

INTEGRACIÓN DE TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS Y ELECTROQUÍMICAS MICROBIANAS (TEM) PARA EL TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERVECERA A ESCALA PREINDUSTRIAL

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la digestión anerobia es la tecnología más utilizada, como tratamiento secundario, en las estaciones depuradoras de aguas residuales industriales (EDARI) cerveceras europeas. La instalación generalizada de estos reactores está relacionada con la alta capacidad de tratamiento de aguas residuales altamente cargadas con materia orgánica, y la posterior recuperación energética a través del biogás generado durante su tratamiento [1–3]. Sin embargo, a pesar del amplio conocimiento sobre la tecnología, se siguen experimentando problemas operacionales críticos que comprometen el buen funcionamiento de las EDARI. Algunos de estos problemas operacionales están asociados a causas bien identificadas como: a) baja eliminación de nutrientes (especialmente nitrógeno y fósforo) [4–7], b) baja capacidad de tratamiento de aguas residuales

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

2. EL REACTOR ELECTROQUÍMICO MICROBIANO DE LECHO FLUIDIZADO

- 2.1 Diseño del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado y digestores anaerobios
- 2.2 Diseño del experimento. Test de resiliencia
- 2.3 Operación y control electroquímico

3. RESULTADOS

- 3.1 Eficiencia de los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado
- 3.2 Reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado versus digestores anaerobios: Explorando los límites

4. CONCLUSIONES

5. REFERENCIAS

AUTORES

Yeray Asensio Ramírez¹
 María Llorente Remartínez¹
 Patricia Fernandez Labrador²
 Sara Tejedor-Sanz¹
 Juan Manuel Ortiz Díaz-Guerra³
 Juan Francisco Ciriza Santero²
 Víctor Monsalvo García⁴
 Frank Rogalla⁴
 Abraham Esteve Núñez^{1,3}

¹ **Grupo Bioe. Ingeniería Química.** UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

² **Mahou-San Miguel.** MADRID (ESPAÑA).

³ **Instituto IMDEA Agua.** ALCALÁ DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

⁴ **FCC AQUALIA, Departamento de Innovación y Tecnología.** MADRID (ESPAÑA).

a baja temperatura [8,9], c) baja estabilidad de la tecnología con aguas residuales con muy alta carga orgánica [10–12], d) baja eliminación de DQO tras paradas técnicas de los reactores [13,14], y e) inhibición de las poblaciones microbianas en presencia de compuestos biocidas, ampliamente utilizados en la industrias cerveceras como productos desinfectantes [15,16]. La gran variabilidad de la composición de las aguas residuales cerveceras, y los altos caudales generados de este tipo de aguas, hace necesaria la búsqueda de nuevas estrategias operativas y el desarrollo de tecnologías más eficientes para incrementar la capacidad de tratamiento de estas aguas y la robustez del tratamiento ante cualquier efecto operativo adverso.

En este sentido, las tecnologías electroquímicas microbianas (TEM) se han erigido como una alternativa prometedora para solventar las limitaciones operacionales de los digestores anaerobios convencionales [17–22]. Estas tecnologías se fundamentan en la capacidad de las bacterias electroactivas para intercambiar electrones con materiales conductores de la electricidad [23,24]. En algunas TEM, las bacterias electroactivas actúan como “catalizador” natural para transferir los electrones producidos durante la oxidación microbiana de la materia orgánica hasta un electrodo conductor de la electricidad, produciendo energía limpia (por ejemplo, energía eléctrica, hidrógeno o metano) [25–27]. Posteriormente, los electrones aceptados por el material conductor de la electricidad (ánodo) son transferidos a: a) al cátodo a través de un circuito eléctrico externo produciendo energía eléctrica en los dispositivos llamados celdas de combustible microbiológicas (CCM) [23,28–30], o b) a un contra-electrodo, bajo control potencioestático, en los dispositivos llamados celdas de electrolisis microbiológicas (CEM) [31–34]. Ambas TEM han sido ampliamente estudiadas durante las últimas décadas, siendo tecnologías muy prometedoras para el tratamiento de estas aguas residuales cerveceras a escala de laboratorio [35–40].

Sin embargo, a pesar de lo prometedor de las TEM anteriores, no se ha conseguido, con éxito, un escalado eficiente debido principalmente a la limitación de superficie de los electrodos, dónde se producen las reacciones redox de interés, y por tanto

una alta limitación de transferencia de masa entre los sustratos orgánicos y los microorganismos electroactivos [41]. Estos problemas operativos están fundamentados en los electrodos fijos de estas TEM. Para solventar este problema, se plantea la sustitución de estos electrodos fijos por electrodos fluidizados conformados por partículas electroconductoras carbonosas [42,43], desarrollando una tecnología TEM de alta eficiencia y con un alto grado de innovación: los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado. Una de las ventajas principales de estos reactores bioelectroquímicos es la alta superficie disponible del electrodo conductor de la electricidad, aumentando drásticamente la transferencia de materia [44–46]. Con este concepto, en experiencias previas realizadas por este grupo de investigación, se han alcanzado eliminaciones de DQO del 87 %, y eficiencias coulómbicas muy altas, en el tratamiento de aguas residuales de la industria cervecera [42]. De forma adicional, la fluidización de este electrodo favorece la eliminación bioelectroquímica de los nutrientes presentes en estas aguas, alcanzando valores de eliminación de 46 % de NT y 50 % de fósforo total (PT) [42]. Adicionalmente, los últimos estudios realizados han demostrado que los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado pueden operar con un lecho fluido actuando como dador de electrones, para promover el metabolismo de bacterias electroactivas (como *Geobacter sulfurreducens*) en aguas residuales con baja concentración de materia orgánica (por ejemplo, favoreciendo el proceso de desnitrificación), generando de forma simultánea hidrógeno bioelectroquímico [47]. Atendiendo a estos resultados, se ha demostrado que los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado superan drásticamente la eficiencia alcanzada por la TEM convencionales.

Las bacterias electroactivas han demostrado su capacidad para interactuar con electrodos utilizando diversos mecanismos. Sin embargo, la formación de un biofilm sobre la superficie del material conductor (electrodo) es el mecanismo más frecuente y más estudiado. En concreto, se ha observado que las especies de *Geobacter* son las predominantes en las comunidades microbianas, encontradas en los biofilms formados en la superficie de los ánodos, inoculados con poblaciones mi-

robianas mixtas. Esta especie también se ha identificado en los gránulos anaerobios de reactores UASB (upflow anaerobic sludge blanket) generalmente utilizados en las depuradoras de las industrias cerveceras. *Geobacter* ha demostrado tener una alta versatilidad respecto a la transferencia de electrones entre microorganismos y electrodos. En los casos en los que no hay presencia de electrodos, se ha observado que *Geobacter* es capaz de realizar transferencia directa de electrones de forma extracelular (DEET, de sus siglas en inglés *direct extracellular electron transfer*), intercambiando electrones con comunidades metanogénicas (DIET, de sus siglas en inglés *direct interspecies electron transfer*). Específicamente, se ha demostrado que *Methanosarcina barkeri* es capaz de realizar DIET en co-cultivos con *Geobacter* [48,49]. El proceso DIET también se puede producir con un mineral como mediador. Se caracteriza porque distintas especies usan materiales conductores, como por ejemplo distintos minerales o materiales como carbón vitreo, para realizar un intercambio eficaz de electrones entre bacteria y material conductor [50]. Durante el estudio de este fenómeno se ha demostrado que se estimula la producción de metano y el crecimiento de las poblaciones de *Geobacter* [45,48,51,52]. Todos estos ejemplos demuestran las ventajas de la “convivencia” entre especies electroactivas, como *Geobacter*, y especies metanogénicas en reactores anaerobios.

Atendiendo a estos antecedentes, el objetivo de este trabajo ha consistido en evaluar la capacidad de resiliencia de un reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado y compararlo con un digestor anaerobio convencional tratando agua residual real de la industria cervecera durante un año ininterrumpido de operación. Los test de resiliencia se realizaron simulando los problemas operacionales más típicos sufridos por los digestores anaerobios en un ambiente industrial real: altas cargas orgánicas, adición de un biocida, puesta en marcha de los reactores tras paradas estratégicas y operación a bajas temperaturas.

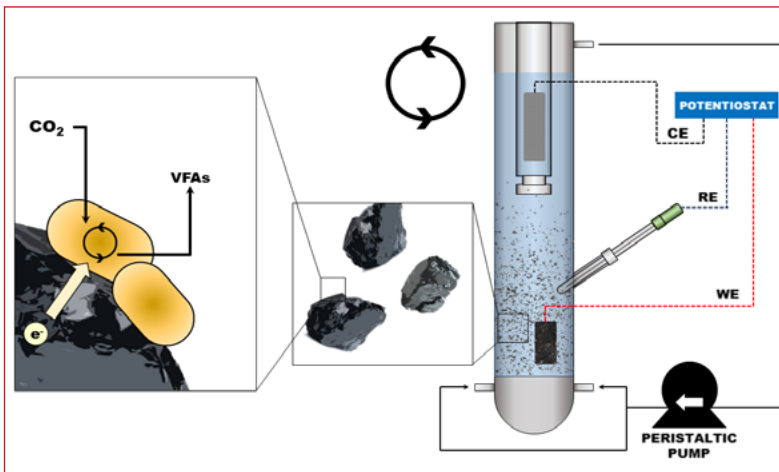
2. EL REACTOR ELECTROQUÍMICO MICROBIANO DE LECHO FLUIDIZADO

2.1. Diseño del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado y digestores anaerobios

Tal y como se ha presentado anteriormente en la introducción, el reactor bioelectroquímico que hemos desarrollado supone un avance desde el punto de vista de la simplicidad de la estructura como desde el aumento de rendimiento de la tecnología, tal y como se muestra en la siguiente figura.

Desde el punto de vista de la arquitectura del sistema se puede observar que se eliminan los elementos que aumentan drásticamente el coste de inversión como son las membranas de intercambio iónico. Adicionalmente, la geometría tubular de nuestro reactor supone una ventaja en el ámbito del escalado del sistema.

Es importante destacar que se han realizado estudios comparativos, para evaluar el potencial de los reactores electroquímicos de lecho fluidizado, con un digestor anaerobio con el mismo volumen de trabajo que el reactor bioelectroquímico estudiado. El volumen de trabajo de ambos reactores fue de 5,4 L.



■ **Figura 1.** Esquema del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado operado en la planta industrial.

Desde el punto de vista del rendimiento electroquímico del sistema, la sustitución del electrodo fijo por un lecho fluidizado de material electroconductor, supone un cambio de paradigma. La retención de la biomasa electroactiva en la superficie de las partículas permite una disminución del tiempo de retención hidráulico de los tratamientos de aguas, al mismo tiempo que aumentamos la superficie activa de electrodo. Ese aumento de área activa es de vital importancia, atendiendo a que las reacciones electroquímicas se producen en la superficie de estos electrodos.

El material de construcción seleccionado para ambos reactores ha sido metacrilato. Ambos reactores se equiparon con un distribuidor de flujo en la parte baja de los reactores para favorecer una fluidización homogénea del fango granular (en el caso del digestor anaerobio), y del fango granular con el material conductor (en el caso del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado). La instalación del distribuidor de flujo es crucial en esta tecnología ya que evita problemas críticos como la presencia de volúmenes muertos que pueden afectar gravemente al rendimiento del tratamiento de las aguas residuales.

En la zona superior de ambos reactores se han instalado campanas de metacrilado con el objetivo de monitorizar el caudal y composición del biogás, e hidrógeno en el caso del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado, generado en ambos reactores.

La principal diferencia del diseño de ambos reactores fue la instalación de dos puertos (o picajes) adicionales en el caso del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado para la instalación de sondas de referencia con el objetivo de monitorizar en continuo el potencial anódico aplicado, el potencial del cátodo y el potencial de celda.

El material electroconductor (lecho fluido) utilizado en el reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado fue carbón activado ($20\% \text{ v/V}_{\text{reactor}}$, Aquasorb[®], Alemania). Este material favorece el intercambio de electrones desde el biofilm formado

en la superficie de las partículas de carbón activado hasta el material conductor. Adicionalmente, el carbón activado presentaba una alta porosidad que favorece activamente la colonización del material por las bacterias electroactivas en la superficie de las mismas. Se instaló en el reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado un colector de corriente dispuesto verticalmente en el centro del reactor (placa de grafito, 4,5 cm x 4,5 cm). El cátodo en el reactor estaba fabricado con esponja de acero inoxidable.

2.2. Diseño del experimento. Test de resiliencia

Durante un año ininterrumpido de operación en un ambiente industrial (depuradora de insutria cervecera localizada en Guadalajara) se evaluó la capacidad y rendimiento de un reactor anaerobio convencional y de un reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado, para el tratamiento en régimen continuo de agua residual cervecera real. Adicionalmente, se realizaron “test de resiliencia” para observar la capacidad tampón de ambas tecnologías ante distintos problemas operativos que presentan de forma asidua estas depuradoras. Estos test de resiliencia fueron los siguientes:

- a) Presencia de influentes con cargas orgánicas muy altas (27,2 y 51,2 kgDQO/m³ d).
- b) Presencia de un biocida, basado en aminos cuaternarios, en el influente. Estos biocidas son ampliamente utilizados para los procesos de limpieza de los equipos industriales. El biocida utilizado fue di-decylidimethylammonium chloride – DDAC).
- c) Puesta en marcha de los reactores tras periodos de paradas operativas (starving).
- d) Operación de los reactores a baja temperatura (25 °C).

Estos test de resiliencia se realizaron de forma independiente y consecutiva. Esto significa que no se estudiaba el siguiente test de resiliencia hasta que ambos reactores se recuperaban totalmente del anterior test disruptivo.

2.3. Operación y control electroquímico

Un potenciostato (Nanoelectra NEV3, España) se conectó a los electrodos para polarizar el material anódico (lecho fluido de carbón activado) a 0,6 V (vs. Ag/AgCl) durante la operación del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado. Tal y como se ha comentado anteriormente, la presencia de dos sondas de referencia es útil para monitorizar todos los potenciales involucrados en la operación (ánodo, cátodo y celda).

El reactor anaerobio no se equipó con un potenciostato ya que este reactor no dispone de material electroconductor.

Ambos reactores se alimentaron en régimen continuo utilizando bombas peristálticas. Para obtener la fluidización del sistema en ambos reactores se utilizaron dos bombas peristálticas adicionales. Una para cada reactor.

Ambos reactores fueron operados con el mismo caudal de alimentación y con el mismo tiempo de retención hidráulico (9 horas). La toma de muestras y análisis de las mismas se realizó de forma diaria.

3. RESULTADOS

3.1. Eficiencia de los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado

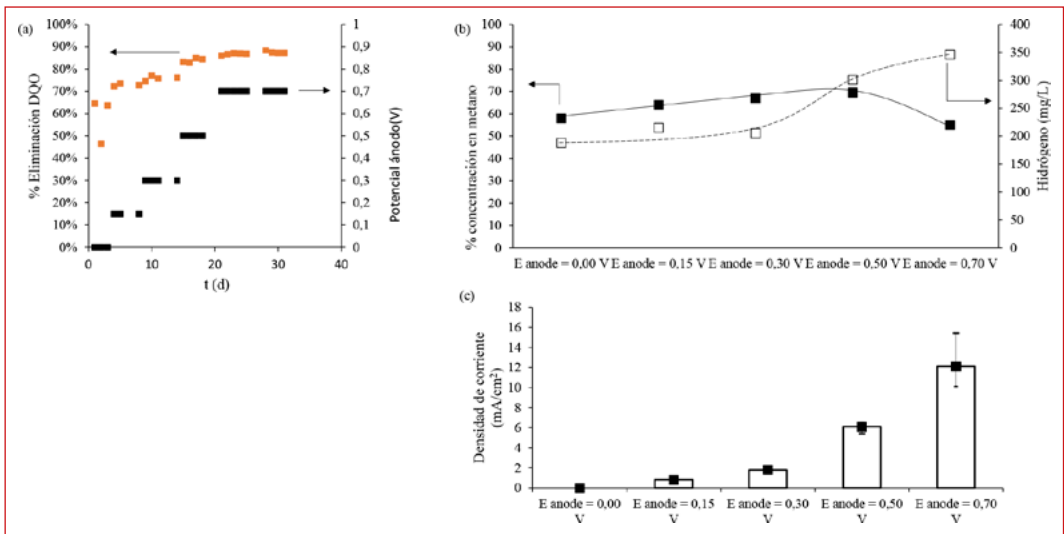
En primer lugar se realizó un estudio de optimización del reactor electroquímico microbiano de lecho fluidizado operado con agua residual (correspondiente al efluente del tratamiento primario de la planta depuradora) de la industria cervecera.

Esa optimización se realizó monitoreando la eliminación de DQO, biogás producido y generación de hidrógeno bioelectroquímica variando, como parámetro principal, la polarización del lecho electroconductor (de un sistema polarizado a 0 V a un sistema polarizado; 0,7 V). Evaluando los resultados previos, se

observó un aumento de la eliminación de DQO con el aumento de la polarización del lecho electroconductor (60 % eliminación DQO a 0,15 V; 87 % eliminación DQO a 0,7 V).

Atendiendo a los resultados, la oxidación microbiana de la materia orgánica está limitada por transferencia de materia, y no por la transferencia de electrones, atendiendo a que la eliminación de DQO está directamente relacionada con la medida de corriente eléctrica en la zona anódica de los reactores. Por tanto, con estos reactores bioelectroquímicos, es posible superar uno de los mayores problemas relacionados con las tecnologías electroquímicas microbianas convencionales ya que tienen asociado un consumo energético bajo. Atendiendo a la **Figura 2**, polarizaciones por encima de 0,7 V no mejorarían la tasa de eliminación de DQO, siendo contraproducente, ya que puede dañar las membranas de las bacterias electroactivas.

Otra de las ventajas competitivas de los reactores bioelectroquímicos, respecto a los digestores anaerobios, es la generación bioelectroquímica de hidrógeno en la superficie del cátodo de-

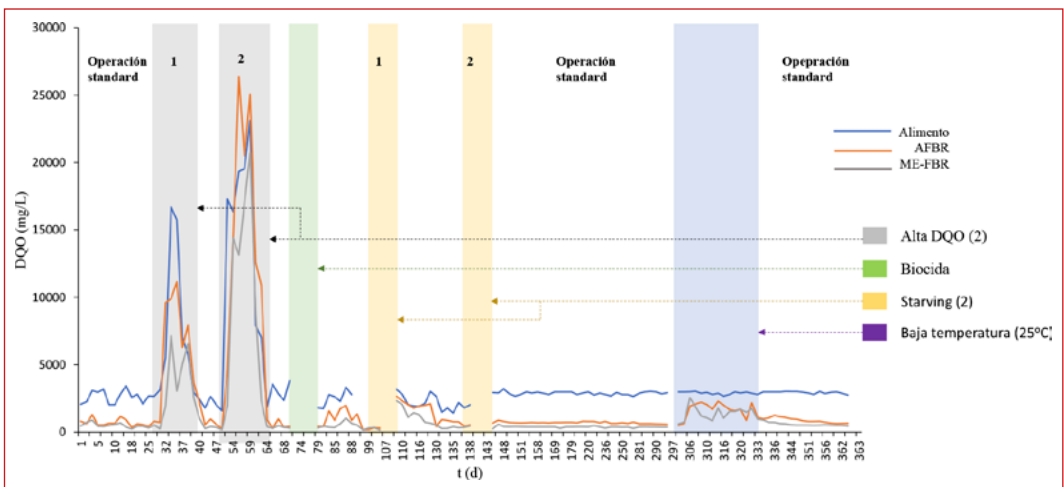


■ **Figura 2.** Caracterización del reactor bioelectroquímico. (a) Influencia del potencial anódico (V) en el % de eliminación de DQO. Símbolos: (■) % DQO eliminado, (■) Potencial anódico, E (V vs Ag/AgCl). (b) Producción de metano e hidrógeno en el reactor bioelectroquímico. Símbolos: (■) Concentración de hidrógeno en el biogas producido (mg/L). (c) Densidad de corriente. Símbolo: (■) Densidad de corriente (mA/cm²).

bido a la polarización ejercida sobre el reactor. En la **Figura 2** se observa que la mayor generación de hidrógeno se produjo en el rango de polarización 0,5 – 0,7 V. Este aumento de la producción de hidrógeno a mayores polarizaciones está también correlacionada con las altas densidades de corriente alcanzadas en el sistema en ese rango (2,24 A/m³, volumen referido al volumen de lecho electroconductor).

3.2. Reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado versus digestores anaerobios: Explorando los límites

Explorar los límites de los reactores bioelectroquímicos supone comparar la actividad de esta tecnología ante condiciones operacionales que afectan gravemente a la operación de los digestores anaerobios convencionales ampliamente operados en las plantas depuradoras de la industria cervecera. Los problemas operativos producidos con mayor frecuencia en los digestores anaerobios están asociados a 4 escenarios: presencia de altas cargas orgánicas, presencia de alta concentración de compuestos biocidas, puesta en marcha tras largas paradas operativas y operación a baja temperatura. El estudio se realizó durante un año ininterrumpido.

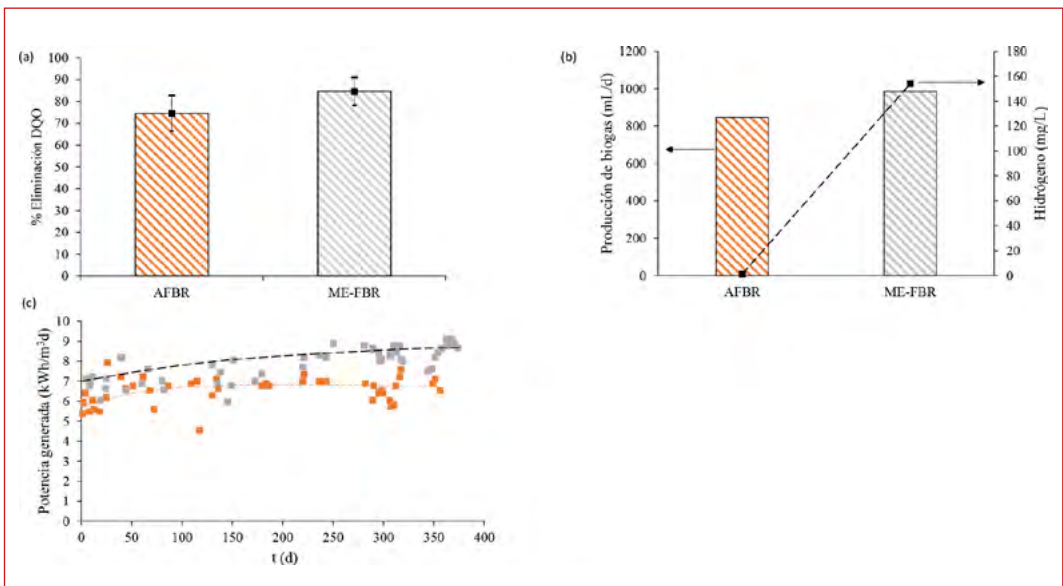


■ **Figura 3.** Operación durante un año del digestor anaerobio y reactor bioelectroquímico. Descripción de los 4 escenarios evaluados. (-) DQO en el influente (mg O₂/L), (-) DQO efluente digestor anaerobio (mg O₂/L), (-) DQO efluente del digestor bioelectroquímico (mg O₂/L).

Los 4 escenarios fueron evaluados operando en continuo un reactor bioelectroquímico de lecho fluidizado y un digestor anaerobio. Los reactores también se operaron en condiciones standard (mismas condiciones que las presentes en la depuradora).

Tras escenario y escenario, se operaron los reactores en condiciones standard hasta la completa recuperación de ambas tecnologías. Con esta estrategia se aseguraba que los efectos en la capacidad de tratamiento de aguas residuales eran debidos a los escenarios operativos evaluados durante el estudio.

Bajo condiciones standard, la capacidad de depuración del reactor bioelectroquímico fue un 10 % superior respecto al digestor anaerobio (tomando como referencia la eliminación de DQO). La electroestimulación de las poblaciones electroactivas favorecen este proceso de eliminación de materia orgánica respecto al digestor convencional.

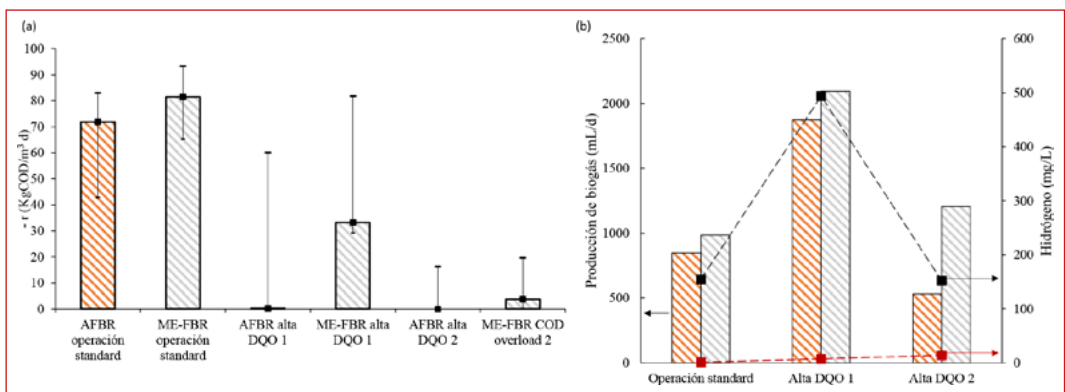


■ **Figura 4.** Operación en condiciones estándar del reactor bioelectroquímico y digestor anaerobio. **(a)** Eliminación DQO digestor anaerobio (barra naranja) y eliminación DQO reactor bioelectroquímico (barra gris). **(b)** Producción de biogás y concentración de hidrógeno. Símbolo: (■) Concentración de hidrógeno en el biogás producido (mg/L). **(c)** Generación de energía del reactor bioelectroquímico y digestor anaerobio durante la operación estándar asociado a la generación de biogás. Símbolos: (■) Reactor bioelectroquímico ($\text{kWh/m}^3 \text{d}$), (■) Digestor anaerobio ($\text{kWh/m}^3 \text{d}$).

Sin embargo se observaron otras ventajas competitivas como, mayor producción de biogás y generación de hidrógeno electroquímico, durante la operación del reactor bioelectroquímico, favoreciendo una reducción global del consumo energético de esta unidad.

El primer escenario evaluado fue el tratamiento de influentes con altas cargas orgánicas (27,20 y 51,20 kgDQO/m³d).

La velocidad de eliminación de materia orgánica en el digestor anaerobio bajó drásticamente tras el aumento de la carga orgánica del influente, de 71,9 kgDQO/m³d a 0,23 kgDQO/m³d durante el tratamiento del influente con una carga orgánica de 27,20 kgDQO/m³d. Esta disminución drástica fue aún más pronunciada tras el tratamiento del segundo influente, caracterizada por una mayor carga orgánica, no observándose consumo de materia orgánica en el reactor anaerobio debido, principalmente, a la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) que provoca la inhibición de las bacterias hidrolíticas responsables de la primera etapa de la digestión anaerobia. Sin embargo, la velocidad de consumo de DQO en el reactor bioelectroquímico fue 30 veces superior al digestor anaerobio durante el tratamiento del agua residual con carga orgánica de 27,20 kgDQO/m³d, y de 55 veces superior al digestor anaerobio

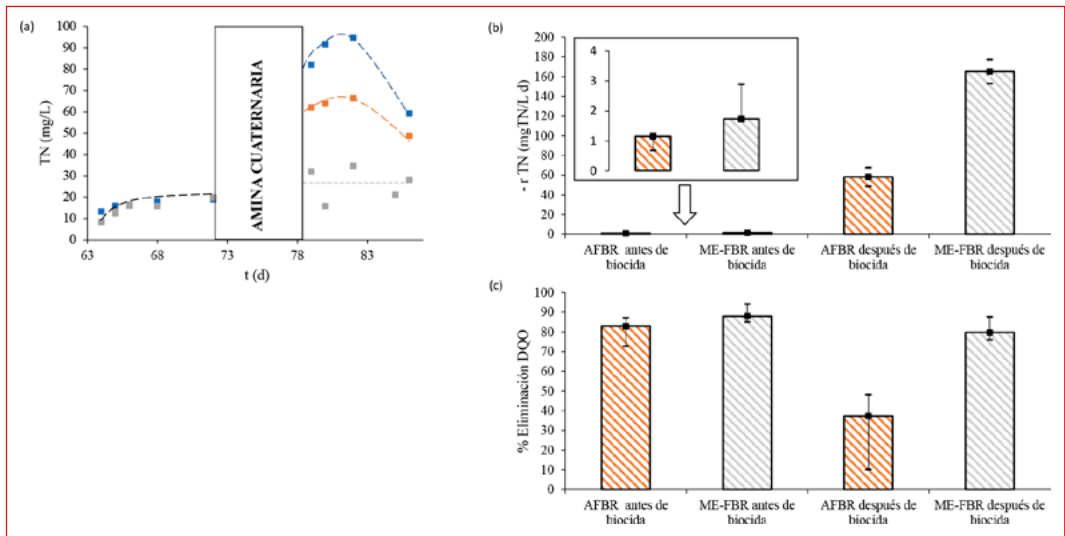


■ **Figura 5.** Velocidad de consumo de DQO del reactor bioelectroquímico y digestor anaerobio durante la sobrecarga de DQO en el influente. **(a)** Velocidad de consumo de DQO en ambos reactores. **(b)** Generación de biogás y de hidrógeno. Símbolo: (■) Producción de hidrógeno durante la operación del reactor bioelectroquímico (mg/L), (■) Producción de hidrógeno en el digestor anaerobio (mg/L).

robo durante el tratamiento del agua residual con carga orgánica de 51,20 kgDQO/m³d.

El gran aumento de la capacidad de tratamiento con el reactor bioelectroquímico está favorecido por la aplicación constante de un potencial al lecho electroconductor que aumenta la velocidad de oxidación de AGV evitando el proceso de inhibición que si presentaba el digester anaerobio convencional. Otra ventaja competitiva del reactor bioelectroquímico fue la mayor producción de biogás (con alta concentración de hidrógeno electroquímico) respecto al digester anaerobio, siendo sensible de ser valorizado energéticamente en la propia planta depuradora.

El segundo escenario evaluado fue el tratamiento de influentes con una concentración moderada de un biocida ampliamente utilizado en la planta depuradora para la limpieza de los equipos de la cervecera. La eliminación de estos biocidas (aminas cuaternarias) suponen un doble desafío: eliminación de com-



■ **Figura 6.** Concentración nitrógeno total, velocidad consumo NT y eliminación de DQO en los reactores bioelectroquímicos y digestor anaerobio (a) Concentración nitrógeno total. Símbolos: (■) nitrógeno total en el influente (mg/L), (■) Nitrógeno total en el efluente del digestor anaerobio (mg/L), (▴) Nitrógeno total en el efluente del reactor bioelectroquímico (mg/L). (b) velocidad de consumo de nitrógeno total en el digestor anaerobio y reactor bioelectroquímico antes y después de la dosificación del biocida. (c) Eliminación DQO en el digestor anaerobio y reactor bioelectroquímico antes y después del biocida.

puestos con baja biodegradabilidad y eliminación de nitrógeno del propio influente.

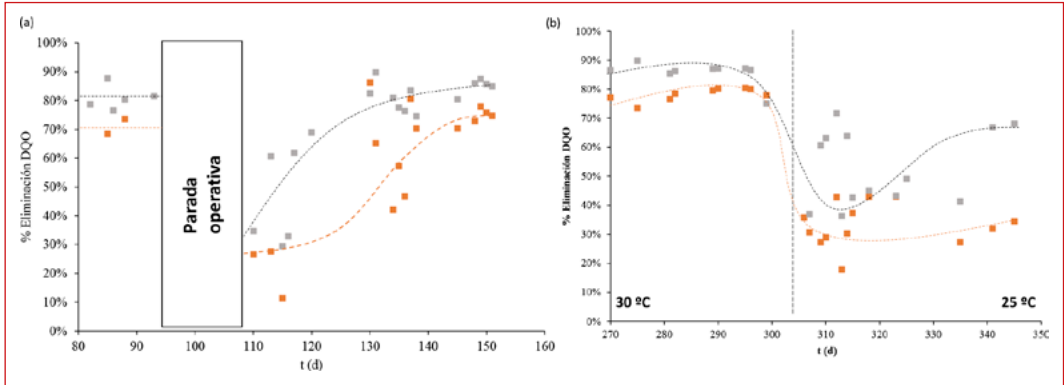
Durante la eliminación del biocida en el reactor bioelectroquímico no se observó en ningún momento inhibición de las poblaciones microbianas. Sin embargo, la capacidad de tratamiento en el digestor anaerobio se vio drásticamente afectada, disminuyendo la eliminación de DQO desde un 83 % (condiciones estándar) hasta un 37 % tras la entrada del biocida y aumentando en un 30 % la concentración de nitrógeno total (TN) en el efluente de dicho digestor.

Durante la operación del reactor bioelectroquímico se observó una capacidad de eliminación de TN inesperada (hasta un 70 %). Esta eliminación es debida a la oxidación microbiana electroquímica de los compuestos de nitrógeno en nitrato sobre la superficie de las partículas que forman el lecho electroconductor. Posteriormente, el nitrato es reducido a nitrógeno gas por los microorganismos anaerobios suspendidos en el electrolito, usando la materia orgánica residual como donador de electrones.

Finalmente se evaluó la puesta en marcha tras largas paradas operativas y la operación de los reactores a baja temperatura. Ambos escenarios afectaron negativamente a la capacidad de tratamiento de ambas tecnologías. La diferencial principal, y la principal ventaja del reactor bioelectroquímico, es el tiempo de recuperación (o resiliencia) de la tecnología.

Tras una parada técnica de 16 días del reactor bioelectroquímico y del digestor anaerobio se procedió a su puesta en marcha. Ambos reactores sufrieron una bajada dramática en términos de eliminación de DQO (aproximadamente un 70 %). La recuperación de la capacidad de tratamiento del reactor bioelectroquímico hasta valores iniciales se produjo tras 20 días de operación, siendo necesarios 40 días en el caso del digestor anaerobio.

De forma similar, se observó una caída de un 50 % en el consumo de DQO tras la operación de ambos reactores a baja temperatura (25°C). La operación del reactor bioelectroquímico produjo



■ **Figura 7.** Capacidad de resiliencia del digester anaerobio y reactor bioelectroquímico durante la puesta en marcha tras starving y operación a baja temperatura. **(a)** Eliminación DQO tras starving. Símbolos: (■) Digester anaerobio, (■) Reactor bioelectroquímico. **(b)** Eliminación de DQO de los reactores a baja temperatura (25°C). Símbolos: (■) Digester anaerobio, (■) Reactor bioelectroquímico.

una recuperación de la capacidad de tratamiento, hasta un 70 % DQO, tras un mes de operación, mientras que la capacidad de tratamiento del digester anaerobio no consiguió reestablecerse. La capacidad del reactor bioelectroquímico para su recuperación está debida a la mayor actividad de las poblaciones electroactivas durante el tratamiento del agua residual favorecido por la aplicación del potencial eléctrico en el lecho electroconductor.

A pesar de los prometedores resultados obtenidos operando el reactor electroquímico se debe seguir explorando la tecnología y plantear nuevas estrategias de operación para aumentar la eficiencia del proceso durante las puestas en marcha tras largas paradas operativas y la operación a baja temperatura. Adicionalmente, la alta versatilidad del reactor bioelectroquímico debe seguir siendo explorada para obtener, como producto final, una tecnología capaz de desplazar a los tratamientos anaerobios convencionales.

4. CONCLUSIONES

Nuestro trabajo demuestra que los reactores electroquímicos microbianos de lecho fluidizado tienen un mayor rendimiento en la eliminación de DQO y nutrientes que los digestores anaerobios convencionales, tanto en la operación convencio-

nal como bajo el efecto de los 4 test de resiliencia evaluados (exceso de carga orgánica, presencia de compuestos biocidas, puesta en marcha tras largas paradas técnicas de los reactores y operación a baja temperatura). Durante la operación convencional, el reactor bioelectroquímico tuvo un 10 % más de capacidad de tratamiento del agua residual comparado con el digestor anaerobio convencional. Adicionalmente, se observó una recuperación de un 30 % más de energía debido a la generación de un biogás enriquecido con hidrógeno (producido *in situ* vía bioelectroquímica). Nuestros resultados revelan la ventaja competitiva de polarizar los electrodos fluidizados, no solo debido a su impacto positivo en la eliminación de DQO y nutrientes, sino en la disminución de la inhibición observada generalmente en los digestores anaerobios bajo situaciones de estrés operacional (nombrados como test de resiliencia) como los evaluados en este trabajo.

5. REFERENCIAS

1. P. Weiland, Biogas production: Current state and perspectives, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>.
2. W. Gujer, A. J. B. Zehnder, Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 15 (1983) 127–167.
3. L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève, R. Dewil, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>.
4. R. Rajagopal, D. I. Massé, G. Singh, A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia, *Bioresour. Technol.* 143 (2013) 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.030>.
5. K. H. Hansen, I. Angelidaki, B. K. Ahring, Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia, *Water Res.* 32 (1998) 5–12. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00201-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00201-7).
6. O. Yenigün, B. Demirel, Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review, *Process Biochem.* 48 (2013) 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>.
7. I. Angelidaki, B. K. Ahring, Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38 (1993) 560–564. <https://doi.org/10.1007/BF00242955>.
8. S. A. Patil, F. Harnisch, B. Kapadnis, U. Schröder, Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems: The role of temperature for biofilm formation and performance, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2010) 803–808. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.06.019>.

9. G. F. Parkin, W. F. Owen, Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges, *J. Environ. Eng.* (United States). 112 (1986) 867–920. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1986\)112:5\(867\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1986)112:5(867)).
10. Y. Li, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Y. He, X. Liu, Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates, *Bioresour. Technol.* 149 (2013) 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.063>.
11. R. M. W. Ferguson, F. Coulon, R. Villa, Organic loading rate: A promising microbial management tool in anaerobic digestion, *Water Res.* 100 (2016) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.009>.
12. P. G. Kougiyas, T. A. Kotsopoulos, G. G. Martzopoulos, Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill wastewater and swine manure, *Renew. Energy.* 69 (2014) 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.047>.
13. K. Hwang, M. Song, W. Kim, N. Kim, S. Hwang, Effects of prolonged starvation on methanogenic population dynamics in anaerobic digestion of swine wastewater, *Bioresour. Technol.* 101 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.070>.
14. T. G. Kim, T. Yi, J.-H. Lee, K.-S. Cho, Long-term survival of methanogens of an anaerobic digestion sludge under starvation and temperature variation, *J. Environ. Biol.* 36 (2015) 371–375.
15. J. J. Stone, S. A. Clay, G. M. Spellman, Tylosin and chlortetracycline effects during swine manure digestion: Influence of sodium azide, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9515–9520. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.116>.
16. J.-L. Xue, G.-M. Liu, D.-F. Zhao, J.-C.-Z. Li, X.-D. Su, Inhibition effects of pentachlorophenol (PCP) on anaerobic digestion system, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 5892–5897. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.803704>.
17. J. De Vrieze, S. Gildemyn, J. B. A. Arends, I. Vanwonterghem, K. Verbeken, N. Boon, W. Verstraete, G. W. Tyson, T. Hennebel, K. Rabaey, Biomass retention on electrodes rather than electrical current enhances stability in anaerobic digestion, *Water Res.* 54 (2014) 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.044>.
18. Z. Zhao, Y. Zhang, L. Wang, X. Quan, Potential for direct interspecies electron transfer in an electric-anaerobic system to increase methane production from sludge digestion, *Sci. Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep11094>.
19. H. Xu, K. Wang, D. E. Holmes, Bioelectrochemical removal of carbon dioxide (CO₂): An innovative method for biogas upgrading, *Bioresour. Technol.* 173 (2014) 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.127>.
20. S. Gajaraj, Y. Huang, P. Zheng, Z. Hu, Methane production improvement and associated methanogenic assemblages in bioelectrochemically assisted anaerobic digestion, *Biochem. Eng. J.* 117 (2017) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.11.003>.
21. Y. Li, Y. Zhang, Y. Liu, Z. Zhao, Z. Zhao, S. Liu, H. Zhao, X. Quan, Enhancement of anaerobic methanogenesis at a short hydraulic retention time via bioelectrochemical enrichment of hydrogenotrophic methanogens, *Bioresour. Technol.* 218 (2016) 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.112>.

22. J. De Vrieze, J. B. A. Arends, K. Verbeeck, S. Gildemyn, K. Rabaey, Interfacing anaerobic digestion with (bio)electrochemical systems: Potentials and challenges, *Water Res.* 146 (2018) 244–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.045>.
23. B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: Methodology and technology, *Environ. Sci. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.1021/es0605016>.
24. B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470258590>.
25. B. E. Logan, M. J. Wallack, K.-Y. Kim, W. He, Y. Feng, P. E. Saikaly, Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2 (2015) 206–214. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00180>.
26. V. G. Gude, Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview, *J. Clean. Prod.* 122 (2016) 287–307. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.022>.
27. S. K. Butti, G. Velvizhi, M. L. K. Sulonen, J. M. Haavisto, E. Oguz Koroglu, A. Yusuf Cetinkaya, S. Singh, D. Arya, J. Annie Modestra, K. Vamsi Krishna, J. A. Puhakka, S. Venkata Mohan, Microbial electrochemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: Maneuvering towards upscaling, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 462–476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.058>.
28. B. E. Logan, Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 1665–1671. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2378-9>.
29. D. Cecconet, D. Molognoni, A. Callegari, A. G. Capodaglio, Agro-food industry wastewater treatment with microbial fuel cells: Energetic recovery issues, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 500–511. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.231>.
30. P. Pandey, V. N. Shinde, R. L. Deopurkar, S. P. Kale, S. A. Patil, D. Pant, Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery, *Appl. Energy.* 168 (2016) 706–723. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.056>.
31. M. I. San-Martín, A. Sotres, R. M. Alonso, J. Díaz-Marcos, A. Morán, A. Escapa, Assessing anodic microbial populations and membrane ageing in a pilot microbial electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17304–17315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.287>.
32. Y. Zhang, I. Angelidaki, Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges, *Water Res.* 56 (2014) 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.031>.
33. T. H. J. A. Sleutel, A. Ter Heijne, C. J. N. Buisman, H. V. M. Hamelers, Bioelectrochemical systems: An outlook for practical applications, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1012–1019. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100732>.
34. Z. Borjas, J. M. Ortiz, A. Aldaz, J. M. Feliu, A. Esteve-Núñez, Strategies for Reducing the Start-up Operation of Microbial Electrochemical Treatments of Urban Wastewater, *Energies.* 8 (2015) 14064–14077. <https://doi.org/10.3390/en8121416>.

35. L. F. Leon-Fernandez, J. Villaseñor, L. Rodriguez, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Fernández-Morales, Dehalogenation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by means of bioelectrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.* 854 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113564>.
36. S. Puig, M. Serra, M. Coma, M. D. Balaguer, J. Colprim, Simultaneous domestic wastewater treatment and renewable energy production using microbial fuel cells (MFCs), *Water Sci. Technol.* 64 (2011) 904–909. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.401>.
37. A. Iannaci, T. Pepè Sciarria, B. Mecheri, F. Adani, S. Licocchia, A. D'Epifanio, Power generation using a low-cost sulfated zirconium oxide based cathode in single chamber microbial fuel cells, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.159>.
38. S. Mateo, M. Mascia, F. J. Fernandez-Morales, M. A. Rodrigo, M. Di Lorenzo, Assessing the impact of design factors on the performance of two miniature microbial fuel cells, *Electrochim. Acta.* 297 (2019) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.193>.
39. Y. Asensio, C. M. Fernandez-Marchante, J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, Influence of the fuel and dosage on the performance of double-compartment microbial fuel cells, *Water Res.* 99 (2016) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.028>.
40. Y. Asensio, I. B. Montes, C. M. Fernandez-Marchante, J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, Selection of cheap electrodes for two-compartment microbial fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 785 (2017) 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.045>.
41. K. Scott, E. H. Yu, *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-01767-4>.
42. S. Tejedor-Sanz, J. M. Ortiz, A. Esteve-Núñez, Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of brewery wastewater, *Chem. Eng. J.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.049>.
43. A. Deeke, T. H. J. A. Sleutels, T. F. W. Donkers, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman, A. Ter Heijne, Fluidized capacitive bioanode as a novel reactor concept for the microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 1929–1935. <https://doi.org/10.1021/es503063n>.
44. S. Tejedor-Sanz, T. Bacchetti De Gregoris, J. J. Salas, L. Pastor, A. Esteve-Núñez, Integrating a microbial electrochemical system into a classical wastewater treatment configuration for removing nitrogen from low COD effluents, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ew00100a>.
45. S. Tejedor-Sanz, J. R. Quejigo, A. Berná, A. Esteve-Núñez, The Planktonic Relationship Between Fluid-Like Electrodes and Bacteria: Wiring in Motion, *ChemSusChem.* (2017). <https://doi.org/10.1002/cssc.201601329>.
46. S. Tejedor-Sanz, P. Fernández-Labrador, S. Hart, C. I. Torres, A. Esteve-Núñez, Geobacter dominates the inner layers of a stratified biofilm on a fluidized anode during brewery wastewater treatment, *Front. Microbiol.* (2018). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00378>.
47. T.-S. Sara, F.-L. Patricia, M. Carlos, E.-N. Abraham, Fluidized bed cathodes as suitable electron donors for bacteria to remove nitrogen and produce

biohydrogen, *Electrochem. Commun.* 116 (2020) 106759. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106759>.

48. P. M. Shrestha, A.-E. Rotaru, Plugging in or going wireless: strategies for interspecies electron transfer, *Front. Microbiol.* 5 (2014) 237.
49. A.-E. Rotaru, T. L. Woodard, K. P. Nevin, D. R. Lovley, Link between capacity for current production and syntrophic growth in *Geobacter* species, *Front. Microbiol.* 6 (2015) 744.
50. S. Kato, K. Hashimoto, K. Watanabe, Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109 (2012) 10042–10046.
51. C. Cruz Viggli, S. Rossetti, S. Fazi, P. Paiano, M. Majone, F. Aulenta, Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 7536–7543.
52. H. Li, J. Chang, P. Liu, L. Fu, D. Ding, Y. Lu, Direct interspecies electron transfer accelerates syntrophic oxidation of butyrate in paddy soil enrichments, *Environ. Microbiol.* 17 (2015) 1533–1547.