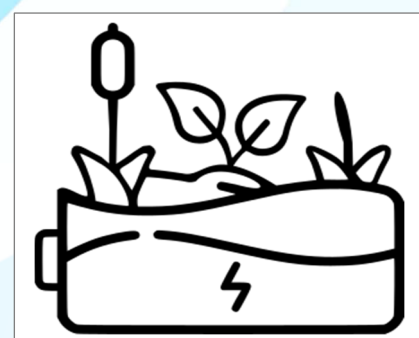


APUNTES DE INNOVACIÓN

SISTEMA BIOELECTROQUÍMICO EN HUMEDAL DE AGUAS RESIDUALES

Divulgación de colaboración realizada dentro de la actuación ElectroWetLand del proyecto Urban Green Up realizado por:

- Ayuntamiento de Valladolid
- Leitat



APUNTES DE INNOVACIÓN

SISTEMA BIOELECTROQUÍMICO EN HUMEDAL DE AGUAS RESIDUALES

Divulgación de colaboración realizada dentro de la actuación ElectroWetLand del proyecto Urban Green Up realizada por:

- Ayuntamiento de Valladolid
- Leitat

Con la colaboración de Sorigué y Herzaco.

Mayo de 2023

Textos:

© Los autores y entidades participantes.
© EPE Agua de Valladolid, Aquavall.

Ilustraciones:

CC Wikipedia, Urban Green Up

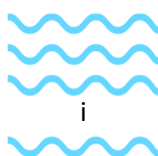
Este documento pertenece a la colección de elementos de difusión de la estrategia de innovación de Aquavall, por la que da a conocer los proyectos e iniciativas que considera relevantes entre los desarrollados, participados o apoyados por el Ente Público Empresarial; con el fin de compartir los conocimientos adquiridos con otros municipios, empresas gestoras de servicios de aguas, centros de innovación, y en general con cualquier interesado por la mejora de la gestión del agua.

Exclusión de responsabilidad:

Las afirmaciones contenidas en el presente documento reflejan la opinión de sus autores y no necesariamente de Aquavall. Tanto Aquavall como los autores del documento declinan cualquier tipo de responsabilidad derivada de actuaciones inspiradas en los contenidos de este documento.

INDICE DE CONTENIDOS

	Página
RESUMEN EJECUTIVO	1
PRESENTACIÓN.....	2
1. ANTECEDENTES	1
2. HUMEDALES	3
2.1 HISTORIA DE LOS HUMEDALES ARTIFICIALES	6
2.2 TIPOS DE HUMEDALES ARTIFICIALES.....	9
3. INTRODUCCIÓN A LA BIOELECTROQUÍMICA.....	12
4. TECNOLOGÍA BIOELECTROQUÍMICA	18
5. ELECTROWETLAND.....	24
6. RESULTADOS OBTENIDOS.....	33
7. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	40
8. FUTURO.....	41
9. BIBLIOGRAFÍA	42



RESUMEN EJECUTIVO

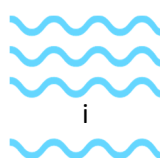
Dentro del marco del proyecto Urban Green Up financiado por la Unión Europea, en el que Valladolid es una de las tres ciudades demostradoras de la aplicación de soluciones urbanas basadas en la naturaleza, la Agencia de Innovación y Desarrollo Económico del Ayuntamiento y Leitat han desarrollado la actuación ElectroWetLand. Consiste en la implantación de humedal artificial capaz de generar energía eléctrica y reducir la contaminación de las aguas residuales urbanas mediante la novedosa tecnología bioelectroquímica.

Esta actuación escala soluciones de laboratorio y pilotos desarrolladas en proyectos anteriores por el centro tecnológico Leitat, también socio del proyecto y diseñador de la tecnología aplicada, además de financiador de la inversión. Se realiza una implantación a escala real aunque de reducidas dimensiones, seleccionándose junto con Aquavall, como ubicación el Parque de Patricia de la ciudad, en terrenos aportados por el Ayuntamiento de Valladolid, situados junto al Pso. de Juan Carlos I y la Ctra. de Villabáñez. Este emplazamiento facilita la recogida del efluente en la pequeña cuenca vertiente de alcantarillado situada en su zona superior (Avda. Fernando Ferreiro, y calles Alta, Medio y Pajarillos), así como su posterior evacuación hacia el colector principal de la zona.

El humedal artificial utilizado es de flujo subsuperficial horizontal. Consta de un lecho de varias capas compuestas de antracita y grava de diversa granulometría, que separa los electrodos conductores (cátodo superior y ánodo inferior). Entre los electrodos se genera una pequeña corriente eléctrica procedente de la degradación de la materia orgánica del agua residual mediante reacciones bioelectroquímicas. Con ello se logra incrementar la eficiencia depurativa de los humedales artificiales convencionales, y simultáneamente, explorar las posibilidades de utilizar la energía producida, por los microorganismos electroactivos, para monitorear el sistema. Por otra parte, el crecimiento de biomasa (plantas) en el humedal permite capturar CO₂ del entorno a la vez que su evo transpiración reduce el efecto isla de calor en las inmediaciones, sirviendo también de refugio a la fauna urbana.

Aquavall ha colaborado en la selección del emplazamiento, en el diseño de las conexiones al alcantarillado, y en el control periódico del funcionamiento de este humedal, tomando y analizando en su laboratorio las muestras de entrada y salida de agua.

La experiencia adquirida con esta actuación permitirá avanzar en el diseño de nuevas soluciones basadas en la naturaleza para entornos urbanos, acelerando la transición hacia una ciudad neutra en emisiones de carbono.



PRESENTACION

Una de las premisas de los proyectos financiados por la Unión Europea es la difusión de sus resultados. Aquavall comparte ese mismo espíritu, creyendo que es necesario compartir lo aprendido para seguir progresando. Apostamos por hacerlo de la manera más sencilla posible, facilitando que el conocimiento llegue a la mayor parte de la población pese a la especificidad de algunos temas.

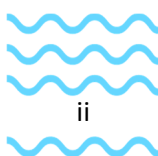
Esta memoria recoge la experiencia acumulada tras combinar una tecnología muy innovadora, la bioelectroquímica, y otra totalmente natural, el huso de humedales tradicionales en la depuración de aguas, con la novedad adicional de haberse implantado en una zona totalmente urbana: el parque de Patricia en Valladolid.

Con este nuevo número de "Apuntes de Innovación" seguimos apostando por sembrar desde los servicios públicos conocimiento en la sociedad, fomentando el intercambio de experiencias y opiniones. Facilitando que surjan nuevos foros de colaboración, intercambio o inspiración que ayuden a enfocar lo aprendido e iniciar un nuevo ciclo de progreso.

Esta entrega incorpora a la colección los objetivos de promover el uso de soluciones basadas en la naturaleza, y abrir caminos al uso de nuevas biotecnologías.

El tema espero que resulte de tanto interés al lector como a nosotros.

Innovación Aquavall



1. ANTECEDENTES

Valladolid, junto a las ciudades de Liverpool (Reino Unido) y Esmirna (Turquía), es una de las tres ciudades demostradoras del proyecto **Urban Green Up**, financiado por el programa Horizonte 2020 de la Unión Europea y coordinado por la fundación CARTIF. Este proyecto tiene por objeto implantar soluciones basadas en la naturaleza en cuatro categorías: re-naturalización urbana, gestión del agua, infraestructuras verdes singulares e intervenciones de carácter no técnico. Con ellas se pretende reducir las emisiones de CO₂ asociadas al funcionamiento urbano, mitigar las consecuencias del cambio climático, aprovechar los recursos y en definitiva lograr una transformación verde que mejore la calidad de vida de los ciudadanos, involucrándolos en la regeneración de su entorno, a la vez que se promueven nuevas oportunidades de negocio para empresas europeas a nivel internacional.



Por parte de la administración municipal, este proyecto ha sido impulsado por la Agencia de Innovación y Desarrollo Económico dependiente de la Concejalía de Innovación, Desarrollo Económico, Empleo y Comercio del Ayuntamiento de Valladolid. En este sentido, Aquavall únicamente es uno de los servicios municipales que ha colaborado puntualmente en algunas actuaciones -como la que nos ocupa- junto a otros servicios afectados, en este caso Parques y Jardines, y Conservación.

El proyecto Urban Green Up comenzó en junio de 2017, casi a la par que Agua de Valladolid EPE se hacía cargo de la gestión del servicio municipal de agua, alcantarillado y depuración, y era dada a conocer como Aquavall.

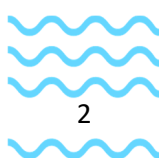
El objetivo global de este proyecto europeo es el desarrollo, aplicación y reproducción de planes de renaturalización urbana para mitigar los efectos del cambio climático y mejorar la calidad del aire, así como aumentar la sostenibilidad de las ciudades a través de soluciones innovadoras basadas en la naturaleza.

Valladolid, como ciudad demostradora en el proyecto, ha desarrollado diversas actuaciones como son las cubiertas vegetales en las marquesinas de Plaza España o el tejado del mercado de El Campillo, la escultura vegetal con las letras de Valladolid en Plaza Zorrilla, o el jardín vertical del gran edificio comercial situado en la calle Constitución. Otras acciones en desarrollo son un gran corredor verde renaturalizado para bicicletas y peatones o la implementación de sistemas de drenaje sostenibles que reducen el riesgo de inundaciones pluviales.

Una de estas actuaciones, denominada ElectroWetLand consiste en la aplicación de una tecnología híbrida que combina el lagunaje (wetland) tradicionalmente utilizado en la depuración de aguas residuales urbanas, con un sistema bioelectroquímico que mejora la eficiencia en los procesos de eliminación de la materia orgánica a la vez que recoge la energía eléctrica que generan los microorganismos intervinientes, para ser utilizada en la monitorización del proceso.

Hasta que se planteó la actuación ElectroWetLand dentro del proyecto Urban Green Up, este tipo de soluciones solamente se había probado a escala de laboratorio y de ensayo piloto con dimensiones muy reducidas. En España, estas experiencias han sido fundamentalmente llevadas a cabo por el centro tecnológico Leitat, uno de los socios del proyecto. El proyecto constructivo fue realizado por la empresa Sorigué, con el soporte de Leitat en el diseño. Sorigué es una empresa especializada en la construcción y operación de estaciones depuradoras. La construcción y mantenimiento de la obra corre a cargo de la constructora Herzaco.

La experiencia obtenida con la operación de esta actuación y los datos de control generados permiten generar conocimiento en torno a este tipo de humedales avanzados para mejorar la eficiencia en la eliminación de materia orgánica, sólidos y nutrientes; ajustar el tiempo de residencia hidráulico para alcanzar un tratamiento óptimo; recuperar energía durante el proceso de eliminación de materia orgánica; determinar el potencial de recolección de energía; y reducir los problemas asociados a la obstrucción del lecho filtrante con la consecuente reducción de costes de mantenimiento.



2. HUMEDALES

Un humedal es una zona de tierra plana y con un drenaje pobre que provoca la acumulación superficial de agua (hasta 6 m de profundidad en la zona más profunda) o al menos sufre inundaciones de forma muy frecuente, por lo que su suelo se encuentra saturado y carece de oxígeno, formando un ecosistema intermedio entre los acuáticos y los terrestres. Se identifican con turberas, ciénagas y pantanos, pero también pueden ser manglares o marismas. En consecuencia, sus aguas pueden ser dulces, salobres o saladas; corrientes o estancadas.

Los humedales naturales tienen una gran importancia porque cuando se asientan sobre zonas permeables permiten la recarga de acuíferos. También proporcionan condiciones de especial protección para animales y plantas hidrófitas. El más grande del mundo es el Pantanal, con casi 200.000 km², que se extiende entre Bolivia, Brasil y Paraguay; seguido por el de Esteros del Iberá, con 12.000 km² en Argentina. En España, el humedal de mayor tamaño es el Parque Nacional de Doñana, que con los espacios naturales aledaños suma más de 1.000 km², seguido del Parque Natural del Delta del Ebro y del Parque Nacional de las Tablas de Daimiel.



Parque Natural Ribera de Castronuño - Vega del Duero en Valladolid

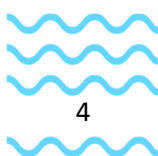
Los humedales son lugares donde se elimina contaminación, aunque fue en un río y no en un humedal donde por primera vez, hacia 1925 Streeter y Phelps constatan la capacidad de las zonas húmedas naturales para depurar las aguas residuales.

Posteriormente se pone el enfoque en los humedales, ya que contribuyen a retener en sus sedimentos la materia orgánica arrastrada, actuando como decantadores e incluso como filtros a través de las raíces de las plantas, determinándose que los procesos que intervienen son de tres tipos:

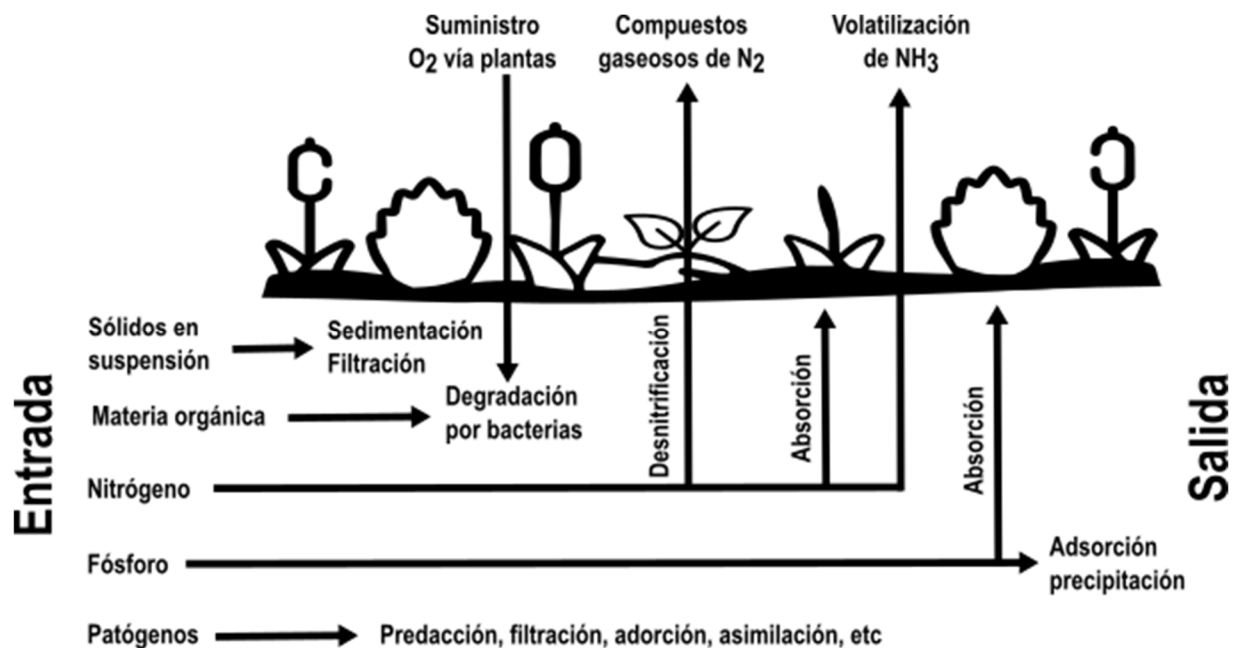
- Físicos:
 - Sedimentación
 - Filtración
 - Transferencia de gases
 - Adsorción
 - Intercambio iónico.
- Químicos:
 - Precipitación química,
 - Oxidación – reducción
- Biológicos:
 - Descomposición,
 - Foto oxidación,
 - Asimilación.

No obstante, el mismo movimiento ecologista que había impulsado el desarrollo del conocimiento sobre el funcionamiento de la naturaleza, se oponía al vertido de aguas residuales en estos entornos, ya que con ello también se provoca la eutrofización de estas zonas. Así mismo, las autoridades sanitarias y los gestores públicos recelan de este tipo de prácticas, temiendo epidemias o cuanto menos olores y plagas de insectos.

Por ello, y a semejanza de estos espacios naturales, surgen los humedales artificiales contruidos y controlados por el hombre. Con ellos se pretende recoger aguas de lluvia o residuales, y reproducir los mecanismos de eliminación de contaminantes utilizando procesos físicos, químicos y biológicos; y minimizando los inconvenientes. Estas soluciones basadas en la naturaleza constan de un vaso o depresión impermeabilizada donde se acumule el agua, un sustrato estratificado que permita fijar la población microbiana y sirva de soporte a la vegetación que participan en los procesos de tratamiento, y una vegetación especialmente seleccionada y de rápido crecimiento, que soporte las inundaciones (macrofitas). Siempre con el objetivo de retener el carbono, el fósforo, el nitrógeno y los metales bien en sus sedimentos o en el crecimiento de su biomasa, que deberá ser podada regularmente. Además, las plantas funcionan como aislantes de la superficie reduciendo la posibilidad de que se



congele en climas fríos; ralentizan el flujo reduciendo la erosión; y permiten adherirse y proliferar a algas fotosintéticas y a microorganismos como bacterias y protozoos.



En un humedal artificial actúan los siguientes mecanismos capaces de reducir la contaminación:

- Eliminación de materia orgánica por sedimentación y filtración entre los espacios del sustrato.
- Eliminación de sólidos en suspensión por filtración entre el sustrato y las raíces situados más próximos a la entrada.
- Degradación de la materia orgánica a través de los microorganismos presentes en el sustrato, principalmente bacterias facultativas que pueden adaptarse a las condiciones aerobias o anaerobias de cada capa del sustrato.
- Reacciones de nitrificación y desnitrificación provocadas por microorganismos, que eliminan nitrógeno
- Precipitación del fósforo y adsorción en el sustrato.
- Eliminación de patógenos por adsorción sobre el sustrato, y depredación por bacteriófagos y protozoos.
- Precipitación de metales pesados.

2.1 Historia de los humedales artificiales

El uso de humedales en depuración comenzó a mediados del siglo XX en Alemania, cuando la Dra. Seidel del Instituto Max Plank observó que la vegetación común *Schoenoplectus lacustris* era capaz de reducir muchas sustancias de las aguas residuales que discurrían entre ellas con un flujo horizontal, incluso hidrocarburos y patógenos como coliformes, salmonella o enterococos. Para ello utilizó cultivos en bancales de ensayo poco profundos y zanjas, en lo que llamó el "método hidrobiológico" de depuración de aguas. La primera prueba se realiza durante 1967 en Flevoland, Holanda, con un humedal de una hectárea de superficie y 40 cm de profundidad, dispuesto en canales paralelos con 3 m de anchura y 200 m de longitud para facilitar la corta de las plantas. Un año más tarde se instalaba en Keszthely, en Hungría, una planta junto al lago Balatón con 10 hectáreas de plantas macrófitas como el carrizo (*Phragmites australis*) o el junco de agua (*Scirpus lacustris*), sobre el suelo de turba existente, para asumir los 8.000 m³ diariamente vertidos por la ciudad, que previamente pasaban por un tratamiento físico.



Schoenoplectus lacustris



Phragmites australis

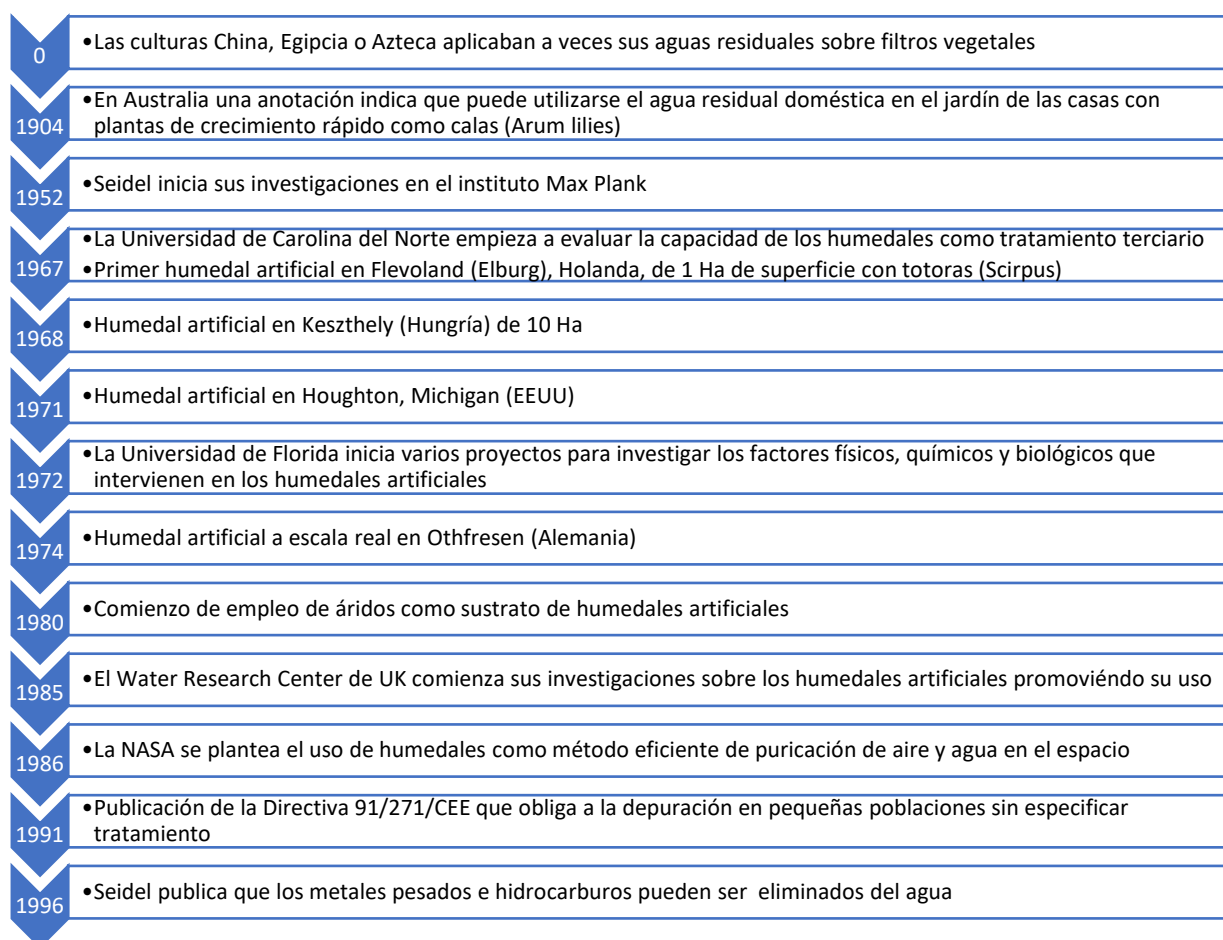


Scirpus lacustris

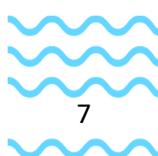
Posteriormente, tanto Seidel como el Dr. Kickuth analizaron diferentes macrofitas, tipos de suelo y de flujos de agua. Para ello emplearon dos tanques, uno arenoso para favorecer el flujo vertical, seguido de otro con suelo arcilloso con flujo horizontal; para estudiar las interacciones entre las raíces de las plantas, el sustrato sobre el que crecen y el agua. Finalmente seleccionaron el carrizo común *Phragmites australis*. Denominaron al método de doble flujo MPIP (Max Plant Institute Process) y es la base de los sistemas híbridos, preferidos por la Dra. Seidel. Por otra parte, el Dr. Kickuth de la Universidad de Göttingen prefería el método que usa solamente el flujo horizontal

subsuperficial, denominándolo como FHSS o RZM (Root Zone Method). La inicial rivalidad entre ambos retrasó un poco la aceptación general de los humedales artificiales.

Finalmente, con el comienzo de la crisis del petróleo de 1973 crecen los incentivos para dar una oportunidad a tecnologías que ahorren energía. En 1974 se logró construir el primer humedal artificial de flujo subsuperficial a escala real en Othfresen (Alemania), replicando un ecosistema pantanoso. Para ello utilizaron el mismo suelo natural, arcilloso, como base. Esto provocó problemas en los primeros diseños al colmatarse el sustrato; e incluso cierto escepticismo sobre el funcionamiento de los humedales artificiales hasta bien entrados los 80, a partir de los cuales se comenzó a sustituir por gravas con diferentes granulometrías estratificadas. De esta manera se asegura la conductividad hidráulica y se reduce el riesgo de colmatación; produciéndose una gran aceptación de la tecnología como alternativa a la depuración tradicional, especialmente en pequeñas poblaciones.



A partir de la última década del siglo pasado se extiende el uso de los humedales artificiales de la depuración de aguas pluviales de escorrentía y aguas residuales urbanas al tratamiento de aguas industriales. Incluso se hacen pruebas con lixiviados de vertederos, aunque el actual endurecimiento de la normativa de la calidad del agua hace que estas aplicaciones en muchos casos ya no sean viables sin procesos adicionales como la microfiltración, la ultrafiltración o incluso la ósmosis inversa.



Actualmente los humedales artificiales son la tecnología de referencia para la depuración de aguas residuales urbanas en áreas rurales y pequeñas poblaciones. También son la alternativa preferida en países en vías de desarrollo, donde incluso tratan aguas de hospitales y sus efluentes se reutilizan en el riego.



Humedal de la Fundación Vicente Ferrer en India

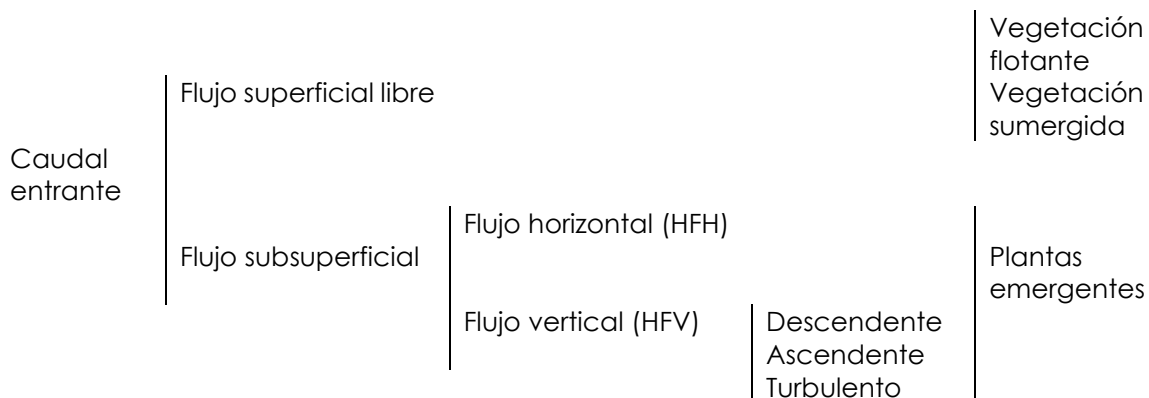
Las principales ventajas de utilizar humedales artificiales en la depuración de aguas residuales son:

- Diseño fácilmente replicable
- Escasa complejidad de construcción
- Funcionamiento simple y fiable
- Costes de inversión y mantenimiento contenidos
- Escasos requerimientos de energía
- No generan lodos de manera continuada.

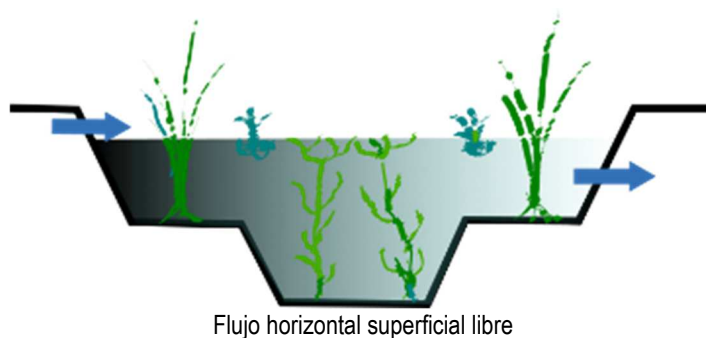


2.2 Tipos de humedales artificiales

Los humedales artificiales se clasifican según su configuración hidráulica, que permite controlar la velocidad de flujo y el tiempo de retención, adecuándolo a la carga contaminante por unidad de superficie y una permanencia que asegure la eficacia del proceso de depuración. Así mismo, la hidráulica del sistema condiciona el tipo de plantación a realizar y el sustrato necesario.



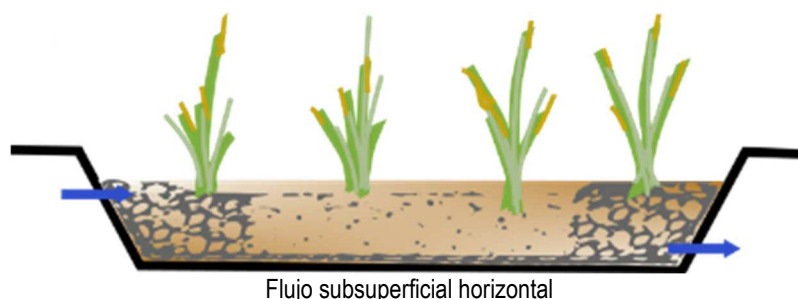
En los humedales de flujo superficial libre el agua circula en lámina libre entre tallos, raíces, hojas y restos vegetales, donde se desarrolla la fauna microbiana encargada de eliminar los contaminantes. Son los más parecidos a los humedales naturales y pueden contener algunas zonas profundas (más de un metro) sin plantas donde se realiza la acumulación de sedimentos, si bien deben contemplarse zonas de enraizamiento menos profundass (hasta 30 cm) y reservar al menos el 60% de la superficie para plantas emergentes (profundidades hasta 60 cm). Se emplean en todo caso como última fase de un tratamiento, ya que sin un afino previo presentan problemas similares a los humedales naturales, aunque pueden ser útiles para tratar aguas pluviales, escorrentías agrícolas o fujos con poca carga, en cuyo caso requieren al menos de un desbaste de protección inicial.



Por ello, los humedales artificiales más utilizados son los de flujo subsuperficial, en los que el agua discurre de forma subterránea por los espacios intersticiales del sustrato, en contacto con los rizomas y las raíces de las plantas. Su nivel se controla mediante un dren superficial y un aliviadero que impide la inundación del sistema. Requieren menos espacio que los de flujo superficial y evitan problemas de insectos y olores, a la vez que reducen los riesgos de exposición al agua residual y sufren menos las inclemencias meteorológicas. Sin embargo, resultan más caros de construir y la

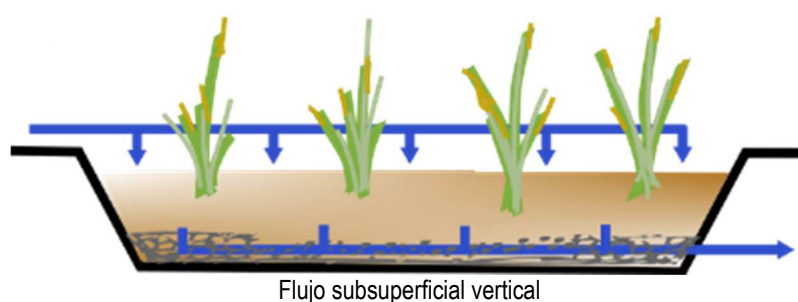
colmatación del sustrato puede producir problemas de operación. Es frecuente que por ello se precedan de un desbaste y un decantador o tanque Imhoff como tratamiento preliminar antes del humedal.

Se pueden diferenciar los de flujo horizontal en los que el agua entra y sale recorriendo toda la longitud del humedal, y los de flujo vertical, en los que se fuerza a un recorrido vertical entre la entrada y la salida potenciando el efecto de decantación física.



Los primeros, de flujo subsuperficial horizontal, disponen de una zona de gravas gruesas en la entrada que permiten el reparto en profundidad del flujo entrante y otra más fina en su parte central más extensa, rematando con otra zona de grava gruesa en el extremo contrario. Es decir, la estratificación del lecho se realiza principalmente en el sentido del flujo. Se ocupan con plantas emergentes y su profundidad es bastante homogénea, facilitándose la circulación con una leve pendiente longitudinal. Requieren además del desbaste inicial un pretratamiento mediante decantación primaria para proteger el sustrato de la colmatación. Si se usa una fosa séptica o similar deberá tener doble compartimento para impedir que las partículas ligeras elevadas por la degradación anaerobia de los fangos salgan del aparato hacia el humedal. Por lo demás, presentan mejores tiempos de retención y capacidad de aprovechar los procesos biológicos.

Los humedales artificiales de flujo subsuperficial vertical permiten mejor control hidráulico e incluso realizar una alimentación intermitente. El caudal de entrada se aplica de forma uniforme en la parte superior del humedal, con una granulometría más fina, percolando a través del humedal hasta las tuberías de drenaje situadas en la parte inferior del sustrato, con una granulometría mayor. Debido a esta forma de alimentación los procesos disponen de mayor oxígeno disuelto lo que permite mayor capacidad para eliminar materia orgánica. Incluso esta puede reforzarse instalando chimeneas de aireación desde el fondo. También presentan mayor altura útil, por lo que la extracción de fangos puede hacerse en intervalos superiores.



Por otra parte, se pueden combinar diferentes unidades con distintos tipos de flujo, en lo que se conoce como sistemas híbridos. Por ejemplo, dos humedales de flujo subsuperficial vertical usados alternativamente y seguidos de un humedal de flujo subsuperficial horizontal y rematados por un humedal de flujo horizontal superficial. De esta manera se logra aprovechar la capacidad de eliminación de nutrientes de unos sistemas y de materia orgánica de otros.

Si por otra parte se incorporan dispositivos de recirculación entre unidades se puede incrementar el tiempo de retención hidráulica, condiciones de oxigenación, acumulación de fangos o crecimiento de microorganismos según convenga, de manera similar a un tratamiento de fangos activos pero con mucho menor consumo energético.

Las características y rendimientos esperables de cada tipo de humedal artificial son:

Tipo	Características físicas		Características hidráulicas		Características operativas		
Flujo	Profundidad (m)	Superficie unitaria (m ² /P.E.)	Tiempo de retención TRH (d)	Carga hidráulica (mm/d)	Cargas de nitrógeno (gr N _t / m ² d)	Eliminación de N (%)	Concentración efluente (mg/l)
Superficial	0,2 – 1,0	5 - 20	0,2 - 15	12 - 160	0,1 – 4,2	20 - 60	< 15
Subsuperficial horizontal	0,3 – 1,0	3 - 10	2 - 10	25 - 130	2,6 – 10	30 - 75	10 - 100
Subsuperficial vertical	0,8 – 1,2	1 - 5	1 - 2	30 - 1000	2,8 - 30	80 - 90	10 - 16

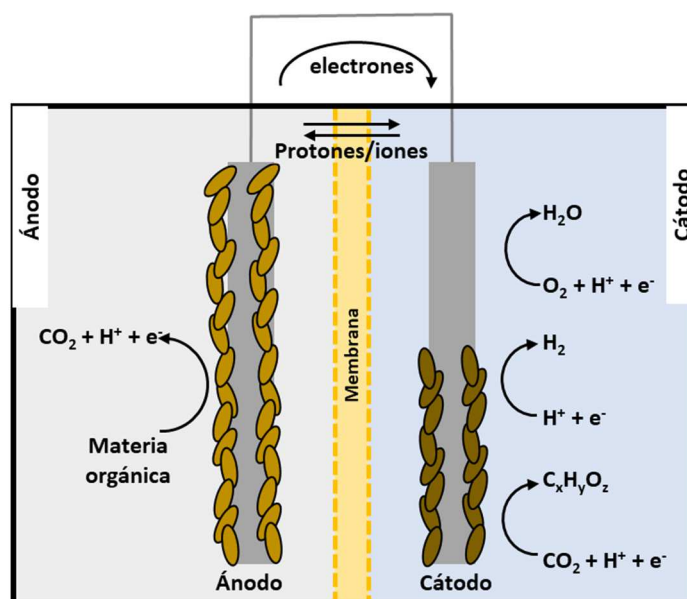


Carrizo ó *Phragmites australis* (Wikipedia)

3. INTRODUCCIÓN A LA BIOELECTROQUÍMICA

La bioelectroquímica es una rama interdisciplinar de la ciencia, que combinando principios fundamentales de la biología, la química y la electroquímica. Se enfoca al estudio de las interacciones entre los sistemas biológicos y las reacciones electroquímicas, esto es, las que conllevan procesos de oxidación reducción separados físicamente. En los sistemas bioelectroquímicos intervienen microorganismos electrogénicos, que son capaces de catalizar las reacciones de oxidación y/o reducción e intercambiar electrones extracelularmente durante su respiración anaeróbica, mediante el mecanismo EET (Extracellular Electron Transfer), entregándoles a un electrodo biocompatible. Es decir, en el caso del ánodo, donde se oxida la materia orgánica contenida en el agua residual, convierten la energía química en una corriente eléctrica. Los electrones son transferidos a través de un circuito exterior hacia el cátodo donde son usados por una reacción de reducción. Existen diferentes reacciones catódicas, dependiendo de la aplicación del sistema electroquímico, que varía desde la reducción del oxígeno, a la producción de combustibles renovables como hidrógeno o metano o la precipitación de metales o degradación de otros contaminantes orgánicos.

Por tanto, esta disciplina tiene gran potencial para abordar algunos de los desafíos críticos que enfrenta nuestra sociedad en la actualidad, y constituye uno de los campos de investigación más prometedores, debido a su capacidad para generar tecnologías innovadoras y sostenibles, relacionadas con la producción de energía renovable, generación de combustibles renovables y químicos de valor añadido y la eliminación de contaminantes de aguas residuales o contaminadas.



Esquema de un reactor bioelectroquímico

En un sistema bioelectroquímico se conjugan procesos biológicos en los que influye el tipo de microbio, su población, vida media, estado fisiológico o la cantidad de nutrientes disponibles; con procesos electroquímicos que dependen del material de los electrodos, composición de los electrolitos, naturaleza de la separación entre los electrodos, voltaje aplicado, y diseño del reactor. Además, hay otros factores como la temperatura o la concentración de oxígeno que afectan a ambos procesos.

Los microorganismos generadores de electricidad se denominan "electrogénicos". Dentro de ellos, algunos son capaces de transferir eficazmente los electrones resultantes de la oxidación que realizan en su metabolismo hacia el exterior de su célula y cederlos a un electrodo externo,. Se están estudiando muchos tipos de ellos que podrían ser utilizados en el proceso bioelectroquímico, pero no todos resultan igual de eficientes.

En general, estos microorganismos siguen un proceso de respiración anaerobia, donde la inexistencia de oxígeno hace necesaria la presencia de otros receptores de electrones, como son el hierro III, el ferrocianuro o algunas sales (nitratos, sulfatos, fumarato), y/o electrodos sólidos.

Actualmente, los microorganismos más utilizados en ánodos de sistemas bioelectroquímicos son las bacterias electrogénicas *Geobacter sulfurreducens*, del género *Geobacter*, que se encuentran de forma natural en los ambientes anaerobios conformados por los sedimentos bajo las masas de agua continental. Las *Geobacter* son el primer organismo identificado (Bond, 2003) capaz de "respirar" los minerales del suelo terrestre, utilizando especialmente los óxidos de hierro insolubles para la oxidación de la materia orgánica. Son bacterias gramnegativas, con forma bacilar y dos tipos de apéndices: pili y un flagelo que les permite moverse de una partícula hacia otra una vez agotado el oxígeno respirable. Son capaces de utilizar gran variedad de donantes de electrones (acetato, hidrógeno, lactato, e incluso hidrocarburos y derivados: benceno, acetona, pesticidas, etc.) y además del hierro férrico pueden emplear como aceptores los óxidos de manganeso, sales (nitratos, sulfatos, fumarato...), e incluso cromo, uranio, cadmio o mercurio ... Los metales pesados no se degradan, pero sí se reducen (por ejemplo, de U_6^{+} soluble a U_4^{+} , insoluble) y se concentran, facilitando su precipitación. Esta versatilidad hace que también puedan actuar también en el tratamiento de aguas residuales o en la producción de biogás.

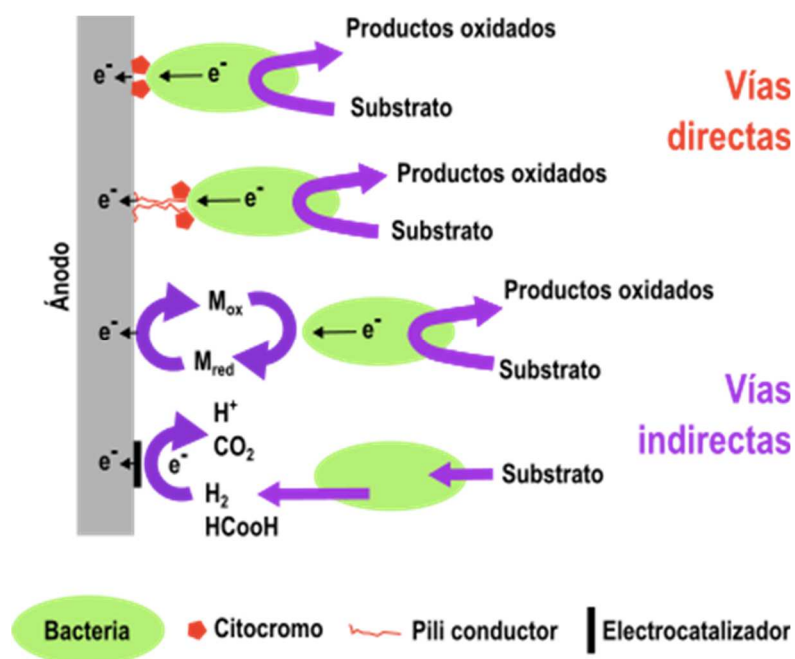
Otro tipo de microorganismo electrogenerativo que se está estudiando son algunas bacterias del género *Clostridium*, como el *Clostridium sordellii* y *Clostridium bifermentans*; bacterias púrpuras como la *Rhodospirillum rubrum*; bacilos como *Pseudomonas* y *Aeromonas*; *Enterococcus gallinarum*; *Desulfuromonas* reductoras del azufre; y otras bacterias terrestres como la *Geopsychrobacter* o la *Geothrix*.

Muy interesante parece la bacteria marina *Shewanella* descubierta en 1988, que puede reducir metales y se adapta a cualquier tipo de ambiente. En su medio natural utiliza principalmente los compuestos orgánicos para generar la corriente eléctrica, pero se adapta incluso a ambientes anaeróbicos contaminados por metales pesados solubles, incluso tóxicos como el plomo o el uranio, por lo que tiene aplicaciones en biorremediación.

Incluso hay bacterias electrogénicas que utilizan la fotosíntesis para producir electricidad, como son las cianobacterias; o la familia de bacterias fotosintéticas púrpuras que realizan una fotosíntesis anoxigénica y pueden adaptarse a diferentes longitudes de onda según su entorno, e incluso sus propias cadenas metabólicas de acuerdo al estrés celular que sufran.

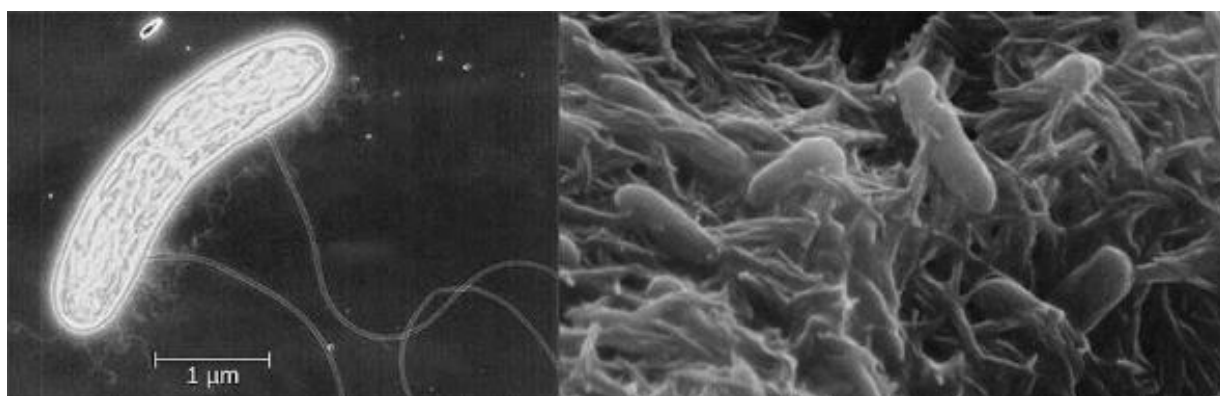
Por otra parte, las bacterias se pueden clasificar en función de las condiciones térmicas en las que se desarrollan. Todas las citadas, como la mayoría de ellas, son mesófilas; pero pueden encontrarse algunas termófilas como la *Thermincola ferriacetica*, *Thermoanaerobacter* ó la *Calditerrivibrio nitroreducens*. Esto condiciona las aplicaciones de unos u otros microorganismos.

Uno de los puntos críticos en la eficiencia de un sistema bioelectroquímico es la capacidad para realizar la transferencia extracelular de electrones desde el microorganismo hacia el ánodo. Básicamente existen dos tipos de vías: directa e indirecta. La vía indirecta utiliza compuestos solubles como mediadores redox para facilitar la interacción, y es utilizada por microorganismos incapaces de hacer la transferencia desde su membrana; mientras que la vía directa, más eficiente, es la utilizada por aquellos que sí tienen esa capacidad.



En general, para evacuar la electricidad desprendida por los procesos de redox de su respiración, todos los microorganismos utilizados en las aplicaciones tecnológicas son capaces de aprovechar la vía directa. Dentro de esta se puede distinguir la transferencia desde los citocromos, o bien a través de una biopelícula en los electrodos, conectándose al conductor y entre sí mediante un pili, que actúa como "nanocables" de proteínas. Por ejemplo, en las *Geobacter* este pili varía entre 100 y 1.000 unidades por bacteria, con un tamaño de entre 3 y 5 nm de diámetro y de 1 a 5 μm de longitud.

Las conexiones a través del pili y permiten transferir los electrones generados durante la respiración mediante enzimas que se sitúan en su membrana celular. Estas últimas son responsables de catalizar las reacciones biológicas que extraen los electrones, mientras que las proteínas de pilina están compuestas por cadenas de aminoácidos hacen de conductores para transferir los electrones al hierro insoluble, los metales o los electrodos; a la vez que prestan soporte estructural.



Geobacter sulfurreducens (izq), The *Geobacter* Project (2004), University of Massachusetts; y cultivo de *Shewanella oneidensis* (dha), Gross L (2006).

Las enzimas son esenciales para la vida, ya que permiten disminuir la energía de activación de una reacción, actuando como catalizadores, incrementando su velocidad sin elevar la temperatura. Hasta 1982 todas las enzimas conocidas eran proteínas resultantes de la transcripción de ADN a ARN. Actualmente se conoce que las ribozimas son moléculas de ARN que también tienen función catalítica (premio nobel de química de Cech y Altman en 1989). Por tanto, se sospecha que podría existir alguna forma de viroides que también pueda contribuir a la generación de bioelectricidad. Incluso se está trabajando en la creación de enzimas artificiales.

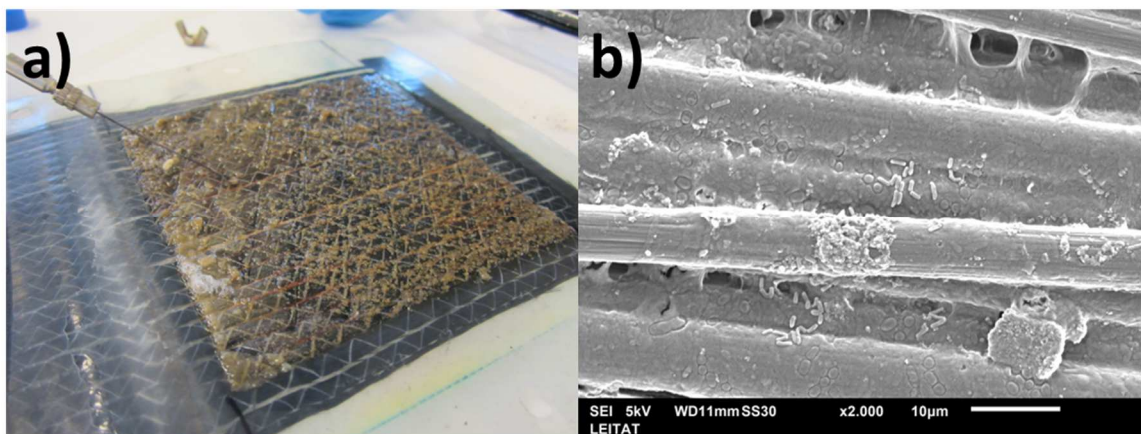
En la naturaleza existen gran diversidad de enzimas, que catalizan hasta 4.000 reacciones bioquímicas conocida, siendo sumamente selectivas sobre los substratos que actúan. En general las enzimas presentes en una célula determinan su tipo de metabolismo.

Las enzimas fundamentales en el transporte de energía química son los citocromos, e intervienen tanto en la respiración aerobia como en la fotosíntesis. Tienen un anillo nitrogenado llamado porfirina que encierra un átomo metálico (comúnmente hierro o cobre). Estas enzimas se encuentran tanto en las membranas internas de las mitocondrias en células animales y vegetales, y de los cloroplastos en células vegetales; como en la membrana celular de las bacterias. Intervienen aceptando y liberando electrones de manera alternativa, que se producen durante la respiración o la fotosíntesis. Esta energía, cuando se genera en las mitocondrias internas se suele almacenar en la propia célula como adenosín trifosfato (ATP), o evacuarse hacia el exterior a través o si se genera en la membrana celular (bioelectrogénesis).

Este tipo de enzimas catalizadoras son necesarias porque las reacciones redox que transfieren electrones desde una molécula donante hacia otra receptora no siempre son termodinámicamente espontáneas, sino que requieren una mayor o menor energía de activación, que compense la energía libre de Gibbs total del sistema.

En los seres vivos, las enzimas reducen la energía necesaria para activar las reacciones bioquímicas. El transporte de electrones utiliza reacciones que son termodinámicamente favorables, pero su generación conlleva reacciones que termodinámicamente no lo son (separación de carga, creación de un gradiente osmótico...). Gracias a las enzimas la energía libre del sistema se reduce, posibilitando que se realicen estos dos tipos de reacciones termodinámicas de manera acoplada.

Básicamente, el gradiente electroquímico genera un flujo de electrones que permite transportar sustancias a través de las membranas celulares, realizar la rotación del flagelo bacteriano o sintetizar ATP y almacenar energía. Los donantes más frecuentes de electrones son las moléculas orgánicas como hidratos de carbono, lípidos, hidrocarburos, o alcoholes (organismos organotrofos). Pero también hay microorganismos procariotas (sin núcleo celular, con ADN disperso en su citoplasma), capaces de utilizar fuentes inorgánicas de energía. Por ello estos organismos se denominan litotrofos, siendo sus fuentes de energía más frecuentes el hidrógeno, monóxido de carbono, amonio, nitrito, sulfuro o el ión ferroso. Este tipo de metabolismo es más simple y precedió evolutivamente al de los organotrofos. Como aceptor final de electrones se suele utilizar el oxígeno ya que genera mayor producción energética. Sin embargo, no siempre es posible y en ambientes anaerobios las bacterias requieren reductasas especializadas para cada uno de los aceptores, que pueden ser orgánicos o inorgánicos: NO_3^- , NO_2^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 ...

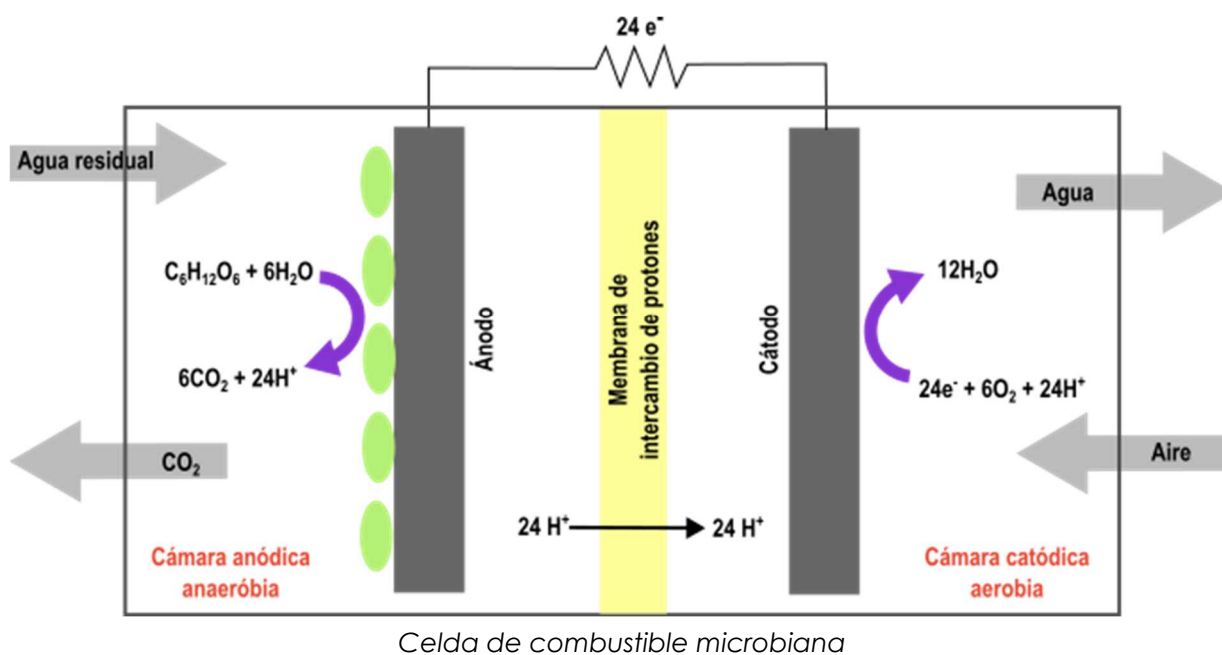


a) Electrodo recubierto de biofilm. b) imagen SEM de fibras de carbono recubiertas por biofilm electroactivo. Imágenes generadas por Leit.at.

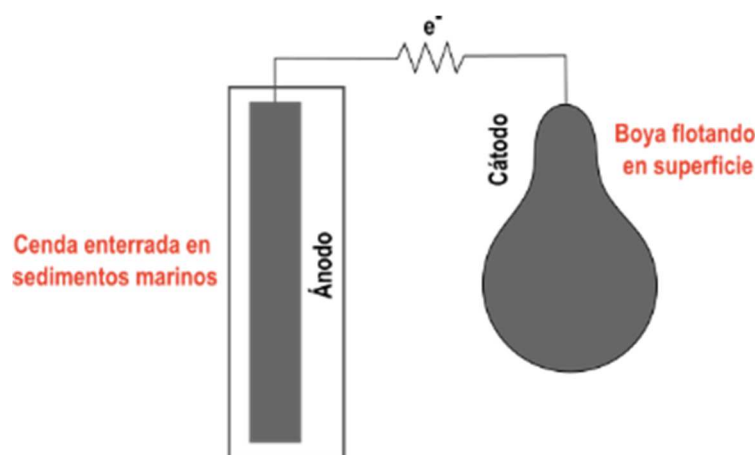
Este funcionamiento en un ambiente anaerobio es precisamente el caso de la *Geobacter*, que utiliza una red de citocromos tipo C multihemo para transportar los electrones, situada entre la membrana interna de la bacteria, el periplasma y su membrana externa. El flujo va desde la sustancia oxidada a otra que se reduce aceptando los electrones. Por ejemplo: la bacteria adquiere electrones de la materia orgánica y los cede a un ion férrico Fe_3^+ (forma insoluble), reduciéndolo a un ion ferroso Fe_2^+ (forma soluble). Para obtener los electrones, la *Geobacter* utiliza la respiración y aplica el ciclo de Krebs, reacciones que oxidan la materia orgánica hasta generar dióxido de carbono, agua, ATP y electrones. La propia red de citocromos C actúa como un condensador capaz de almacenar la energía eléctrica a la espera de ser utilizada cediéndola a nuevos aceptores.

4. TECNOLOGÍA BIOELECTROQUÍMICA

La capacidad bioelectrogénica de algunos microorganismos se identificó por primera vez en la levadura de la cerveza en 1911 (Potter en la *Saccharomyces cerevisiae*), que produce electricidad al generar la fermentación.... Por cierto, el término enzima procede del griego “en la levadura”. Sin embargo, las celdas de electrolisis microbiana fueron ignoradas hasta que en 1983 Benetto propone el uso de suero residual de lecherías para producir energía. Los primeros desarrollos tecnológicos en el campo de la bioelectrónica no despegan hasta la última década del siglo pasado, orientados a la obtención de energía a partir de residuos con una elevada carga orgánica: vegetales, agroalimentarios o de aguas, restringiéndose a pruebas de concepto en laboratorio. Se basan en celdas de combustible microbiana, en la que una membrana o textil actúa de separador entre la cámara anódica en contacto con las aguas residuales y la catódica, ambas con electrodos metálicos.

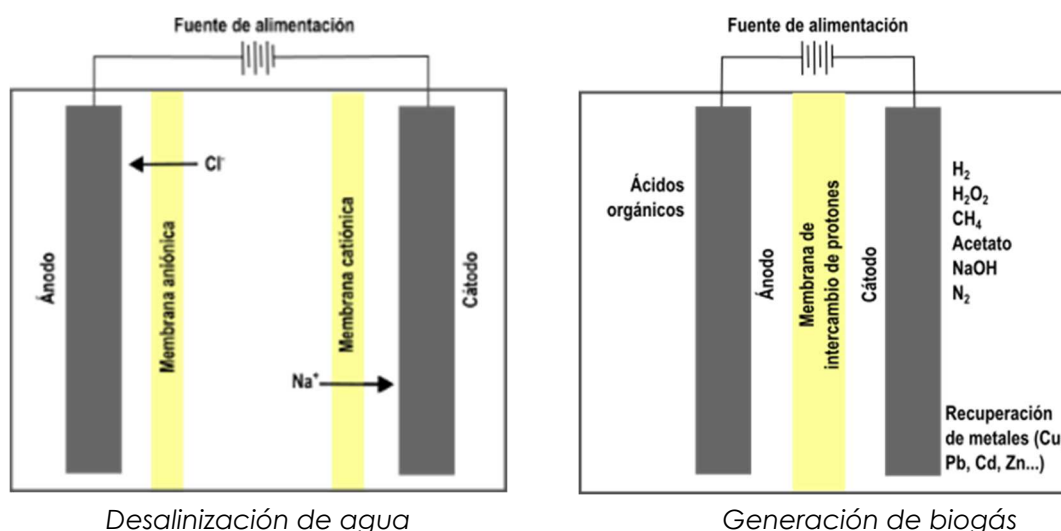


En 2001 Reimers demostró que se podría recolectar energía eléctrica a partir del gradiente de voltaje naturalmente generado entre la zona anaerobia de los sedimentos marinos y el agua de mar superpuesta, rica en oxígeno disuelto; sumergiendo un ánodo en el lecho (pila sedimentaria). Inspirado en este mecanismo es el desarrollo tecnológico de la celda de combustible de una sola cámara, la anódica, sustituyendo el cátodo por el contacto directo con el oxígeno del aire. Se ha comprobado que este diseño también permite obtener una mayor potencia eléctrica al no existir membrana de intercambio, lo que reduce la resistencia del sistema. En la actualidad existen boyas autoalimentadas basadas en este mecanismo, para monitorizar el estado del mar (Tender et al 2008).



Celda de una sola cámara aplicada a boya autoalimentada

Pero más importante es que este descubrimiento abrió la puerta, por una parte al desarrollo de humedales electroquímicos en una época en la que los humedales artificiales estaban siendo ampliamente aceptados en todo el mundo; y por otra al uso de bioelectrodos que replicasen el funcionamiento natural, prescindiendo también de la membrana de separación. A partir de 2004 se intensifica el estudio de sustratos y combustibles, y durante el resto de la primera década de este siglo se multiplican los ensayos de aplicación incorporando la bioelectroquímica a la depuración de aguas residuales, eliminación de sulfuros, recuperación o tratamiento de metales pesados, o bioelectroremediación o producción de metano y/o hidrógeno. Incluso las aplicaciones permiten la desalación de agua de mar utilizando una celda de tres cámaras.



Sin embargo, los rendimientos en potencia eléctrica de estos sistemas son aún muy discretos en comparación con las celdas tradicionales. El desarrollo de nuevos materiales de carbón modificado por método electroquímicos, químicos y físicos para crear superficies rugosas y grupos superficiales adecuados con los que promover el desarrollo de la biopelícula y favorecer la transferencia de electrones posibilita, hacia

la segunda década de este siglo, que se logre utilizar alguno de estos desarrollos para alimentar dispositivos electrónicos de baja potencia, como sensores de monitorización de sedimentos marinos.

Actualmente se está tratando de escalar estas tecnologías desde los proyectos piloto a las primeras demostraciones de escala real, lo que requiere también minimizar los costes de implantación. De todos modos, la aplicación de sistemas bioelectroquímicos para generación de electricidad tiene limitaciones que hacen que su implementación a gran escala no tenga mucha viabilidad debido a la poca densidad de corriente que genera. Por esta razón se están desarrollando alternativas, usando los sistemas bioelectroquímicos para degradación de contaminantes, la fabricación de biosensores o incluso aplicando electricidad al sistema bioelectroquímico para la obtención de metano a partir de CO₂ capturado, la biosíntesis molecular, o la recuperación de nutrientes de efluentes.

Como se ha indicado, la descomposición de los compuestos orgánicos por las bacterias conlleva la liberación extracelular de electrones, que son transferidos de la célula al ánodo. Por ello el ánodo debe tener una elevada conductividad eléctrica, resistir la corrosión, ser biocompatible con los microorganismos, presentar alta porosidad y rugosidad, además de tener un coste contenido y ser respetuoso con el medio ambiente. Así, como el ánodo sirve de soporte para el desarrollo de la biopelícula, cuanto mayor sea su superficie más biopelícula podrá ser formada sobre él, incrementando su capacidad de generar corriente eléctrica. Los compuestos de carbono como la antracita, carbón vegetal o tejidos de fibras de carbono son frecuentemente utilizados, seguido del acero inoxidable y en menor medida los ánodos de metales preciosos.

El cátodo debe presentar propiedades similares, ya que en él es donde se producirá la reacción de reducción. Existen cátodos abióticos y bióticos, es decir, sin y con la presencia de microorganismos en el cátodo. Los cátodos abióticos, son similares a los de otras celdas electroquímicas, conteniendo catalizadores basados en óxidos metálicos, compuestos nitrogenados y los iones metálicos (permanganato, hierro férrico), e incluso materiales preciosos. Mientras que el uso de biocátodos a base de microorganismos especializados o algunos tipos de algas como *Chlorella vulgaris*, se encuentran en fases avanzadas de estudio, buscando las mismas características que los ánodos para servir de soporte a la biopelícula de contacto.

De esta forma, el mecanismo EET (Extracellular Electron Transfer) se aplica en tecnologías innovadoras que emplean microorganismos capaces de oxidar, reducir moléculas o transferir electrones a electrodos; y es utilizado tanto para la producción de energía (celdas de combustible microbianas ó MFC), como para la síntesis de productos de alto valor en el cátodo, como el hidrógeno (celdas electrolíticas microbianas o MEC). También se pueden utilizar para reducir óxidos metálicos en el

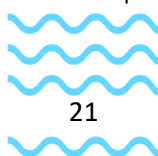
cátodo, y en particular metales pesados, pudiendo concentrar diferentes metales en función del material del cátodo: Au(III), Ag(I), Cu(II), V(V), Cr(VI), Hg(II) o U(VI). Una aplicación similar se utiliza en la descontaminación de suelos, en la producción de fertilizantes nitrogenados a partir de lixiviados ricos en amonio, en el tratamiento de aguas residuales e incluso en la optimización de la producción de biogás o como biosensores.

Estos conocimientos, para el caso de los humedales bioelectroquímicos, se concretan buscando aprovechar la habilidad de los microorganismos exoelectrógenos del ánodo, para incrementar la oxidación de materia orgánica y generar electrones, consiguiendo la circulación de corriente eléctrica de manera simultánea a la degradación de la materia orgánica del agua residual. Esta tecnología reduce los costes de operación de la depuración convencional, basada en procesos de sedimentación y aireación, a la vez que la cantidad de lodos producidos; y resulta menos sensible a la presencia de vertidos contaminantes, e incluso fármacos.

Otra aplicación que se está explorando, muy diferente de las anteriores, consiste en el desarrollo de biosensores para detectar moléculas específicas con alta sensibilidad y selectividad, aplicables en la digitalización de la medicina, la agricultura o la industria alimentaria. Con esta tecnología se pueden detectar y cuantificar contaminantes que suponen un riesgo para la salud o el medio ambiente. Para ello se miden las variaciones de la corriente eléctrica, que dependen de cómo afectan los parámetros a evaluar a la actividad bacteriana al oxidar los compuestos orgánicos para producirla. En teoría este tipo de biosensores no tiene una vida útil limitada ni necesidad de reactivos que deban reponerse, por lo que pueden ser adecuados para parámetros difíciles de evaluar de otra forma como la demanda biológica de oxígeno (DBO) o los compuestos tóxicos (TOX). Sin embargo, en la práctica hay problemas con el diseño de la membrana o el contraelectrodo del cátodo y el de referencia, que normalmente en este caso son metálicos, debido al envenenamiento por los contaminantes y la necesidad de mantener una elevada sensibilidad.

Actualmente existen nuevas aplicaciones en estudio que derivan de estas, son los monitores y actuadores para biomedicina, que implantados en el interior de un organismo permitan realizar mediciones como la concentración de glucosa en sangre o la activación de un marcapasos.

Por otra parte, la reacción de reducción en el cátodo también puede aprovecharse para producir hidrógeno en este punto como en el caso de las celdas microbianas de electrólisis (MEC), a partir de los protones disponibles, que se concentran mediante una membrana en torno al cátodo para formar el H₂. No obstante, esta aplicación requiere añadir un pequeño voltaje adicional al producido por el sistema, aunque menor en cualquier caso que el potencial del hidrógeno generado. Ha sido probada con éxito en la industria alimentaria con residuos de patatas, cereales, productos lácteos y



carnes, y comienzan algunas aplicaciones en estaciones depuradoras de aguas residuales, que de esta forma funcionarían como una biorefinería.

Otra posibilidad en los procesos de una depuradora de aguas residuales para convertirse en biorefinería es utilizar la bioelectroquímica para el enriquecimiento del biogás, incrementando la concentración de metano generado en una digestión anaerobia tradicional del 65 al 95% aproximadamente, lo que reduce la necesidad de postratamientos posteriores y facilita su aprovechamiento. Para ello se integra el sistema bio electroquímico BES en el digestor, incrementando la producción de ácidos grasos antes de su conversión, además ganar en estabilidad y control del proceso. Incluso se están desarrollando investigaciones para utilizar esta tecnología para mediante un sistema BES capturar emisiones de CO₂ y generar directamente metano a través de un proceso de electrometanogénesis.

Las bioelectroquímica también se puede aplicar a la desalación de aguas marinas, incluso de manera conjunta a la depuración de aguas residuales, utilizando ánodos de *Geobacter sulfurreducens* y biocátodos fotosintéticos de *Chlorella vulgaris*. Esto facilita el tratamiento de aguas residuales a la vez que mejora sus condiciones de reutilización, incrementando incluso los recursos disponibles con una fracción de agua desalada. En este caso las celdas utilizadas se denominan Celdas de Desalación Microbiana (MDC).

Por último, una aplicación novedosa podría ser la potenciación de biofiltros. Como por ejemplo el instalado con otra de las actuaciones realizadas en Valladolid dentro del proyecto Urban Green Up. Consiste en un filtrado de los gases del escape de automóviles evacuados del aparcamiento subterráneo situado en la Pza de Portugalete, y ha sido impulsada por el centro tecnológico CARTIF, que además es coordinador del proyecto, consiste en el filtrado de los gases del escape de automóviles evacuados del aparcamiento subterráneo situado en la Pza de Portugalete. Consta de un biofiltro situado en la superficie, asentado sobre un soporte y una capa de pre-adsorción, sobre la que se sitúa el sustrato que aloja los microorganismos y la vegetación. El flujo de aire se vehicula mediante un extractor, y aunque no hay monitorización de parámetros eléctricos, los mecanismos que interactúan con los hidrocarburos y compuestos metálicos son los mismos y podrían potenciarse con la tecnología bioelectroquímica.

Precisamente respecto al funcionamiento eléctrico de estas tecnologías: aunque la eficiencia de un sistema biológico para convertir energía química en electricidad es máxima, a la hora de su aprovechamiento práctico es necesario tener en cuenta que cualquiera de estos sistemas funciona con muy poco voltaje (menos de un voltio) y la corriente eléctrica es limitada (del orden de miliamperios por m² de electrodo). Es algo lógico si tenemos en cuenta las dimensiones de la biopelícula y los microorganismos implicados, pero obliga a instalar un gran número celdas tanto en serie como en

paralelo para alcanzar una mínima potencia, requiriendo un espacio considerable para alcanzar potencias eléctricas industrialmente relevantes. Por otra parte, el voltaje y la corriente varían en el tiempo, por lo que será necesario prever la necesidad de un controlador de carga en la salida del sistema, que lo estabilice y posibilite su aprovechamiento sin poner en peligro la alimentación de cualquier dispositivo. Además, si se desea alimentar cargas con corriente alterna, habrá que incluir un inversor. Todas estas necesidades limitan la aplicación práctica de esta tecnología.

En resumen, las principales ventajas de la tecnología bioelectroquímica son la conversión directa de energía química en electricidad, realizada a temperaturas ambiente y con menor generación de CO₂ que otras alternativas. Además, no requieren un emplazamiento geográfico específico, utilizan residuos, no requieren grandes mantenimientos, y producen no solo de forma sostenible una energía renovable, sino que también degradan materia orgánica y otros compuestos de las aguas residuales, obteniendo agua tratada. Estas características, junto a la necesidad de desarrollar tecnologías que suministren energías renovables alternativas, y a la vez reduzcan la contaminación y aprovechen residuos, convierten a las tecnologías bioelectroquímicas en uno de los campos más atractivos para la innovación.

5. ELECTROWETLAND

Actualmente, las aguas residuales se contemplan como un recurso energético renovable para la producción de biogás y electricidad, así como una fuente para la recuperación de fertilizantes y otros productos químicos. También hay una creciente preocupación por la diseminación de contaminantes emergentes, como metales, pesticidas o antibióticos. Esto hace que las tecnologías para su tratamiento cobren una creciente importancia, mientras asistimos a la reconversión de las estaciones depuradoras (EDARs) en biofactorías.

Un humedal bioelectroquímico es un sistema de tratamiento de aguas residuales que utiliza la combinación de procesos biológicos y electroquímicos para eliminar contaminantes del agua, aprovechando precisamente la gran cantidad de energía química que se contiene en esas aguas.

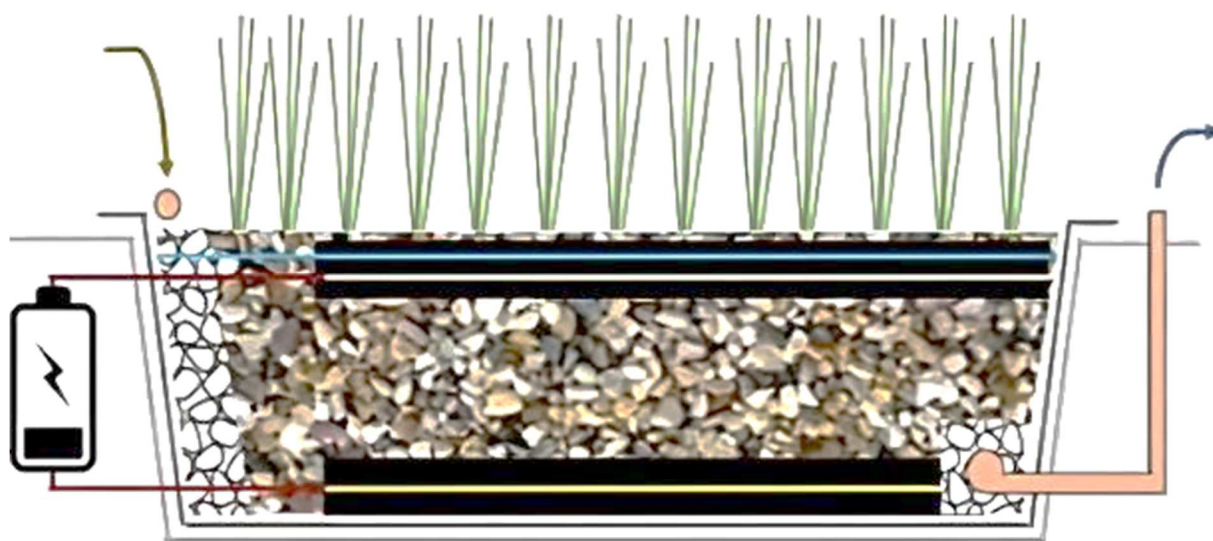
El nombre de ElectroWetLand es el utilizado por el centro tecnológico Leitat desarrollador de la tecnología utilizada en esta actuación, que científicamente se conoce como celda de combustible microbiana acoplada a un humedal artificial.



Como se ha explicado en el apartado de los humedales, este tipo de humedal utiliza una cuenca de grava permanentemente inundada, que promueve la oxidación y la

reducción de los contaminantes presentes en el agua, lo que permite su eliminación. Incluye una plantación que contribuye a la captura del CO_2 desprendido y a la fijación de los nutrientes y la materia orgánica degradada por los microorganismos, lo que le convierte en un sistema altamente eficiente y sostenible para el tratamiento de aguas residuales, que fluyen a través del mismo horizontalmente.

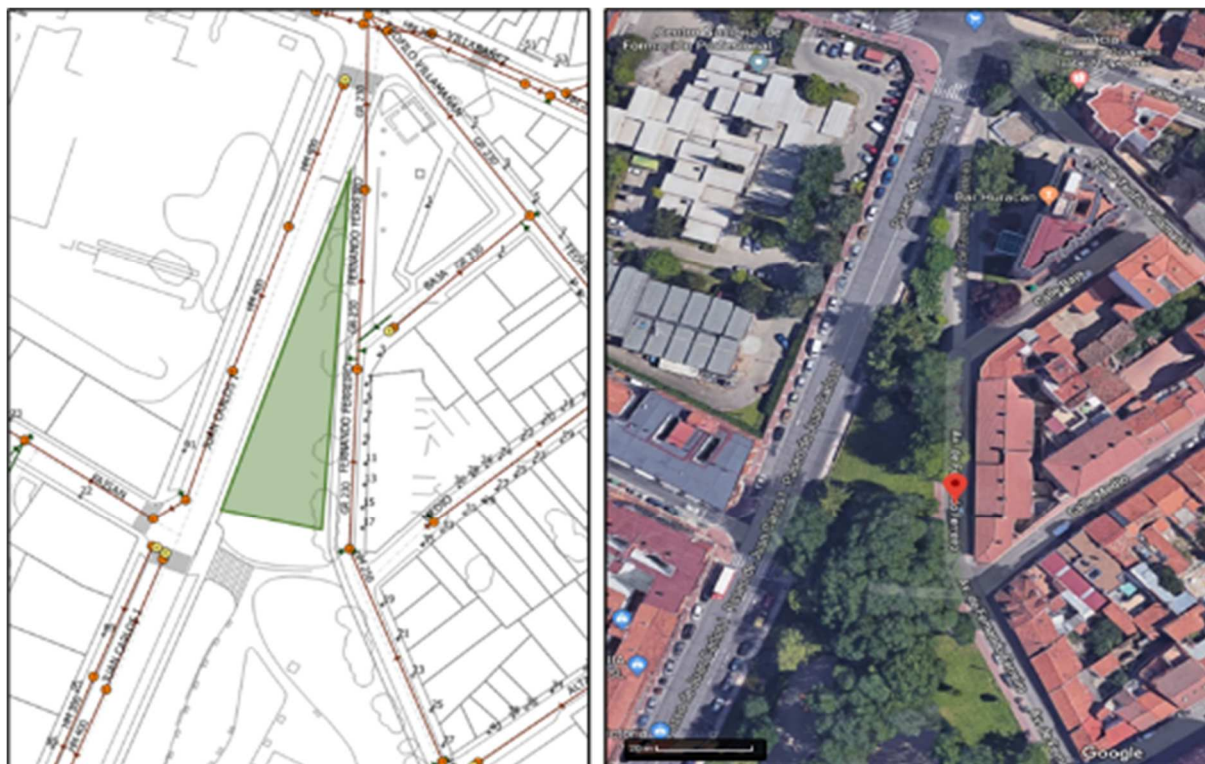
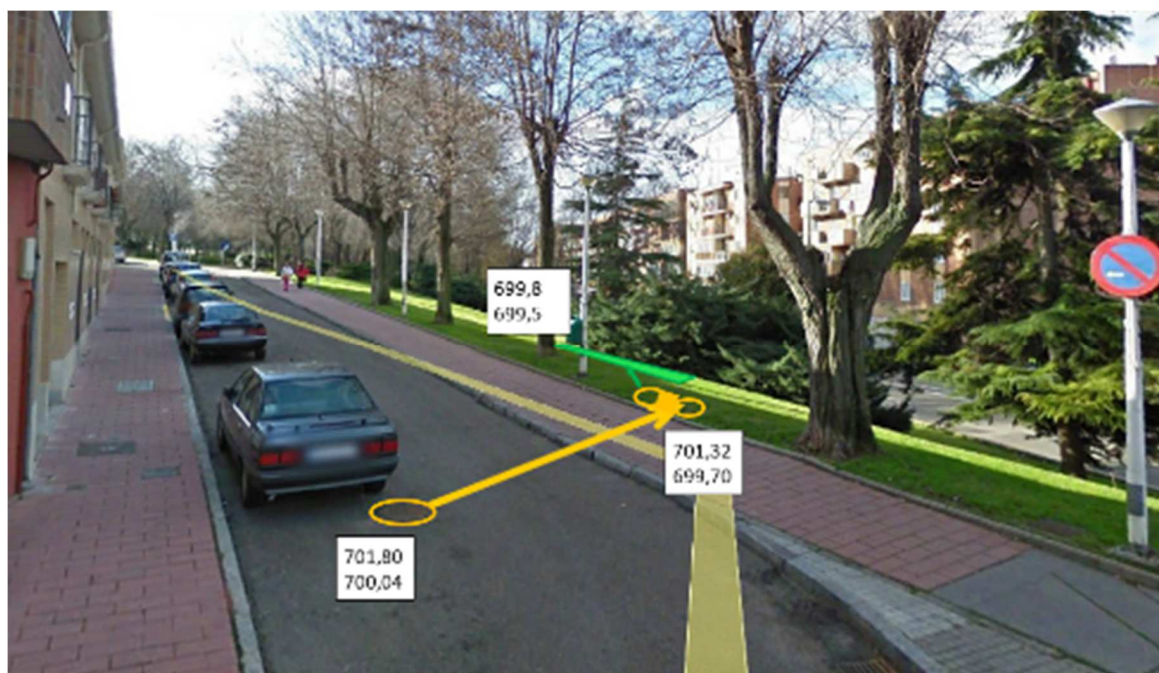
Se aprovecha el lecho filtrante del humedal, donde se genera un gradiente de potencial redox de manera natural, para convertir el sistema en un sistema bio electroquímico). El ánodo se encuentra situado en la zona anaerobia del humedal, donde se degrada la materia orgánica y se producen electrones. En la parte superior y en contacto con el aire, (condiciones aeróbicas) se encuentra el cátodo que recibe los electrones del ánodo a través de un circuito exterior. Es precisamente este movimiento de electrones del ánodo al cátodo por el circuito exterior lo que permite recolectar energía eléctrica. En el proceso se mejora la eficiencia del tratamiento del agua residual. Esto permite reducir la superficie necesaria para el tratamiento, además de abrir la posibilidad a utilizar la electricidad generada en la alimentación de sensores de bajo consumo energético o en todo caso utilizarla para controlar el proceso.



Esquema ElectroWetLand Leitat

Leitat, junto al ayuntamiento de Valladolid, han decidido ubicar el ElectroWetLand en el Parque de Patricia, en terrenos aportados por el Ayuntamiento de Valladolid, junto al Pso. de Juan Carlos I y la Ctra. de Villabáñez. Este emplazamiento ofrece un suelo con capacidad portante suficiente (superior a 2.200 kg/m^2). También facilita la recogida del efluente en la pequeña cuenca vertiente de alcantarillado situada en su zona superior (Avda. Fernando Ferreiro, y calles Alta, Medio y Pajarillos), así como su posterior evacuación hacia el colector principal de la zona. Además se encuentra junto al llamado Corredor verde de Urban Green Up, una vía ciclista renaturalizada que permite cruzar la ciudad de oeste a este, desde el estadio Zorrilla, hasta la entrada

del río Esgueva. La orientación favorece el soleamiento de medio día a la tarde, reduciendo la incidencia por cambios bruscos de temperatura tras las heladas de madrugada.



Los datos suministrados por Aquavall para la conexión del sistema al alcantarillado y de las cargas a considerar para el diseño fueron:

- Caudal diario medio por trimestre:

l/día 2016	
1T	12.600
2T	10.711
3T	10.778
4T	11.456

- Caudal por periodo (histórico)

Trimestre	Total m3 registrados
2012_1	1315
2012_2	1354
2012_3	1181
2012_4	1327
2013_1	1463
2013_2	1369
2013_3	1292
2013_4	1282
2014_1	1232
2014_2	1284
2014_3	1113
2014_4	1101
2015_1	1179
2015_2	1082
2015_3	971
2015_4	1132
2016_1	1134
2016_2	964
2016_3	970
2016_4	1031

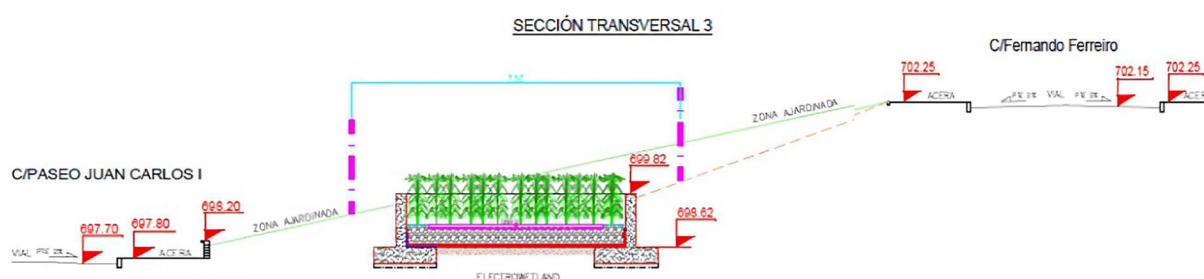
- Datos población (aproximados)

Nº viviendas	48
Nº habitantes	99
Dotación promedio (l/hd)	110

El diseño de Valladolid se debe adaptar a la superficie total prevista para el ElectroWetLand, por lo que su diseño se realiza a la inversa, dimensionándose únicamente para una parte del caudal disponible. Bajo esta premisa, los parámetros de diseño en el proyecto realizado por Sorigué son los típicos para un agua residual urbana de origen doméstico convencional, y se corresponden a unos 14 habitantes equivalentes:

Caudal medio diario:	2,45	m ³ /d
	0,10	m ³ /h
	102,08	l/h
DBO ₅ :	300,0	mg/l
	0,735	Kg/d
DQO:	550,0	mg/l
	1,348	Kg/d
SS:	300,0	mg/l
	0,735	Kg/d

El humedal bioelectroquímico consiste en un vaso de hormigón semienterrado de 5x10m en planta, con 1,2 m de altura sobre una solera de 0,35 cm y muros de 0,25 cm. Recubierto con una membrana de PEAD antipunzante de 250 g/m², conforma un recinto impermeable con 50 metros cuadrados de superficie, que es el mayor realizado hasta su construcción. Además de aguas residuales procedentes directamente de la red de alcantarillado, y tras pasar por una arqueta separadora de grasas y una fosa de decantación previa, entran en el vaso, que utiliza carrizo ó juncos comunes *Phragmites australis*, que es lo que puede observarse a simple vista.



El humedal es de flujo subsuperficial horizontal, con el agua residual circulando longitudinalmente entre el sustrato más profundo, que se encuentra permanentemente inundado para formar un ambiente anaerobio. No obstante, se controla el nivel de inundación, de forma que la capa superficial del ElectroWetLand está en contacto con las raíces de la vegetación, que realizan cierta aireación, presentando un gradiente redox respecto del fondo, que se aprovecha para implementar el sistema bioelectroquímico.

En la entrada se mejora el reparto del agua a tratar en toda la anchura del vaso por medio de una tubería de distribución perforada de PVC con DN90 y una zona de gravas más gruesas, al igual que a la salida.

En este proceso es clave la utilización de la grava y la antracita, dos materiales que fueron seleccionados tras un estudio en laboratorio de Leitat, donde también se analizaron las posibilidades de otros como el carbón de origen vegetal o el coque de petróleo. La grava utilizada tiene una granulometría de entre 5 y 12 mm y una altura de 0,5 m, mientras que la antracita, de entre 8 y 18 mm es el material utilizado como

electrodo, tanto el ánodo, donde crece la bio película como el cátodo. El movimiento de estos electrones, del ánodo al cátodo, es el que permite generar electricidad, que es aprovechada para alimentar los sensores.

Las plantas empleadas en el ElectroWetLand son carrizos *Phragmites australis* con una densidad de 8 plantas por metro cuadrado, aunque también podrían haber usado otra vegetación similar como juncos *Juncus effusus* ó totoras del tipo *Typha angustifolia* o *Typha domingensis*. Las raíces de estas plantas proporcionan la superficie para el crecimiento de las comunidades microbianas, a la vez que introducen oxígeno en el sistema en la zona más superficial del cátodo, y participan de la adsorción de nutrientes.



Los elementos activos del sistema están integrados dentro del lecho filtrante para garantizar su correcto funcionamiento. Como se ha indicado, el ánodo es de material granular con un tamaño de entre 8 y 18 mm, para permitir el flujo de agua, y conductor con base de carbono mineral (antracita) para permitir tanto el crecimiento microbiano como el transporte de electrones. Ocupa un volumen de $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2$.

El cátodo es el lugar donde se produce la reacción de los protones con el oxígeno formando agua. En el ElectroWetLand, para facilitar la construcción, reducir

complejidad y bajar costes, se ha utilizado el mismo material y dimensiones del ánodo, sin que haya sido necesario emplear ningún catalizador para facilitar la reacción.

Para mejorar la recolección de energía, tanto en el ánodo como en el cátodo se ha empleado un colector de electrones formado por una malla de acero inoxidable resistente a la corrosión, con 20 mm de paso tejida con hilos de 2 mm de diámetro; que se encuentra embebida en la antracita cada 10 cm de profundidad.

Se disponen 4 unidades del ánodo y otras tantas para el cátodo, con cableado independiente. Entre ambos electrodos se ha situado un relleno de material no conductor para separarlos e inducir a la circulación de los electrones por el exterior del sistema. Como separación se ha utilizado la misma grava utilizada para el lecho filtrante.

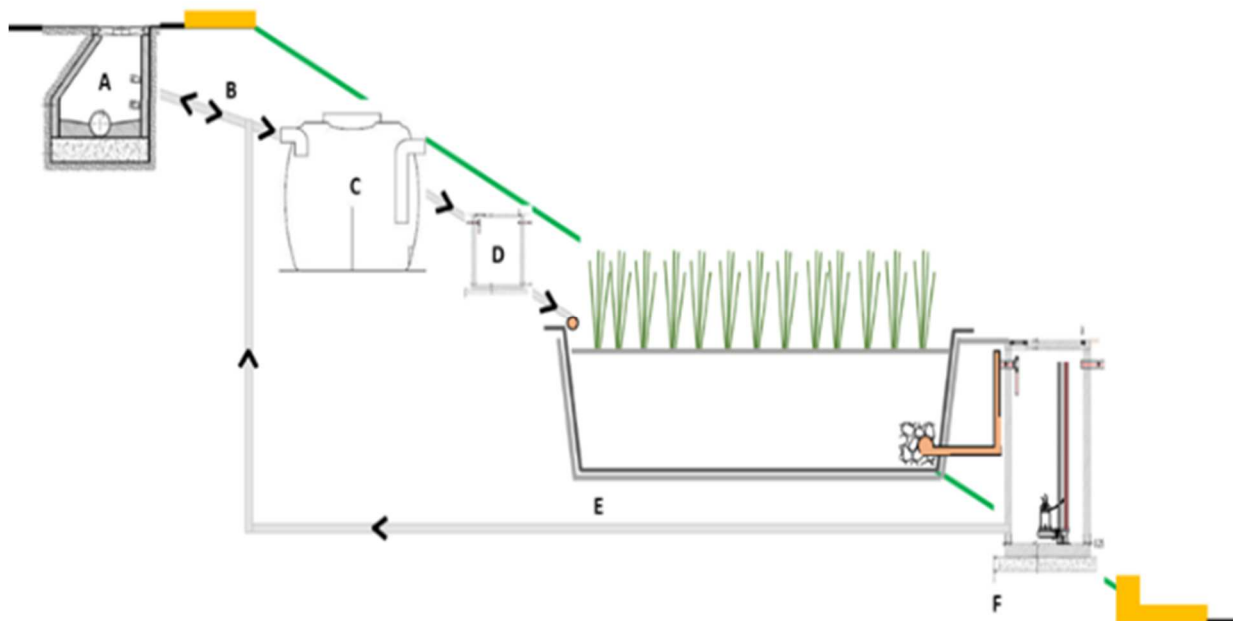
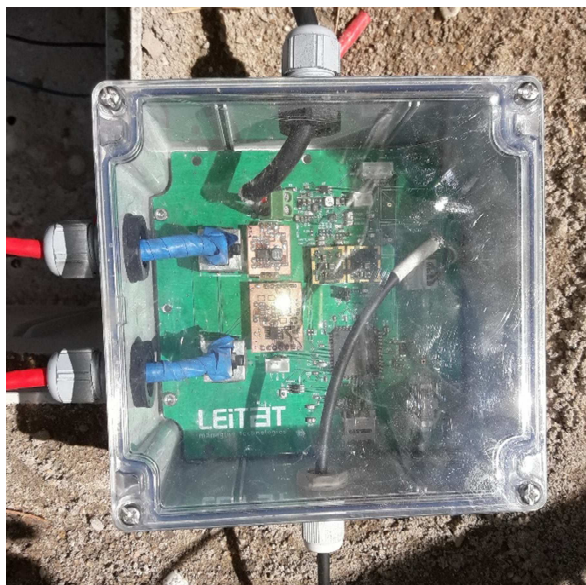
La instalación del ElectroWetLand incorpora además un desbaste preliminar con reja de luz 25 mm para evitar la entrada de sólidos gruesos que se hayan podido arrastrar o verter al alcantarillado, además de un pequeño bombeo auxiliar de regulación de caudal entrante; y un tratamiento primario consistente en una fosa séptica de 4 m³ de capacidad para reducir la materia sólida en suspensión presente en el agua residual, retrasar la saturación del lecho y alargar la vida del ElectroWetLand. Dispone de chimenea de evacuación de los gases sépticos y filtros para eliminar posibles olores.



A continuación en la línea de agua, una pequeña bomba peristáltica de hasta 110 l/h y 0,18 kW de potencia garantiza el control del caudal alimentado al humedal, y una arqueta de salida regula en todo momento el nivel de inundación, mediante un aliviadero formado por un codo y un tubo extensible para evitar el afloramiento de agua en la superficie. El tiempo de retención hidráulica en la fosa es de aproximadamente 40 h, y al ser su salida aspirada hace que no se utilice toda su altura, oscilando el nivel entre los 70 y los 130 cm. Esto hace que en

parte se comporte como un depósito acumulador con una función desengrasadora adicional, más que como una fosa puramente dicha.

Además, se incluye un armario eléctrico y la instrumentación necesaria para monitorizar de manera continua la generación de electricidad, humedad y temperatura entre cada pareja de electrodos (4 en total). Todos los datos se centralizan en el armario eléctrico. Adicionalmente Aquavall realiza semanalmente el muestreo y análisis de las aguas que entran y salen de este sistema. Si tras un periodo de evaluación suficiente los resultados obtenidos son favorables, se estudiará la posibilidad de solicitar autorización para utilizar el agua tratada en el riego de la zona ajardinada.



Esquema de la línea de tratamiento diseñada por Leitat y Sorigué
A) Pozo de registro de alimentación; B) Colector 1; C) Fosa séptica;
D) Arqueta 1 o de bombeo; E) ElectroWetLand; F) Arqueta 2 de salida

Todo el recinto se encuentra vallado para evitar accesos no autorizados.

Las estimaciones de diseño del sistema fueron una capacidad de tratamiento de entre 0,5 y 5 m³/día de aguas residuales con una carga de 650 mg DQO/l, esperando una electricidad producida de 14 Wh/m³ de agua tratada, con un voltaje de entre 0,3 y 0,8 V y una corriente en torno a 50 mA por m² de humedal.



Los resultados objetivo en el proyecto é se establecieron para cumplir los límites de la Directiva Europea (91/271/CEE) sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, con unas concentraciones de contaminantes a la salida de:

- SST: ≤ 35 mg/l (90% de reducción)
- DBO₅: ≤ 25 mg/l (70-90% de reducción)
- DQO: ≤ 125 mg/l (75% de reducción)

La operación del ElectroWetland se ha realizado conjuntamente entre su promotor Leitat y el Ayuntamiento de Valladolid, colaborando Aquavall en el control de la calidad del agua.

Operación habitual del sistema	Frecuencia
Control remoto de la producción eléctrica y funcionamiento de los sensores	1 vez / día
Control visual de la infraestructura, incluyendo lectura local de PLCs	2 veces / mes
Poda de la vegetación acuática	1 vez / año

6. RESULTADOS OBTENIDOS

El muestreo y caracterización del agua en diferentes partes del proceso es clave para realizar el análisis de un proceso bioelectroquímico. Se ha llevado a cabo con una frecuencia aproximadamente semanal por parte de Aquavall, tanto a la entrada como a la salida del humedal, y también en la conexión de entrada de la red de alcantarillado. Las muestras de agua han sido trasladadas hasta el laboratorio de Aquavall, con certificación ISO 9001 y acreditación ENAC 17025, lo que garantiza la idoneidad de sus resultados.

El análisis del afluente y efluente en el humedal se utiliza para determinar la relación entre los parámetros de entrada y salida de la DBO₅, DQO y sólidos en suspensión. Cualquier desviación en el rendimiento de estos parámetros indicará posibles problemas en el humedal, como, por ejemplo:

- Deterioro de la plantación bien por enfermedades o plagas o simplemente por el acceso de animales que se alimenten de las macrófitas.
- Compactación o saturación del sustrato, bien por intrusismo o por falta de previsión para facilitar la accesibilidad durante los mantenimientos.
- Ensuciamiento de los sistemas de distribución y formación de cortocircuitos hidráulicos, sobrecargándose ciertas zonas del sustrato mientras se secan otras.

Además, se realiza un control a la entrada de agua al sistema, que permite monitorizar el funcionamiento de la fosa séptica de tratamiento primario, que combina una decantación física de los sólidos sedimentables y la separación de los flotantes, con cierta degradación anaerobia biológica de los sólidos acumulados en su fondo. En total por lo general las fosas sépticas logran una reducción de materiales sólidos sedimentables entre el 50 y el 60% y de la DBO₅ entre el 20 y el 30%.

En el caso del conjunto del sistema ElectroWetLand, según los controles realizados por Aquavall, los promedios de eliminación de contaminantes por diferencia entre la entrada y la salida del sistema han sido satisfactorios:

DQO	DBO ₅	N _{total}	P _{total}	SST
89%	92%	44%	54%	87%

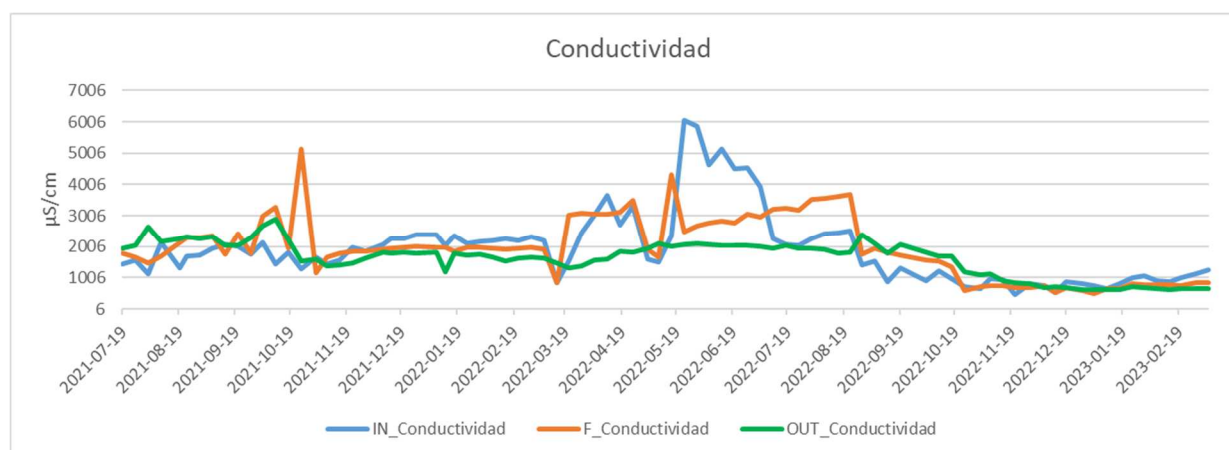
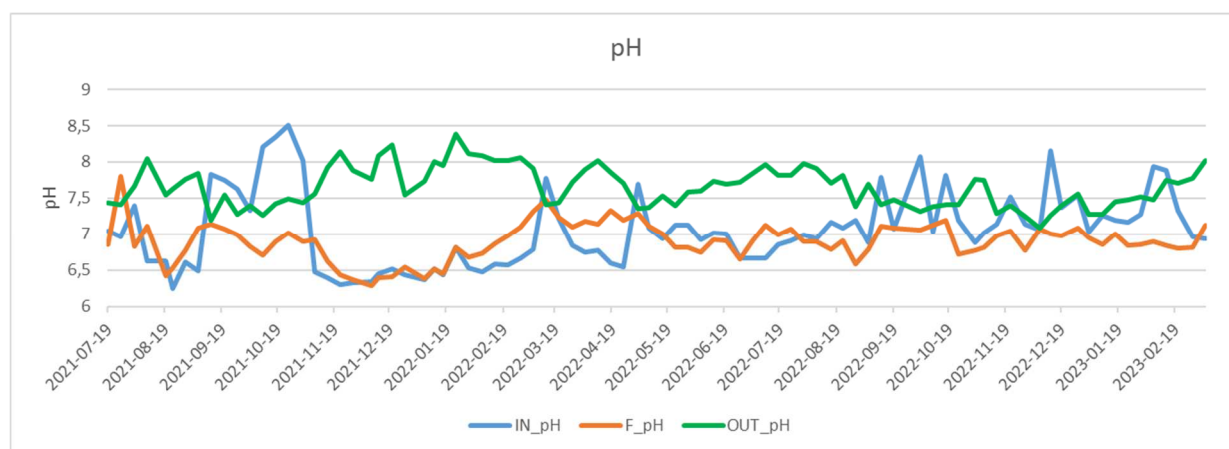
Por etapas, el rendimiento promedio de la fosa ha sido bastante discreto, en parte porque su capacidad no ha sido totalmente aprovechada y ha funcionado como depósito acumulador y desengrasador. También fue más sensible durante las primeras semanas de ajuste de los parámetros de funcionamiento del sistema y ha sufrido mayor incidencia por variaciones de nivel del agua o por la influencia de algunas lluvias. Por otra parte, los rendimientos del humedal son muy satisfactorios y en conjunto han

contribuido en su mayor parte al total del sistema, incluso durante los episodios puntuales en los que el funcionamiento del tratamiento preliminar se veía comprometido, adaptándose bien a las variaciones pasajeras de la carga hidráulica:

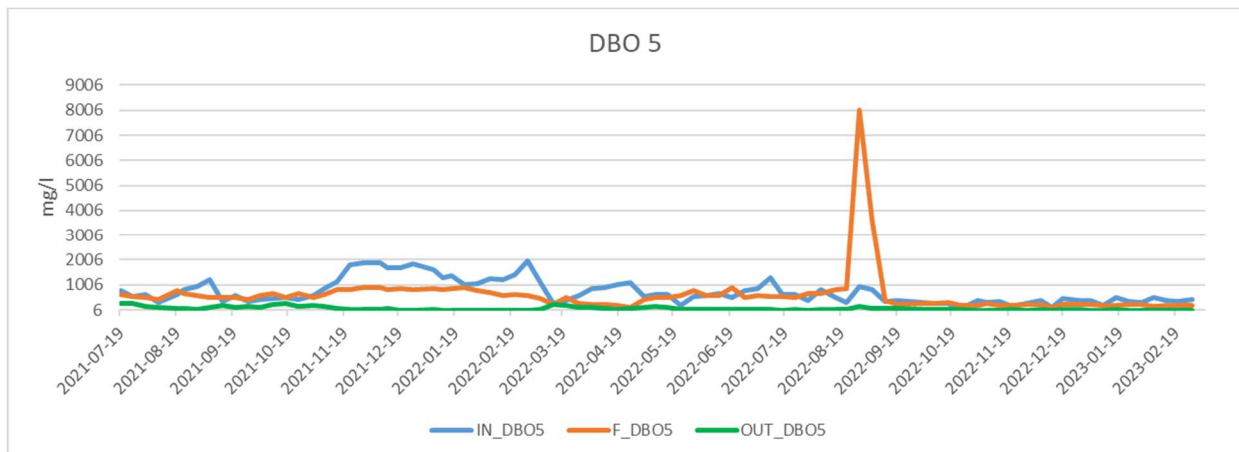
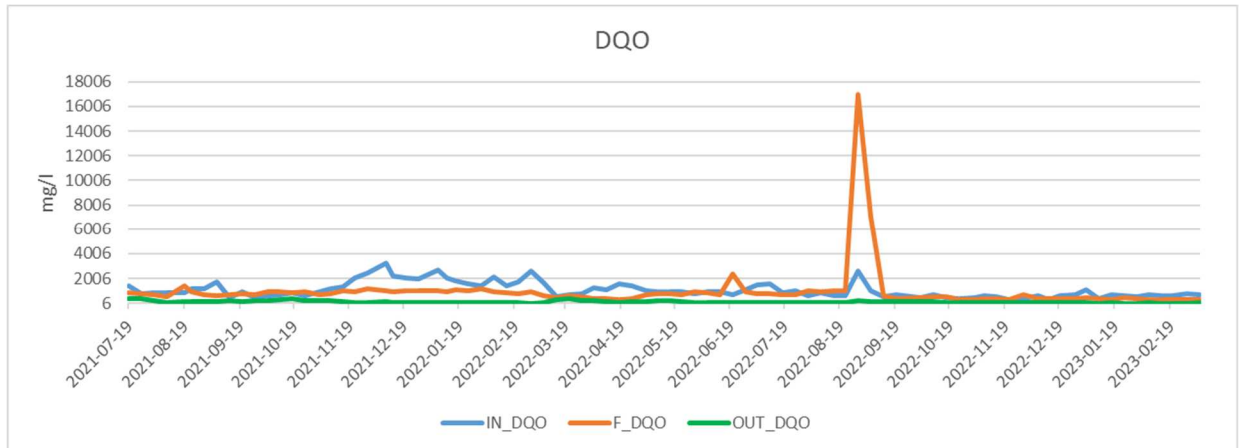
Parámetro	DQO	DBO ₅	N _{total}	P _{total}	SST
Fosa	9%	15%	9%	13%	-40%
Humedal	88%	91%	39%	47%	91%

Si discriminamos entre meses cálidos y fríos, se aprecia que el funcionamiento de la fosa sufre mayores incidencias durante los primeros, siendo aceptable en invierno. El tratamiento primario actúa por tanto de protector del sistema cuando la capacidad del humedal es menor debido a las bajas temperaturas, compensando este último los incidentes por fuertes lluvias o fermentación que afectan a la fosa cuando estas suben.

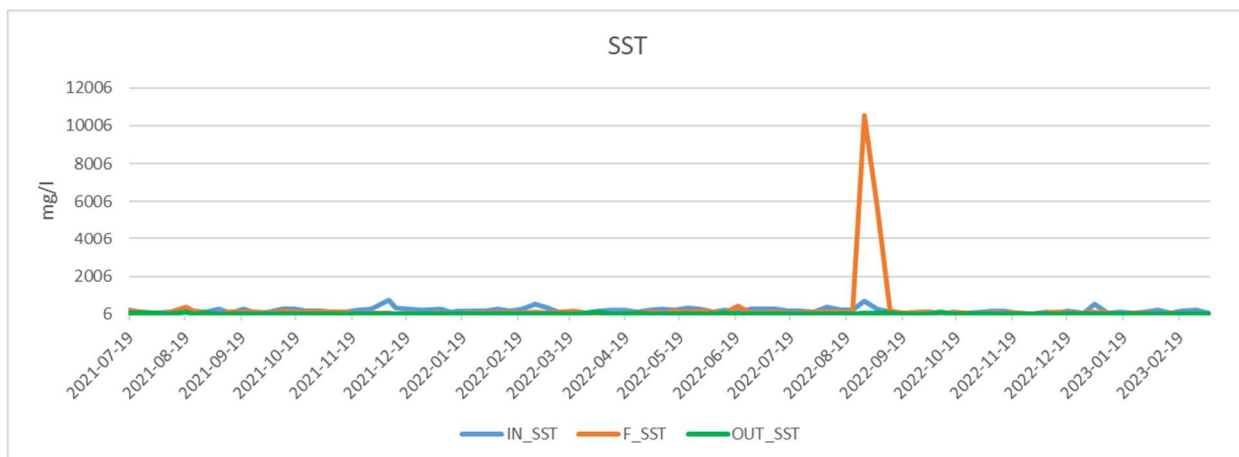
Este buen funcionamiento se logra pese a que la evolución de los parámetros analizados arroja algunas desviaciones de los parámetros teóricos ideales para el sistema (rango pH entre 6.2 y 7.4; o temperatura entre 22 y 30 °C. Por ejemplo, resultan algo elevados para el pH durante largos periodos, e incluso en la conductividad, como se aprecia en las siguientes curvas que hacen referencia a la entrada (IN al sistema), la salida de la fosa de acondicionamiento (F) y la salida del sistema (OUT):



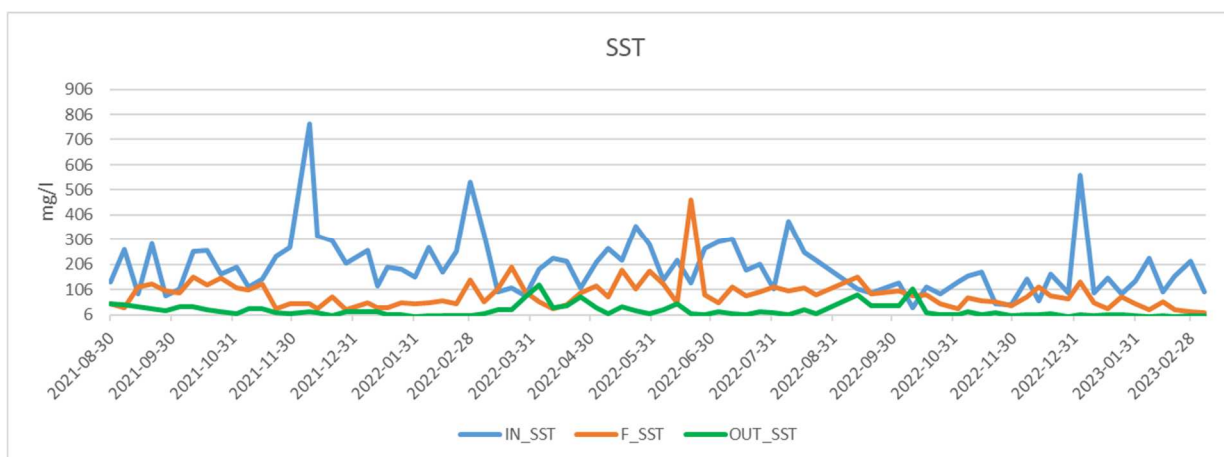
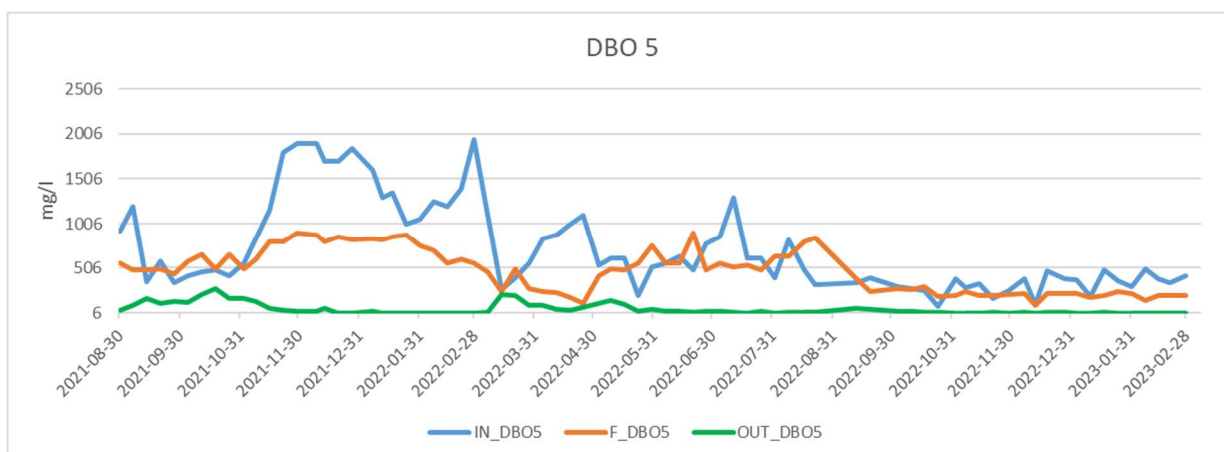
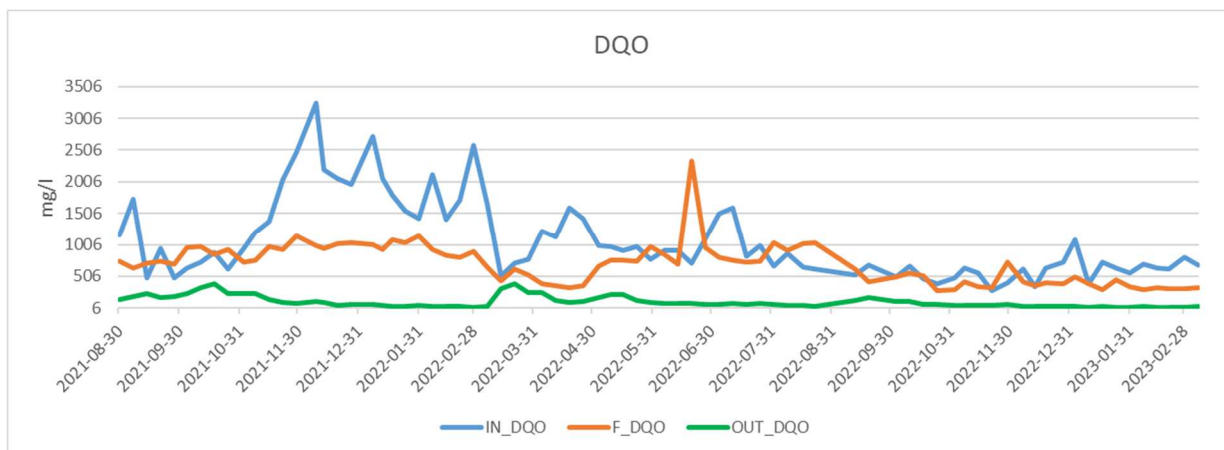
Respecto de la materia orgánica asumida y evacuada por el humedal se aprecia un buen rendimiento en cualquier condición de operación, incluso cuando se produce un mal funcionamiento de la fosa séptica por tormenta, y se traslada gran cantidad de suciedad removida hacia él (pico que aparece en las curvas, lo que incluso requirió una limpieza correctiva de la fosa):



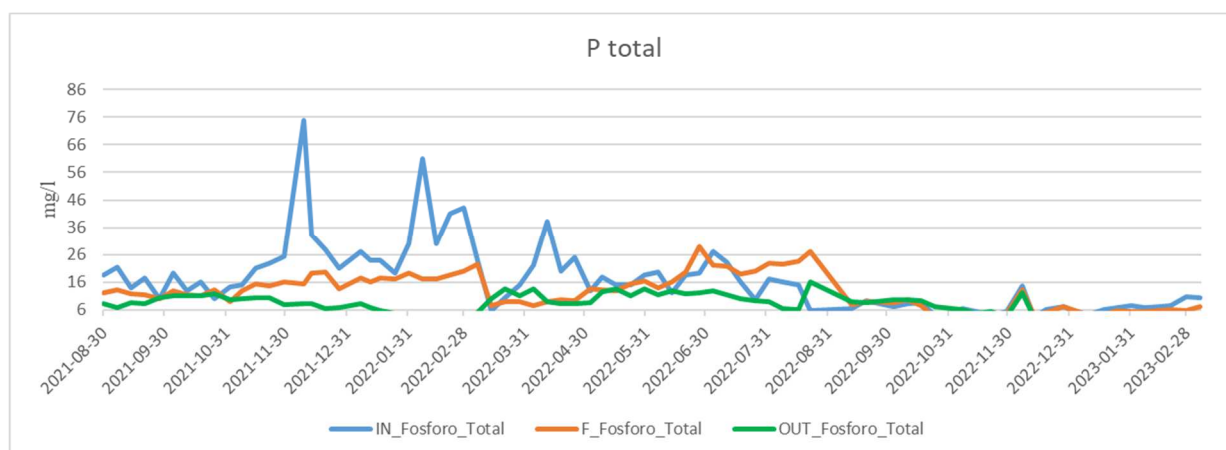
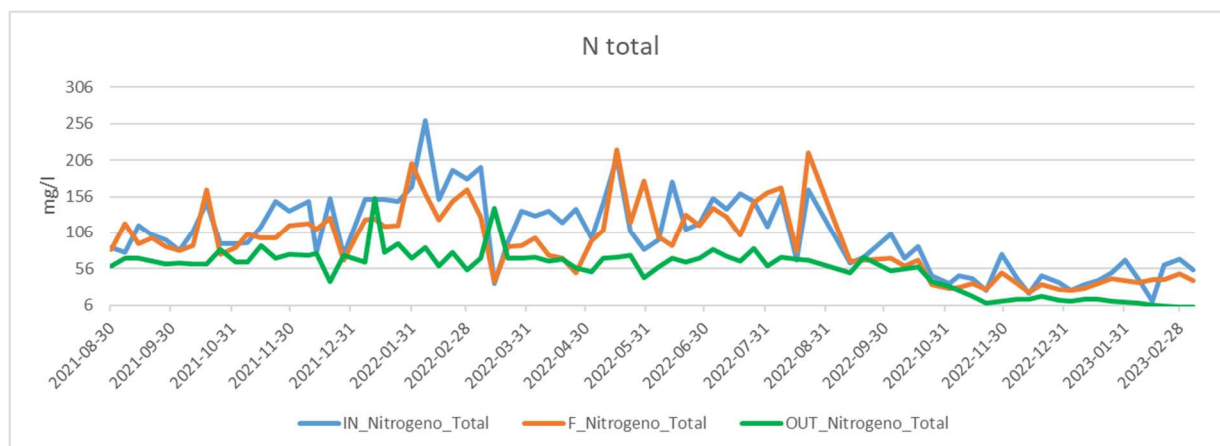
Este mismo pico se refleja también en la cantidad de sólidos sedimentables que evoluciona en el sistema:



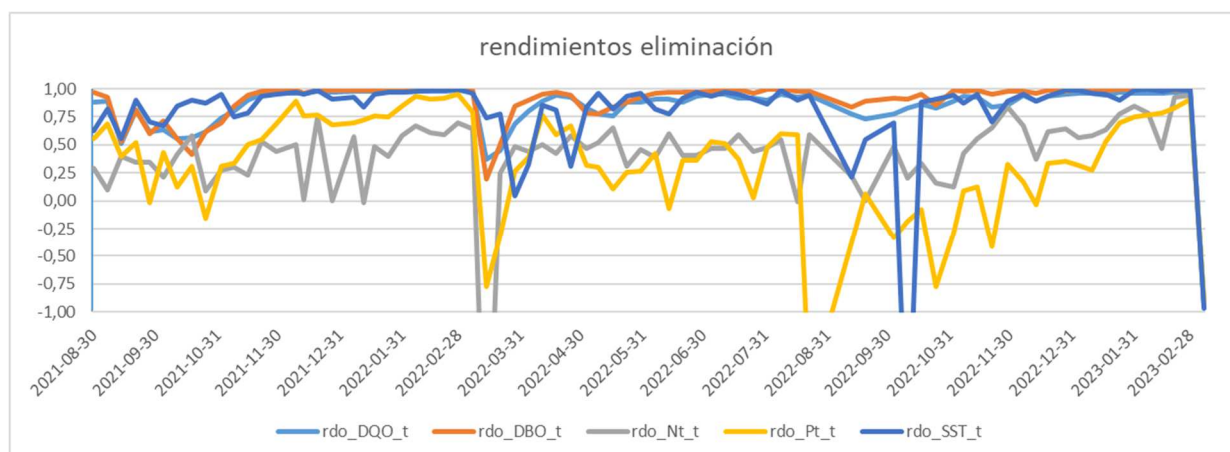
Si eliminamos la muestra del día 29 de agosto de 2022 en la que se produce un aporte masivo de sedimentos en la fosa con la entrada de agua por la tormenta, y la siguiente, del día 5 de septiembre de ese mismo año, en la que la fosa ha sido aspirada y sus sedimentos aún no están asentados, estas gráficas resultan más representativas para el análisis, observándose que las variaciones de la entrada son bien asumidas por el sistema, siendo el tratamiento primario en la fosa algo más sensible, como por otra parte cabría esperar.



Así mismo, las variaciones de nutrientes en la salida, aunque dependen de las concentraciones de entrada, presentan una significativa reducción:



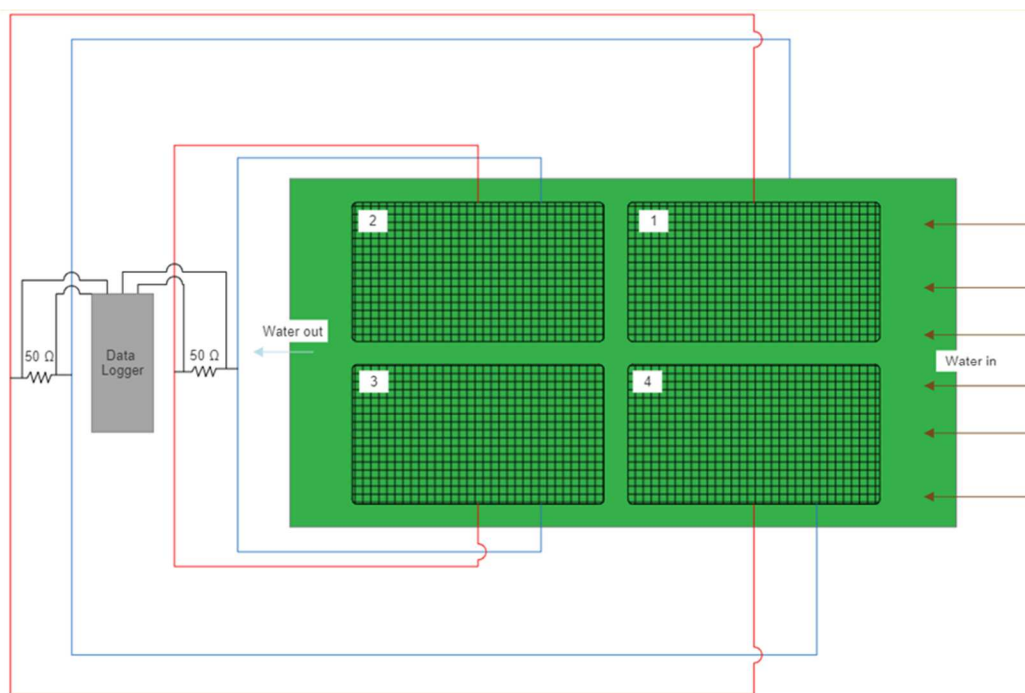
Con todo, la evolución del rendimiento del sistema es la siguiente:



Los rendimientos de eliminación se expresan en tanto por uno. Son adecuados salvo las caídas que se producen en nitrógeno y fósforo al inicio de la primavera, probablemente coincidentes con algún tratamiento de fertilización en el parque

aledaño o los sólidos en suspensión tras la limpieza de la fosa séptica. El peor comportamiento se debe a la eliminación de fósforo, que solo se realiza durante los meses cálidos, coincidente con la demanda de la plantación.

Se ha analizado la electricidad producida por parte de ElectroWetLand, conectando el ánodo y el cátodo con una resistencia de 50 Ohmios y monitorizando el voltaje generado con un data logger. Sabiendo la resistencia aplicada y el voltaje generado, mediante la ley de Ohm ($I = V/R$) se puede saber la intensidad generada en cada instante. Y conociendo voltaje e intensidad se puede calcular la potencia eléctrica generada ($P (W) = V \times I$). Finalmente, integrando la potencia en el tiempo, es decir sumando la potencia generada en cada instante se calcula la energía eléctrica generada (Wh). Tal y como se ha comentado, el ElectroWetLand está formado por 4 pares de electrodos que son conectado cada uno en las arquetas 1, 2, 3 y 4. Tal como se muestra la siguiente imagen se ha conectado en paralelo los electrodos 1 y 4 y los electrodos 2 y 3, respectivamente. Se ha utilizado una resistencia fija de 50 ohmios para dar estabilidad al sistema. Pero cabe destacar que esta resistencia externa no permite trabajar el sistema al punto de máxima potencia, por lo que los datos que se detallan a continuación tienen gran margen de optimización, principalmente por dos razones. Operar el sistema con un dispositivo electrónico, donde la resistencia externa va variando para permitir trabajar en el punto de máxima potencia y recolectar la máxima cantidad de energía eléctrica. Y, por otro lado, el diseño de los electrodos, el nivel de agua, etc. también permite una optimización.

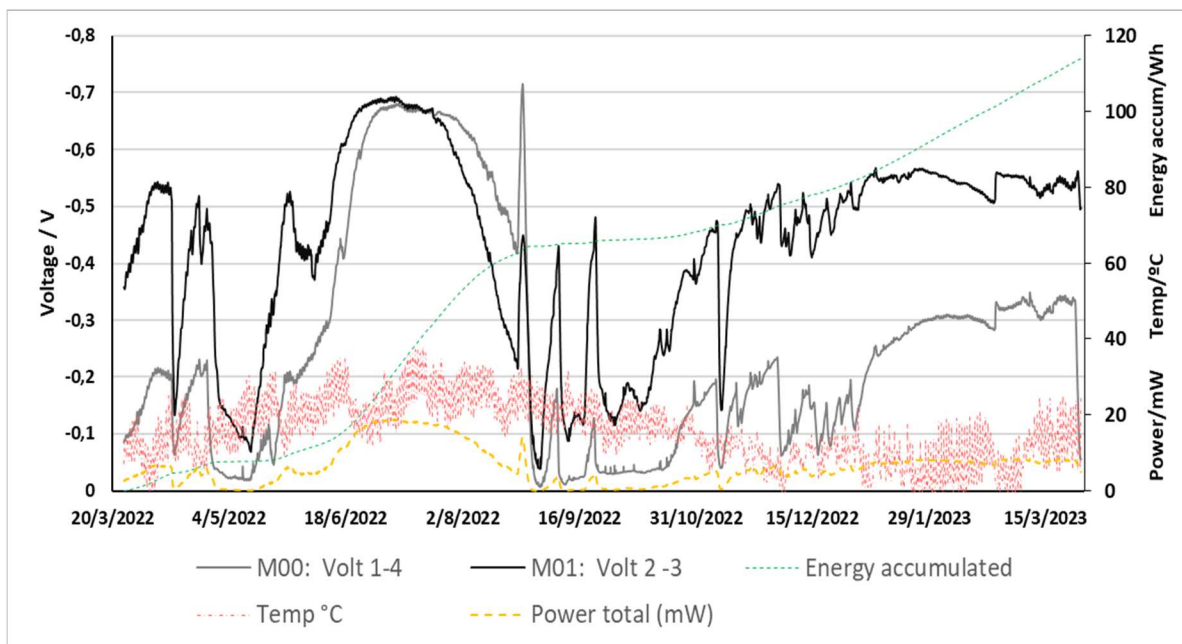


Esquema de conexiones eléctricas para monitorizar el comportamiento eléctrico del sistema bioelectroquímico del ElectroWetLand.

En la imagen se detalla el voltaje generado por los pares 1-4 y 2-3 de electrodos. Se observa que tienen comportamientos similares. Los dos presentan una variación alta del voltaje, con voltajes medidos entre 0,1 y 0,65 voltios. Las variaciones se pueden atribuir a diferentes factores como variaciones de temperatura, entrada de DQO en

el sistema, altura del agua, etc. También se observa que el rendimiento del par de electrodos 2-3 es mayor porque generan voltajes más elevados, sobre todo después del verano del 2022.

En la imagen también se muestra la potencia generada y energía acumulado, calculada tal y como se ha detallado anteriormente. Se puede observar que después del verano del 2022, la potencia sufre una bajada brusca, no se ha detectado la causa, esto hace que la energía producida sea baja, hasta que el sistema se recupera paulatinamente, durante el otoño e invierno. Cabe destacar que el par de electrodos 2-3 tiene una mejor recuperación que el par 1-4. La recuperación hace que la potencia se vaya incrementando y así también la energía eléctrica generada.



Datos eléctricos del ElectroWetLand en el periodo de monitorización eléctrica que comprende desde marzo del 2022 a marzo de 2023.

El sistema de 50 m² ha sido capaz de generar hasta 19 mW de potencia, que equivale a una densidad de potencia de 0,4 mW/m², sensiblemente inferior a los datos obtenidos en pre-pilotos desarrollados y operados por Leitat en sus instalaciones, donde se han alcanzado valores de 10 mW/m². La limitada potencia generada es debido a varias razones, alguna de las cuales se han comentado anteriormente, como la resistencia externa fija que no permite operar al punto de máxima potencia y también a un factor de escala, que incrementa las resistencias eléctricas disminuyendo el rendimiento eléctrico. Aun así, se ha demostrado la capacidad del sistema de generar electricidad a una escala de 50 m² sin un control exhaustivo del sistema y el sistema ha generado 115 Wh eléctricos en un año de funcionamiento y monitorización, esto equivale a cargar un teléfono móvil por mes, aproximadamente. Esto muestra la capacidad del sistema, incluso sin estar optimizada la recuperación eléctrica, para generar suficiente electricidad con la que alimentar sensores (pH, conductividad, caudal, etc.) y enviar datos para monitorizar online el funcionamiento del tratamiento sin tener que cargar externamente baterías o poner una línea de electricidad externa.

7. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Se sabe que las bacterias del género *Geobacter* tienen una tasa de duplicación de aproximadamente 20 horas en laboratorio, pudiendo oscilar entre las 16 y las 24 h según las condiciones ambientales, fundamentalmente de pH y temperatura que idealmente deben estar en un rango pH (6.2, 7.4) y Tª (22, 30) °C.

Alcanzar la tasa de duplicación requiere de un tiempo de adaptación previo, y se detiene al alcanzarse el equilibrio estacionario con los nutrientes disponibles, o por modificación de las condiciones ambientales. En general el crecimiento se detiene cuando $\text{pH} < 5.8$ o $\text{pH} > 8$, o con temperaturas inferiores a 10°C o superiores a 36°C.

Por otra parte, el carrizo encuentra que su rango óptimo de temperatura es entre los 12 y los 23°C. En general los principales procesos que se ven afectados por la temperatura en el humedal son la eliminación de DBO_5 y nitrógeno amoniacal, así como la concentración de oxígeno disuelto.

La variabilidad de las condiciones ambientales de Valladolid hace imperativo el uso de un tratamiento preliminar mediante fosa séptica o similar, que además limite la saturación al humedal con elevado contenido de sólidos, lo proteja durante la época de bajas temperaturas, con mucho menor rendimiento de sus procesos biológicos. No obstante, en general el rendimiento del humedal ha sido muy satisfactorio, así como el del conjunto del sistema, adaptándose bien a las variaciones tanto de las condiciones ambientales como de la carga hidráulica.

Con todo, según los investigadores de Leitat, la aplicación de un tratamiento terciario y una desinfección apropiada, permitiría el tratamiento del agua residual en algunas zonas para su reutilización *in situ*, en aplicaciones como la limpieza de calles o el riego de jardines. De igual forma, la energía generada podría ahorrar parte de los costes alimentar el control de la calidad del agua de la planta o permitir una monitorización a distancia del proceso sin el uso de baterías o red eléctrica externa.

Por otra parte, se sabe que un humedal puede servir de eficaz protección ante cualquier incidente en una depuradora convencional, resultando más efectivo y controlable en caso de implementar procesos bioelectroquímicos.

8. FUTURO

Para finalizar, desde Aquavall queremos ofrecer nuestra particular visión de lo que puede evolucionar este tipo de tecnologías en el futuro, confiando con ello en suscitar un mayor interés del lector en ellas.

Así, en un orden cronológico creciente, pensamos que el futuro podría traer :

- Mejor comprensión de las interacciones complejas que se producen en la zona de contacto entre microbios y electrodos, tanto a nivel biológico como fisicoquímico, que permiten que los microbios intercambiar electrones con los electrodos del sistema.
- Mejora de los materiales utilizados en los electrodos para aumentar la actividad de las bio películas, tanto en las reacciones de oxidación, como también en las de reducción en el cátodo para descontaminación de agua.
- Simplificación de la fabricación y reducción de costes en la producción de electrodos apropiados para descontaminación.
- Selección genética de los microorganismos utilizados en la bioelectroquímica para que resulten más eficientes o se adapten a las condiciones operativas o los contaminantes a degradar.
- Aceptación por la sociedad de los costes de prevención de la salud asociados al uso del agua.
- Verificación de la teoría de las geobaterías electroquímicas gigantes, consistente en la identificación en el subsuelo de depósitos naturales de grafito que puedan estar conectando diferentes estratos con distinto potencial redox, como ambientes anóxicos y anaerobios, y que podrían actuar como aceptador final de electrones a largo plazo, y donante para los microbios circundantes, de manera similar a lo descrito en el lecho marino.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Azwar, M.Y., Hussain, M.A., y Abdul-Wahab, A.K. (2014). Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 158-173.
- Bajracharya, S., Sharma, M., Mohanakrishna, G., Benneton, X. D., Strik, D. P., Sarma, P. M., y Pant, D. (2016). An overview on emerging bioelectrochemical systems (BESs): Technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery, chemical production and beyond. *Renewable Energy*, 98, 153-170.
- Biffinger, J.C., Byrd, J.N., Dudley, B.L., y Ringeisen, B.R. (2008). Oxygen exposure promotes fuel diversity for *Shewanella oneidensis* microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(6), 820-826.
- Bond, D.R., y Lovley, D.R. (2003). Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(3), 1548-1555.
- Borjas, Z. (2012). Biodregadación electrogénica de acetato en pilas de combustible microbianas. Trabajo fin de Máster. Universidad de Alcalá de Henares.
- Borjas, Z. (2016). Physiological and operation strategies for optimizing geobacter-based electrochemical systems. Tesis doctoral. Universidad de Alcalá de Henares.
- Donovan, C., Dewan, A., Heo, D., Lewandowski, Z., y Beyenal, H. (2013). Sediment microbial fuel cell powering a submersible ultrasonic receiver: New approach to remote monitoring. *Journal of Power Sources*, 233, 79-85.
- Du, Z., Li, H., y Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*, 25(5), 464-482.
- Esteve-Núñez, A. (2008). Bacterias productoras de electricidad. *Revista Actualidad Sociedad Española de Microbiología*, volumen, 38-43.
- Franks, A.E., y Nevin, K.P. (2010). Microbial fuel cells, a current review. *Energies*, 3(5), 899-919.
- González del Campo, A. (2015). Valorización energética y tratamiento de efluentes mediante celdas de combustible microbiana. Tesis doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha.
- Gude, V.G. (2016). Wastewater treatment in microbial fuel cells—an overview. *Journal of Cleaner Production*, 122, 287-307.
- He C.S., Mu Z.X., Yang H.Y., Wang Y.Z., Mu Y. y Yu, H.Q. (2015). Electron acceptors for energy generation in microbial fuel cells fed with wastewaters: A mini-review. *Chemosphere*, 140, 12-17.
- He, L., Du, P., Chen, Y., Lu, H., Cheng, X., Chang, B., y Wang, Z. (2017). Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 388-403.
- Hong, Y., y Gu, J.D. (2009). Bacterial anaerobic respiration and electron transfer relevant to the biotransformation of pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(8), 973-980.

- Huggins, T., Fallgren, P.H., Jin, S., y Ren, Z.J. (2013). Energy and performance comparison of microbial fuel cell and conventional aeration treating of wastewater. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 6(2).
- Ieropoulos, I.A., Greenman, J., Melhuish, C., y Hart, J. (2005). Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology*, 37(2), 238-245.
- IPCC. (2014). Cambio climático. Contribución del Grupo de trabajo III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/WG3AR5_SPM_brochure_es.pdf.
- Kadier, A., Simayi, Y., Abdeslahian, P., Azman, N.F., Chandrasekhar, K., y Kalil, M.S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427-443.
- Khaled, F., Ondel, O., y Allard, B. (2016). Microbial fuel cells as power supply of a low-power temperature sensor. *Journal of Power Sources*, 306, 354-360.
- Kim, J. R., Dec, J., Bruns, M. A., & Logan, B. E. (2008). Removal of odors from swine wastewater by using microbial fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(8), 2540-2543.
- Leong, J.X., Daud, W.R.W., Ghasemi, M., Liew, K.B., y Ismail, M. (2013). Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 575-587.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., y Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181-5192.
- Lovley, D.R. (2008). The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(6), 564-571.
- Lovley, D.R., Ueki, T., Zhang, T., Malvankar, N.S., Shrestha, P.M., Flanagan, K.A., Akluikar, M., Butler, J.E., Giloteaux, L., Rotaru, A.E., Holmes, D.E., Franks, A.E., Orellana, R., Risso, C., y Nevin, K.P. (2011). *Geobacter*: the microbe electric's physiology, ecology, and practical applications. In *Advances in Microbial Physiology*, 59, 1-100.
- Lovley, D.R. (2012). Electromicrobiology. *Annual Review of Microbiology*, 66, 391-409.
- Lovley, D.R. (2017). Electrically conductive pili: Biological function and potential applications in electronics. *Current Opinion in Electrochemistry*, 4(1), 190-198.
- Malvankar, N.S., & Lovley, D.R. (2014). Microbial nanowires for bioenergy applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 88-95.
- McCarty, P.L., Bae, J., y Kim, J. (2011). Domestic wastewater treatment as a net energy producer—can this be achieved? *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7100-7106.
- Methe, B.A., Nelson, K.E., Eisen, J. A., Paulsen, I.T., Nelson, W., Heidelberg, J.F., Wu, D., Wu, M., Ward, N., Beanan, M.J., Dodson, R.J., Madupu, R., Brinkac, L.M., Daugherty, S.C., DeBoy, R.T., Durkin, A.S., Gwinn, M., Kolonay, J.F., Sullivan, S.A.,

- Haft, D.H., Selengut, J., Davidsen, T.M., Zafar, N., Blanco, O., Tran, B., Romero, C., A Forberger,
- H., Weidman, J., Khouri, H., Feldblyum, T.V., Utterback, T.R., Van Aken, S.E., Lovley, D.R., y Fraser, C.M. (2003). Genome of *Geobacter sulfurreducens*: metal reduction in subsurface environments. *Science*, 302(5652), 1967-1969.
 - Mohan, S.V., Velvizhi, G., Modestra, J.A., y Srikanth, S. (2014). Microbial fuel cell: critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 779-797.
 - Mora Collazos, A., y Bravo Montaña, E. (2017). Aislamiento de microorganismos electrogénicos con potencial para reducir cromo hexavalente. *Acta Biológica Colombiana*, 22(1), 27-36.
 - Nealson, K.H., & Rowe, A.R. (2016). Electromicrobiology: realities, grand challenges, goals and predictions. *Microbial Biotechnology*, 9(5), 595-600.
 - Niessen, J., Schröder, U., Harnisch, F., & Scholz, F. (2005). Gaining electricity from in situ oxidation of hydrogen produced by fermentative cellulose degradation. *Letters in Applied Microbiology*, 41(3), 286-290.
 - Oh, S.T., Kim, J.R., Premier, G.C., Lee, T.H., Kim, C., y Sloan, W.T. (2010). Sustainable wastewater treatment: how might microbial fuel cells contribute. *Biotechnology Advances*, 28(6), 871-881.
 - Pandey, P., Shinde, V.N., Deopurkar, R.L., Kale, S.P., Patil, S.A., y Pant, D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*, 168, 706-723.
 - Papaharalabos, G., Greenman, J., Melhuish, C., Santoro, C., Cristiani, P., Li, B., y Ieropoulos, I. (2013). Increased power output from micro porous layer (MPL) cathode microbial fuel cells (MFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26), 11552-11558.
 - Parameswaran, P., Bry, T., Popat, S.C., Lusk, B. G., Rittmann, B.E., y Torres, C.I. (2013). Kinetic, electrochemical, and microscopic characterization of the thermophilic, anode-respiring bacterium *Thermicola ferriacetica*. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4934-4940.
 - Park, J. H., Kang, H. J., Park, K. H., y Park, H. D. (2018). Direct interspecies electron transfer via conductive materials: A perspective for anaerobic digestion applications. *Bioresource Technology*, 254, 300-311.
 - Pascual, M.M. (2012). Una visión global de la crisis energética. *El Ecologista*, (73), 30-34.
 - Patil, S. A., Hägerhäll, C., & Gorton, L. (2012). Electron transfer mechanisms between microorganisms and electrodes in bioelectrochemical systems. *Advances in Chemical Bioanalysis*. Springer, Cham, 71-129.
 - Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M., y Verstraete, W. (2004). Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(9), 5373-5382.
 - Rabaey, K., y Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in Biotechnology*, 23(6), 291-298.
 - Rabaey, K., Angenent, L., y Schröder, U. (2010). *Bioelectrochemical Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*. IWA Publishing, London, UK. 524 pp.

- Rahimnejad, M., Adhami, A., Darvari, S., Zirepour, A., y Oh, S.E. (2015). Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: a review. *Alexandria Engineering Journal*, 54(3), 745-756.
- Reguera, G., Nevin, K.P., Nicoll, J.S., Covalla, S.F., Woodard, T.L., y Lovley, D.R. (2006). Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(11), 7345-7348.
- Reimers, C.E., Tender, L.M., Fertig, S., y Wang, W. (2001). Harvesting energy from the marine sediment– water interface. *Environmental Science & Technology*, 35(1), 192-195.
- Romeva, C.R. (2015). Facturas energéticas de los combustibles fósiles: dependencias y desigualdades. Editorial Octaedro, Barcelona España, 377 pp.
- Richter, H., McCarthy, K., Nevin, K.P., Johnson, J. P., Rotello, V.M., y Lovley, D.R. (2008). Electricity generation by *Geobacter sulfurreducens* attached to gold electrodes. *Langmuir*, 24(8), 4376-4379.
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., y Ieropoulos, I. (2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, 356, 225-244.
- Santos, T.C., Silva, M.A., Morgado, L., Dantas, J.M., & Salgueiro, C.A. (2015). Diving into the redox properties of *Geobacter sulfurreducens* cytochromes: a model for extracellular electron transfer. *Dalton Transactions*, 44(20), 9335-9344.
- Simonte F., Sturm G., Gescher J., y Sturm-Richter K. (2017). Extracellular Electron Transfer and Biosensors. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1-24.
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N., y Flores, M. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: a review. *Process Biochemistry*, 47(12), 1723-1748.
- Srikanth, S., Pavani, T., Sarma, P.N., y Mohan, S.V. (2011). Synergistic interaction of biocatalyst with bio-anode as a function of electrode materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), 2271-2280.
- Stams, A.J., De Bok, F.A., Plugge, C.M., Eekert, V., Miriam, H.A., Dolfig, J., y Schraa, G. (2006). Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environmental Microbiology*, 8(3), 371-382.
- Tender, L.M., Gray, S.A., Groveman, E., Lowy, D.A., Kauffman, P., Melhado, J., Tyce R.T., Flynn, D., Petrecca, R., y Dobarro, J. (2008). The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: powering a meteorological buoy. *Journal of Power Sources*, 179(2), 571-575.
- Thomas, Y.R., Picot, M., Carer, A., Berder, O., Sentieys, O., y Barrière, F. (2013). A single sediment-microbial fuel cell powering a wireless telecommunication system. *Journal of Power Sources*, 241, 703-708.
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. (2017). World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables. https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/Files/WPP2017_KeyFindings.pdf
- Wang, H., Park, J.D., y Ren, Z.J. (2015). Practical energy harvesting for microbial fuel cells: a review. *Environmental Science & Technology*, 49(6), 3267-3277.
- Winfield, J., Gajda, I., Greenman, J., y Ieropoulos, I. (2016). A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 215, 296-303.

- Yilmazel, Y. D., Zhu, X., Kim, K.Y., Holmes, D.E., y Logan, B.E. (2018). Electrical current generation in microbial electrolysis cells by hyperthermophilic archaea *Ferroglobus placidus* and *Geoglobus ahangari*. *Bioelectrochemistry*, 119, 142-149.
- Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., y Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4427-4435.
- Zhou, T., Han, H., Liu, P., Xiong, J., Tian, F., y Li, X. (2017). Microbial Fuels Cell-Based Biosensor for Toxicity Detection: A Review. *Sensors*, 17(10), 2230.

The logo features the word "AQUAVALL" in a bold, sans-serif font. The letters "AQUA" are in a medium blue, while "VALL" is in a darker blue. The text is centered within a white teardrop shape, which is itself nested inside a larger light blue teardrop, all set against a background of concentric light blue circles.

AQUAVALL