

Sistemes bioelectroquímics: una tecnologia innovadora per a la valorització d'aigües residuals urbanes i industrials

Bioelectrochemical systems: An innovative technology for urban and industrial wastewater valorisation

Pau Bosch-Jiménez, Daniele Molognoni, Clara Corbella, Pau López, Sergio Aguado, Martí Aliaguilla i Eduard Borràs
Centre Tecnològic LEITAT

Resum: Aquest article tracta dels sistemes bioelectroquímics (BES, *bioelectrochemical systems*), dels quals es descriu el funcionament, les aplicacions que tenen i els elements clau que els componen (els elèctrodes i les membranes que integren aquest tipus de reactors). A més, a partir de la recerca realitzada per LEITAT, es descriuen diverses aplicacions, processos i rendiments dels BES, com són les cel·les de combustible microbianes, els *electrowetlands*, les cel·les de dessalinització microbianes, els BES per a la producció de biocombustibles i els BES per a l'eliminació de contaminants o per a la recuperació de nutrients.

Paraules clau: Sistemes bioelectroquímics, biometà, nutrients, aiguamolls construïts, bioremediació, digestió anaeròbica, electrofermentació.

Abstract: This article describes the bioelectrochemical systems, including the operating principle, technology applications, key components, electrodes and membranes of the BES reactor. Additionally, on the basis of research carried out by LEITAT, a description is given of some of the applications, processes, and performances of BES systems, including the microbial fuel cell, electrowetlands, microbial desalination cells, BES systems for the production of biofuels, and BES systems for the elimination of contaminants and for the recovery of nutrients.

Keywords: Bioelectrochemical systems, biomethane, nutrients, constructed wetlands, bioremediation, anaerobic digestion, electrofermentation.

Introducció

Els sistemes bioelectroquímics (BES) són una tecnologia innovadora fruit de la sinergia entre dues ciències, l'electroquímica i la biotecnologia, per tal com integren elèctrodes (ànode i càtode) dins de reactors biològics. En lloc de fer servir catalitzadors químics, en els BES hi ha microorganismes electroactius amb capacitat per a intercanviar electrons amb l'elèctrode, ja sigui adherint-se damunt la superfície dels elèctrodes, generant un biofilm o com a biomassa en suspensió. Aquests microorganismes s'utilitzen com a catalitzadors biològics per a dur a terme diferents reaccions d'oxidació a l'ànode i de reducció al càtode. La capacitat dels microorganismes de transferir electrons fora de la seva membrana cel·lular, cap a un elèctrode sòlid, va ser descoberta per Potter ja el 1911 [1]. Tanmateix, no ha estat fins a l'inici d'aquest segle que s'ha observat el gran potencial d'aquesta tecnologia per al tractament d'aigües residuals amb la generació o recuperació d'energia elèc-

trica, mitjançant la tecnologia BES anomenada *cel·la de combustible microbiana* (MFC, *microbial fuel cell*) [2, 3]. A partir del 2005, aproximadament, s'han descobert i desenvolupat altres aplicacions BES amb més potencial tecnoeconòmic, gràcies a la flexibilitat de la tecnologia, que permet no només recuperar electricitat, sinó també aplicar-ne a través d'un circuit extern per dur a terme reaccions redox termodinàmicament desfavorables [4]. Entre aquestes aplicacions, trobem la dessalinització (per mitjà de cel·les de dessalinització microbianes, MDC, *microbial desalination cells*) [5]; la recuperació de nutrients [6], i el tractament d'aigües contaminades amb metalls [7, 8], hidrocarburs [9] o antibiòtics [10], entre altres contaminants, mitjançant el procés anomenat *electro-bioremediació*. Finalment, cal destacar que els BES, a partir de l'aplicació d'energia elèctrica externa, també poden ser utilitzats per a generar biocombustibles com l'hidrogen (amb cel·les d'electròlisi microbianes, MEC, *microbial electrolysis cells*) [11, 12], el metà [13, 14], alcohols [15] o altres químics de valor afegit [16] a partir de la reducció del CO₂ mitjançant les tecnologies BES anomenades *cel·les d'electrosíntesi microbianes* (MES, *microbial electrosynthesis cells*). Quan l'objectiu és emmagatzemar excedents d'energia elèctrica procedents, per exemple, d'un entorn renovable, els BES entren en l'abast de les tecnologies anomenades *power-to-gas / chemical* [14].

Les aplicacions descrites al paràgraf anterior presenten els BES com un sistema d'actualització i millora de diferents processos —com la dessalinització o la bioremediació. No obstant això, el potencial excepcional dels BES es troba en la capacitat que tenen de transformar les actuals estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) en electrobiorefineries, és a dir, plantes més eficients energèticament i generadores de combustibles sostenibles i de productes químics de valor afegit [17]. Avui en dia, les EDAR depuren les aigües residuals per poder retornar-les al medi ambient, tractar-les com un residu i destinar molts recursos —tant energètics com econòmics— a la degradació del seu contingut de matèria orgànica i nutrients. En els últims anys, les tecnologies de tractament s'han anat millorant per a augmentar-ne el rendiment, disminuir-ne la despesa energètica, reduir-ne la producció de fangs biològics i valoritzar-ne el contingut energètic, a través de la producció i l'ús del biogàs. Malgrat això, l'objectiu d'aquestes tecnologies continua sent la destrucció dels contaminants que hi ha a l'aigua residual, sense aprofitar-ne el contingut energètic i/o els recursos. Per a complir amb els reptes i els objectius de sostenibilitat actuals, cal que hi hagi un canvi de paradigma a les EDAR, mitjançant el desenvolupament i la implementació de tecnologies perquè, en comptes de plantes de tractament d'aigües residuals, esdevinguin plantes d'on extreure recursos, sobretot energia i nutrients o altres productes de valor afegit. En aquest marc, els BES tenen el potencial d'aportar moltes solucions, ja que la combinació d'un procés biològic amb un d'electroquímic, en un mateix reactor, permet millorar el rendiment dels processos actuals del tractament d'aigües residuals, des del punt de vista de l'eficiència energètica i de la recuperació de recursos.

La configuració més habitual en els reactors BES consisteix en un ànode i un càtode separats per una membrana (figura 1). A l'ànode, hi té lloc un procés d'oxidació, normalment de la matèria orgànica (procés biòtic, acetat/ HCO_3^- , $E'_0 = -0,28 \text{ V}$ vs. elèctrode estàndard d'hidrogen (SHE) a pH 7) o d'electròlisi de l'aigua (procés abiòtic, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, $E'_0 = 0,82 \text{ V}$ vs. SHE). Al càtode, s'hi produeix la reacció complementària de reducció, que també pot ser abiòtica o biòtica, i depèn de l'aplicació per a la qual s'utilitzin els reactors BES. Per exemple, al càtode, s'hi pot reduir l'oxigen ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E'_0 = 0,82 \text{ V}$ vs. SHE) o s'hi poden produir altres reaccions, com l'evolució d'hidrogen (H^+/H_2 , $E'_0 = -0,41 \text{ V}$ vs. SHE) o la conversió de CO_2 a químics com el metà ($\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$, $E'_0 = -0,28 \text{ V}$ vs. SHE) [18].

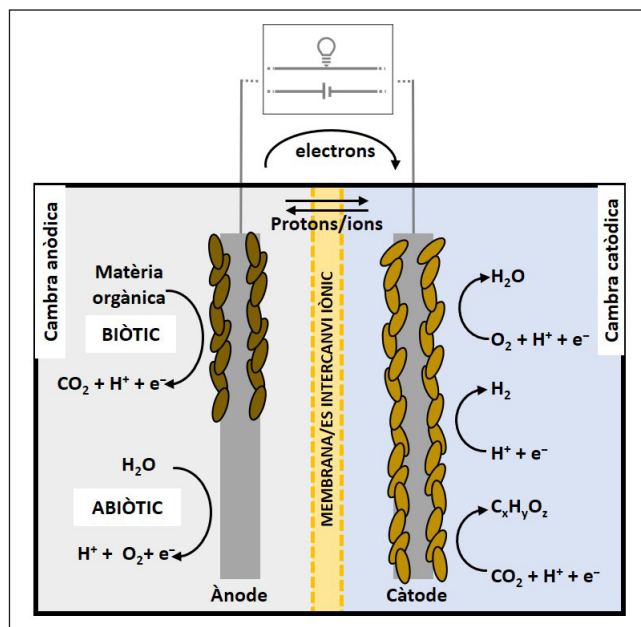


FIGURA 1. Esquema general dels BES. Elaboració pròpia.

Per a la generació d'electricitat en els BES —és el cas de les MFC—, la reacció global ha de ser espontània, és a dir, el voltatge de cel·la resultant de les dues semireaccions ha de ser positiu ($E'_0 \text{ càtode} - E'_0 \text{ ànode} > 0$). A les MFC, l'ànode té sempre la funció de tractar aigua residual mitjançant l'oxidació de matèria orgànica (acetat). Al càtode, generalment hi té lloc la reducció de l'oxigen, de manera que el voltatge teòric resultant de cel·la és 1,10 V. A la pràctica, el voltatge resultant o voltatge de circuit obert (OCV) de les MFC és 0,6-0,7 V, inferior al teòric, a causa dels sobrepotencials dels elèctrodes [19]. En el cas de les MEC i les MES, el voltatge de cel·la resultant de les dues semireaccions és negatiu ($E'_0 \text{ càtode} - E'_0 \text{ ànode} < 0$); aquest procés és més eficient energèticament si s'utilitza un ànode biòtic, respecte a un d'abiòtic, amb electròlisi de l'aigua. Això és així perquè si l'evolució de l'hidrogen es combina amb l'electròlisi de l'aigua a l'ànode, el voltatge de cel·la teòric resultant és $-1,23 \text{ V}$; en canvi, si es combina amb la degradació de matèria orgànica, el voltatge de cel·la teòric resultant és $-0,13 \text{ V}$ [18]. Per tant, un ànode biòtic tindrà un requeriment de voltatge extern inferior i, en aquest aspecte, els BES representen un avantatge potencial respecte dels electrolitzadors comercials pel que fa a la producció d'hidrogen.

Com s'ha comentat anteriorment, els BES tenen tres components clau: l'ànode, el càtode i, usualment, una membrana d'intercanvi iònic que separa els dos electrolíts. Els materials

utilitzats per als ànodes biòtics han de ser robustos mecànicament, resistent a la corrosió, conductors de l'electricitat ($< 1 \text{ ohm cm}$), biocompatibles i hidrofílics, a més de tenir una àrea superficial gran ($> 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$), una porositat elevada ($> 90\%$) i un diàmetre dels porus que superi els $10 \mu\text{m}$. Amb aquests requisits es garanteixen l'estabilitat química de l'elèctrode, una bona conducció dels electrons i la formació del biofilm electroactiu a la superfície de l'elèctrode. Els materials que compleixen millor aquests requisits són els que estan basats en el carboni —com feltres, teixits, fibres, papers, raspalls o grànuls— i, a més, tenen un cost relativament baix, són escalables i se'n pot modificar fàcilment la superfície perquè hi quedin adherits més microorganismes (figura 2) [20].

Segons els materials emprats en el càtode, es diferencien dos tipus principals de càtodes: d'una banda, els d'aire abiòtics —utilitzats en la majoria de les MFC— i, de l'altra, els biòtics —usats en la generació bioelectroquímica d'algun producte. Els materials per als càtodes d'aire —que són similars als que s'utilitzen a les cel·les d'hidrogen de tipus PEM (*polymer electrolyte membrane*)— han de ser resistent a la corrosió i robustos mecànicament, a més de permetre la difusió d'oxigen fins al catalitzador i tenir una conductivitat alta ($< 1 \text{ ohm cm}$), una àrea superficial gran ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$), presència de mesoporus i microporus i un catalitzador per a la reducció d'oxigen. Els materials més usats en els càtodes d'aire són de carboni, com teixits o papers recoberts amb una capa que conté un catalitzador per a la reacció de reducció de l'oxigen, juntament amb polímers aglutinants per a garantir la hidrofobicitat adient, sense pèrdues d'aigua i amb una bona difusió de l'oxigen fins al catalitzador. El catalitzador més eficient és el platí; tanmateix, a causa de l'elevat cost que té,

s'estan desenvolupant alternatives [21, 22]. Pel que fa als càtodes biòtics, els materials utilitzats han de tenir les mateixes característiques que en el cas dels ànodes, perquè han de permetre que els microorganismes electroactius s'hi adhereixin i formin un biofilm. Aquí també és desitjable que el material tingui una bona cinètica d'evolució d'hidrogen, motiu pel qual s'hi inclouen catalitzadors amb aquestes propietats o s'usen elèctrodes metàl·lics d'acer inoxidable, de níquel o de diferents tipus d'aliatges [23].

Entre l'ànode i el càtode és habitual que s'hi incorpori una (o més d'una) membrana d'intercanvi iònic. Perquè hi hagi un bon funcionament del BES, la membrana ha de tenir una resistència elèctrica baixa ($1\text{-}3 \text{ ohm cm}^2$), estabilitat a diferents pH, permeabilitat reduïda a l'aigua i a l'oxigen, poca tendència a quedar bruta tant per espècies químiques com per creixement de biofilm, i un baix cost de producció a escala industrial. A més, en certes aplicacions cal que tingui una selectivitat baixa a diferents ions, i en d'altres, una selectivitat alta a uns ions específics. Les membranes més utilitzades són les polimèriques (Nafion™, Hyflon®, Ultrex®, Fumatec i Membrane International en són els proveïdors principals). També s'han reportat estudis en què es fan servir separadors inespecífics, com fibra de vidre, ceràmica, bosses biodegradables, sorra fina i materials ceràmics [24, 25]. Entre les membranes polimèriques d'intercanvi iònic, podem diferenciar les d'intercanvi catiónic i les d'intercanvi aniónic. A les MFC, les més utilitzades són les membranes d'intercanvi catiónic —com el Nafion™—, però a causa de l'elevat cost que tenen ($> 800 \text{ €/m}^2$) se n'han desenvolupat i estudiat d'altres. En altres aplicacions dels BES —com les MDC—, s'usen en el mateix reactor els dos tipus de membrana, per a permetre la dessalinització, tal com s'explica més endavant [26-29].

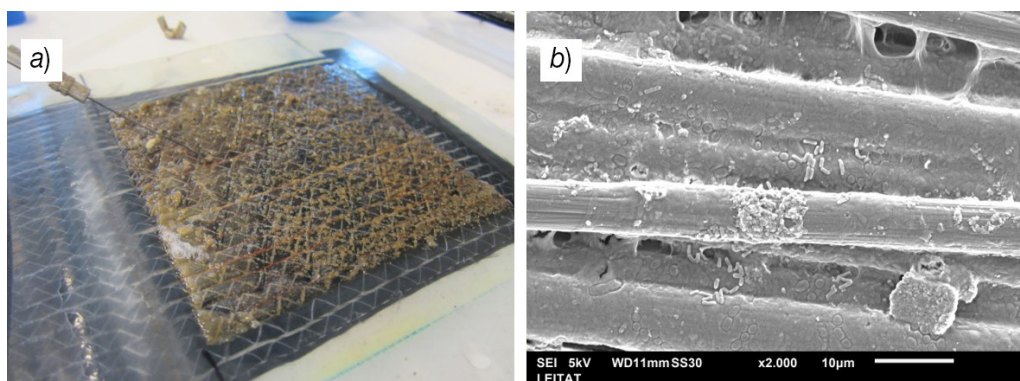


FIGURA 2. Ànode d'una MFC operativa: a) fibres de carboni, amb biofilm electroactiu adherit a la superfície de les fibres. Fotografia dels autors. b) Biofilm sobre un elèctrode de fibres de carboni (imatge obtinguda mitjançant un microscopi de rastreig). Elaboració pròpia.

A continuació i a partir dels estudis i de la recerca que hem dut a terme a LEITAT, es descriuen amb més profunditat diferents aplicacions, processos i rendiments dels BES.

Sistemes bioelectroquímics per al tractament d'aigua residual i la producció d'electricitat

Les cel·les de combustible microbianes (MFC, *microbial fuel cells*) són els primers BES que es van desenvolupar. Tot i que els sistemes MFC han mostrat un alt potencial com a font d'energia renovable i com a tecnologia de tractament d'aigües residuals, la recuperació d'energia mitjançant aigües residuals domèstiques és baixa (12 W/m^3) [30] i existeixen pocs estudis i exemples que demostrin l'escalat de la tecnologia en el rang d'1 fins a 1 000 L de volum tractat d'aigües residuals [31, 32].

Hi ha dos tipus principals de MFC: d'una banda, les MFC de dues cambres amb catòlit líquid —en què normalment s'utilitza ferro-ferricianur (o altres mediadors redox)—, i de l'altra, la MFC de catòde d'aire. La MFC de catòlit líquid és més eficient electroquímicament (experimenta sobrepotencials menors), però des dels punts de vista operatiu i mediambiental no és viable, ja que el catòlit s'ha de canviar o regenerar. La MFC de catòde d'aire té menys capacitat de generació d'electricitat, però la reacció en el catòde només necessita oxigen i el producte és aigua [2]. Per aquest motiu, LEITAT ha focalitzat la seva investigació en les MFC de catòde d'aire.

Des de LEITAT s'han centrat els esforços a desenvolupar catòdes d'aire amb un rendiment elevat de la reacció de reducció

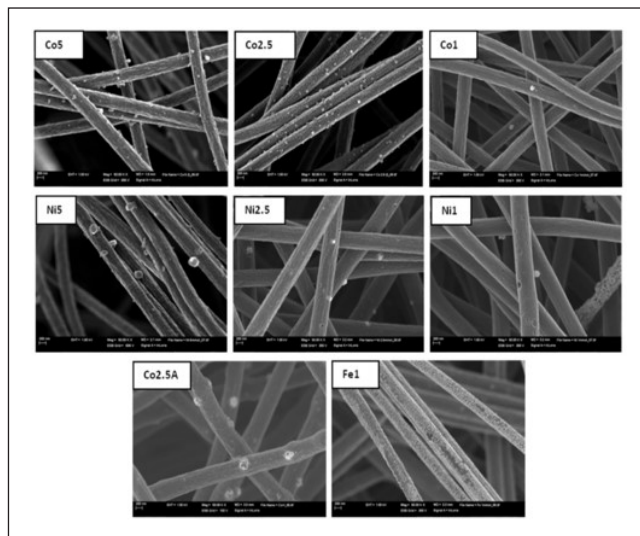


FIGURA 3. Càtodes d'aire desenvolupats per LEITAT consistents en nanofibres de carboni dopades amb diferents concentracions de metalls (níquel, cobalt i ferro). Imatges obtingudes mitjançant un microscopi de rastreig. Reproduït de [22].

d'oxigen (ORR), establert a llarg termini i un baix cost material, fets indispensables per a poder escalar la tecnologia. Es van desenvolupar catòdes d'aire que no contenen platí i compostos de nanofibres de carboni (CNF) dopades amb metalls (Co, Ni o Fe), sintetitzats mitjançant *electrospinning* seguit d'un tractament tèrmic (figura 3). La caracterització física mostra nanopartícules de Co, Ni o Fe, disperses de manera homogènia a través de la matriu macroporosa de CNF amb porositat alta i àrees superficials fins a $573 \text{ m}^2/\text{g}$. Es va dur a terme la caracterització d'ORR dels materials mitjançant voltametries cíclics (figura 4a), els resultats de les quals indiquen que la presència de nanopartícules metàl·liques, juntament amb l'augment dels valors de mesoporositat, milloren l'activitat catalítica del catòde. Aquests materials es van estudiar

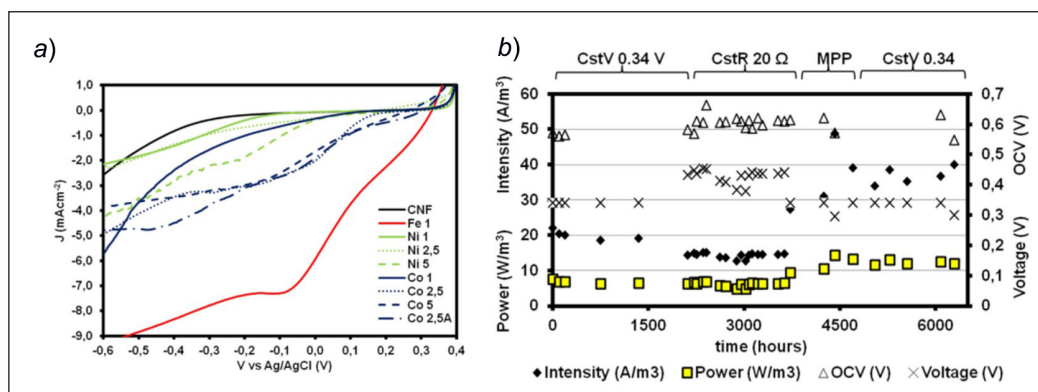


FIGURA 4. a) Escombratge de reducció de la voltmetria cíclica de diferents materials en PBS saturat en O_2 i b) paràmetres elèctrics del funcionament de la MFC. Reproduït de [22].

inicialment en una MFC a escala mL, a nivell de laboratori, fins a realitzar un escalat d'una MFC d'1,5 L i utilitzar l'elèctrode format per CNF dopades amb cobalt com a càtode d'aire. Els resultats van mostrar una estabilitat a llarg termini dels càtodes desenvolupats ($t > 6\,000$ h) i un rendiment elèctric elevat, de manera que s'arriba a densitats de potència elèctrica de fins a $14,4\text{ W/m}^3$ (92 mW/m^2) (figura 4b) [22]. Aquesta MFC es troba operativa d'una manera continuada des de fa cinc anys, la qual cosa representa més de 40 000 hores de funcionament.

Tot i això, per mitjà de la tecnologia MFC no s'ha assolit un grau de viabilitat tecnoeconòmica suficient per a entrar al mercat del tractament d'aigües residuals i de generació d'electricitat. Empreses com Fluence han desenvolupat la tecnologia a escala pilot, però l'única empresa que comercialitza actualment una tecnologia per al tractament d'aigües residuals és Aquacyl [33]. No obstant això, en els últims anys ha augmentat l'interès per combinar aquesta tecnologia amb aiguamolls construïts per al tractament descentralitzat d'aigües residuals [34, 35]. La raó és la sinergia entre les dues tecnologies i que la integració d'una MFC als aiguamolls construïts permet augmentar l'eficiència i la robustesa del tractament, a més de generar potència elèctrica de baixa intensitat per a alimentar *in situ* sensors de qualitat de l'aigua o de l'ambient. LEITAT ha batejat aquesta tecnologia sinèrgica com a *electrowetland*—si bé científicament és coneguda com a *constructed wetland coupled with microbial fuel cells*— i l'ha desenvolupat des del nivell de laboratori fins a l'escala prepilot (figura 5a). Actualment, en el marc del projecte europeu «UrbanGreenUp», se n'està construint una planta de demostració, de 50 m^2 , a Valladolid.

Els *electrowetlands* desenvolupats per LEITAT (figura 5a) són construïts utilitzant grava com a material principal de la matriu filtrant i antracita granulada com a material per als elèctrodes (bioànode i càtode d'aire) de la MFC (figura 5b). S'han fet funcionar i monitorat a llarg termini, utilitzant un medi d'alimentació constituït per una barreja d'aigües residuals sintètiques i reals—demanda química d'oxigen (DQO) de 400 mg/L ; amoni 50 mg/L — i mantenint el temps de retenció hidràulica entre quatre i vuit dies. Elèctricament, s'han fet funcionar sempre com a cel·les de combustible microbianes i a prop del punt de potència màxima. El voltatge s'ha monitorat contínuament a través d'una resistència connectada al circuit elèctric extern. Els resultats indiquen que els *electrowetlands* tenen la capacitat d'eliminar el 95% de matèria orgànica i el 35% d'amoni de les aigües residuals d'entrada. En termes d'energia, han generat una densitat de potència de $4,2\text{ mW/m}^2$. Tal com mostra la figura 6, l'energia generada està molt condicionada per la temperatura ambiental. El seguiment a llarg termini revela que la generació d'energia és un 40% superior a l'estiu ($20\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$) que a l'hivern ($5\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$). Aquests resultats demostren que els *electrowetlands* tenen una bona capacitat de tractament d'aigües residuals i generen prou energia per a alimentar sensors que monitorin el rendiment del tractament de l'aigua residual i els paràmetres ambientals.

Tal com s'ha comentat, tant les MFC com els *electrowetlands* s'han estudiat a nivell de laboratori o a escala pilot, però no a gran escala. Aquesta falta o poca quantitat de projectes d'escalat comporta que aquestes tecnologies actualment estiguin lluny de ser comercialitzades. El motiu de l'absència de la fase d'escalat és que els rendiments (bàsicament elèctrics) a nivell de laboratori no han estat prou elevats per a captar l'atenció de les empreses. A diferència de les MFC, els *electrowetlands*

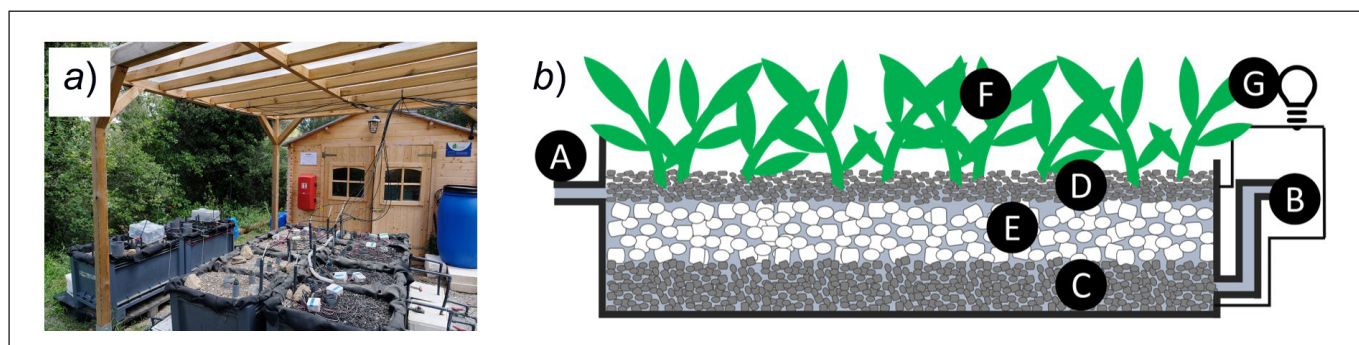


FIGURA 5. a) Prepilots d'*electrowetlands* a LEITAT. Fotografia dels autors. b) Esquema d'un *electrowetland*. A: entrada d'aigua residual, B: sortida d'aigua tractada, C: bioànode compost per antracita granulada i malla d'acer inoxidable amb col·lector de corrent, D: càtode d'aire compost per antracita granulada i malla d'acer inoxidable amb col·lector de corrent, E: separador compost per grava, F: plantes que ajuden a la fitodepuració, i G: sistema de recollida d'energia elèctrica. Elaboració pròpia.

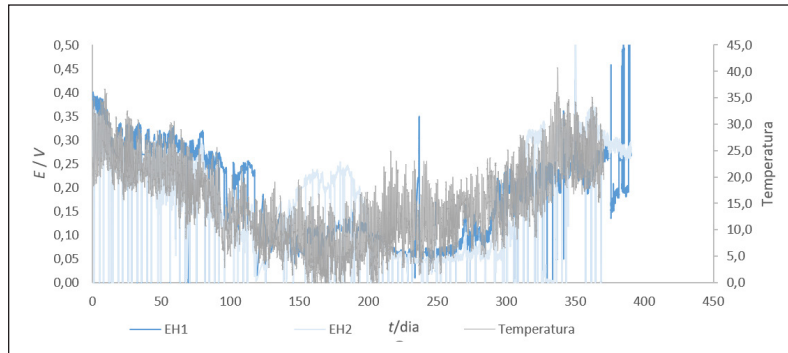


FIGURA 6. Dades elèctriques del voltatge generat per les dues rèpliques de prepilots d'electrowetlands (EH1 i EH2, en blau) fetes funcionar amb una resistència elèctrica externa de 50 ohms. Elaboració pròpia.

presenten un avantatge que pot ser clau en el camí cap a la comercialització. En aquest cas, la integració dels BES en el lilit filtrant té l'objectiu principal de millorar el procés de tractament de l'aigua i no tant de generar energia elèctrica. D'altra banda, l'energia generada és suficient i útil per a alimentar certs sensors ambientals, de manera que no cal cap instal·lació elèctrica externa ni l'ús de bateries, fet que pot ser de molta utilitat per a certes aplicacions de monitoratge de paràmetres ambientals en entorns remots.

Sistemes bioelectroquímics per a la dessalinització

Aconseguir tecnologies sostenibles de dessalinització és important per a combatre l'escassetat d'aigua potable, i encara més si tenim en compte que els oceans i els mars contenen el 97% del total d'aigua de la Terra i que el 40% de la població viu a menys de cent kilòmetres de la costa [36, 37]. Les diferents tecnologies de dessalinització disponibles al mercat es poden classificar en tres categories: 1) mètodes tèrmics, 2) processos de membrana i 3) tècniques de separació de càrregues. La tecnologia de dessalinització de membranes —concretament l'osmosi inversa (RO, *reverse osmosis*)— és la més implementada, ja que representa el 69% de les plantes dessalinitzadores a escala mundial [38]. Tanmateix, aquestes tecnologies actualment requereixen un alt consum d'energia per a produir aigua potable (per exemple, el RO consumeix de 3 a 6 kWh/m³). En aquest sentit, les cel·les de dessalinització microbianes (MDC, *microbial desalination cells*) són BES que presenten un avantatge potencial molt elevat en termes de consum energètic, ja que una aigua residual tipus pot contenir fins a 1,8 kW h/m³ d'energia química, i aquesta energia és utilitzada per la MDC

per a impulsar el procés [39], de manera que s'aconsegueix dessalinitzar aigua amb una despesa energètica baixa.

Les MDC van ser descrites per primer cop per un equip de la Universitat de Pennsilvània (Estats Units), l'any 2009 [5]. Aquests reactors utilitzen el gradient electroquímic, generat entre ànode i càtode, com a força electromotriu per a dessalar corrents salins, d'una manera similar a l'electrodiàlisi. Igual que en el cas de les MFC, durant aquesta darrera dècada s'han desenvolupat diferents configuracions de reactors [28]. La majoria de les MDC descrites es basen en un reactor de tres cambres: una d'anòdica, una altra de catòdica i una cambra mitjana que conté aigua salada (figura 7). Les cambres estan separades per membranes d'intercanvi aniònic i catiònic. Igual que en el cas de les MFC, es genera un corrent elèctric per a la degradació de matèria orgànica a l'ànode i la reducció d'oxigen al càtode. Això causa la migració dels ions de la cambra salina i la dessalinització de l'aigua. D'una manera detallada, els anions (principalment, Cl⁻) migren cap a la cambra anòdica, i els cations (sobretot, Na⁺), cap a la catòdica, a través de membranes d'intercanvi d'anions i cations, respectivament.

LEITAT ha desenvolupat MDC basades en càtode d'aire, per les raons esmentades anteriorment en relació amb les MFC. A més, s'han desenvolupat i caracteritzat diferents càtodes d'aire lliures de platí, entre els quals cal destacar-ne dos. El primer està basat en nanofibres de carboni dopades amb ferro (CNF-Fe) —mètode desenvolupat íntegrament per LEITAT— i el segon fa servir elèctrodes de difusió de gasos basats en MnO₂ (MnO₂-GDE) —desenvolupats per l'empresa alemanya SGL. S'ha analitzat el rendiment dels càtodes d'aire en els reactors MDC, per aconseguir densitats de corrent elèctric de 4,1 mA/cm² i 1,3 mA/cm² per al MnO₂-GDE i el CNF-Fe, res-

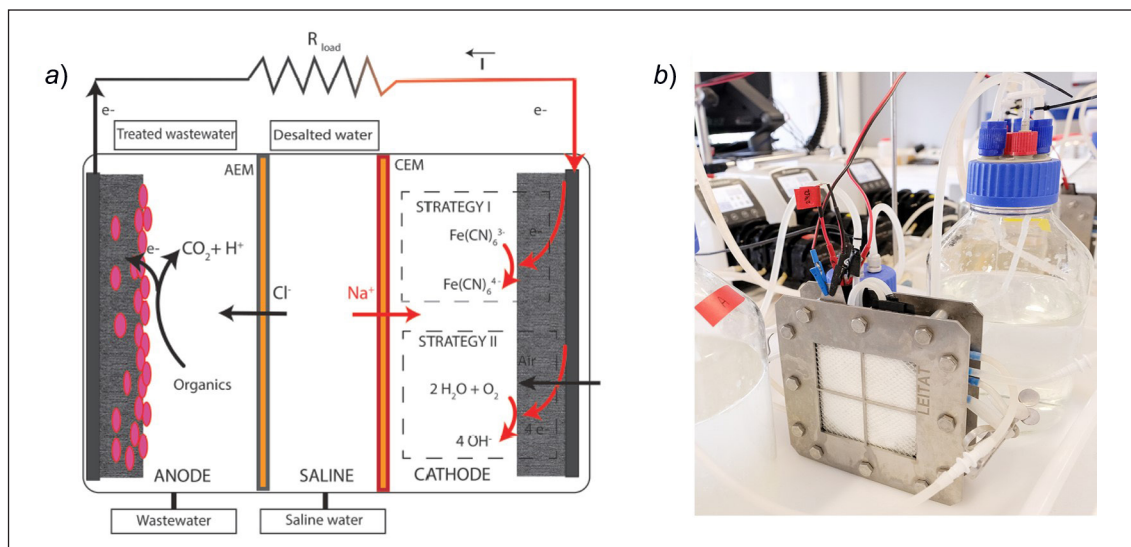


FIGURA 7. a) Esquema de la tecnologia MFC. Reproduït de [40]. b) Imatge d'un reactor MDC desenvolupat a LEITAT. Fotografia dels autors.

pectivament. El rendiment de dessalinització de MDC amb càtodes de MnO_2 -GDE s'ha demostrat que és superior al de MDC basades en CNF-Fe, de manera que les taxes d'eliminació de sal assolides han estat de $4,8 \text{ g/m}^2/\text{h}$ i $3,6 \text{ g/m}^2/\text{h}$, respectivament. En el mateix estudi, també s'ha avaluat per primer cop (segons el nostre coneixement) l'alliberament de nanomaterials durant l'ús de càtodes d'aire en l'operació MDC. Els resultats han mostrat una certa alliberació de catalitzador de càtode, però a una concentració inferior al llindar que representa una amenaça per al medi ambient i la població humana.

En un altre estudi, realitzat conjuntament amb l'institut d'investigació IMDEA, es va comparar l'eficiència de dessalinització de dos tipus diferents de MDC: una de basada en càtode líquid de ferro-ferricianur i l'altra, en càtode d'aire. Ambdues estratègies van assolir una eficiència de dessalinització superior al 90% i es van aconseguir velocitats de dessalinització en el rang de $0,14$ - $0,17 \text{ L/m}^2/\text{h}$ per a aigües salobres i marines amb MDC de càtode de difusió d'aire; i $0,7$ - $1,5 \text{ L/m}^2/\text{h}$ amb MDC de càtode líquid ferro-ferricianur, respectivament. Les dues tecnologies també van mostrar capacitat de degradar la matèria orgànica present a l'anòlit i la generació de corrent elèctric (figura 8). Els resultats confirmen que la MDC de càtode líquid basat en el parell redox ferro-ferricianur té un rendiment més alt que la MDC de càtode d'aire. Així mateix, mostren que la MDC de càtode d'aire pot ser adequada per a la dessalinització d'aigües salobres, malgrat que els índexs de dessalinització nominals són gairebé un ordre de magnitud inferiors als obtinguts mitjançant un mediador redox de

ferro-ferricianur. Tot i el rendiment més alt de la MDC de càtode líquid, aquesta no és viable actualment. Per tal que ho sigui, s'han d'explorar rutes de regeneració del catòlit per a reduir els costos de funcionament i permetre una dessalinització eficient i de baix cost.

Com s'ha comentat, l'avantatge competitiu de la dessalinització amb MDC respecte a altres tecnologies que ja són comercials és que la tecnologia MDC té el potencial de dessalinitzar amb una despesa energètica més petita. Tot i això, actualment la tecnologia no es troba a escala industrial perquè falta millorar-ne el rendiment i, també, superar les limitacions que apareixen quan s'incrementen el volum dels reactors i l'àrea dels elèctrodes. En aquest sentit, actualment la MDC més gran reportada a la literatura científica és de 100 L , i mostra una capacitat parcial de dessalinitzar l'aigua de mar amb una velocitat de dessalinització de $0,077 \text{ L/m}^2/\text{h}$ [41]. En el projecte europeu MIDES, en el qual LEITAT ha participat, s'ha escalat la tecnologia MDC construint i fent funcionar un reactor a escala preindustrial (350 L de cambra salina), fet que constitueix un pas important en l'escalat d'aquesta tecnologia [42].

Sistemes bioelectroquímics per a la producció de biocombustibles

Com s'ha comentat anteriorment, el càtode dels BES es pot fer servir per a reduir el CO_2 a biocombustibles, líquids i/o gasosos. En aquest cas, es parla de cel·les d'electrosíntesi micro-

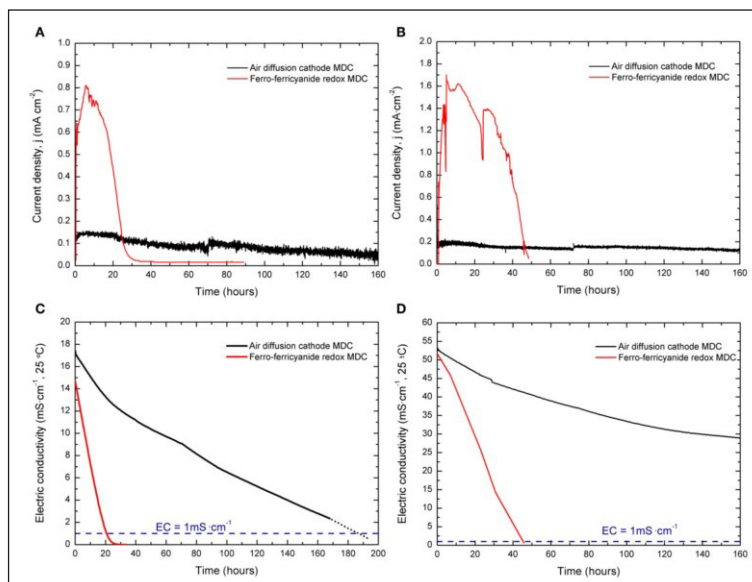


FIGURA 8. Resultats experimentals de la MDC de càtode de difusió d'aire (negre) i de la MDC de càtode líquid. A i B: densitat de corrent en funció del temps per a la dessalinització d'aigües salobres i de mar; C i D: conductivitat en funció del temps per a la dessalinització d'aigües salobres i de mar. Reproduït de [40].

bianes (MES, *microbial electrosynthesis cells*), i en aquests processos sempre cal invertir energia elèctrica addicional per a aconseguir reaccions que termodinàmicament no serien espontànies. Quan es tracta de productes líquids (dissolts en medi aquós), s'ha demostrat principalment la conversió de CO_2 a acetat / àcid acètic ($E'_0 = -0,28 \text{ V vs. SHE}$) [43]. En alguns estudis, també, s'ha reportat la producció mitjançant MES de productes orgànics amb 4-6 àtoms de carboni (C4-C6; per exemple, butanol a $-0,30 \text{ V}$, hexanol a $-0,39 \text{ V vs. SHE}$) [44]. En el cas de compostos gasosos, els vectors energètics principals produïbles al càtode d'un sistema MES són hidrogen i metà [45]. El metà pot ser produït directament de la reducció de CO_2 ($E'_0 = -0,24 \text{ V vs. SHE}$) o, més sovint, a través de la producció intermèdia de H_2 ($E'_0 = -0,41 \text{ V vs. SHE}$) i el seu ús posterior per a la reducció del CO_2 . En els dos últims casos, els microorganismes electroactius implicats en el procés de reducció s'anomenen *electrometanogènics*.

Els mateixos vectors energètics, líquids i gasosos, es poden produir a través de la fermentació de substrats orgànics (sucres, midó), de residus vegetals (procedents de l'agricultura o de la cadena alimentària), d'aigües residuals i de fangs resultants del seu tractament [46]. Quan els BES s'integren a dins d'un procés de fermentació, es parla d'electrofermentació (EF). L'EF és definida com una fermentació espontània, influenciada electroquímicament o, en altres paraules, un procés elec-

troquímic per a controlar una fermentació, mitjançant el corrent elèctric [47]. Aquesta tecnologia és l'última que s'ha afegit al «vocabulari» dels BES, tot i que la capacitat de modificar electroquímicament el metabolisme de microorganismes fermentatius s'havia demostrat per primera vegada el 1988 [48].

A LEITAT, hem treballat principalment en processos d'EF, per a la producció de biocombustibles gasosos (biometà) i líquids (butanol). Primerament, la investigació s'ha centrat a integrar un reactor de digestió anaeròbica (AD, *anaerobic digestion*) amb un sistema de cel·les d'electròlisi microbianes (MEC, *microbial electrolysis cells*) —AD-MEC— per a tractar els fangs de depuració produïts en una EDAR, a través de la inserció directa dels elèctrodes (ànode i càtode) a dins del cos del reactor (projecte «Smart Green Gas»). A l'ànode, els àcids grassos volàtils, produïts durant la primera etapa de la fermentació anaeròbica dels fangs, són oxidats per un biofilm electroactiu. Al càtode, el CO_2 generat en el procés d'oxidació es redueix a metà, directament o indirectament, gràcies als electrons provinents de l'ànode i al voltatge elèctric aplicat a la MEC (1,8 V). D'aquesta manera, s'aconsegueix augmentar la capacitat de tractament de la planta, reduint el temps de residència dels fangs, amb una millora de la qualitat del biogàs resultant (amb més contingut de metà). A l'EDAR de Lleida, en col·laboració amb les empreses Dimasa i FCC Aqualia, es va fer



FIGURA 9. Planta pilot AD-MEC instal·lada a l'EDAR de Lleida. Fotografia dels autors.

funcionar una planta pilot de 200 L durant més de sis mesos per a demostrar la viabilitat de la tecnologia en un entorn real (figura 9). El biogàs produït per la planta AD-MEC té un contingut de metà del 68 % (v/v), comparat amb el 60 % que es troba en el biogàs del digester anaeròbic de referència, alimentat amb el mateix fang [49].

En el projecte «Power2Biomethane», la mateixa tecnologia AD-MEC s'ha utilitzat per al tractament d'aigües residuals urbanes, amb la generació/recuperació de biometà (biogàs amb contingut de $\text{CH}_4 > 95\%$ v/v), integrant un sistema de contactors de membrana amb el qual es pot saturar l'aigua amb CO_2 , provinent de la purificació (*upgrading*) del biogàs (figura 10).

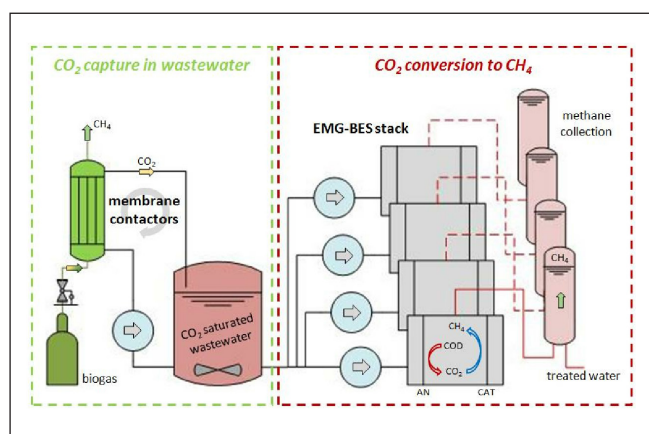


FIGURA 10. Integració de contactors de membrana i sistema AD-MEC. Reproduït de [50].

En el projecte, es preveia fer servir excedents d'energia elèctrica produïda mitjançant fonts renovables (solar o eòlica) per a alimentar la planta AD-MEC, i així aconseguir un emmagatzematge

químic d'aquests excedents elèctrics en forma de biocombustible (tecnologia *power-to-gas*) [51]. D'aquesta manera es podrien connectar les xarxes elèctrica, de gas natural i d'aigües residuals. Al final del projecte, un prototip bioelectroquímic format per un apilament (*stack*) de 45 cel·les (32 L de volum) s'ha fet funcionar durant més d'un any, alimentat amb un voltatge de 0,7 V i s'ha aconseguit una producció de biometà de $147 \text{ L-CH}_4/\text{m}^3/\text{dia}$, amb una eficiència d'emmagatzematge energètic del 42-47 % [13] (figura 11).



FIGURA 11. Prototip AD-MEC integrat amb contactors de membrana, per a la recuperació de biometà d'aigua residual saturada amb CO_2 . Fotografia dels autors.

En el marc dels sistemes *power-to-gas*, s'ha detectat que el límit principal de la tecnologia AD-MEC és la baixa densitat de corrent/potència elèctrica consumida ($<1 \text{ A/m}^2$, $<10 \text{ W/m}^3$) [52]. Això comporta la necessitat de disposar de volums/superfícies molt elevats per a l'emmagatzematge d'energia. El projecte ROBINSON, en el qual LEITAT participa, té l'objectiu, entre d'altres, de millorar la densitat energètica de la tecnologia AD-BES. La implementació d'electrodes metàl·lics en 3D, dissenyats i fabricats mitjançant impressió additiva, per tal d'augmentar-ne l'àrea superficial ($> 50 \text{ m}^2/\text{m}^3$), és un dels aspectes més nous del projecte, que en pocs casos s'ha reportat a la literatura de BES.

Si passem al cas dels biocombustibles líquids, LEITAT participa actualment en el projecte BIOCON- CO_2 . L'objectiu principal del projecte és la captura i conversió del CO_2 a productes químics de valor afegit, a través de diferents processos biològics, entre els quals hi ha l'EF. Fins avui s'ha aconseguit una prova de concepte d'EF de glucosa a alcohols, utilitzant un cultiu pur de *Clostridium beijerinckii*. En el projecte, s'ha demostrat que la selecció d'un potencial catòdic adequat augmenta la velocitat de producció dels alcohols i la selectivitat, en termes de producció de butanol, amb la conseqüència d'un procés més ràpid i energèticament més eficient.

Sistemes bioelectroquímics per a l'eliminació de contaminants i nutrients

Un altre camp d'aplicació dels BES és l'eliminació de contaminants en sòls i aigües subterrànies, l'anomenada *bioelectroremediació*. Hi ha diferents contaminants que no es poden eliminar per falta de donadors o acceptors d'electrons en el medi ambient. En aquests casos, els BES representen una plataforma tecnològica amb un gran potencial d'aplicació, ja que permeten modular el flux d'electrons en poblacions microbianes d'entorns contaminats, sense que calgui afegir-hi substrats ni forçar l'aeració, cosa que redueix el cost del procés de tractament [53].

Existeixen un gran nombre d'arquitectures de reactors BES per a dur a terme l'electrobioremediació. D'una banda, hi ha reactors amb arquitectures complexes que utilitzen diverses cambres i membranes, generalment aplicades al tractament d'aigües subterrànies tant *in situ* com *ex situ* [54]. De l'altra, trobem reactors amb unes arquitectures que solen ser menys complexes —majoritàriament de dues cambres [55] o, fins i tot, un simple element conductor [56] que connecta zones amb diferent potencial redox— i habitualment s'usen per al tractament de sòls *in situ*.

En el cas de les aigües subterrànies, la majoria d'aplicacions de les tecnologies BES s'han centrat en l'eliminació de nitrats i, també, de diferents famílies d'hidrocarburs i metalls, tal com han reportat recentment Ceconet i coautors. Pel que fa al tractament de sòls, els BES s'han estudiat sobretot per a

l'eliminació d'hidrocarburs —i, en menor grau, pesticides—, mitjançant processos d'oxidació associats a l'ànode [55].

Abans de l'adopció d'aquestes tecnologies per part d'empreses del mercat de la bioremediació, cal resoldre diversos reptes tecnològics a fi de millorar l'efectivitat del procés, com ara abaixar el cost dels reactors, fomentar la interacció elèctrode-microorganisme i millorar la biodisponibilitat dels contaminants per als microorganismes en els elèctrodes.

En aquest sentit, LEITAT participa en el projecte europeu «Greener», en què desenvolupa tecnologies per a eliminar diferents famílies de contaminants en matrius distintes. En aquest context, s'estan estudiant a nivell de laboratori tecnologies per a: a) recuperar metalls d'aigües en forma de productes d'alt valor afegit, b) eliminar hidrocarburs mitjançant l'electroestimulació d'una població microbiana d'un aquífer contaminat, c) eliminar antibiòtics mitjançant biofilms electroactius en cel·les MFC i *electrowetlands*, d) eliminar pesticides per reducció amb un consum energètic baix, e) millorar l'arquitectura de les cel·les de combustible microbianes de sediments (SMFC) per a l'eliminació d'hidrocarburs i f) incorporar barres de material conductor com una alternativa a l'aeració en ecocel·les per a tractar sòls contaminats per metalls i hidrocarburs. En el decurs del projecte, una part de les tecnologies faran el salt del laboratori a l'escala pilot per tal de ser validades en condicions reals.

Finalment, els BES també poden tenir un paper rellevant per a evitar l'alliberació de nutrients al medi ambient i/o recuperar-los d'efluents amb una càrrega elevada (com ara purins, aigües negres i similars). Igual que en els casos anteriors, diver-

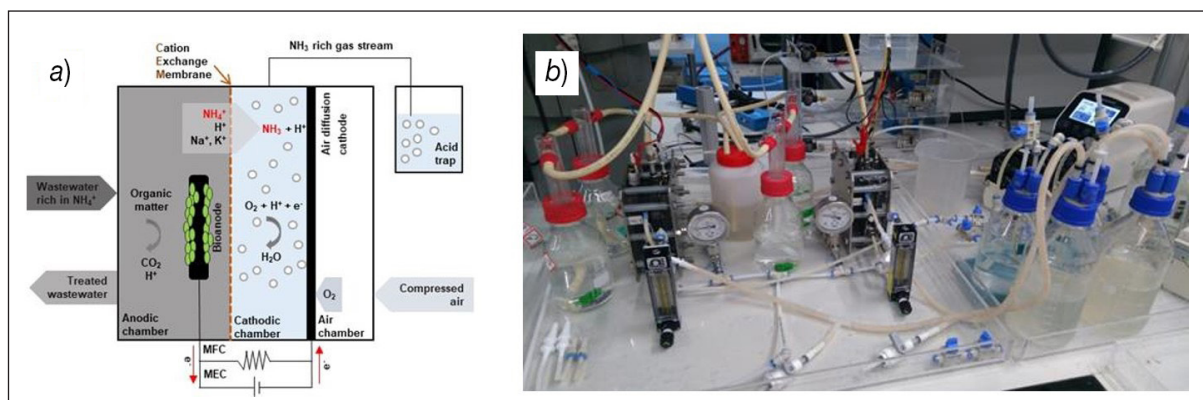


FIGURA 12. a) Esquema d'un reactor BES per a la recuperació de nitrogen. Elaboració pròpia. b) Plataforma experimental per a l'estudi de la recuperació de nitrogen en BES. Fotografia dels autors.

sos autors han reportat diferents arquitectures per a recuperar nitrogen i fòsfor (principalment, d'efluents líquids) i, fins i tot, s'han produït fertilitzants. En aquesta temàtica, LEITAT —en el context del projecte europeu «Run4life»— ha treballat en el desenvolupament d'un sistema per a produir un fertilitzant líquid basat en una MEC a partir de la recuperació de nitrogen d'aigües residuals (figura 12). Aquest sistema permet recuperar 9,6 g N-NH₄⁺/m²/dia (en relació amb els metres quadrats de membrana d'intercanvi catiònic del reactor MEC) del contingut inicial com a fertilitzant líquid a un consum energètic de tan sols 1,6 kW h per kg de nitrogen recuperat, un resultat inferior als reportats prèviament a la literatura. Aquesta tecnologia tan prometedora es continuarà desenvolupant en el marc del nou projecte europeu «Vivaldi», en què s'espera poder escalar la tecnologia i validar-ne el funcionament amb efluents reals a escala pilot.

Conclusions

Els sistemes bioelectroquímics (BES) són una tecnologia en desenvolupament amb un gran potencial per a contribuir a millorar la sostenibilitat de diferents aplicacions, com el tractament d'aigües residuals. Els BES poden ser emprats per a generar electricitat (baixa densitat de potència elèctrica); per a dessalinitzar aigua; per a eliminar i/o recuperar nutrients, metalls o altres productes de valor afegit d'aigües residuals, o per a descarbonitzar l'economia mitjançant la producció de H₂ o la conversió de CO₂ a combustibles i compostos químics essencials. No obstant això, aquests sistemes encara no es troben a una escala industrialment rellevant, ja que tenen diferents limitacions i reptes tecnològics que cal superar. Primerament, se n'ha d'augmentar el rendiment. Per tal d'aconseguir-ho, el paràmetre clau és incrementar la densitat de corrent elèctric d'aquests sistemes mitjançant elèctrodes i membranes optimitzats, millorar la seva interacció amb els microorganismes i optimitzar el disseny dels reactors. Una altra limitació actual són els elevats costos d'inversió i d'operació de la tecnologia, a causa de l'economia d'escala, l'ús de components cars i el baix rendiment dels sistemes. En aquest sentit, calen projectes en l'àmbit industrial per a estudiar l'efecte de l'escalat en el rendiment i el cost. Tot i això, actualment els sistemes bioelectroquímics tenen uns avantatges competitiu importants respecte d'altres tecnologies —com una eficiència energètica més gran— i poden ser una tecnologia clau per a transformar les

actuals depuradores en electrobiorefineries, ja que permeten la valorització de les aigües residuals, amb la integració de diferents xarxes energètiques com són la del gas i la de l'electricitat.

Referències i altres fonts

- [1] POTTER, M. C. «Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds». *Proc. Royal Soc. B: Biol. Sci.* (1911), p. 260-276.
- [2] LOGAN, B. E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRÖDER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K. «Microbial fuel cells: Methodology and technology». *Environ. Sci. Technol.* [en línia], 40 (17) (2006), p. 5181-5192. <<https://doi.org/10.1021/es0605016>>.
- [3] SANTORO, C.; ARBIZZANI, C.; ERABLE, B.; IEROPOULOS, I. «Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review». *J. Power Sources* [en línia], 356 (2017), p. 225-244. <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109>>.
- [4] WANG, H.; REN, Z. J. «A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology». *Biotechnol. Adv.* [en línia], 31 (8) (2013), p. 1796-1807. <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.10.001>>.
- [5] CAO, X.; HUANG, X.; LIANG, P.; XIAO, K.; ZHOU, Y.; ZHANG, X.; LOGAN, B. E. «A new method for water desalination using microbial desalination cells». *Environ. Sci. Technol.* [en línia], 43 (18) (2009), p. 7148-7152. <<https://doi.org/10.1021/es901950j>>.
- [6] KELLY, P. T.; HE, Z. «Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review». *Bioresour. Technol.* [en línia], 153 (2014), p. 351-360. <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.046>>.
- [7] WANG, Z.; HE, Z. «Frontier review on metal removal in bioelectrochemical systems: Mechanisms, performance, and perspectives». *J. Hazard. Mater. Lett.* [en línia], 1 (setembre 2020), p. 100002. <<https://doi.org/10.1016/j.hazl.2020.100002>>.
- [8] DOMINGUEZ-BENETTON, X.; VARIA, J. C.; POZO, G.; MODIN, O.; TER HEIJNE, A.; FRANSAER, J.; RABAEY, K. «Metal recovery by microbial electro-metallurgy». *Prog. Mater. Sci.* [en línia], 94 (2018), p. 435-461. <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.007>>.
- [9] PALMA, E.; ESPINOZA TOFALOS, A.; DAGHIO, M.; FRANZETTI, A.; TSIOTA, P.; CRUZ VIGGI, C.; PAPINI, M. P.; AULENTA, F. «Bioelectrochemical treatment of groundwater containing BTEX in a continuous-flow system: Substrate interactions, microbial community

analysis, and impact of sulfate as a co-contaminant». *N. Biotechnol.* [en línia], 53 (juny 2019), p. 41-48. <<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2019.06.004>>.

[10] CECCONET, D.; MOLOGNONI, D.; CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G. «Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: A review and future perspectives». *J. Environ. Chem. Eng.* [en línia], 5 (4) (2017), p. 3590-3603. <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.020>>.

[11] BAEZA, J. A.; MARTÍNEZ-MIRÓ, À.; GUERRERO, J.; RUIZ, Y.; GUIASOLA, A. «Bioelectrochemical hydrogen production from urban wastewater on a pilot scale». *J. Power Sources* [en línia], 356 (2017), p. 500-509. <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.087>>.

[12] BADIA-FABREGAT, M.; RAGO, L.; BAEZA, J. A.; GUIASOLA, A. «Hydrogen production from crude glycerol in an alkaline microbial electrolysis cell». *Int. J. Hydrog. Energy* [en línia], 44 (32) (2019), p. 17204-17213. <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.193>>.

[13] CEBALLOS-ESCALERA, A.; MOLOGNONI, D.; BOSCH-JIMENEZ, P.; SHAHPARASTI, M.; BOUCHAKOUR, S.; LUNA, A.; GUIASOLA, A.; BORRÁS, E.; DELLA PIRRIERA, M. «Bioelectrochemical systems for energy storage: A scaled-up power-to-gas approach». *Appl. Energy* [en línia], 260 (octubre 2020), p. 114138. <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114138>>.

[14] GEPPERT, F.; LIU, D.; EERTEN-JANSEN, M. van; WEIDNER, E.; BUISMAN, C.; TER HEIJNE, A. «Bioelectrochemical power-to-gas: State of the art and future perspectives». *Trends Biotechnol.* [en línia], 34 (11) (2016), p. 879-894. <<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.08.010>>.

[15] HE, A. Y.; YIN, C. Y.; XU, H.; KONG, X. P.; XUE, J. W.; ZHU, J.; JIANG, M.; WU, H. «Enhanced butanol production in a microbial electrolysis cell by *Clostridium Beijerinckii* IB4». *Bioproc. Biosyst. Eng.* [en línia], 39 (2) (2016), p. 245-254. <<https://doi.org/10.1007/s00449-015-1508-2>>.

[16] DESSI, P.; ROVIRA-ALSINA, L.; SÁNCHEZ, C.; DINESH, G. K.; TONG, W.; CHATTERJEE, P.; TEDESCO, M.; FARRÁS, P.; HAMELERS, H. M. V.; PUIG, S. «Microbial electrosynthesis: Towards sustainable biorefineries for production of green chemicals from CO₂ emissions». *Biotechnol. Adv.* [en línia], 46 (desembre 2021). <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107675>>.

[17] HARNISCH, F.; URBAN, C. «Elektrobioraffinerien: Synergien zwischen elektrochemischen und mikrobiologischen Stoffumwandlungen nutzbar machen». *Angew. Chem.* [en línia], 130 (32) (2018), p. 10168-10175. <<https://doi.org/10.1002/ange.201711727>>.

[18] RABAEY, K.; ROZENDAL, R. A. «Microbial electrosynthesis—Revisiting the electrical route for microbial production». *Nat. Rev. Microbiol.* [en línia], 8 (10) (2010), p. 706-716. <<https://doi.org/10.1038/nrmicro2422>>.

[19] RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. «Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation». *Trends Biotechnol.* [en línia], 23 (6) (2005), p. 291-298. <<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.04.008>>.

[20] WEI, J.; LIANG, P.; HUANG, X. «Recent progress in electrodes for microbial fuel cells». *Bioresour. Technol.* [en línia], 102 (20) (2011), p. 9335-9344. <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.019>>.

[21] KODALI, M.; SANTORO, C.; SEROV, A.; KABIR, S.; ARTYUSHKOVA, K.; MATANOVIC, I.; ATANASSOV, P. «Air breathing cathodes for microbial fuel cell using Mn-, Fe-, Co- and Ni-containing platinum group metal-free catalysts». *Electrochim. Acta* [en línia], 231 (2017), p. 115-124. <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.033>>.

[22] BOSCH-JIMENEZ, P.; MARTINEZ-CRESPIERA, S.; AMANTIA, D.; PIRRIERA, M. DELLA; FORNS, I.; SHECHTER, R.; BORRÁS, E. «Non-precious metal doped carbon nanofiber air-cathode for microbial fuel cells application: Oxygen reduction reaction characterization and long-term validation». *Electrochim. Acta* [en línia], 228 (2017), p. 380-388. <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.175>>.

[23] ARYAL, N.; AMMAM, F.; PATIL, S. A.; PANT, D. «An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide». *Green Chem.* [en línia], 19 (24) (2017), p. 5748-5760. <<https://doi.org/10.1039/c7gc01801k>>.

[24] MOON, J. M.; KONDAVEETI, S.; MIN, B. «Evaluation of low-cost separators for increased power generation in single chamber microbial fuel cells with membrane electrode assembly». *Fuel Cells* [en línia], 15 (1) (2015), p. 230-238. <<https://doi.org/10.1002/fuce.201400036>>.

[25] DIZGE, N.; UNAL, B. O.; ARIKAN, E. B.; KARAGUNDUZ, A.; KESKINLER, B. «Recent progress and developments in membrane materials for microbial electrochemistry technologies: A review». *Bioresour. Technol. Reports* [en línia], 8 (2019), p. 100308. <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100308>>.

[26] SALINAS RODRÍGUEZ, S. G.; AREVALO VILCHES, J.; ORTIZ, J. M.; BORRÁS-CAMPS, E.; MONSALVO-GARCIA, V. M.; KENNEDY, M. D.; ESTEVE-NÚÑEZ, A. (ed.). *Microbial desalination cells for low energy drinking water*. Londres: IWA Publishing, 2021.

[27] LEONG, J. X.; DAUD, W. R. W.; GHASEMI, M.; LIEW, K. BEN; ISMAIL, M. «Ion exchange membranes as separators in microbial fuel

- cells for bioenergy conversion: A comprehensive review». *Renew. Sustain. Energy Rev.* [en línia], 28 (2013), p. 575-587. <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.052>>.
- [28] TAWALBEH, M.; AL-OTHMAN, A.; SINGH, K.; DOUBA, I.; KABAKEBJI, D.; ALKASRAWI, M. «Microbial desalination cells for water purification and power generation: A critical review». *Energy* [en línia], 209 (2020), p. 118493. <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118493>>.
- [29] GUERRERO MORENO, N.; CISNEROS MOLINA, M.; GERVASIO, D.; PÉREZ ROBLES, J. F. «Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost». *Renew. Sustain. Energy Rev.* [en línia], 52 (2015), p. 897-906. <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.157>>.
- [30] LOGAN, B. E.; RABAEY, K. «Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies». *Science* [en línia], 337 (6095) (2012), p. 686-690. <<https://doi.org/10.1126/science.1217412>>.
- [31] JANICEK, A.; FAN, Y.; LIU, H. «Design of microbial fuel cells for practical application: A review and analysis of scale-up studies». *Biofuels* [en línia], 5 (1) (2014), p. 79-92. <<https://doi.org/10.4155/bfs.13.69>>.
- [32] GAJDA, I.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. A. «Recent advancements in real-world microbial fuel cell applications». *Curr. Opin. Electrochem.* [en línia], 11 (2018), p. 78-83. <<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.006>>.
- [33] *Aquacycl* [en línia]. <<https://www.aquacycl.com/>>.
- [34] GUPTA, S.; SRIVASTAVA, P.; PATIL, S. A.; YADAV, A. K. «A comprehensive review on emerging constructed wetland coupled microbial fuel cell technology: Potential applications and challenges». *Bioresour. Technol.* [en línia], 320 (2021), p. 124376. <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124376>>.
- [35] CORBELLA, C.; GUIVERNANU, M.; VIÑAS, M.; PUIGAGUT, J. «Operational, design and microbial aspects related to power production with microbial fuel cells implemented in constructed wetlands». *Water Res.* [en línia], 84 (2015), p. 232-242. <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.005>>.
- [36] UNITED NATIONS. «Factsheet: People and oceans» [en línia]. Conferència oceànica (Nova York, 5-9 juny 2017). <<https://www.un.org/sustainabledevelopment/wp-content/uploads/2017/05/Ocean-fact-sheet-package.pdf>>.
- [37] JONES, E.; QADIR, M.; VLIET, M. T. H. van; SMAKHITIN, V.; KANG, S. «The state of desalination and brine production: A global outlook». *Sci. Total Environ.* [en línia], 657 (2019), p. 1343-1356. <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>>.
- [38] HUMPLIK, T.; LABORATORIES, S. N.; LEE, J.; HERN, S. O.; HASSAN, S. F. «Nanostructured materials for water desalination». *Nano-technol.* [en línia], 22 (29) (2011). <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/29/292001>>.
- [39] KOKABIAN, B.; GUDE, V. G. «Microbial desalination systems for energy and resource recovery». A: *Microbial electrochemical technology* [en línia], 2019, p. 999-1020. <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00041-8>>.
- [40] RAMÍREZ-MORENO, M.; RODENAS, P.; ALIAGUILLA, M.; BOSCH-JIMENEZ, P. «Comparative performance of microbial desalination cells using air diffusion and liquid cathode reactions: Study of the salt removal and desalination efficiency». *Front. Energy Res.* [en línia], 7 (desembre 2019), p. 1-12. <<https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00135>>.
- [41] ZHANG, F.; HE, Z. «Scaling up microbial desalination cell system with a post-aerobic process for simultaneous wastewater treatment and seawater desalination». *Desalination* [en línia], 360 (2015), p. 28-34. <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.009>>.
- [42] <<http://midesh2020.eu/wp-content/uploads/2020/09/Report-Public-1-Oct-website.pdf>>.
- [43] BATLLE-VILANOVA, P.; PUIG, S.; GONZALEZ-OLMOS, R.; BALAGUER, M. D.; COLPRIM, J. «Continuous acetate production through microbial electrosynthesis from CO₂ with microbial mixed culture». *J. Chem. Technol. Biotechnol.* [en línia], 91 (4) (2016), p. 921-927. <<https://doi.org/10.1002/jctb.4657>>.
- [44] GANIGUÉ, R.; PUIG, S.; BATLLE-VILANOVA, P.; BALAGUER, M. D.; COLPRIM, J. «Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide». *Chem. Commun.* [en línia], 51 (15) (2015), p. 3235-3238. <<https://doi.org/10.1039/c4cc10121a>>.
- [45] RAN, Z.; GEFU, Z.; KUMAR, J. A.; CHAOXIANG, L.; XU, H.; LIN, L. «Hydrogen and methane production in a bio-electrochemical system assisted anaerobic baffled reactor». *Int. J. Hydrog. Energy* [en línia], 39 (25) (2014), p. 13498-13504. <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.086>>.
- [46] CALLEGARI, A.; BOLOGNESI, S.; CECCONET, D.; CAPODAGLIO, A. G. «Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review». *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* [en línia], 50 (4) (2020), p. 384-436. <<https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1629801>>.
- [47] SCHIEVANO, A.; PEPÉ SCIARRIA, T.; VANBROEKHOVEN, K.; DE WEVER, H.; PUIG, S.; ANDERSEN, S. J.; RABAEY, K.; PANT, D. «Electro-fermentation—Merging electrochemistry with fermentation in industrial applications». *Trends Biotechnol.* [en línia], 34 (11) (2016), p. 866-878. <<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.04.007>>.
- [48] KIM, T. S.; KIM, B. H. «Electron flow shift in *Clostridium acetobutylicum* fermentation by electrochemically introduced

reducing equivalent». *Biotechnol. Lett.* [en línia], 10 (2) (1988), p. 123-128. <<https://doi.org/10.1007/BF01024638>>.

[49] ROMERO-GUIZA, M.; ALIAGUILLA, M.; MOLOGNONI, D.; BOSCH-JIMENEZ, P.; ANDRÉS, F.; GARCÍA, S.; TOMÀS, X.; ICARAN, P.; MONSALVO, V.; BORRÀS, E. «Bioelectrochemical assisted anaerobic digestion of sewage sludge piloting under real operating conditions». Pòster presentat a l'Anaerobic Digestion Conference (Delft, Països Baixos, 2019).

[50] RODRÍGUEZ-ALEGRE, R.; CEBALLOS-ESCALERA, A.; MOLOGNONI, D.; BOSCH-JIMENEZ, P.; GALÍ, D.; LICON, E.; PIRRIERA, M. DELLA; GARCIA-MONTAÑO, J.; BORRÀS, E. «Integration of membrane contactors and bioelectrochemical systems for CO₂ conversion to CH₄». *Energies* [en línia], 12 (3) (2019), p. 1-19. <<https://doi.org/10.3390/en12030361>>.

[51] MUÑOZ-AGUILAR, R. S.; MOLOGNONI, D.; BOSCH-JIMENEZ, P.; BORRÀS, E.; DELLA PIRRIERA, M.; LUNA, Á. «Design, operation, modeling and grid integration of power-to-gas bioelectrochemical systems». *Energies* [en línia], 11 (8) (2018), p. 1-15. <<https://doi.org/10.3390/en11081947>>.

[52] MOLOGNONI, D.; BOSCH-JIMENEZ, P.; RODRÍGUEZ-ALEGRE, R.; MARÍ-ESPINOSA, A.; LICON, E.; GALLEGO, J.; LLADÓ, S.; BORRÀS, E.; DELLA PIRRIERA, M. «How operational parameters affect electrome-

thanogenesis in a bioelectrochemical power-to-gas prototype». *Front. Energy Res.* [en línia] (juliol 2020), p. 1-12. <<https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00174>>.

[53] POUS, N.; BALAGUER, M. D.; COLPRIM, J.; PUIG, S. «Opportunities for groundwater microbial electro-remediation». *Microb. Biotechnol.* [en línia], 11 (1) (2018), p. 119-135. <<https://doi.org/10.1111/1751-7915.12866>>.

[54] CECCONET, D.; SABBA, F.; DEVECSERI, M.; CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G. «In situ groundwater remediation with bioelectrochemical systems: A critical review and future perspectives». *Environ. Int.* [en línia], 137 (febrer 2020), p. 105550. <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105550>>.

[55] TUCCI, M.; CRUZ, C.; ESTEVE, A.; SCHIEVANO, A.; RABAËY, K.; AULENTA, F. «Empowering electroactive microorganisms for soil remediation: Challenges in the bioelectrochemical removal of petroleum hydrocarbons». *Chem. Eng. J.* [en línia], 419 (febrer 2021). <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130008>>.

[56] HOAREAU, M.; ERABLE, B.; BERGEL, A. «Microbial electrochemical snorkels (MESs): A budding technology for multiple applications. A mini review». *Electrochem. Commun.* [en línia], 104 (maig 2019), p. 106473. <<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.022>>.



P. Bosch-Jiménez



D. Molognoni



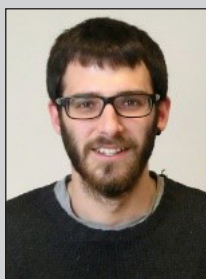
C. Corbella



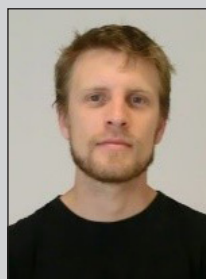
P. López



S. Aguado



M. Aliaguilla



E. Borràs

Pau Bosch-Jiménez és llicenciat en química per la Universitat de Girona. Després va cursar el Màster en Ciències i Tecnologia Química de la Universitat Autònoma de Barcelona. Durant aquell període, la seva carrera investigadora es va centrar en l'estudi de processos químics per a la síntesi de nanopartícules de diòxid de titani i la preparació de pastes i tintes a partir d'aquestes per a la construcció de cèl·lules solars sensibles al colorant. Actualment desenvolupa la seva tasca professional al Centre Tecnològic LEITAT, on és investigador sènior a l'Àrea d'Energia i Enginyeria; a més, participa en les activitats d'execució, gestió i explotació de diversos projectes nacionals i internacionals, finançats amb contractes públics o industrials competitius. S'ha especialitzat principalment en tres camps —energia fotovoltaica, sistemes bioelectroquímics, i tecnologies de producció i ús d'hidrogen— i ha centrat la investigació en el desenvolupament de materials, l'optimització de reactors i funcionament, la caracterització electroquímica i les activitats d'escalat.

Daniele Molognoni és llicenciat en enginyeria ambiental i doctorat en enginyeria civil i arquitectura per la Universitat de Pavia (Itàlia). Durant dos anys va treballar com a investigador postdoctoral a la Universitat de Pavia i, posteriorment, va dur a terme diverses pràctiques de recerca (Universitat de Girona i Universitat de Gal·les del Sud, Regne Unit), centrant-se en el desenvolupament dels sistemes bioelectroquímics (BES). Actualment desenvolupa la seva carrera professional al Centre Tecnològic LEITAT, on és investigador a l'Àrea d'Energia i Enginyeria. També participa en les activitats d'execució i explotació de diversos projectes nacionals i internacionals centrats en els BES. Autor o coautor de més de vint articles sobre el tema, el seu índex *h* actual és 14 (Scopus, maig 2021).

Clara Corbella és llicenciada en enginyeria civil i doctora en enginyeria ambiental per la Universitat Politècnica de Catalunya (2017). El seu doctorat es va centrar en el vincle entre el tractament d'aigües residuals i la generació d'energia mitjançant la integració de cèl·lules de combustible microbianes als aiguamolls construïts. En aquest context, ha fet diverses contribucions en conferències nacionals i internacionals i ha publicat deu articles en revistes científiques indexades. Actualment treballa com a investigadora al Centre Tecnològic LEITAT, específicament, a l'Àrea d'Economia Circular, on lidera la divisió de Solucions Basades en la Natura. En aquest context, participa en diferents projectes relacionats amb la innovació de solucions verdes, les tecnologies de tractament d'aigües residuals i els sistemes bioelectroquímics.

Pau López és tècnic superior del laboratori d'anàlisi i control de qualitat per al centre d'estudis IES de Terrassa (2012). Posteriorment també es va graduar com a tècnic superior de química ambiental pel centre d'estudis IES La Romànica (2015). Durant la seva vida laboral ha treballat com a tècnic de laboratori a l'Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries (IRTA, 2014-2017) i en el sector de la indústria química a ERCROS-Cerdanyola (2017-2018). Actualment, desenvolupa la seva tasca professional al Centre Tecnològic LEITAT, on és tècnic a l'Àrea d'Energia i Enginyeria. Participa en activitats d'execució de projectes nacionals i internacionals en la línia d'investigació de sistemes bioelectroquímics (BES), centrant-se en l'anàlisi i la gestió de mostres mitjançant tècniques químiques, físiques i electroquímiques, i en el control i el manteniment dels diferents BES.

Sergio Aguado té el grau en ciències ambientals impartit per la Universitat Miguel Hernández d'Elx (UMH, 2017), a més del Màster Oficial en Enginyeria Ambiental (2019) ofert per la Universitat Politècnica de València (UPV) i la Universitat de València (UV). Durant el grau, va dur a terme quatre mesos de pràctiques internes com a investigador al Departament de Biologia Aplicada a la UMH. Posteriorment, i durant l'execució del màster, va treballar a l'empresa DAM quatre mesos com a adjunt del cap de planta en una estació depuradora d'aigües residuals (EDAR), duent-ne a terme l'explotació. Després d'acabar els seus estudis, va començar a treballar com a investigador júnior al Departament d'R+D del Centre Tecnològic LEITAT, dins l'Àrea d'Economia Circular. Fins avui, la seva activitat s'ha centrat principalment en l'execució de projectes nacionals i internacionals relacionats amb sistemes basats en solucions naturals, tractament d'aigües residuals i sistemes bioelectroquímics.

Martí Aliaguilla és llicenciat en ciències ambientals per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB, 2015). La seva experiència com a investigador s'ha desenvolupat en el marc de projectes europeus i nacionals. Actualment està cursant el Màster d'Enginyeria Biològica Ambiental a la UAB. Ha treballat com a investigador júnior a la unitat d'AOP i processos electroquímics de l'Àrea de Biotecnologies Ambientals del Centre Tecnològic LEITAT, on s'ha especialitzat en el desenvolupament de processos electroquímics per al tractament d'aigües residuals, tant a nivell de laboratori com de planta pilot (2013-2017). Des del gener de 2017 treballa com a investigador al Grup de Sistemes Bioelectroquímics (BES) de l'Àrea d'Economia Circular del mateix Centre Tecnològic LEITAT desenvolupant diferents tecnologies electroquímiques microbianes (MET) per a la recuperació de nutrients, la dessalinització d'aigua, el tractament d'aigües subterrànies contaminades i la producció de biogàs. Ha participat en congressos internacionals en format de conferència i pòster en temàtiques relacionades amb les tecnologies electroquímiques i bioelectroquímiques esmentades.

Eduard Borràs és llicenciat en ciències ambientals (2005) i doctor en ciències i tecnologia ambientals (2011) per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). La seva experiència investigadora fins ara s'ha centrat en l'ús de microorganismes per a la degradació de contaminants orgànics persistents en diferents matrius, la valorització de residus i la producció de bioenergia mitjançant digestió anaeròbica i cel·les de combustible microbianes. Va ser investigador visitant al Laboratori de Biotecnologia Ambiental de l'Institut de Microbiologia de l'Acadèmia de Ciències de la República Txeca a Praga. Ha treballat en projectes d'R+D internacionals i nacionals. També ha participat en diferents congressos i ha publicat més de quinze articles en diferents revistes científiques en diversos camps, incloent-hi el desenvolupament de processos biològics, la bioremediació i la degradació dels contaminants. Ha estat professor associat al Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental de la UAB. Des del juny de 2012 treballa com a investigador sènior a l'Àrea d'Economia Circular del Centre Tecnològic LEITAT.