \Omega} \cdot 1000 = 48,13 \frac{mW}{m^2_{anode}}$$

### 5.5.3.2. Densitat d'Energia

Una vegada tenim la densitat de potència que pot arribar a donar cada aiguamoll, es interessant poder conèixer la densitat d'energia que es capaç de produir cada dia. Aquest càlcul es pot fer simplement utilitzant la formula de l'Equació 5.2.

$$E = P \cdot t \quad (\text{Equació 5.2})$$

Densitat d' energia estable

$$E^{estable} = 13,3 \frac{mW}{m^2_{anode}} \cdot \frac{24h}{1d} = 320 \frac{mWh}{m^2_{anode} \cdot d}$$

Densitat d'energia màxima

$$E^{maxima} = 48,13 \frac{mW}{m^2_{anode}} \cdot \frac{24h}{1d} = 1155 \frac{mWh}{m^2_{anode} \cdot d}$$

## 6. Discussió

### 6.1. Paràmetres físico-químics

En aquest apartat s'analitzaran els resultats obtinguts sobre els paràmetres físico-químics presentats en l'apartat 5.3.

#### 6.1.1. DQO

A mesura que l'aigua avança pels aiguamolls, és d'esperar que la DQO disminueixi. En aquest estudi s'ha determinat la DQO a l'entrada, al mig i a la sortida del tractament secundari per tal de poder avaluar el procés d'eliminació.

La directiva 98/15/CE sobre el tractament de les aigües residuals urbanes demana uns requisits pels abocaments procedents d'instal·lacions de tractament d'aigües residuals urbanes. Referents a la DQO aplica un valor de concentració de  $125 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  i un percentatge de reducció mínim del 75% d'una mostra homogeneïtzada sense filtrar ni decantar tal i com es mostra a la Taula 6.1. Els valors de concentració de sortida obtinguts experimentalment mitjançant la planta pilot dels aiguamolls s'han determinat entre 45 i  $190 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  aproximadament, amb percentatges de reducció al voltant del 65%.

Les variacions entre els percentatges de reducció venen donats per la quantitat de càrrega orgànica tractada pel sistema i per la presència de plantes tal i com va descriure Hans Brix al 1997.

Taula 6.1. Requisits dels abocaments referents a la DQO procedents d'instal·lacions de depuració d'aigües residuals urbanes mitjançant un tractament secundari

Legislació		Concentració ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	Percentatge mig de reducció (%)
		<b>125</b>	<b>75</b>
Experimental	H3	83,78	73,73
	H4	127,30	60,09
	H5	104,11	67,36
	H6	129,94	59,27

En la Taula 6.1 s'hi reflecteixen els valors obtinguts experimentalment amb els quatre aigües residuals amb càrregues orgàniques diferents. Pel que fa al requisit de la concentració màxima d'abocament exigida per la legislació, només els aigües residuals H3 i H5, de baixa càrrega, compleixen la normativa. Els aigües residuals d'alta càrrega (H4 i H6), tot i trobar-se amb valors molt propers al límit legislatiu, no aconsegueixen complir el requisit.

Pel que fa al requisit del percentatge mínim de reducció, cap dels aigües residuals ha assolit una mitjana superior al límit legislatiu, tot i que tots ells sí que ho han arribat assolir en algun moment al llarg dels anàlisis.

En resum, i pel que es veu experimentalment, a mesura que augmentem la càrrega orgànica tractada, augmenta la concentració a la sortida i disminueix el percentatge de reducció.

### 6.1.2. Amoni

Els rendiments obtinguts a la planta pilot són els esperables en aigües residuals construïdes de flux horitzontal (a excepció dels rendiments obtinguts en l'aigües residual H3) respecte els que es relaten en la bibliografia on Kadlec et al., 2000, estima que el rendiment d'eliminació de l'amoní no supera generalment el 30%.

Anteriorment s'ha pogut observar que puntualment, alguna sortida tenia un valor d'amoní superior al d'entrada. Aquest fet pot ser degut a que l'amoní entrant en un aigües residual subsuperficial pot ser retinut per adsorció. No obstant això, aquest és un procés reversible i quan canvien les condicions que l'estabilitzen, l'amoní pot tornar a l'aigua.

L'amoní es presenta a concentracions més elevades en ambients reduïts, ja que el fet de no haver-hi oxigen o trobar-se a unes concentracions molt baixes, fa que no es pugui oxidar a nitrit, ja que per a que es pugui donar aquesta reacció de nitrificació, hi ha d'haver la presència d'oxigen.

Els aigües residuals amb càrrega orgànica baixa presenten uns rendiments de reducció d'amoní similars als que es relaten a la bibliografia ja que es troben propers o superiors al 30%. L'aigües residual H3 aconsegueix un 59,5% d'eliminació i l'aigües residual H5 un 24,3%. En canvi, els aigües residuals d'alta càrrega tenen uns rendiments d'eliminació molt

inferiors, l'aiguamoll H4 no aconsegueix eliminar l'amoni, i l'H6 ho fa tan sols en un 8,3%.

### 6.1.3. Anions

#### 6.1.3.1. Nitrats

La concentració de nitrats no varia gaire en el seu pas pel tractament secundari de la planta pilot. El nitrats estan molt lligats als processos de nitrificació i desnitrificació. A la segona etapa de la nitrificació uns bacteris anomenades Nitrobacter transformen els nitrits en nitrats. I a la desnitrificació els nitrats són convertits en nitrogen gas per organismes heteròtrofs facultatius. Per tant la seva concentració està molt relacionada amb l'eliminació d'amoni per part del sistema.

És complex determinar les vies de degradació de nitrogen en un llit de tractament o quin procés del cicle del nitrogen hi predomina en concret, ja que la capacitat d'un aiguamoll per eliminar el nitrogen depèn entre d'altres factors de les càrregues de nitrogen a l'afluent, les condicions ambientals i del tipus de vegetació plantat a l'aiguamoll. Si els rendiments d'eliminació de l'amoni es mantenen constants i dintre del rang de la bibliografia, significa que s'està produint els processos de nitrificació de manera eficient.

A la literatura (Kadlec i Wallace, 2009) s'hi troben casos de mecanismes on la pèrdua de nitrats als aiguamolls s'inclou a l'assimilació per part de les plantes i bacteris i a la reducció dissimilativa de nitrogen amoniacal. La importància relativa de la desnitrificació i la reducció dissimilativa de nitrat a amoni al llit de tractament sol ser molt incert. La desnitrificació pot ser el procés dominant en ambients rics en nitrats, mentre que la reducció dissimilativa de nitrats i nitrits a amoni tendeix a dominar en ambients rics en carboni, que són preferentment colonitzats pels bacteris fermentatius.

En resum, els nitrats s'eliminen amb la desnitrificació. Per això necessitem absència  $O_2$  i presència de Matèria Orgànica, al llarg de l'aiguamoll, cada vegada tenim menys matèria orgànica, per tant elimino menys nitrats.

#### 6.1.3.2. Nitrits

Els resultats mostren que no existeixen gairebé nitrits en les mostres analitzades. No sol ser habitual la presència de concentracions significatives de nitrits en aigües residuals urbanes. Aquest es formen com etapa de la nitrificació i la desnitrificació, i per tant un cop formats són convertits a altres espècies, com nitrats, òxids de nitrogen i nitrogen gas.

#### 6.1.3.3. Sulfats

El sulfat és eliminat per les microorganismes sulfat-reductors reduint-lo per a utilitzar-lo com a font d'energia. Una petita quantitat és assimilada pels microorganismes i la resta és alliberada com a sulfur. La reducció del sulfat es produeix quan el potencial redox cau per sota els  $-100\text{mV}$ , i degut a les condicions anaeròbies dels llits de



tractament es donen els requisits necessaris perquè es doni aquest procés. A partir dels 15 cm de profunditat, l'oxigen ja no hi és present, per tant, a partir d'aquesta profunditat, s'eliminen els sulfats per sulfato-reducció. És d'esperar doncs, que la concentració de sortida sigui inferior als aiguamolls que tracten més càrrega orgànica ja que tenen la capacitat d'arribar a la situació anaeròbica més fàcilment.

Als aiguamolls amb més càrrega orgànica com el H3 i el H5, s'hi donen unes condicions més anaeròbies i per tant, s'hi determina una lleugera millor eficiència en eliminació de sulfats.

#### 6.1.3.4. Ortofosfats

Els sistemes d'aiguamolls no estan dissenyats per eliminar fòsfor, es per això que els resultats ens mostren que no hi ha eliminació d'ortofosfats en els nostres aiguamolls. Cal dir però, que en cap moment, tot i no eliminar el fòfor, es sobrepassen els 15 mg/L que marca la directiva 98/15/CE.

## 6.2. Paràmetres elèctrics

### 6.2.1. Producció elèctrica

Es pot considerar que 100 mV és el valor de producció elèctrica que s'ha pogut mantenir durant varis dies en tots els aiguamolls, per tant, aquest es considera com a valor de referència que pot produir un aiguamoll construït en les condicions de disseny estudiades.

Els valors de producció elèctrica obtinguts en aquest estudi, són semblants als obtinguts en estudis realitzats en un camps d'arròs (Kaku et al., 2008) on, al tenir una elevada concentració de compostos orgànics, obtenen una producció de 200 mV als 7 dies després d'iniciar l'estudi utilitzant una resistència externa de 100  $\Omega$ . En canvi, el voltatge aconseguit amb unes sMFC implantades en aiguamolls va ser de 125mV en 60 dies (Song et al., 2011), mentre en l'estudi present s'ha aconseguit un màxim valor de voltatge de 190mV en 117 dies. Ambdós estudis coincideixen que el voltatge màxim decreix ràpidament amb el temps. Cal tenir en compte que en el present estudi no s'ha realitzat cap tipus d'inoculació ni s'ha addicionat cap tipus buffer per augmentar la biodegradibilitat de les aigües residuals, mentre que l'estudi realitzat per Song et al., 2011 si.

### 6.2.2. Influència de la càrrega orgànica en la producció elèctrica

La hipòtesi principal era que amb una major càrrega orgànica es produïa més energia tal i com relata la bibliografia descrita per Logan, 2008, degut a la major aportació de matèria orgànica oxidable. S'ha pogut comprovar que la càrrega orgànica efectivament ha estat més elevada en els aiguamolls que tenien major cabal d'entrada. Per tant, s'aporta més quantitat de DQO a l'interior dels aiguamolls H4 i H6 (alta

càrrega) que als aiguamolls H3 i H5 (baixa càrrega), com s'ha pogut observar en els anàlisis físico-químics comentats anteriorment.

La Figura 6.1 és un comparatiu entre la producció dels diferents aiguamolls. Aquest diagrama s'ha realitzat mitjançant la producció màxima diària de cada aiguamoll i eliminant els dies en que la producció va ser excessivament baixa degut als assajos que s'estaven realitzant en la planta, tal com es comenta en apartats anteriors.

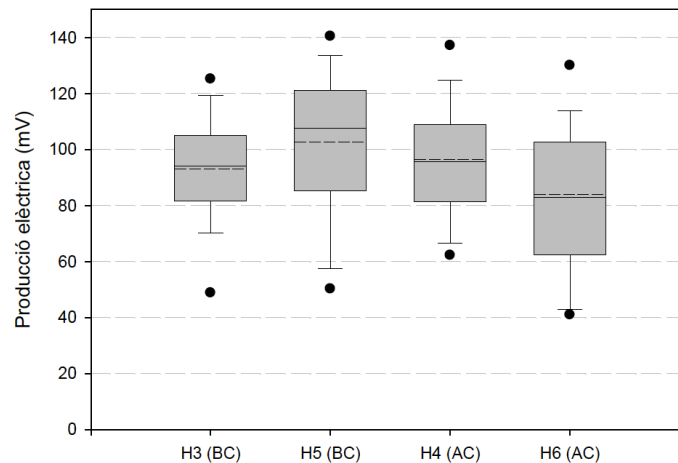


Figura 6.1. Diferència de producció entre aiguamolls

Contràriament al que diu la bibliografia, i com es pot comprovar en la Figura 6.1, es pot concloure que no hi ha diferències visibles entre aiguamolls de baixa càrrega i alta càrrega pel que fa la producció d'electricitat, això es degut a que la producció elèctrica es troba limitada per la quantitat d'oxigen disponible en el càtode. Aquesta limitació es deguda a que la variació dels nivells es molt elevada i quan el càtode es troba submergit, no hi ha prou oxigen.

### 6.2.3. Influència de la posició del càtode

En aquest apartat s'analitza si existeix relació entre l'alçada d'aigua dels aiguamolls respecte el càtode i la producció elèctrica associada a aquesta alçada.

#### 6.2.3.1. Perfils diaris de producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode

S'han creuat els perfils diaris de producció amb perfils d'alçada d'aigua respecte el càtode, que van ser mesurats en els aiguamolls H3 i H5 mitjançant un sensor de pressió.

A continuació veiem els resultats que això ens ha ofert:

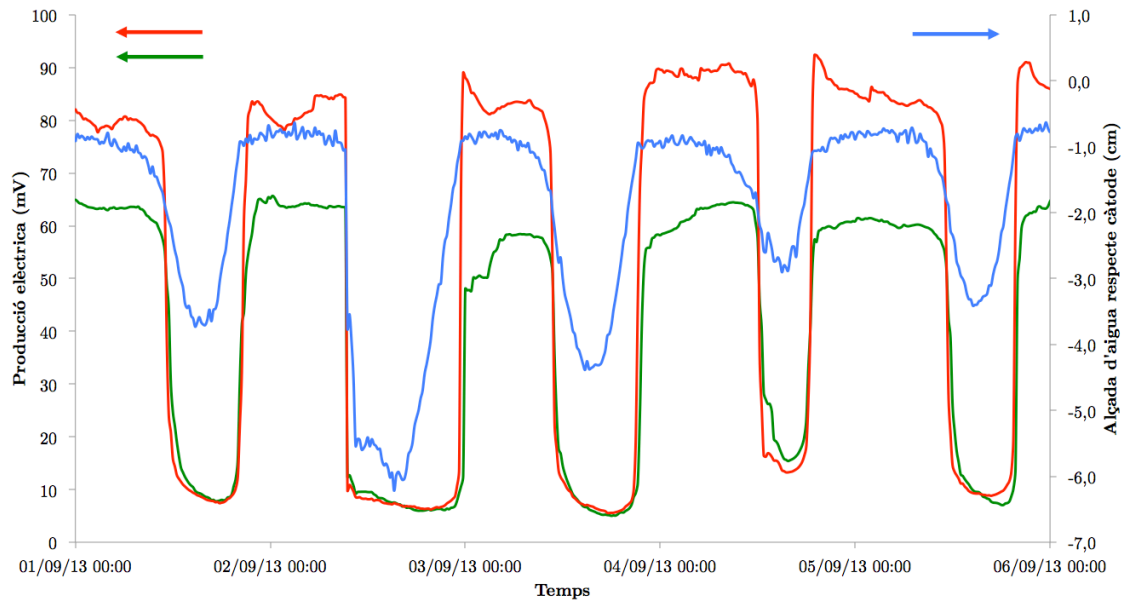


Figura 6.2. Producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode a -1 cm com a màxim de l'aiguamoll H3

En la Figura 6.2 podem observar la producció elèctrica i el nivell d'aigua respecte el càtode en la primera setmana de setembre de 2013. Es veu com la producció elèctrica assolix màxims a les hores centrals de la nit, quan el nivell d'aigua es troba en el seu punt més alt (aproximadament 1 cm per sota del càtode). Es veu com, al estar el càtode sempre “a l'aire”, a les hores centrals del dia, quan el nivell baixa la producció elèctrica es veu molt afectada. Per tant, es preferible que el nivell màxim tingui el càtode submergit, per tal que, al baixar el nivell, no s'assequi el càtode i segueixi havent un gran marge perquè la pila segueixi produint.

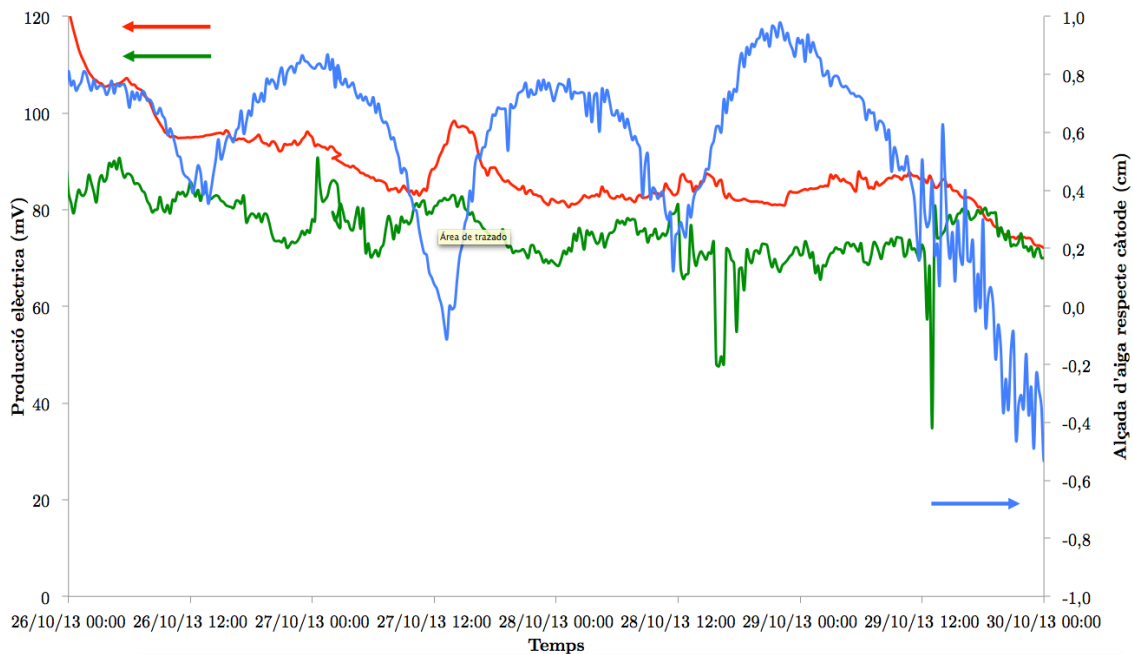


Figura 6.3. Producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode a +1 cm com a màxim de l'aiguamoll H3

Veiem doncs, que la producció elèctrica en la Figura 6.3, on l'alçada màxima d'aigua respecte el càtode es d'1 cm per sobre, la producció elèctrica és més constant, ja que els nivells mai arriben a ser tant baixos i la pila sempre es troba a prop de la superfície.

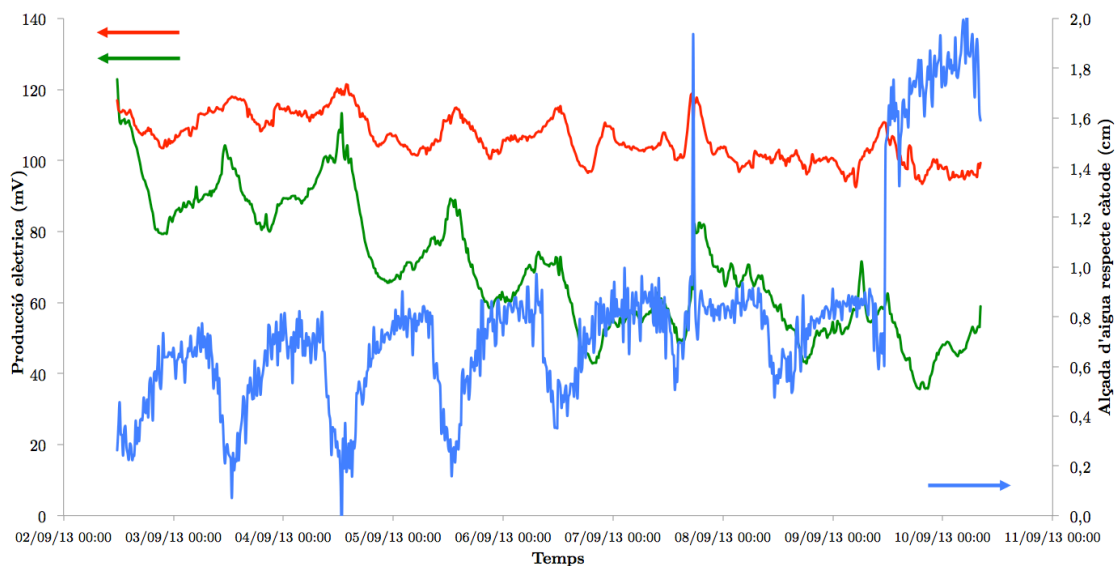


Figura 6.4. Producció elèctrica i alçada d'aigua respecte el càtode a +1 cm com a màxim fins el 9/9/13 i a +2 cm des del 9/9/13 com a màxim de l'aiguamoll H5

En aquest cas, en la Figura 6.4 podem observar la producció elèctrica i el nivell d'aigua respecte el càtode, aquest cop calibrada l'alçada d'aigua respecte el càtode a +1 cm fins el 9 de setembre de 2013 i a +2 cm a partir del 9 de setembre.

Es pot observar com les màximes produccions d'electricitat es produeixen a les hores centrals del dia, quan l'alçada d'aigua es més baixa (més propera al càtode).

En aquest cas obtenim en una de les rèpliques un voltatge màxim de 120 mV i un voltatge mig durant els 9 dies de 105 mV.

### 6.2.3.2. Nivell òptim d'alçada d'aigua respecte el càtode

S'han creuat les valors de producció elèctrica amb els valors d'alçada d'aigua respecte el càtode per determinar quina es l'alçada òptima d'aigua per una major producció elèctrica. Aquestes dades s'han obtingut de les sondes de pressió col·locades en els aiguamolls H3 i H5, i s'ha obtingut la Figura 6.5.

Es veu clarament com la màxima producció elèctrica es produeix quan el càtode es troba molt proper a l'alçada del nivell d'aigua. Aquesta conclusió es la mateixa que hem tret amb els gràfics de l'apartat anterior, on es pot comprovar també, que quan el càtode es troba molt proper a la superfície es quan es produeixen els pics de producció.

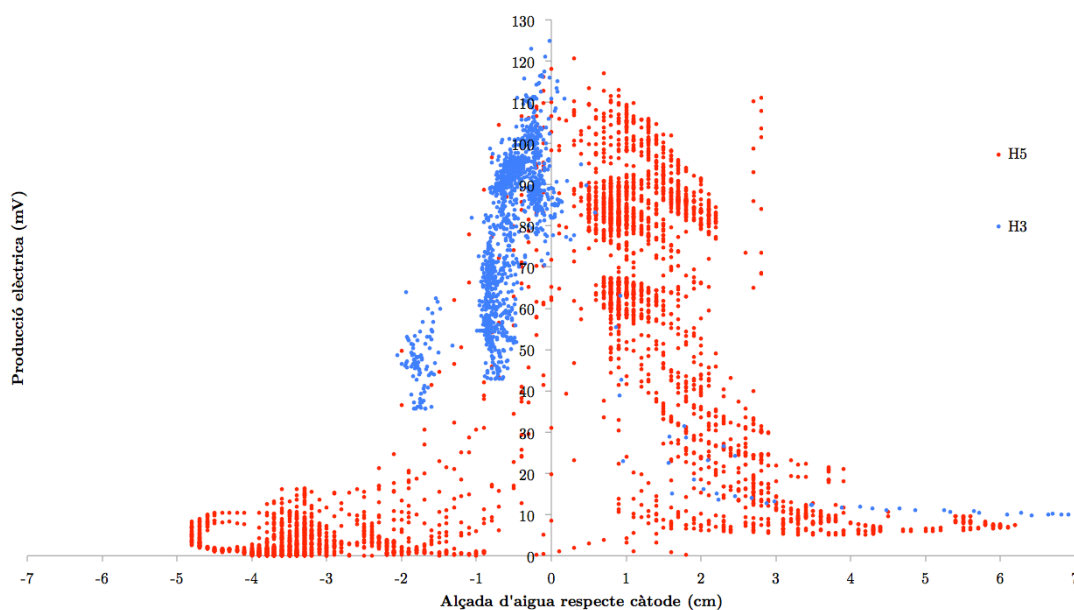


Figura 6.5. Relació entre alçada d'aigua respecte el càtode i producció elèctrica en els aiguamolls H3 i H5

Durant l'última setmana de setembre i el tot el mes d'octubre es va anar modificant l'alçada del càtode respecte el nivell d'aigua i es va calcular la mitjana del voltatge produït per cada alçada. Cal dir que els canvis d'alçades es van produir durant les hores centrals del dia, i per tant, les alçades fan referència a la posició del càtode respecte el nivell d'aigua només aquelles hores centrals del dia. Això comporta que les dades corresponents a cada alçada tenen una variabilitat intrínseca i que durant el dia podien anar variant, i probablement durant la nit van ser lleugerament més altes. A partir d'aquest experiment, es van realitzar els gràfics de la Figura 6.6 on es pot veure amb facilitat que, la producció elèctrica es maximitza quan el càtode es troba en contacte amb la superfície d'aigua, entre -1cm i +1cm.

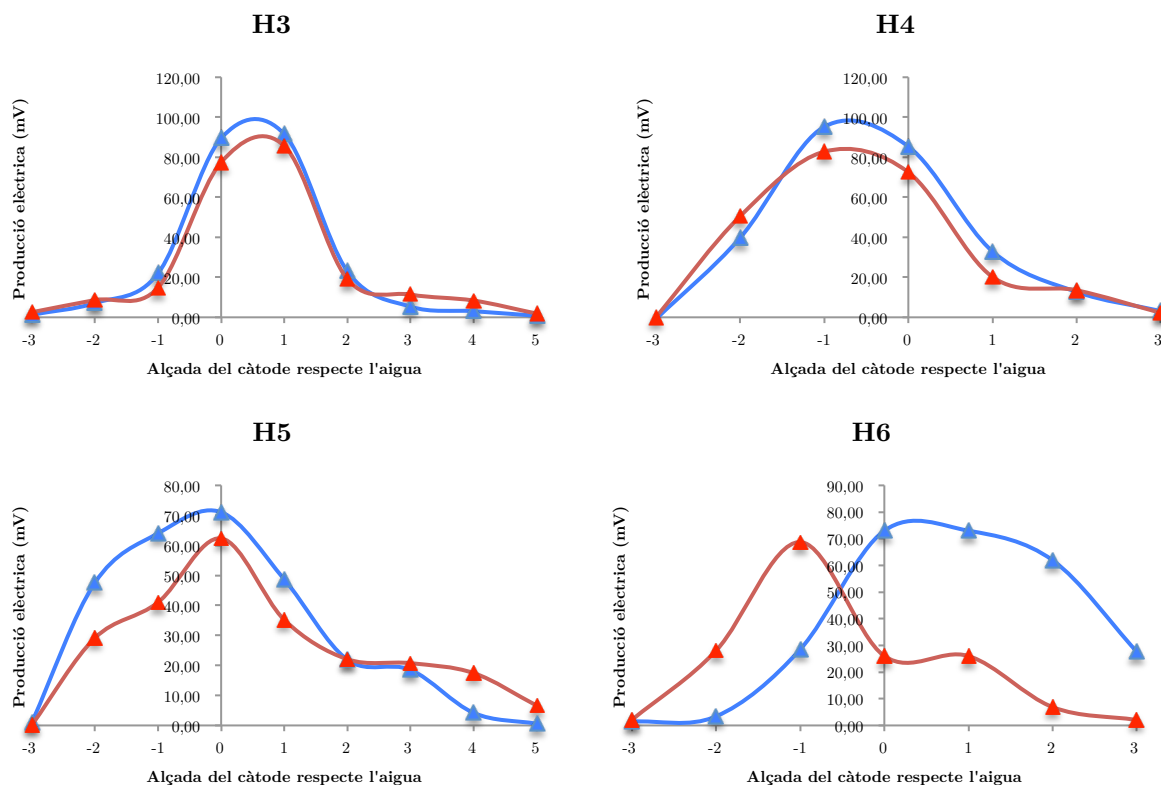


Figura 6.6. Relació producció/alçada pels diferents aiguamolls

En la Figura 6.6 podem veure com els aiguamolls que més han produït han estat l'H3 i l'H4 amb una mitjana de 100mV aproximadament quan el càtode es trobava a 1 cm per sobre la superfície i 1 cm submergit respectivament. En el cas dels aiguamolls H5 i H6, han aconseguit ambdós un màxim d'aproximadament 70 mV quan el càtode es trobava just en la superfície d'aigua. Aquest és un exemple clar per veure que no s'han obtingut diferències entre aiguamolls amb diferent càrrega orgànica pel que fa a producció elèctrica.

#### 6.2.4. Potència màxima

En l'apartat 5.5.3 hem vist que la densitat de potència màxima que ens han ofert els aiguamolls ha estat 48,3 mW/m<sup>2</sup>, i que aquests, poden produir de forma constant uns 13,3 mW/m<sup>2</sup>. Aquests valors obtinguts són similars als que es relaten a la bibliografia, on Villaseñor et al., 2013, obtenen una densitat de potència mitjana de 15,6 mW/m<sup>2</sup> i una densitat de potència màxima de 43 mW/m<sup>2</sup>.

Altres resultats obtinguts en treballs anteriors utilitzant MFC fotosintètics, MFC-tipus de sediment i MFC de tipus vegetal són similars als del nostre treball, com Zou et al. (2009) que reporta valors de densitat de potència d'aproximadament 1 mW/m<sup>2</sup>, fent servir una MFC fotosintètica. Strik et al. (2008b) van reportar 67 mW/m<sup>2</sup> com a màxim valor, mentre que De Schamphelaire et al. (2008a) va reportar valors entre 10 i 20mW/m<sup>2</sup>. Pel que fa a la de tipus sediments de MFC, Logan et al. (2006) indica que aquest tipus de MFC pot produir una densitat de potència de fins a 28 mW/m<sup>2</sup>, i De Schamphelaire et al. (2008b) indica que els valors de potència mitjana estan en l'ordre dels 10-20 mW/m<sup>2</sup>. Els pocs sistemes coneguts basats en aiguamolls construïts reporten 35 mW/m<sup>2</sup> com a màxim valor de la densitat de potència (Yadav, 2010).

#### 6.2.5. Energia

Una vegada sabem quina es la densitat d'energia que ens pot arribar a aportar un sistema d'aiguamolls construïts, es pot realitzar, sota una sèrie de hipòtesis, un estudi energètic per tal de fer-nos a la idea quina és realment la contribució d'aquesta producció elèctrica sobre el total d'energia necessari per mantenir aquest sistema i quines poden ser realment les aplicacions d'aquesta energia.

Sabem que:

- Necessitem 5 m<sup>2</sup> d'aiguamoll per depurar l'aigua que consumeix 1 persona equivalent (PE)

$$\frac{5m^2}{PE}$$

- La dotació per persona equivalent en aigües residuals urbanes on són d'aplicació els aiguamolls construïts és de 150 L/d

$$\frac{0,15m^3/d}{PE}$$

- Necessitem, com a màxim 0,1 kWh per depurar 1 m<sup>3</sup> d'aigua mitjançant sistemes d'aiguamolls construïts (Kadlec and Wallace, 2009).

$$\frac{0,1kWh}{m^3} = \frac{100.000mWh}{m^3}$$

Amb aquestes dades, podem saber quina quantitat d'energia necessita una PE per depurar l'aigua que consumeix.

$$\frac{0,1kWh}{m^3} \cdot \frac{0,253m^3/d}{PE} = 0,0253 \frac{kWh}{PE \cdot d}$$

$$0,0253 \frac{kWh}{PE \cdot d} = 25300 \frac{mWh}{PE \cdot d}$$

S'ha de tenir en compte que, teòricament, es pot instal·lar en un aiguamoll tanta superfície d'elèctrode com superfície té l'aiguamoll:

$$1m^2_{aiguamoll} = 1m^2_{\text{ànode}}$$

Finalment, s'arriba a la conclusió que, es necessiten, com a màxim 15 Wh/PE · dia per depurar aigua mitjançant aiguamolls artificials, i que aquests, si es troben equipats amb piles sMFC produeixen 320 mWh/m<sup>2</sup><sub>ànode</sub> · dia.

Sabent, que necessitem 5m<sup>2</sup> per PE, els aiguamolls artificials estudiats produeixen:

$$320 \frac{mWh}{m^2_{\text{ànode}} \cdot d} \cdot \frac{5m^2_{aiguamoll}}{PE} \cdot \frac{1m^2_{\text{ànode}}}{1m^2_{aiguamoll}} = 1600 \frac{mWh}{PE \cdot d}$$

I com s'ha deduït anteriorment necessiten:

$$15000 \frac{mWh}{PE \cdot d}$$

Per tant, l'estalvi energètic que suposa la instal·lació de piles sMC en aiguamolls construïts es de, com a mínim:

$$\frac{1600 \frac{mWh}{PE \cdot d}}{15000 \frac{mWh}{PE \cdot d}} \cdot 100 = 10,6\%$$



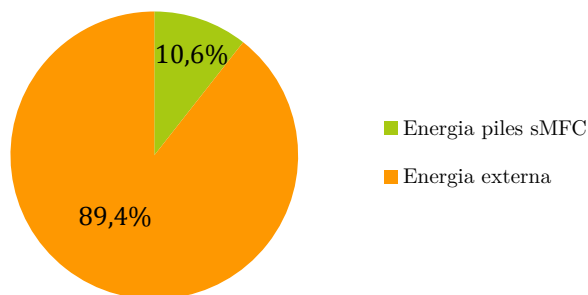


Figura 6.7. Proporció d'energia produïda de forma estable per les piles respecte el consum dels aigües residuals

Els aigües residuals estudiats, ens han arribat a produir un màxim puntual de 1155 mWh/m<sup>2</sup><sub>ànode</sub> · dia. En aquest cas, si s'aconseguís produir aquesta quantitat d'energia de forma constant, l'estalvi energètic seria de:

$$\frac{1155 \frac{mWh}{m^2_{\text{ànode}} \cdot d} \cdot 5 m^2_{\text{aigües residuals}}}{15000 \frac{mWh}{PE \cdot d}} \cdot 100 = 38,5\%$$

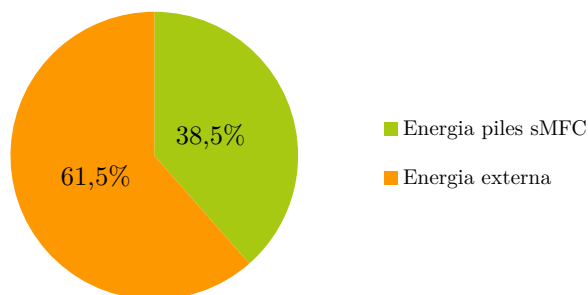


Figura 6.8. Proporció d'energia produïda com a màxim per les piles respecte el consum dels aigües residuals

En la Figura 6.9 podem veure un esquema de quins són els recursos produïts i els recursos necessaris proporcionalment per i per a 1 PE al depurar l'aigua mitjançant aiguamolls artificials equipats amb piles SMFC.

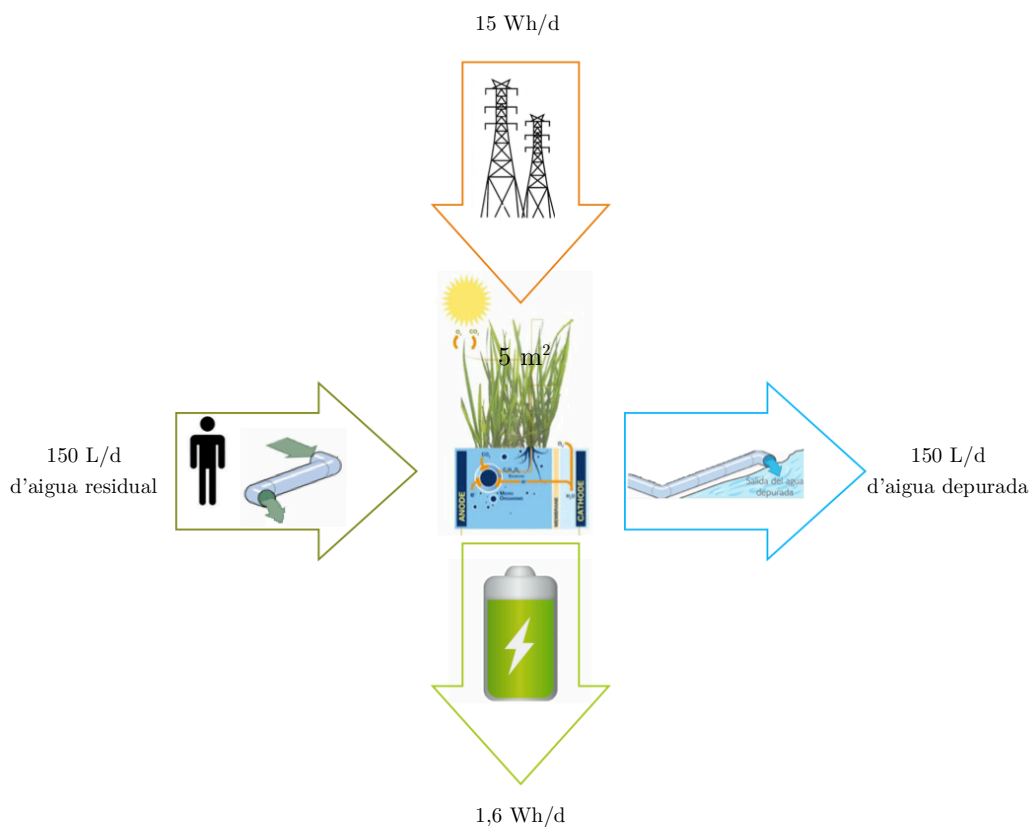


Figura 6.9. Esquema del consum i producció dels aiguamolls construïts per 1 PE

## 7. Conclusions i recomanacions

Les principals conclusions obtingudes en aquest treball es presenten segons els objectius que es van proposar.

### Objectiu I

- Els rendiments d'eliminació de la  $DQO_{soluble}$  són del el 32,5% i el 36,5% per als aiguamolls de baixa càrrega. En canvi, els rendiments dels aiguamolls d'alta càrrega són del 12,1% i del 20,7%, clarament inferiors. Per tant, la càrrega orgànica tractada per als diferents aiguamolls altera substancialment el seu rendiment, i les millors eficiències es donen en els aiguamolls de baixa càrrega.
- Els rendiments d'eliminació de la  $DQO_{total}$  són del el 67,3% i el 73,7% per als aiguamolls de baixa càrrega. En canvi, els rendiments dels aiguamolls d'alta càrrega són del 59,3% i del 60,1%, lleugerament inferiors. Per tant, com en la  $DQO_{soluble}$ , la càrrega orgànica tractada per als diferents aiguamolls altera substancialment el seu rendiment, i les millors eficiències es donen en els aiguamolls de baixa càrrega.
- Els aiguamolls amb càrrega orgànica baixa presenten uns rendiments de reducció d'amoni similars als que es relaten a la bibliografia ja que es troben propers o superiors al 30%. L'aiguamoll H3 aconsegueix un 59,5% d'eliminació i l'aiguamoll H5 un 24,3%. En canvi, els aiguamolls d'alta càrrega tenen uns rendiments d'eliminació molt inferiors, l'aiguamoll H4 no aconsegueix eliminar l'amoni, i l'H6 ho fa tan sols en un 8,3%.

## Objectiu II

Pel que fa a la influència de la càrrega orgànica en la producció d'electricitat, no veiem diferències considerables en la producció elèctrica entre els aiguamolls de baixa càrrega i alta càrrega, ja que aquesta producció es troba limitada per la quantitat d'O<sub>2</sub> al càtode degut a variacions importants en el nivell d'aigua.

## Objectiu III

La variable de la posició del càtode dins de l'aiguamoll ha tingut més pes que no pas la càrrega orgànica. Aquesta variable, de fet, ha estat la més important de totes les tractades en aquest treball i es la que ens ha determinat en un percentatge molt elevat si l'aiguamoll produïa o no, i la conclusió és molt clara, com més a prop sigui el càtode de la superfície d'aigua, més electricitat es produeix.

## Objectiu IV

En quant a l'energia que es pot aconseguir mitjançant la implementació de les piles microbianes a aiguamolls construïts sota les condicions de disseny i operació considerades, s'ha pogut concloure que, actualment es podria sufragar, aproximadament un 10% dels costos energètics. Cal dir, que estem parlant d'una tecnologia nova i queda molt camí per recórrer i no es pot considerar com una font d'energia, sinó que s'ha de considerar com una energia neta i gratuïta que pot aplicar-se al control de petits sistemes electrònics que ajudin a controlar aquest tipus de plantes de depuració, estalviant així els elevats costos de personal.

D'altra banda, i en moments puntuals, s'han arribat a aconseguir valors de producció molt superiors als esmentats anteriorment, i que arriben a sufragar el 40% dels costos energètics. Aquests valors no són estables actualment, però optimitzant les variables i estudiant els motius que generen aquestes produccions elèctriques tan elevades, podríem aconseguir que en un futur proper aquests valors fossin més constants.

## Recomanacions

- Modificar la posició del càtode, introduint piles flotants, buscant el màxim contacte amb l'atmosfera per aconseguir el màxim O<sub>2</sub>.
- Controlar la població de microorganismes en el càtode, ja que aquests consumeixen l'O<sub>2</sub> necessari per la producció elèctrica, i limita la producció. Per aconseguir el màxim potencial, s'hauran d'eliminar els principals consumidors d'O<sub>2</sub>.

# Bibliografia

- Arias, O., 2004. Estudio de la biodegradación de la materia orgánica en humedales construidos de flujo subsuperficial. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental. Tesina, Barcelona.
- Borrás, G., Manzano, A., 2009. L'energia en el cicle de l'aigua. IV jornades tècniques de gestió de sistemes de sanejament d'aigües residuals. Energia i sanejament. Agència Catalana de l'Aigua (ACA).
- Chaudhuri SK, Lovley DR., 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat Biotechnol* 21:1229–32.
- Cheng, S.; Liu, H. & Logan, B.E., 2006. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2426-2432
- Chico, F., 2002. Vías de degradación de la materia orgánica en humedales construidos de flujo subsuperficial. Tesina de especialidad ETSECCPB. UPC.
- Chin, K.J.; Hahn, D.; Hengstmann, U.; Liesack, W. & Janssen, P.H., 1999. Characterization and identification of numerically abundant culturable bacteria from the anoxic bulk soil of rice paddy microcosms. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 5042-5049.
- Demirbas A. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Convers Manage* 2009;50:2239–49.
- De Schampelaire, L.D., Bossche, L.V.D., Dang, H.S., Höfte, M., Boon, N., Rabaey, K., Verstraete, W., 2008a. Microbial fuel cells generating electricity from rhizodeposits of rice plants. *Water. Res.* 42. 3053-3058.
- De Schampelaire, L., Rabaey, K., Boeckx, P., Boon, N., Verstraete, W., 2008b. Outlook for benefits of sediment microbial fuel cells with two bio-electrodes. *Microb. Biotechnol.* 1 (6), 446-462.
- Deublein D, Steinhauser A., 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction.* Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.
- García, J., Corzo, A., 2008. Depuración con humedales construidos: Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial. Departamento de Ingeniería Hidráulica, Marítima y Ambiental de la Universidad Politècnica de Catalunya. 108 pp.
- Kadlec, R. H. y Knight, R. L., 1996. *Treatment Wetlands.* Ed. CRC Press. Boca Ratón. 893 pp.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. y Haberl, R., 2000. *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation.* IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Publishing, 155 pp.

**BIBLIOGRAFIA**

---

- Kadlec R.H., Wallace, S.D., 2009. Treatment Wetlands. 2nd ed. CRC Press, New York, 1016 pp.
- Kaku, N.; Yonezawa, N.; Kodama, Y. & Watanabe, K., 2008. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79, 43-49.
- Kim JR, Min B, Logan BE, 2005. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Appl Microbiol Biotechnol* 68:23–30.
- Lara B., J.A., 1999. Depuración de aguas residuales urbanas mediante humedales artificiales, Universitat Politècnica de Catalunya -Institut Català de Tecnologia, Tesina, Barcelona.
- Larminie, J.; Dicks, A., 2000. Fuel Cell Systems Explained; John Wiley & Sons: Chichester.
- Liu H, Cheng S, Logan BE. 2005b. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ Sci Technol* 39:5488–93.
- Liu, H., Logan, B., 2004. Electricity generation using air-cathode single chamber microbial fuel cells in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38 (14), 4040-4046.
- Logan, B., 2008. Microbial Fuel Cells. Wiley. New Jersey. ISBN 978-0-470-23948-3.
- Logan, B., 2009. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews. Microbiology.* (7) 375-381.
- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., and Rabaey, K., 2006. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environ. Sci. Technol.* 40 (17), 5181-5192.
- Lovley, D.R., 2006. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Curr. Opin. Biotechnol.* 17, 327–332.
- Lynch JM, Whipps JM, 1990. Substrate flow in the rhizosphere. *Plant and Soil*; 129:1–10.
- Marcus AK, Torres CI, Rittmann BE., 2007. Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell. *Biotechnol Bioeng* 98(6):1171–1182
- Marschener, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants, 2nd edition. Academic press, London
- Metcalf and Eddy., 2003. Wastewater Engineering: Treatment and reuse. McGraw-Hill Higher Education. New York. 4th Ed.
- Nevin KP, Lovley DR., 2000. Lack of production of electron-shuttling compounds or solubilization of Fe(III) during reduction of insoluble Fe(III) oxide by *Geobacter metallireducens*. *Appl Environ Microbiol* 66(5):2248–2251
- Obis, J., Moragas, L., Robuste, J., Moliner, M, Freixes, A., 2009. L'energia en el sanejament: Un repte de futur per a ara mateix. IV jornades tècniques de gestió de sistemes de sanejament d'aigües residuals. Energia i sanejament. Agència Catalana de l'Aigua (ACA).

**BIBLIOGRAFIA**

---

- Oh, S.; Min, B.; Logan, B. E., 2004. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4900-4904.
- Ottová, V., Balcarová, J. y Vymazal, J., 1997. Microbial Characteristics of Constructed Wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (5), 117-123.
- Papadimitriou C.A., Papatheodoulou A., Takavakoglou V., Zdragas A., Samaras P., Sakellaropoulos G.P., Lazaridou M., Zalidis G., 2010. Investigation of protozoa as indicators of wastewater treatment efficiency in constructed wetlands. *Desalination* 250, 378–382
- Pham, T., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauweert, P., De Schampelaere, L., Boon, N., and Verstraete, W., 2006. Microbial Fuel Cells in relation to conventional Anaerobic Digestion Technology. *Eng. Life Sci.* (6), 285-292.
- Píriz, A.J. (2000). Condiciones de óxido-reducción en humedales construidos de flujo subsuperficial. Tesina de especialidad. Departamento DEHMA. ETSECCPB. UPC. 104 pp.
- Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas, J.J., Bécares, E., García, J., 2007. Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: a comparative study. *Ecological Engineering* 30, 312-319.
- Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*, 23(6), 291-298
- Reimers CE, Tender LM, Fertig S, Wang W, 2001. Harvesting energy from the marine sediment-water interface. *Environ Sci Technol* 35:192–195
- Rezaei F, Richard TL, Brennan RA, Logan BE. 2007. Substrate-enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems. *Environmental Science & Technology* 41: 4053-4058
- Rhoads A, Beyenal H, Lewandowski Z. 2005. Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomineralized manganese as a cathodic reactant. *Environ Sci Technol* 39:4666–71.
- Serra, M., 2011. Eliminació autotròfica de nitrogen en una pila biològica (Microbial Fuel Cells). Tesina, Girona.
- Shizas, I. and D.M. Bagley. 2004. Experimental Determination of Energy Content of Unknown Organics in Municipal Wastewater Streams, *J. of Energy Engineering, ASCE.* 130(2) 45-53.
- Solórzano, L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 799-801.
- Song, T-S, Yan Z-S, Zhao Z-W, Jiang H-L, 2011. Construction and operation of freshwater sediment microbial fuel cell for electricity generation. *Bioprocess Biosyst Eng* 34:621-627.
- Strik, D.P., Hamelers, H.V.N., Snel, J.F.H., Buisman, C.J.N., 2008b. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. *Int. J. Energy Res.* 32, 870-876.
- Takai, Y., 1969. The mechanism of reduction in paddy soil. *Jpn. Agri. Res.* 4, 20-23.

**BIBLIOGRAFIA**

---

- Truu, M., Jaanis, J., Truu, J., 2009. Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of the total environment* 407, 3958-3971.
- Uren NC, 2001. Types, amounts and possible functions of compounds released into the rhizosphere by soil grown plants. *The Rhizosphere: Biochemistry and Organic Substances at the Soil Interface*. Marcel Dekker: New York, 19–40.
- 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.
- Yadav, A.K., 2010. Design and development of novel constructed wetland cum microbial fuel cell for electricity production and wastewater treatment. In: 12th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. International Water Association. Venice, Italy.
- Watanabe, K., Nishio., K., 2010. *Electric Power from Rice Paddy Fields, Paths to Sustainable Energy*, Dr Artie Ng (Ed.), ISBN: 978-953-307-401-6, InTech, DOI: 10.5772/12929.
- Zou, Y., Pisciotts, J., Billmyre, R.B., Baskakov, I.V., 2009. Photosynthetic microbial fuel cells with positive light response. *Biotechnol. Bioeng.* 104 (5). 939-946.



# Annex

## Dades físico-químiques

### DQO<sub>soluble</sub>

Taula A.1. Concentració de DQO<sub>soluble</sub> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

DQO <sub>s</sub> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/08/13									
05/08/13									
07/08/13									
02/09/13	75,75	61,97	64,73	88,15	53,71	56,46	42,68	79,88	56,46
16/09/13	95,04	57,84	38,55	106,06	74,37	103,30	67,48	90,90	68,86
02/10/13	75,75	104,68	67,48	59,22	101,92	107,43	111,57	93,66	107,43
09/10/13	188,70	99,17	74,37	158,41	188,72	161,16	88,15	106,06	118,46
16/10/13	137,74	104,68	86,77	136,37	108,81	103,30	72,99	126,72	97,79
23/10/13	99,17	100,55	77,13	119,83	106,06	123,97	88,15	112,94	89,52
30/10/13	122,59	96,41	119,83	129,48	92,28	107,43	92,28	117,08	93,66
13/11/13	170,81	148,76	95,04	161,16	139,12	174,94	112,94	162,54	163,92
20/11/13	192,85	137,74	108,81	180,45	151,52	118,46	104,68	150,14	121,21

Taula A.2. Concentració de la DQO<sub>soluble</sub> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

DQO <sub>s</sub> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EHBC	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/08/13										
05/08/13										
07/08/13										
02/09/13	4,08	12,24	3,34	3,49	14,24	8,68	3,04	2,30	12,90	9,12
16/09/13	5,12	15,35	3,11	2,08	17,13	12,01	5,56	3,63	14,68	11,12
02/10/13	4,08	12,24	5,64	3,63	9,57	16,46	5,78	6,01	15,13	17,35
09/10/13	10,15	30,25	5,34	4,00	25,59	30,48	8,68	4,75	17,13	19,14
16/10/13	7,42	22,25	5,64	4,67	22,03	17,58	5,56	3,93	20,47	15,80
23/10/13	5,34	16,02	5,41	4,15	19,36	17,13	6,68	4,75	18,24	14,46
30/10/13	6,60	19,80	5,19	6,45	20,92	14,91	5,78	4,97	18,91	15,13
13/11/13	9,20	27,59	8,01	5,12	26,03	22,47	9,42	6,08	26,26	26,48
20/11/13	10,38	31,15	7,42	5,86	29,15	24,48	6,38	5,64	24,25	19,58

## DQO<sub>total</sub>

Taula A.3. Concentració de DQO<sub>total</sub> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

DQO <sub>t</sub> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/08/13	195,60		53,71		57,84		88,15		110,19
05/08/13	173,56		66,10		72,99		90,90		90,90
07/08/13	132,23		53,71		106,06		84,01		117,08
02/09/13	119,83	88,15	61,97	88,15	79,88	101,92	52,33	194,23	112,94
16/09/13	199,74	77,13	45,44	146,01	106,06	128,10	95,04	107,43	103,30
02/10/13	738,40	112,94	86,77	92,28	132,23	168,05	119,83	90,90	154,27
09/10/13	596,5	216,27	129,48	400,87	163,92	338,88	139,12	157,03	137,74
16/10/13	254,84	177,69	68,86	176,32	174,94	126,72	111,57	112,94	133,61
23/10/13	395,36	129,48	93,66	195,60	148,76	170,81	111,57	165,30	137,74
30/10/13	294,79	134,99	119,83	208,00	123,97	155,65	108,81	165,30	133,61
13/11/13	378,83	202,49	101,92	239,69	170,81	223,16	122,59	270,00	179,07
20/11/13	348,52	180,45	123,97	243,82	190,09	159,79	125,34	223,16	148,76

Taula A.4. Concentració de la DQO<sub>total</sub> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

DQO <sub>t</sub> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EHBC	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/08/13	10,53	31,60		2,89		9,34		4,75		17,80
05/08/13	9,35	28,04		3,56		11,79		4,89		14,68
07/08/13	7,12	21,36		2,89		17,13		4,52		18,91
02/09/13	6,45	19,36	4,75	3,34	14,24	12,90	5,49	2,82	31,38	18,24
16/09/13	10,76	32,27	4,15	2,45	23,59	17,13	6,90	5,12	17,35	16,69
02/10/13	39,76	119,28	6,08	4,67	14,91	21,36	9,05	6,45	14,68	24,92
09/10/13	32,10	96,30	11,65	6,97	64,76	26,48	18,25	7,49	25,37	22,25
16/10/13	13,72	41,17	9,57	3,71	28,48	28,26	6,82	6,01	18,24	21,58
23/10/13	21,29	63,87	6,97	5,04	31,60	24,03	9,20	6,01	26,70	22,25
30/10/13	15,87	47,62	7,27	6,45	33,60	20,03	8,38	5,86	26,70	21,58
13/11/13	20,40	61,20	10,90	5,49	38,72	27,59	12,02	6,60	43,61	28,93
20/11/13	18,77	56,30	9,72	6,68	39,39	30,71	8,60	6,75	36,05	24,03

## DBO<sub>5</sub>

Taula A.5. Concentració de DBO<sub>5</sub> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

DBO <sub>5</sub> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
09/09/13	117,5	126	50,5				65	71	79
16/09/13	129,5	144			85	89	120	115	
02/10/13	126	182	71	141	170,5	209,5			
09/10/13	181	166	81	206	206	209			
23/10/13	189	215	90		221	212	131		190
30/11/13	167	176	87		189	204	140		178
06/11/13	171	142	82	207		162	131		154
20/11/13	145	129	142		117	128	170	175	
27/11/13	184	120	82		151	101	84	154	

Taula A.6. Concentració de la DBO<sub>5</sub> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

DBO <sub>5</sub> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EHBC	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
09/09/13	6,33	18,98	6,78	2,72				3,50	11,47	12,76
16/09/13	6,97	20,92	7,75			13,73	4,79	6,46	18,58	
02/10/13	6,78	20,35	9,80	3,82	22,78	27,54	11,28			
09/10/13	9,75	29,24	8,94	4,36	33,28	33,28	11,25			
23/10/13	10,18	30,53	11,58	4,85		35,70	11,42	7,05		30,69
30/11/13	8,99	26,98	9,48	4,68		30,53	10,98	7,54		28,75
06/11/13	9,21	27,62	7,65	4,42	33,44		8,72	7,05		24,88
20/11/13	7,81	23,42	6,95	7,65		18,90	6,89	9,15	28,27	
27/11/13	9,91	29,72	6,46	4,42		24,39	5,44	4,52	24,88	

## Amoni

Taula A.7. Concentració d'amoni  $\text{N-NH}_4^+$  en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de les diferents mostres analitzades

$\text{N-NH}_4^+$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	EH	H3S	H4S	H5S	H6S
02/08/13	26,05	10,12	26,82	27,09	25,34
05/08/13	27,86	5,80	23,70	26,11	24,19
07/08/13	23,26	5,17	23,64	23,42	22,11
26/08/13	40,89	1,69	15,10	2,95	15,21
02/09/13	21,13	1,14	19,65	9,90	14,88
16/09/13	32,79	1,04	39,03	26,22	29,64
02/10/13	16,25	4,51	32,08	24,41	29,01
09/10/13	30,82	14,28	38,65	21,56	28,46
16/10/13	32,62	12,23	37,44	11,27	23,59
23/10/13	26,87	19,46	40,34	25,40	33,39
30/10/13	35,03	17,57	31,75	29,06	36,95
13/11/13	43,57	33,88	47,84	37,71	42,09
20/11/13	47,93	37,27	52,63	41,49	46,30

Taula A.8. Concentració d'amoni  $\text{N-NH}_4^+$  en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  de les diferents mostres analitzades

$\text{N-NH}_4^+$ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	EHBC	EHAC	H3S	H4S	H5S	H6S
02/08/13	1,40	4,21	0,54	4,33	1,46	4,09
05/08/13	1,50	4,50	0,31	3,83	1,41	3,91
07/08/13	1,25	3,76	0,28	3,82	1,26	3,57
26/08/13	2,20	6,61	0,09	2,44	0,16	2,46
02/09/13	1,14	3,41	0,06	3,17	0,53	2,40
16/09/13	1,77	5,30	0,06	6,30	1,41	4,79
02/10/13	0,88	2,63	0,24	5,18	1,31	4,69
09/10/13	1,66	4,98	0,77	6,24	1,16	4,60
16/10/13	1,76	5,27	0,66	6,05	0,61	3,81
23/10/13	1,45	4,34	1,05	6,52	1,37	5,39
30/10/13	1,89	5,66	0,95	5,13	1,56	5,97
13/11/13	2,35	7,04	1,82	7,73	2,03	6,80
20/11/13	2,58	7,74	2,01	8,50	2,23	7,48

## Anions

### Nitrats

Taula A.9. Concentració de nitrats N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	n.a.	n.a.	n.a.			1,2725	n.a.		
09/07/13	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
16/07/13	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
23/07/13	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
03/09/13	0,0257	n.a.	0,2575	0,1968	n.a.	n.a.	0,0318	0,3113	2,2277
16/09/13	0,0097	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5,5943	0,6117	0,0163	0,47
03/10/13	0,5745	0,2567	0,2314	0,5402	0,6014	n.a.	0,615	0,0528	1,0265
10/10/13	0,4283	0,73	1,0828	0,2948	0,6476	0,4995	0,287	0,6146	0,2683
17/10/13	0,0321	n.a.	0,2876	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3,2205
24/10/13	0,1298	n.a.	1,0166	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,0367
30/10/13	n.a.	0,8824	0,2885	0,2302	1,8221	1,7608	1,2077	2,0837	1,9076

Taula A.10. Concentració de nitrats N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EH	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			0,06852	n.a.		
09/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
16/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
23/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
03/09/13	0,00138	0,00415	n.a.	0,01387	0,03179	n.a.	n.a.	0,00171	0,05029	0,35986
16/09/13	0,00052	0,00157	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,30123	0,03294	0,00263	0,07592
03/10/13	0,03093	0,09280	0,01382	0,01246	0,08726	0,09715	n.a.	0,03312	0,00853	0,16582
10/10/13	0,02306	0,06919	0,03931	0,05830	0,04762	0,10461	0,02690	0,01545	0,09928	0,04334
17/10/13	0,00173	0,00519	n.a.	0,01549	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,52023
24/10/13	0,00699	0,02097	n.a.	0,05474	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,32901
30/10/13	n.a.	n.a.	0,04751	0,01553	0,03719	0,29434	0,09481	0,06503	0,33660	0,30815

## Nitrits

Taula A.11. Concentració de nitrits N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13									
09/07/13									
16/07/13	0,0197	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
23/07/13	n.a.	n.a.	n.a.			0,9193	n.a.		
03/09/13	0,2112	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16/09/13	n.a.	0,2711	n.a.	n.a.	n.a.	1,0694	0,5375	n.a.	n.a.
03/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,9085	n.a.	0,8211	n.a.
17/10/13	0,2294	n.a.	0,22	0,2275	n.a.	0,3066	0,7438	0,4543	n.a.
24/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,7935	n.a.	0,2804	n.a.

Taula A.12. Concentració de nitrits N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EH	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
09/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
16/07/13	0,00106	0,00318	n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
23/07/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			0,04950	n.a.		
03/09/13	0,01137	0,03412	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16/09/13	n.a.	n.a.	0,01460	n.a.	n.a.	n.a.	0,05758	0,02894	n.a.	n.a.
03/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,04892	n.a.	0,13264	n.a.
17/10/13	0,01235	0,03706	n.a.	0,01185	0,03675	n.a.	0,01651	0,04005	0,07339	n.a.
24/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30/10/13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,04273	n.a.	0,04530	n.a.

## Sulfats

Taula A.13. Concentració de sulfats S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	108,29	22,15	9,64			85,60	16,43		
09/07/13	116,12	53,56	22,81			102,57	32,07		
16/07/13	88,35	57,22	59,27			105,42	48,37		
23/07/13	117,58	264,55	277,34			133,25	64,44		
03/09/13	99,99	101,85	154,12	81,86	72,54	109,47	83,53	81,82	72,13
16/09/13	122,91	87,71	108,47	113,43	59,40	113,92	47,11	131,98	65,58
03/10/13	37,10	29,36	24,76	58,77	5,29	241,53	391,39	108,46	10,15
10/10/13	111,95	66,82	58,25	60,46	84,66	97,18	58,27	79,25	46,92
17/10/13	93,66	60,23	95,95	53,83	17,88	89,80	66,41	53,27	14,46
24/10/13	60,90	62,49	28,45	56,13	63,75	65,96	11,45	61,44	17,35
30/10/13	108,25	70,23	71,72	48,84	19,91	63,78	28,01	47,35	27,71

Taula A.14. Concentració de sulfats S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EH	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	5,83	17,49	1,19	0,52			4,61	0,88		
09/07/13	6,25	18,76	2,83	1,23			5,52	1,73		
16/07/13	4,76	14,27	3,08	3,19			5,68	2,60		
23/07/13	6,33	18,99	14,25	14,93			7,18	3,47		
03/09/13	5,38	16,15	5,48	8,30	13,23	11,72	5,89	4,50	13,22	11,65
16/09/13	6,62	19,86	4,72	5,84	18,32	9,60	6,13	2,54	21,32	10,59
03/10/13	2,00	5,99	1,58	1,33	9,49	0,86	13,01	21,07	17,52	1,64
10/10/13	6,03	18,09	3,60	3,14	9,77	13,68	5,23	3,14	12,80	7,58
17/10/13	5,04	15,13	3,24	5,17	8,70	2,89	4,84	3,58	8,61	2,34
24/10/13	3,28	9,84	3,36	1,53	9,07	10,30	3,55	0,62	9,92	2,80
30/10/13	5,83	17,49	3,78	3,86	7,89	3,22	3,43	1,51	7,65	4,48

## Ortofosfats

Taula A.15. Concentració d'ortofosfats P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en mg · L<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	EH	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	7,9274	11,3327	11,2149			13,232	12,6755		
09/07/13	5,2061		12,023			8,8146	12,8797		
16/07/13	8,9951	13,5125	7,3281			12,1564	11,5267		
23/07/13	7,6665	1,8689	0,9021			6,9753	10,5372		
03/09/13	10,1361	14,5403	0,876	14,9703	14,391	13,9696	10,2687	14,3921	11,8787
16/09/13	6,8283	8,8508	1,0874	10,0646	10,7578	9,2343	13,2083	8,0786	9,6536
03/10/13	3,5597	14,3831	0,2706	5,1696	13,591	6,2361	5,7763	8,2318	11,6913
10/10/13	5,6745	11,41	3,4645	10,0123	6,2435	10,139	8,5505	10,7516	9,6776
17/10/13	5,7895	10,9378	3,4228	9,957	12,0553	11,9964	8,115	12,8569	11,4866
24/10/13	5,8771	8,6659	8,5351	7,8729	8,4672	9,6562	11,5645	12,3965	11,9883
30/10/13	6,0072	10,4846	9,0164	10,0936	11,3624	12,6415	13,0797	12,9471	13,0861

Taula A.16. Concentració d'ortofosfats P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en g · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup> de les diferents mostres analitzades

P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )	EH	EHAC	H3M	H3S	H4M	H4S	H5M	H5S	H6M	H6S
02/07/13	0,4269	1,2806	0,6102	0,6039			0,7125	0,6825		
09/07/13	0,2803	0,8410		0,6474			0,4746	0,6935		
16/07/13	0,4844	1,4531	0,7276	0,3946			0,6546	0,6207		
23/07/13	0,4128	1,2384	0,1006	0,0486			0,3756	0,5674		
03/09/13	0,5458	1,6374	0,7829	0,0472	2,4183	2,3247	0,7522	0,5529	2,3249	1,9189
16/09/13	0,3677	1,1030	0,4766	0,0586	1,6258	1,7378	0,4972	0,7112	1,3050	1,5594
03/10/13	0,1917	0,5750	0,7745	0,0146	0,8351	2,1955	0,3358	0,3110	1,3298	1,8886
10/10/13	0,3056	0,9167	0,6144	0,1866	1,6174	1,0086	0,5459	0,4604	1,7368	1,5633
17/10/13	0,3117	0,9352	0,5890	0,1843	1,6084	1,9474	0,6460	0,4370	2,0769	1,8555
24/10/13	0,3165	0,9494	0,4666	0,4596	1,2718	1,3678	0,5199	0,6227	2,0025	1,9366
30/10/13	0,3235	0,9704	0,5646	0,4855	1,6305	1,8355	0,6807	0,7043	2,0915	2,1139



## Rectes patró

### *Amoni*

$$y = 1,095x - 0,0075$$

$$R^2 = 0,99959$$

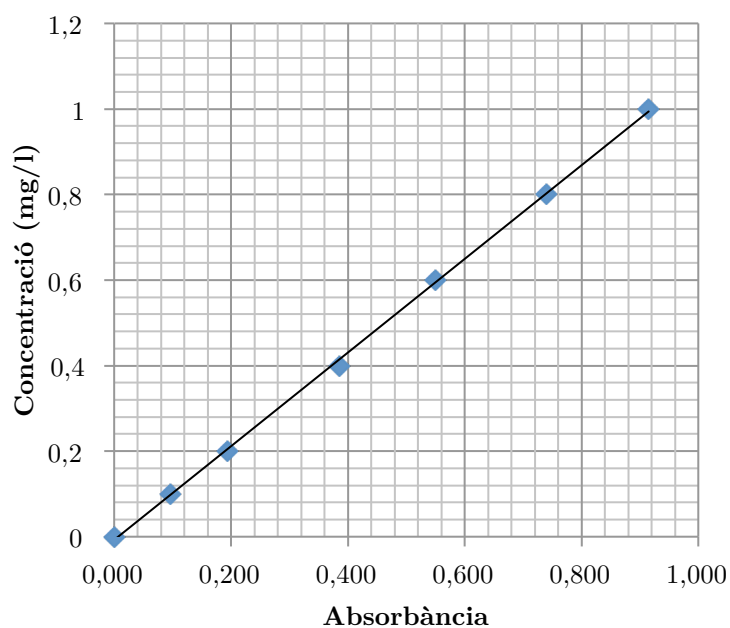


Figura A.1. Recta patró de l'amoni

Taula A.17. Valors recta patró de l'amoni

Concentració	Absorbància
<i>mg/l</i>	-
0	0,000
0,1	0,096
0,2	0,193
0,4	0,385
0,6	0,550
0,8	0,740
1	0,915

## DQO

$$y = 2755,3x - 1,4014$$

$$R^2 = 0,99584$$

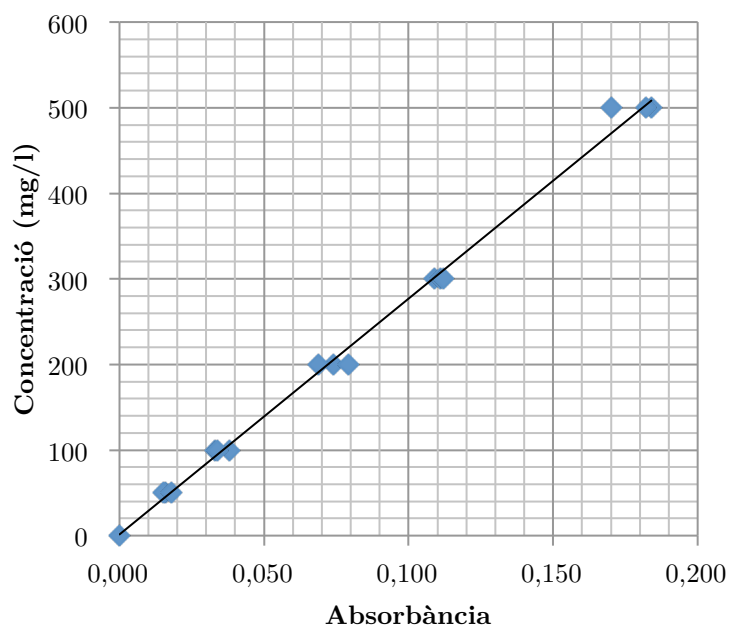


Figura A.2. Recta patró de la DQO

Taula A.18. Valors recta patró de la DQO

Concentració	Absorbància
$mgO_2/l$	-
0	0,000
50	0,016
100	0,033
200	0,074
300	0,109
500	0,184
50	0,015
100	0,038
200	0,069
300	0,111
500	0,170
50	0,018
100	0,034
200	0,079
300	0,112
500	0,182

