



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ÂNODO DE ESCOVA DE FIBRA DE CARBONO EM CÉLULA
COMBUSTÍVEL MICROBIANA PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO
SANITÁRIO E GERAÇÃO DE BIOENERGIA**

MANOELE TONATTO SCALCO

RIO GRANDE – RS
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ÂNODO DE ESCOVA DE FIBRA DE CARBONO EM CÉLULA
COMBUSTÍVEL MICROBIANA PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO
SANITÁRIO E GERAÇÃO DE BIOENERGIA**

MANOELE TONATTO SCALCO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande.

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Butierres Santana

RIO GRANDE – RS
2021

Ficha Catalográfica

S281e Scalco, Manoele Tonatto.
Ânodo de escova de fibra de carbono em célula combustível
microbiana para o tratamento de esgoto sanitário e geração de
bioenergia / Manoele Tonatto Scalco. – 2021.
81 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio
Grande/RS, 2021.
Orientador: Dr. Fabricio Butierres Santana.

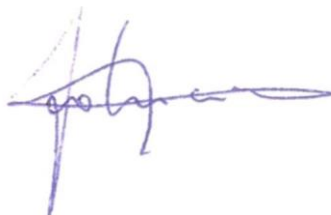
1. Escovas de fibra de carbono 2. Remoção de matéria orgânica
3. Esgoto sanitário I. Santana, Fabricio Butierres II. Título.

CDU 66.0:628.3

Catálogo na Fonte: Bibliotecária Vanessa Ceiglinski Nunes CRB 10/2174

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Manoele Tonatto Scalco e aprovada em 16 de março de 2021, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Fabricio Butierres Santana – FURG



Profa. Dra. Christiane Saraiva Ogrodowski – FURG



Profa. Dra. Taiana Denardi de Souza – FURG



Profa. Dra. Valéria Reginatto Spiller – USP

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luis e Inês, por sempre acreditarem no meu potencial, estando sempre ao meu lado e me dando força nos momentos difíceis com paciência, compreensão e incentivo.

A minha irmã Mariane pelo apoio e amizade, a quem eu amo muito.

Ao meu namorado, Kaique, por cada palavra de incentivo e companheirismo incondicional.

A todos meus amigos, em especial à Amanda Scholant, Francine Rangel, Gabriela Nespolo, Gabriela Firmino e Michele Colemberg pela amizade, apoio, risadas e desabafos durante todo o período da pós-graduação

Ao Laboratório de Controle Ambiental por ter me acolhido. Em especial a Prof.^a Christiane Ogrodowski, Taiana Denardi e a técnica Lorena Aguiar pelo apoio, incentivo, ajuda e por todos os ensinamentos.

Ao Prof. Fabrício Butierres Santana pela orientação e confiança durante todo o mestrado.

À Universidade Federal do Rio Grande e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química por essa formação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN).

A todos que de alguma forma contribuíram e fizeram parte para a realização deste trabalho e torceram por mim, o meu muito obrigada.

RESUMO

A procura por novos recursos energéticos para suprir as necessidades mundiais aumentou o interesse por células combustíveis microbiológicas (CCMs) que geram eletricidade a partir de degradação de matéria orgânica por bactérias exoeletrogênicas. Para a estrutura das CCMs se deve considerar o tipo de material que irá compor os eletrodos anódicos e catódicos e suas áreas superficiais, sendo as escovas de fibra de carbono e grafite alternativas de grande potencial para esse fim, bem como a conformação ar-cátodo. O objetivo deste trabalho foi estudar o uso de escovas de fibra de carbono como eletrodo anódico em CCMs do tipo ar-cátodo, comparando e avaliando o seu desempenho na degradação de matéria orgânica proveniente do tratamento de esgoto sanitário e na geração de energia. Para isso foi estudado o uso de eletrodos anódicos com diferentes valores de áreas superficiais – 575 cm² (CCM 1 e 1'), 687,5 cm² (CCM 2) e 781,5 cm² (CCM 3) – e comparados entre si. As CCMs foram inoculadas com sedimento marinho e o período de *startup* durou até a estabilização da diferença de potencial (ddp). Após estabilizar, foram analisadas diferentes Rext – 1000 Ω, 800 Ω, 560 Ω, 330 Ω, 270 Ω e 150 Ω – onde obteve-se densidades de potência máxima média de 11,91 mW/m² e 12,65 mW/m² para as CCMs 1 e 1' (duplicata) e 11,64 mW/m² e 8,5 mW/m² para as CCMs 2 e 3, respectivamente, utilizando a resistência de 330 Ω, a qual foi escolhida para ser usada até o final do estudo. Após a troca de Rext e mantendo as alimentações com acetato de sódio 1 g/L até o dia 79 para as CCMs 1 e 1' e até o dia 152 CCMs 2 e 3, foram encontrados valores de ddp máximos de 0,46 V, 0,5 V, 0,58 V e 0,44 V para as CCMs 1, 1', 2 e 3, respectivamente. Além disso, durante esse período as remoções médias de matéria orgânica foram entre 56% a 59%. A implementação do esgoto sanitário na operação das CCMs se iniciou nos dias 80 para as CCMs 1 e 1' e 153 para as CCMs 2 e 3, até o término do estudo. Durante esse tempo as remoções de matérias orgânicas médias atingiram valores acima de 60%. Avaliando a capacidade energética, ao contrário da remoção de matéria orgânica, as CCMs 1, 1' e 3 obtiveram valores semelhantes de ddp quando feita a comparação entre efluente sintético e esgoto sanitário. Mesmo a CCM 2 obtendo valores de ddp (0,58 V) maiores que as demais, sua densidade de corrente atingiu valores máximos de 25,57 mA/m², sendo esse valor menor ao encontrado para a CCM 1' que continha uma área superficial de escova menor, atingindo 0,5 V e 26,35 mA/m². As CCMs apresentaram resultados promissores na remoção de matéria orgânica de esgoto sanitário, sendo obtidos taxas superiores com maiores áreas superficiais de escovas de fibra de carbono.

Palavras-chave: escovas de fibra de carbono; remoção de matéria orgânica; esgoto sanitário.

ABSTRACT

The search for new energy resources to supply the world's needs has increased the interest in microbial fuel cells (MFCs) that generate electricity from the degradation of organic matter by exoelectrogenic bacteria. For the structure of the MFCs, the type of material that will make up the anode and cathode electrodes and their surface areas must be considered, with carbon fiber and graphite brushes being alternatives of great potential for this purpose, as well as the air-cathode conformation. The objective of this work was to study the use of carbon fiber brushes as an anode electrodes in MFCs of the air-cathode type, comparing and evaluating their performance in the degradation of organic matter from the treatment of sanitary sewage and in the generation of energy. For this, the use of anodic electrodes with different values of surface areas was studied – 575 cm² (CCM 1 e 1'), 687,5 cm² (CCM 2) e 781,5 cm² (CCM 3) – and compared to each other. The MFCs were inoculated with marine sediment and the startup period lasted until the potential difference (ddp) stabilized. After stabilizing, different Rext were analyzed – 1000 Ω, 800 Ω, 560 Ω, 330 Ω, 270 Ω e 150 Ω – where average maximum power densities of 11.91 mW / m² and 12.65 mW / m² were obtained for MCCs 1 and 1' (duplicate) and 11.64 mW / m² and 8.5 mW / m² for MFCs 2 and 3, respectively, using the resistance of 330 Ω, which was chosen to be used until the end of the study. After changing Rext and maintaining the feeds with sodium acetate 1 g / L until day 79 for MFCs 1 and 1' and until day 152 MFCs 2 and 3, maximum ddp values of 0.46 V, 0.5 V, 0.58 V and 0.44 V were found for MFCs 1, 1', 2 and 3, respectively. In addition, during this period the average removals of organic matter were between 56% and 59%. The implementation of sanitary sewage in the operation of MFCs started on the 80th for MFCs 1 and 1' and 153 for MFCs 2 and 3, until the end of the study. Evaluating the energy capacity, as opposed to the removal of organic matter, MFCs 1, 1' and 3 obtained similar values of ddp when comparing synthetic effluent and domestic wastewater. Even though MFC 2 obtained ddp values (0.58 V) higher than the others, its current density reached maximum values of 25.57 mA / m², this value being lower than that found for MFC 1' which contained a surface area smaller brush, reaching 0.5 V and 26.35 mA / m². MFCs showed promising results in the removal of organic matter from domestic wastewater, with higher rates being obtained with larger surface areas of carbon fiber brushes.

Keywords: carbon fiber brushes; removal of organic matter; domestic wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de fatias da matriz energética do Brasil em 2016.....	14
Figura 2: Princípio de funcionamento de uma célula combustível microbiana ar-cátodo.....	20
Figura 3: Ilustração dos métodos de transferência extracelular das bactérias exoeletrogênicas.....	26
Figura 4: Curvas de Polarização e Densidades de Potência. (A) Com a troca da resistência externa, obtêm-se um conjunto de dados sobre a tensão da CCM em função da resistência. Usando esses dados, calculamos (B) a corrente e a tensão do gráfico versus corrente ou densidade de corrente para obter a curva de polarização e a curva de densidade de potência.....	29
Figura 5: Fluxograma representativo das etapas desenvolvidas no estudo.....	31
Figura 6: Representação estrutural da CCM construída com volume de 1,35 L	32
Figura 7: Imagem das escovas de fibra de carbono utilizadas nas CCMs 2 e 3.....	33
Figura 8: Representação geral das CCMs	34
Figura 9: Esquema das conexões entre a CCM, protoboard, Arduino® e computador	35
Figura 10: Representação das etapas desenvolvidas para operar as CCMs	41
Figura 11: Eletrodo catódico elaborado com carvão ativado, PVDF-HFP sob a tela de aço inoxidável.....	40
Figura 12: Acompanhamento da ddp gerada para as CCMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C)	41
Figura 13: Acompanhamento da densidade de corrente gerada para as CCMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C)	42
Figura 14: Acompanhamento da ddp gerada durante o <i>startup</i> para as CCMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C)	44
Figura 15: Curva de densidade de potência das CCMs.....	46
Figura 16: Curva de voltagem pela densidade de corrente média das CCMs	47
Figura 17: Acompanhamento da ddp gerada entre os dias 53 e 79 das CCMs 1 e 1' (A) e entre os dias 105 e 152 das CCMs 2 (B) e 3 (C).....	48
Figura 18: Eficiência Coulomb e remoção de DQO das CCMs 1 (A), 1' (B), 2 (C) e 3 (D) alimentadas com acetato de sódio	52
Figura 19: Acompanhamento da ddp gerada para as CCMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C)	55
Figura 20: Eficiência Coulomb e remoção de DQO das CCMs 1 (A), 1' (B), 2 (C) e 3 (D) alimentadas com esgoto sanitário	60
Figura 21: Comportamento da remoção de matéria orgânica de cada CCM em um período de 96h operando com esgoto sanitário.....	62
Figura 22: Dados de pH das CCMs 1 e 1' entre os dias 36 e 195.....	64
Figura 23: Dados de pH das CCMs 2 e 3 entre os dias 84 e 198	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características típicas do esgoto doméstico	17
Tabela 2: Dimensões do ânodo, diferentes materiais e respectivos desempenho das CCMs	23
Tabela 3: Reações de oxidação e redução em CCMs	24
Tabela 4: Características típicas do esgoto doméstico	37
Tabela 5: Dados de remoção e consumo de matéria orgânica para as CCMs	50
Tabela 6: Total de Coulomb transferido a cada alimentação do 36º ao 79º dia.....	51
Tabela 7: Dados de remoção e consumo de matéria orgânica para as CCMs	57
Tabela 8: Total de Coulomb transferido a cada alimentação com esgoto sanitário	58
Tabela 9: Valores obtidos em cada ponto analisado de consumo e remoção de matéria orgânica para as CCMs 1, 1', 2 e 3	63

NOMENCLATURA

A_{an}	Área do ânodo
CCM	Célula Combustível Microbiológica
DBO	Demanda Bioquímica De Oxigênio
ddp	Diferença de potencial
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eficiência Coulomb
I	Corrente elétrica
p	Densidade de potência máxima
P	Potência
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVDF - HFP	Polivinilideno fluoreto-co-hexafluorpropileno
RDQO	Remoção de DQO
R_{ext}	Resistência externa
R_{int}	Resistência interna
V	Voltagem
V_{an}	Volume do ânodo
$\int i \cdot dt$	Total de Coulomb transferido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Meio ambiente, energia e tratamento de efluentes	16
3.2 Esgoto Sanitário.....	18
3.2.1 Parâmetros de Qualidade e Caracterizações Físico-químicas e Químicas	18
3.3 Célula Combustível Microbiana	21
3.3.1 Princípio do funcionamento da célula combustível microbiológica.....	22
3.3.1.1 Configurações das CCMs, compartimentos eletroquímicos e materiais.....	23
3.3.2 Micro-organismos exoeletrogênicos e formação do biofilme	27
3.4 Sedimento da Dragagem do Porto de Rio Grande.....	29
3.5 Utilização do Esgoto em CCMs	30
3.6 Parâmetros e Análises Eletroquímicas.....	31
3.6.1 Corrente elétrica, diferença de potencial e potência.....	28
3.6.2 Curva de polarização.....	29
3.6.3 Eficiência de Coulomb.....	30
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1 Construção e operação das CCMs.....	32
4.2 Inóculo, meio de cultivo e esgoto sanitário.....	35
4.3 Potencial eletroquímico nas CCMs	37
4.4 Eficiência Coulomb	38
4.5 Eficiência de remoção da matéria orgânica	38
4.5.1 Determinação da demanda química de oxigênio.....	38
4.6 pH.....	39
4.7 Taxa de remoção.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43

5.1 Construção do eletrodo catódico	43
5.2 Acompanhamento da geração de energia	43
5.2.1 Startup e operação das CCMs com resistência externa de 1 k Ω	47
5.2.2 Substituição de diferentes resistências externas.....	48
5.2.3 Operação das CCMs após a troca de resistência externa.....	48
5.2.3.1 Remoção de matéria orgânica, total de Coulomb e eficiência Coulomb das CCMs, operando com acetato de sódio.....	52
5.2.4 Operação das CCMs com esgoto sanitário.....	57
5.2.4.1 Remoção de matéria orgânica, total de Coulomb e eficiência Coulomb das CCMs, operando com esgoto sanitário bruto.....	59
5.2.4.2 Eficiência de remoção de matéria orgânica	62
5.2.4.3 pH.....	66
6. CONCLUSÃO.....	69
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. INTRODUÇÃO

O constante desenvolvimento da humanidade, devido aos avanços em áreas como agricultura e medicina, gerou a melhora no índice de longevidade, aumentando a densidade populacional e, com isso, o aumento da demanda por mais recursos energéticos. As fontes energéticas mais utilizadas mundialmente para gerar eletricidade provêm de fontes fósseis e não renováveis como o gás natural, petróleo e o carvão mineral (FREITAS et al., 2013).

A necessidade de produzir e desenvolver tecnologias que, além de minimizar a utilização dos combustíveis fósseis e que não agredam o meio ambiente, suprimindo a demanda energética, é atual (SLATE, 2019). O crescente interesse pelas Células Combustíveis Microbianas (CCMs) está apoiado nos objetivos que vão ao encontro e anseios da sociedade: geração de energia em paralelo ao tratamento de efluentes (TELEKEN et al., 2013).

As CCMs são dispositivos eletroquímicos que convertem substratos orgânicos em eletricidade pelo intermédio da atividade metabólica dos micro-organismos exoeletrogênicos, podendo fazer uso de efluentes industriais e domésticos como fonte de carbono para geração de corrente. A energia produzida é semelhante com o funcionamento de uma célula combustível química, onde o fluxo de elétrons advém da reação de oxirredução, gerando corrente contínua (LOGAN, 2008). No compartimento anódico ocorrem essas reações, onde as bactérias inoculadas ficam fixadas na área superficial do ânodo e sua escolha é um fator importante para otimização da potência de saída (SLATE, 2019).

Dentre as características, deve-se considerar um material com propriedades benéficas para a transferência de elétrons em conjunto com uma grande área superficial (SLATE, 2019). As escovas de fibra de carbono e grafite são alternativas de grande potencial para serem utilizadas como eletrodo anódico por terem grandes áreas superficiais específicas e porosidade (LOGAN, 2008).

Além da produção de energia, há um grande interesse no uso de CCMs para tratamento de águas residuais. Dentre as possíveis alternativas de fonte de carbono que podem ser utilizadas como substrato em paralelo com o tratamento estão os efluentes domésticos (AELTERMAN et al., 2006). No Brasil, grande parte deste efluente não possui descarte adequado e impactam diretamente rios, lagos e reservatórios pelo seu lançamento indevido, comprometendo a qualidade e os usos das águas, ocasionando implicações danosas à saúde pública e ao equilíbrio do meio ambiente (BRASIL, 2018). O Plano Nacional de Saneamento Básico (Plansab) considera como atendimento adequado de esgoto sanitário o uso de fossa séptica ou rede de coleta e tratamento de esgoto. Dentro desse critério, 55% dos brasileiros dispõem do serviço adequado sendo que 43% são atendidos por sistema coletivo (rede

coletora e estação de tratamento de esgotos); 12%, por fossa séptica (solução individual); 18% têm o esgoto coletado, mas não é tratado; e 27% não têm qualquer atendimento (BRASIL, 2018).

A Agência Nacional de Águas (ANA) estima que sejam gerados 9 mil toneladas de esgoto sanitário por dia. Por causa dos elevados índices de falta de tratamento dos efluentes domésticos, a ANA pretende implementar soluções de esgotamento e os investimentos serão feitos de forma gradual. Para os próximos anos, será estimado o valor de R\$ 149.5 bilhões em obras de coleta e tratamento dos esgotos (BRASIL, 2018).

Tendo em vista a necessidade mundial em produzir novas tecnologias para obtenção de energia renovável e das consequências causadas pela falta de tratamento adequado aos dejetos domésticos, identificou-se a oportunidade de desenvolver uma célula combustível microbiana com compartimento anódico composto por escovas de fibra de carbono como eletrodo, a fim de promover o tratamento de esgoto sanitário e geração de energia, apresentando uma alternativa que poderá contribuir no problema ambiental e social.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver célula combustível microbiana (CCM) com o uso de escovas de fibra de carbono no compartimento anódico e avaliar o seu desempenho na degradação de matéria orgânica oriunda de esgoto sanitário e na geração de energia.

2.2 Objetivos específicos

- Construir e operar as CCMs com 3 tamanhos de escovas de fibra de carbono utilizando efluente sintético e esgoto sanitário como fonte de energia;
- Realizar o *startup* das CCMs com sedimento marinho como inóculo e efluente sintético;
- Avaliar o efeito do tamanho das escovas de fibra de carbono operando com efluente sintético e esgoto sanitário no compartimento anódico para degradação de matéria orgânica e geração de energia;
- Propor as melhores condições operacionais para as CCMs.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Meio ambiente, energia e tratamento de efluentes

O homem, desde os primórdios de sua existência, extrai da natureza os recursos para suprir suas necessidades, tanto para sobrevivência como para seu conforto. Dentre essas, está à busca para gerar energia, que foi iniciada a partir do fogo e sua constante evolução desencadeou a revolução industrial que fez com que a lenha e o carvão concebessem energia necessária para impulsionar sistemas maquinários (CPFL, 2011).

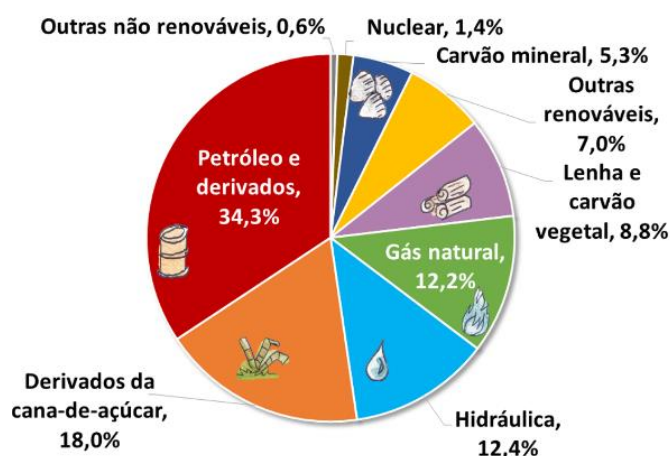
A dependência da eletricidade na sociedade por causa dos avanços tecnológicos faz com que o consumo per capita de energia cresça mais do que o aumento populacional. Com isso, a utilização de fontes não renováveis como carvão mineral, petróleo e gás natural se torna excessiva, já que essas são as principais responsáveis pela obtenção de energia (DIAS, 2011). Os combustíveis fósseis corresponderam 81,2% da produção global de energia em 2019, proporcionando elevados índices de poluição atmosférica (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

A demanda energética é cada vez maior e com isso a sustentabilidade e implementação no uso de recursos renováveis tem tomado destaque e relevância em âmbito mundial (DUPONT et al., 2015). Em 2012, as fontes renováveis representam apenas 1,2% da produção total e contabilizaram aumento das taxas de uso mundial de quase 22% da energia eólica, 28% de energia solar térmica e 41% da solar fotovoltaica. Já em 2018, a energia gerada por recursos renováveis foi responsável por cerca de 14% da nova geração de energia elétrica (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

O Brasil possui uma matriz energética diferenciada, pois mesmo com a utilização de combustíveis fósseis serem mais utilizados para produção de energia do que as renováveis, o índice se torna menor que no resto do mundo. Somando lenha e carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana e outras fontes limpas, tem-se um total de 46,2% em 2019 de energia proveniente de fontes renováveis (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2021).

A Figura 1 mostra o gráfico de fatias da matriz energética brasileira de 2019.

Figura 1 – Gráfico de fatias da matriz energética do Brasil de 2019.



Fonte: epe.com.br (2021)

Tendo em vista o anseio mundial em desenvolver novas tecnologias para geração de eletricidade limpa, pesquisas apontam formas de obtê-la a partir de resíduo, efluente e biomassa através das células combustíveis microbianas. Além de produzir corrente elétrica, o dispositivo tem como objetivo tratar os poluentes que estão presentes no resíduo, como sulfatos, sulfetos e nitratos (PANT et al., 2010).

Dentre os possíveis efluentes, destaca-se o esgoto sanitário, onde o principal objetivo de seu tratamento é corrigir características indesejáveis para que seu retorno ao meio ambiente não cause danos e alterações à saúde pública e aos cursos d'água onde serão despejados (VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994).

De acordo com o Trata Brasil (2018), 52% da população brasileira não tem acesso à coleta de esgoto. Dentre as 100 maiores cidades do país, 3,5 milhões de pessoas despejam irregularmente o efluente, mesmo tendo rede coletora disponível. O Sudeste é a região com maior índice de coleta, 78,6%. As regiões de menor porcentagem se encontram no Norte e Nordeste com valores de 10,5% e 26,9%, respectivamente. Em relação ao tratamento desse resíduo, 45% tem a destinação adequada no Brasil. Para as 100 maiores cidades, o índice de tratamento do esgoto é de 50,2%, sendo que apenas 10 delas tratam acima de 80%.

O tratamento de efluente doméstico promove a melhoria da saúde global e do saneamento, além de reduzir a propagação de doenças vinculadas a esse meio hídrico, ajudando no sistema de saúde. Muitas das doenças provenientes do contato com a água residual são causadas por agentes patogênicos e os mais comuns nos esgotos são as bactérias, parasitas e vírus. Estes agentes causam desde diarreias até infecções e em longo prazo podem causar doenças graves e levar até a morte (MUGA et al., 2009). Em 2018 o Ministério da Saúde (DATASUS) notificou mais de 230 mil

internações por infecções gastrointestinais em âmbito nacional referente à falta de saneamento básico. Considerando avanços gradativos em saneamento, a perspectiva de vinte anos, seja por despesas com saúde pública ou afastamento do trabalho por causa de doenças, deve-se alcançar uma economia de R\$ 7,4 bilhões no país (TRATA BRASIL, 2021).

Os processos convencionais para tratamento de efluentes tais como lodo ativado, demandam consumo de energia para operar. A energia utilizada para a aeração de águas residuais pode ser responsável por até 50% dos custos operacionais, já que é necessário 500 Wh /m³, ou 1 kWh para oxidação de 1 kg compostos orgânicos removidos durante o tratamento (RABAEY E VERSTRAETE, 2005). No Brasil, as empresas de saneamento consomem cerca de 10% do orçamento em gastos com energia. Esse percentual tende a aumentar à medida que novas estações de tratamento sejam implantadas, tendo uma preocupação em reduzir os custos com energia para viabilização dos processos de saneamento (JORDÃO E PESSOA, 2005).

Estações de tratamento de esgoto (ETE) que adotam o processo de aeração prolongada são altamente consumidoras de energia, como o caso da ETE Belém, em Curitiba que durante a sua construção foi considerada a maior estação de aeração prolongada, com vazão de 2m³.s⁻¹ (JORDÃO E PESSOA, 2005).

3.2 Esgoto Sanitário

Existem vários tipos de esgotos e sua classificação está de acordo com a atividade social ou econômica da região que os gerou. Eles podem ser intitulados de domésticos: quando são gerados em residências, comércios e escolas; Industriais: provenientes de indústrias, independente da sua localização; Agropecuários: gerados nas atividades agrícolas; Hospitalares: águas residuais de hospitais, postos de saúde, laboratórios e outras unidades do segmento que possam estar contaminadas com micro-organismos (UFRRJ, 2019).

O lançamento destes esgotos em rios, lagos e córregos provocam sérios desequilíbrios no ecossistema aquático já que o esgoto consome oxigênio em seu processo de decomposição, causando a mortalidade de peixes. Além disso, altas concentrações de nutrientes presentes nesses despejos causam a proliferação de algas, gerando desequilíbrio no ecossistema local (TERA AMBIENTAL, 2017).

3.2.1 *Parâmetros de Qualidade e Caracterizações Físico-químicas e Químicas*

Os esgotos domésticos são constituídos de aproximadamente 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, como micro-organismos. A necessidade de

tratamento desse efluente se dá devido a essa pequena fração. Para caracterizar o esgoto é necessário saber as condições de uso à qual a água foi submetida, podendo variar com o clima, situação social e econômica e hábitos da população. São os parâmetros físicos, químicos e biológicos que irão definir a qualidade do esgoto. As características físicas e químicas do efluente são caracterizados pela temperatura, cor, odor, turbidez, sólidos totais, matéria orgânica, nitrogênio total, pH, alcalinidade, fósforo, cloretos, óleos e graxas (VON SPERLING, 1996).

A temperatura do efluente doméstico é um parâmetro físico que afeta a saturação de oxigênio dissolvido nos corpos d'água, as taxas de reações biológicas e das reações químicas. Enquanto a concentração de saturação de oxigênio dissolvido diminui com o aumento da temperatura, a atividade biológica cresce com seu aumento, exigindo uma faixa ótima para esta atividade de 25 a 35°C. Abaixo de 15°C a digestão anaeróbia praticamente não se processa (JORDÃO E PESSOA, 2005).

O pH provoca influência no controle operacional das estações de tratamento, principalmente na digestão anaeróbia, e nos processos oxidativos. A acidez e alcalinidade também se associam diretamente ao pH, indicando a capacidade da água em resistir a mudanças do mesmo (capacidade tampão) e no controle operacional do tratamento por digestão anaeróbia. A acidez se associa a presença de CO₂ livre e a alcalinidade a presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos (JORDÃO E PESSOA, 2005). De acordo com Von Sperling (2005), a faixa de pH estabelecida para o esgoto sanitário se encontra entre 6,7-7,5, apresentando caráter levemente alcalino e estando de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 430/11, que estabelece uma faixa entre 5 e 9 para lançamento de efluentes em corpos de água. Se o pH estiver com valores não adequados as faixas, o efluente afetará diretamente a vida aquática e os micro-organismos responsáveis pelo tratamento biológico dos esgotos (VON SPERLING, 2005).

A matéria orgânica, que tem como principais componentes as proteínas, carboidratos e lipídeos, pode ser determinada diretamente ou indiretamente. Para determinação indireta é utilizada a demanda bioquímica de oxigênio cinco (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO) e demanda última de oxigênio (DBO) (VON SPERLING, 1996).

A DQO quantifica a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar quimicamente a matéria orgânica carbonácea. É utilizado forte agente oxidante (dicromato de potássio) em condições ácidas para essa determinação (VON SPERLING, 1996). Uma de suas vantagens é que ela permite respostas em tempo muito menor quando comparada a outras análises, além do teste não englobar somente a demanda de oxigênio satisfeita biologicamente, mas tudo o que é susceptível a demandas de oxigênio, em particular os sais minerais oxidáveis (JORDÃO E PESSOA, 2005).

A DBO₅ está associada à fração biodegradável dos componentes orgânicos carbonáceos. É uma medida do oxigênio consumido após 5 dias pelos micro-organismos na oxidação bioquímica da

matéria orgânica. Já a DBO última corresponde ao consumo total de oxigênio, ao final de vários dias, requerido pelos micro-organismos para a oxidação bioquímica da matéria orgânica (VON SPERLING, 1996).

Para determinação direta é utilizada a análise de carbono orgânico total (COT). O COT mede a matéria orgânica carbonácea através da conversão do carbono orgânico a gás carbônico (VON SPERLING, 1996). Entretanto ele não quantifica formas de nitrogênio reduzido, embora forneça valores de quantidade de matéria biodegradável, identifica apenas compostos a base de carbono (APHA, 2012). Deste modo, mesmo sendo análises similares uma não elimina as outras, pois fornecem dados diferentes relacionados ao consumo de matéria orgânica.

As características físico-químicas predominantemente típicas do esgoto doméstico são encontradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características típicas do esgoto doméstico.

Constituinte	Forte	Médio	Fraco
DQO (mg/L)	1000	500	250
DBO₅ (20°C) (mg/L)	400	220	110
Carbono Total (mg/L)	260	160	80
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	20	10	5
<i>Sólidos Totais (mg/L)</i>	1200	720	350
• <i>Dissolvidos Totais</i>	850	500	250
<i>Fixos</i>	525	300	145
<i>Voláteis</i>	325	200	105
• <i>Suspensos Totais</i>	350	220	100
<i>Fixos</i>	75	55	20
<i>Voláteis</i>	275	165	80

Nitrogênio Total (mg/L)	85	40	20
<i>Orgânico</i>	35	15	8
<i>Amônia Livre</i>	50	25	12
Fósforos Totais (mg/L)	15	8	4
<i>Orgânico</i>	5	3	1
<i>Inorgânico</i>	10	5	3
Cloretos (mg/L)	100	50	30
Graxas (mg/L)	150	100	50
pH	8	-	6,7
Alcalinidade (como CaCO₃) (mg/L)	250	100	50

Fonte: Adaptado de Von Sperling, 2005; Metcalf & Eddy, 2003.

A concentração das características típicas do esgoto varia em função de diversos fatores, tais como: contribuição per capita de poluente, consumo per capita de água e despejos industriais (VON SPERLING, 2005).

3.3 Célula Combustível Microbiana

A célula combustível microbiana (CCM) é um biorreator com potencial de converter energia química presente em um efluente residual em energia elétrica (RACHINSKI et al., 2010). Ela opera semelhante a uma célula combustível química, gerando eletricidade a partir de reações de oxirredução (LOGAN, 2008).

A arquitetura ideal de uma CCM pode variar principalmente pelo objetivo visado, seja produzir energia ou tratar um efluente. Sua configuração pode ser classificada como de câmara única, câmara dupla, multicâmaras ou ainda concêntrica. Além disso, a separação dos compartimentos pode ser feito por uma membrana aniônica ou catiônica, por ponte salina ou sem membrana. O tipo de alimentação pode ser em batelada ou contínua e o tipo de cátodo pode ser a ar, biocátodo ou ainda um cátodo químico, tudo de acordo com as necessidades e objetivos da aplicação designada (ZHOU et al., 2013).

Diferente do sistema convencional, a CCM tem como vantagem a possibilidade de produzir energia por fontes de matéria orgânica ou inorgânica biodegradável como combustível, chegando a intervalos de baixas temperaturas ($<15^{\circ}\text{C}$), moderadas (15 a 35°C) e elevadas (50 a 60°C) em sua operação, dependendo do tipo de bactéria inoculada (LOGAN, 2008). Dentre esses combustíveis utilizados estão o etanol, polímeros, proteínas, acetato, glicose, celulose, além de águas residuais domésticas, efluentes agrícolas e de processamento de alimentos, sem precisar do oxigênio presente para o processo de degradação (LOGAN E RABAEY, 2013).

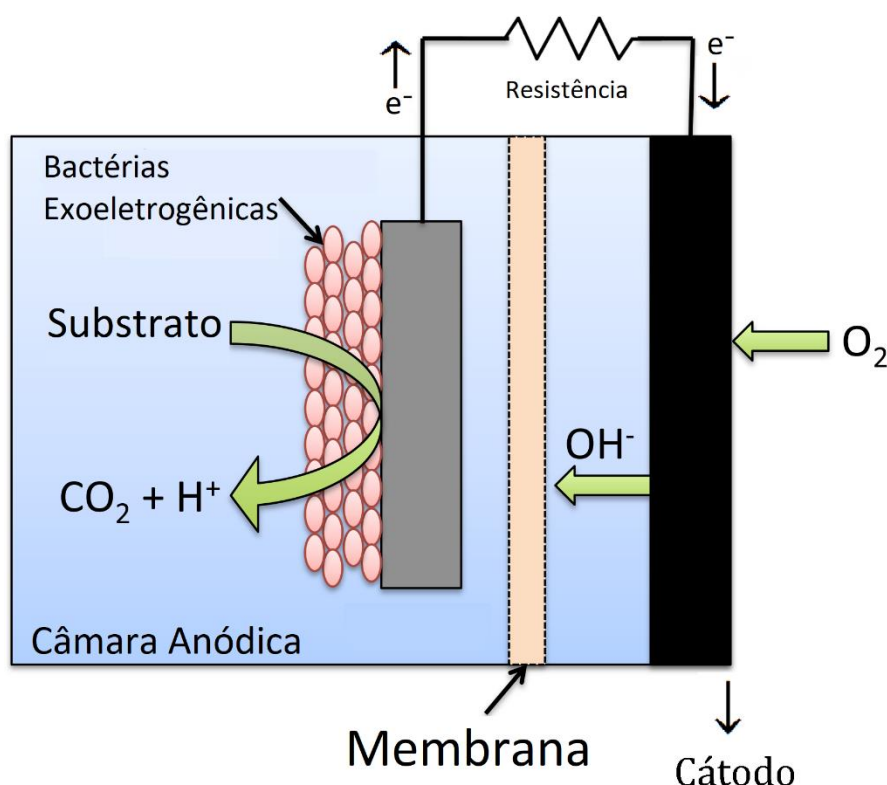
3.3.1 *Princípio do funcionamento da célula combustível microbiológica*

A operação de uma CCM é baseada na geração de eletricidade originada de uma reação de oxirredução (LOGAN E REGAN, 2006). As reações transferem elétrons do agente redutor, o doador de elétrons, para o agente oxidante, sendo ele um aceptor de elétrons. A transferência eletrônica é estabelecida pela diferença de potencial elétrico (ddp) existente entre os componentes, transferindo os elétrons do composto de menor potencial elétrico para o maior. A ddp entre os compartimentos que contêm o ânodo (oxidado) e o cátodo (reduzido) promove o fluxo eletrônico (corrente elétrica), o qual é observado se a reação é favorável termodinamicamente, ou seja, até o momento em que a energia de Gibbs desenvolvida na célula possuir valor negativo (SKOOG et al., 2006).

Bactérias exoeletrogênicas são inoculadas no compartimento anódico e atuam como catalisadores para oxidar a matéria orgânica e gerar energia, liberando prótons e elétrons no meio reacional (LOGAN E REGAN, 2006). Os elétrons produzidos são transferidos para um eletrodo (ânodo, polo positivo) e transportados por uma resistência elétrica até o outro eletrodo (cátodo, polo negativo), onde reagem com os prótons e com o aceptor de elétrons final (LOGAN, 2008). Dentre as possíveis estruturas estudadas estão as CCMs de ar-cátodo, que utilizam o oxigênio proveniente do ar como aceptor final de elétrons, tendo a necessidade de apenas uma câmara (anódica) em sua configuração (SLATE, 2019).

A Figura 2 representa o princípio do funcionamento de uma CCM ar-cátodo.

Figura 2 – Princípio do funcionamento de uma célula combustível microbiana ar-cátodo.



Fonte: Adaptado de ASU (2012).

3.3.1.1 Configurações das CCMs, compartimentos eletroquímicos e materiais.

De acordo com Logan (2008), existem diversas opções de arquitetura para as CCMs e as escolhas devem ser baseadas nos objetivos da pesquisa. O desenvolvimento estrutural deve exigir além das aplicações práticas, como produzir alta potência e eficiências Coulomb, um projeto que também seja econômico e um processo fácil de fabricação para implementação em grande escala. Além dessas considerações, o material para a construção dos eletrodos e a escolha da membrana trocadora de prótons também são fatores importantes para a composição de uma CCM.

As CCMs podem apresentar variados compartimentos em seu designer, contendo desde uma única câmara até câmaras concêntricas, múltiplas ou duplas (ZHOU *et al.*, 2012). Além disso, existem diferentes estruturas como as cubóides, placa plana, de disco, tubulares, cilindros concêntricos, entre outras (Liu *et al.* 2014).

Os biorreatores do tipo duas câmaras, possuem a necessidade de aeração constante ou reposição do composto que sofre redução, já que em seu compartimento catódico contém compostos aceptores de elétrons ou são aeradas com oxigênio (LOGAN, 2008). As configurações que contém mais do que uma câmara podem apresentar uma vasta aplicabilidade no tratamento de compostos que

necessitam ser oxidados ou reduzidos, agregando valor ao processo de geração de eletricidade (ZHOU *et al.*, 2012).

Kim *et al.* (2007) estudaram o efeito de diferentes membranas na resistência interna em um sistema cuboide de duas câmaras e em cada uma delas foi posicionado os eletrodos. Já Liu *et al.* (2004) usaram uma arquitetura tubular de dupla câmara que continha oito hastes de grafite e um cilindro catódico central. O formato tubular é utilizado em projetos para funcionar em fluxo contínuo, no qual o ânodo seria como um leito fluidizado ou fixo e o cátodo podendo fazer parte do mesmo cilindro, mas separado pela membrana, ou um sistema co-cilíndrico. As CCMs do tipo duas câmaras são as de forma H que consiste em dois frascos interligados por um cilindro, onde a membrana trocadora de próton se torna limitante devido ao seu tamanho e, com isso, ocorre à diminuição da potência.

A CCM de uma única câmara, possuindo somente o compartimento anódico, tendo o oxigênio atmosférico como acceptor de elétrons (ZHOU *et al.*, 2012). Nesta configuração os dispositivos podem ser de diferentes formatos como de placas, cuboide, cilíndricos, entre outros (LOGAN, 2008). As configurações estruturais desse tipo de CCM oferece designs mais simples e eliminam a necessidade de uma câmara catódica, pois o cátodo é exposto diretamente ao ar, permitindo menores custos devido à falta de exigência de compartimento catódico e aceitadores de elétrons (SLATE, 2019). Guerreiro (2018) estudou CCMs ar-cátodo operadas com resistência externa (R_{ext}) de 1000 Ω e 1,0 g/L de acetato de sódio e obteve densidade de potência entre 26,41 e 34,26 mW/m². Wang *et al.* (2018) também estudaram a CCM do tipo ar-cátodo, alcançando densidades de potência entre 1100 e 1400 mW/m², utilizando escovas de fibra de grafite e cátodo a base de carvão ativado, negro de fumo e PVDF.

Para o ânodo, devem-se utilizar materiais que conduzam energia, biocompatíveis com o micro-organismo, não corrosivos, de alta superfície de contato e que possua rugosidade para facilitar a adesão das bactérias (LOGAN, 2008; SLATE *et al.*, 2019). Mesmo a condução elétrica ser um dos fatores primordiais para a escolha do material, a maioria das pesquisas evitam o uso de metais, como o aço inoxidável, pelo fato dos mesmos serem corrosivos e poderem ocasionar a toxicidade do meio, prejudicando os micro-organismos presentes no compartimento (JOHN & LOPES, 2012). Podem ser utilizadas base de carbono como placa de grafite (TELEKEN *et al.*, 2017; TATINCLAUX *et al.*, 2018), tecido (LARROSA-GUERRERO *et al.* (2010) e escovas de grafite (REN *et al.* 2014; KIM *et al.* 2016; LUO *et al.*, 2012; FARAHANI *et al.*, 2018), feltro de carbono (OON *et al.*, 2017; CUI *et al.*, 2014), escovas de carbono, entre outros (SLATE *et al.*, 2019). As escovas de fibra de carbono e grafite, quando utilizadas como eletrodo anódico, são as que fornecem as maiores áreas superficiais

e porosidade, podendo serem feitas por fibras com seu núcleo de metal não corrosivo, como é o caso do titânio (LOGAN, 2008).

A membrana tem a função de separar fisicamente os compartimentos dos eletrodos para manter o contato elétrico entre ambos. Através dela, os prótons (H^+) produzidos no ânodo, passam para o cátodo, delimitando a difusão de oxigênio ou qualquer outro aceptor para o ânodo (ALBERNAZ, 2011). O uso da membrana pode afetar diversos fatores do biorreator como a perda de substrato, variações de pH, aumento da resistência interna e até a difusão de oxigênio (ZHU et al., 2011; LEONG et al., 2013). As principais membranas utilizadas em CCM são Nafion 117 e CMI 7000 (TAMBOLI; ESWARI, 2019).

A função do cátodo é receber os elétrons que partem do ânodo e atravessam a membrana (LOGAN, 2008). O material escolhido para constituir este eletrodo deve auxiliar na reação de redução do oxigênio. Entre esses materiais estão a platina, carvão ativado e óxidos de manganês (FENG et al., 2019). Para estudos de laboratório, pesquisadores optam por usar cátodos de ar em sistemas maiores. Quando se trata de explorar a densidade de potência máxima, a otimização dos cátodos é escolhida com mais frequência, utilizando produtos químicos como ferricianeto ou permanganato na câmara catódica (LOGAN, 2008). Esses produtos tem como vantagens alcançar maiores valores de potência gerada quando comparados ao oxigênio, entretanto seu uso traz desvantagens pela sua alta toxicidade para humanos e animais, podendo causar danos ambientais (BHATTACHARYA; FLORA, 2015). A utilização do oxigênio como aceptor final de elétrons consiste em uma boa condutividade, fazendo com que não haja a necessidade de usar um catalisador. Dessa forma o cátodo se torna a principal estrutura estudada, pois as reações de redução do oxigênio tem grande efeito no desempenho da CCM por causa do alto potencial requerido (WANG et al., 2017).

Devido à grande quantidade de condições de operação, arquitetura, substratos, tipos e materiais de eletrodos, micro-organismos e demais aspectos envolvidos, existe certa dificuldade para comparar o desempenho de CCMs. Uma das formas está na unidade utilizada que correlaciona à potência gerada por unidade de área superficial do ânodo ($mW \cdot cm^{-2}$). A Tabela 2 apresenta estudos com diferentes áreas superficiais do ânodo, seu material e o desempenho em termos de densidade potência.

Substrato	Material do Ânodo	Dimensões do Ânodo	Aceptor final de Elétrons	Potência máxima	Referência
Águas residuais	Escova de fibra de grafite	25 mm de diâmetro por 35 mm de comprimento	Oxigênio	89 ± 6 mW/m ²	REN et al. (2014)
Águas residuais de alta resistência	Escova de fibra de grafite	25 mm de diâmetro por 35 mm de comprimento	Oxigênio	750 ± 70 mW/m ²	KIM et al. (2016)
Águas residuais de cervejaria	Pano de Carbono	6 cm ²	Oxigênio	92,8 mW/m ²	LARROSA-GUERRERO et al. (2010)
Acetato	Feltro de Carbono	280 cm ²	Nitrato	21,97 mW/m ²	OON et al. (2017)
Acetato	Escova de grafite	25 mm de diâmetro por 35 mm de comprimento	Oxigênio	467 mW/m ²	FARAHANI et al. (2018)
Acetato	Placa de grafite	115 cm ²	Ferricianeto de Potássio	28,18 mW/m ²	TELEKEN et al. (2017)
Esgoto doméstico	Escova de fibra de grafite	0,22 m ²	Oxigênio	422 mW/m ²	AHN et al. (2010)
Efluente	Placa de grafite	15,4 cm ²	Oxigênio	$48,4 \pm 10,2$ mW/m ² *	TATINCLAUX et al. (2018)(+)
Efluente	Placa de grafite	15,4 cm ²	Oxigênio	$65,2 \pm 4,6$ mW/m ² **	TATINCLAUX et al. (2018)(+)
Efluente sintético	Feltro de Carbono	9 cm ²		990 mW/m ²	CUI et al. (2014)
Esgoto sanitário	Papel de Carbono	7 cm ²	Oxigênio	494 mW/m ²	LIU et al. (2004)
Efluente sintético	Feltro de grafite	7 cm ²	Oxigênio	109,5 mW/m ²	ZHANG et al. (2012)
Esgoto sanitário	Escova de grafite	25 mm de diâmetro por 35 mm de comprimento	Ferricianeto de Potássio	61,8 mW/m ²	LUO et al. (2012)

(*) Utilização do MnO₂ como catalisador; (**) Utilização da Pt como catalisador;

(+) Mesmo estudo.

Qualquer que seja o objetivo da CCM estudada, as reações catalisadas que identificam o processo são sempre oxidações e reduções (KOROGLU et al., 2019). Na Tabela 3 são demonstradas algumas possíveis reações de oxi-redução de substratos e aceptores que se encontram anteriormente na Tabela 2.

Tabela 3 – Reações de oxidação e redução em CCMs.

Substrato	Reações de Oxidação no Ânodo
Acetato	$CH_3COO^- + 3H_2O \rightarrow CO_2 + HCO_3^- + 8H^+ + 8e^-$
Águas Residuais Domésticas	$C_{10}H_{19}O_3N + 18H_2O \rightarrow 9CO_2 + NH_4^+ + HCO_3^- + 50H^+ + 50e^-$
Aceptor	Reações de Redução no Cátodo
Oxigênio	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
Nitrato	$NO_3^- + 2e^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O$ $2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$
Íon de Ferro	$Fe^{+3} + e^- + H^+ \rightarrow Fe^{+2} + 1/2H_2O$

Fonte: Adaptado de Koroglu (2019).

3.3.2 *Micro-organismos exoeletrogênicos e formação do biofilme*

Em meios sem oxigênio, organismos utilizaram o processo anaeróbico para evoluírem, empregando métodos para reduzir compostos em seu metabolismo celular e serem capazes de usar diferentes tipos de elétrons receptores. Dentre esses micro-organismos, encontram-se os capazes de transferir elétrons para fora da célula, diretamente para um material sólido, chamados de micro-organismos exoeletrogênicos e de interesse para CCMs (LOGAN, 2008). Eles têm a habilidade de estabelecer o contato eletroquímico entre os eletrodos insolúveis, sem o apoio de compostos artificiais (LOGAN; REGAN, 2006), se fixando na superfície anódica e produzindo o biofilme (LEE; DHAR; HUSSAIN, 2019).

As bactérias fixadas na superfície do eletrodo produzem compostos poliméricos e juntamente com o crescimento bacteriano e aumento dessas substâncias, estabelecem o biofilme. A formação do biofilme depende da rugosidade do material que constitui a superfície e das interações hidrofóbicas e eletrostáticas. Ele tem a função de auxilia na sobrevivência dos micro-organismos em ambientes desfavoráveis com variações bruscas de pH, presença de compostos tóxicos ou com restrição de nutrientes (ARUNASRI; MOHAN, 2019).

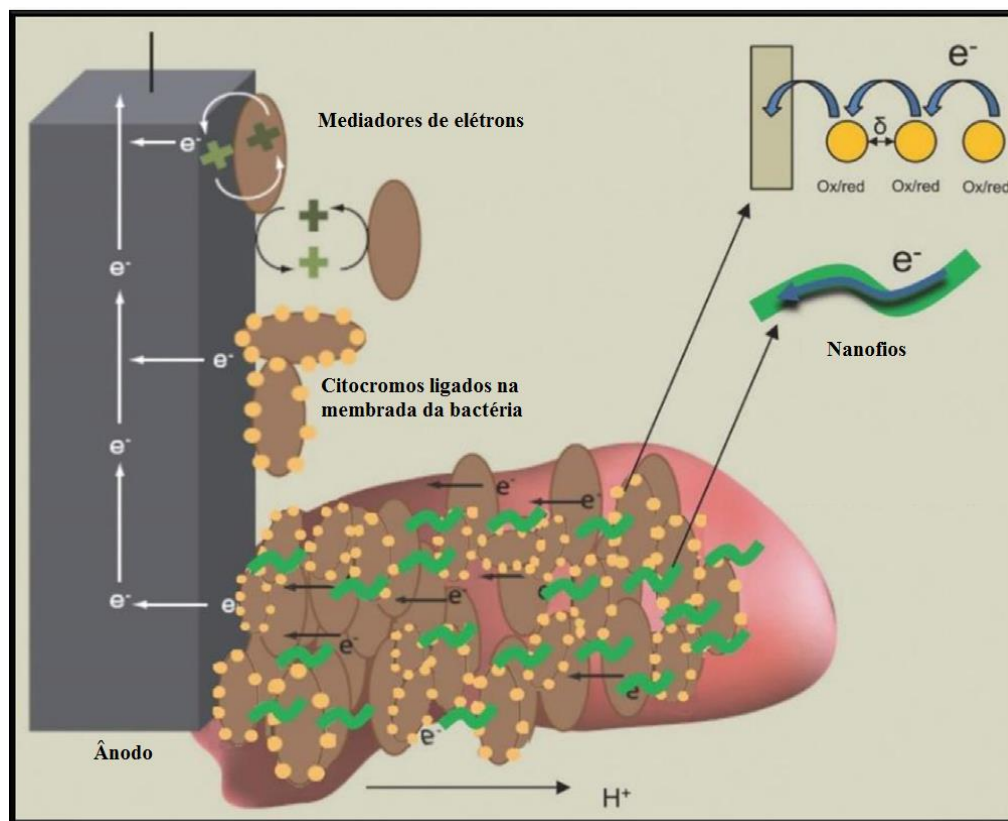
A temperatura está diretamente ligada com o crescimento microbiano e desenvolvimento do biofilme. O limite de temperatura, tanto baixas como elevadas, varia de acordo com cada micro-organismo. Em altas temperaturas ocorre o fenômeno de desnaturação de proteínas, o que leva a um baixo crescimento dos mesmos (STANIER E INGRAHAM, 1995). Para as CCMs, buscam-se os micro-organismos exoeletrogênicos que apresentam um melhor desenvolvimento em torno dos 35°C (LOGAN, 2008). Além da influência no crescimento microbiano, estudos realizados por Larrosa-Guerrero et al. (2010) e Li et al. (2013) apontam que a temperatura interfere na eficiência de Coulomb, potência, resistência interna, capacidade de degradação orgânica e densidade de corrente de uma célula combustível microbiana.

A transferência externa de elétrons das bactérias exoeletrogênicas para a superfície condutora pode se dar através de diferentes mecanismos de contato direto ou indireto (HUANG et al. 2011). A condução direta requer o contato físico entre a superfície do eletrodo e o micro-organismo e podem ocorrer pelos citocromos presentes na membrana celular que transfere os elétrons do interior do organismo para o meio extracelular ou por estruturas condutoras denominadas de nanofios (SCHÖDER, 2007). As espécies bacterianas usadas em CCMs são as espécies redutoras de ferro, como *Geobacter sulfurreducens* e *Shewanella oneidensis* (Logan, 2008). De acordo com Gorby et al. (2006), os nanofios são encontrados nas cepas desses microrganismos e conectam eles e o eletrodo, sustentando a hipótese de que há desenvolvimento de biofilmes eletroquimicamente ativos mais espessos na superfície do eletrodo, ocorrendo a geração de corrente elétrica também pelo micro-organismos que estão mais afastados do mesmo.

Quando não há conexão física, a transferência extracelular ocorre de forma indireta por mediadores que transferem os elétrons para o eletrodo (LOVREY, 2006). Esses mediadores são compostos químicos, gerados pelas bactérias devido a sua produção de metabólitos e são capazes de agir como mediadores redox, tendo a capacidade de catalisar tanto reações de redução como de oxidação (VELASQUEZ-ORTA et al. 2010). Por conta disso, ocorre a troca de elétrons entre a bactéria e o eletrodo. O composto é difundido pela bactéria em sua forma oxidada e passa no interior da mesma captando os elétrons das coenzimas, passando à forma reduzida. Após, transporta os elétrons para o exterior da célula até atingir o eletrodo, descarregando-os e voltando ao estado de oxidado. O mecanismo de transferência é finalizado apenas quando ocorrer o consumo total do substrato pelo micro-organismo (TELEKEN, 2013).

Os três métodos de transferência de elétrons das bactérias exoeletrogênicas estão representados a seguir na Figura 3.

Figura 3 – Ilustração dos métodos de transferência extracelular das bactérias exoeletrogênicas.



Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2012)

Em uma célula combustível microbiana é muito importante identificar qual o mecanismo de transporte de elétrons, uma vez que a produção de corrente elétrica é limitada pelas reações que ocorrem no ânodo e perdas de potencial se relacionam a transferência eletrônica extracelular, influenciando diretamente na modelagem do sistema (TORRES et al., 2010).

3.4 Sedimento da Dragagem do Porto de Rio Grande

Em ambientes anaeróbios como sedimentos aquáticos (marinhos e pluvial), lodos e efluentes de estação de tratamento, foram identificadas uma diversidade de bactérias exoeletrogênicas dos filos *Protobacteria* e *Firmicutes* através de análises moleculares (LOGAN; REGAN, 2006). Dentre os filos citados as espécies bacterianas *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens* e *Rhodoferrax ferrireducens* são encontradas em sedimentos marinhos, fluviais e de esgoto doméstico (RACHINSK et al., 2010). No estudo de Passos et al. (2019), foi realizado o sequenciamento genômico dos micro-

organismos presentes no sedimento da dragagem do porto de Rio Grande, utilizando acetato para alimentar as CCMs que foram inoculadas com este sedimento. Com a realização do sequenciamento, foi detectado o filo das proteobactérias, que constituíam 60% dos micro-organismos. Dentre as classes encontradas estavam alfa-, beta-, delta- e gama-proteobactérias, sendo as mais importantes para CCMs a delta-proteobactéria, da qual o gênero *Geobacter* faz parte.

Alguns estudos feitos com sedimento marinho indicam que além da existência dos micro-organismos exoeletrogênicos, o mesmo pode ser utilizado na inoculação de CCMs. Guerreiro (2018) estudou CCMs como biosensores de matéria orgânica à base de resíduo de pilha e encontrou uma densidade de potência máxima de $4,86 (\pm 12,3) \text{ mW/m}^2$ utilizando o sedimento da dragagem do Porto de Rio Grande como inóculo. Já Costa (2019), também com sedimento da dragagem do Porto de Rio Grande, obteve valores de densidade de corrente máxima de 50 mA/m^2 , utilizando resistência externa de 150Ω em CCMs com volume de 2 L utilizando ferrocianeto de potássio 50 mM como acceptor de elétrons. Utilizando o mesmo inóculo em CCM de câmara dupla com compartimento catódico constituído por ferrocianeto de potássio, Teleken et al. (2017) e Sá et al. (2017) obtiveram densidade de potência de $28,18 \text{ mW/m}^2$ e $30,97 \text{ mW/m}^2$, respectivamente. Passos et al. (2019) operaram CCM ar-cátodo, alimentada com ácido acético e inoculada com sedimento da dragagem do porto de Rio Grande, obtendo densidade de potência de $1,21 \text{ W.m}^{-2}$ e remoção de matéria orgânica de 46%.

3.5 Utilização do Esgoto em CCMs

As águas residuais de municípios contêm uma grande variedade de compostos orgânicos que podem servir de substrato em CCMs e a energia gerada no processo de tratamento desse efluente pode potencialmente reduzir pela metade a eletricidade necessária em um processo de tratamento convencional (HOLZMAN, 2005).

Por serem compostos de matéria orgânica, resíduos sanitários, águas residuais de processamento de alimentos, águas residuais de suínos, entre outros, são ótimas fontes de biomassa para CCMs (SUZUKI et al., 1978; LIU et al., 2004; OH E LOGAN, 2005; MIN et al., 2005b; ZUO et al., 2006). Estudos apontam que em alguns casos, as CCMs podem remover até 80% da matéria orgânica (LIU et al., 2004; MIN et al., 2005b). Uma das primeiras pesquisas explorando o tratamento de águas residuais domésticas em uma CCM de ar-cátodo demonstrou uma densidade de potência de 26 mW.m^{-2} (LIU et al., 2004) e uma remoção de carbono orgânico dissolvido de aproximadamente 50% (DU et al., 2007). Já Cheng et al. (2006)

utilizaram águas residuais com ânodo de tecido de carbono, obtendo remoção de carbono orgânico dissolvido na faixa de 40-50% e densidade de potência máxima de 464 mW.m⁻².

3.6 Parâmetros e Análises Eletroquímicas

3.6.1 Corrente elétrica, diferença de potencial e potência

A corrente elétrica é a carga infinitesimal que atravessa um plano hipotético em um 1s. É estabelecida uma corrente elétrica quando um circuito elétrico é submetido a uma ddp entre suas extremidades, fazendo-se mover (BARD E FAULKNER, 2001).

Em uma CCM, a ddp (V) é medida entre o ânodo e o cátodo com uma resistência elétrica externa (R_{ext} , Ω) conhecida, podendo assim calcular a corrente gerada pela célula, de acordo com a Lei de Ohm (LOGAN, 2008).

A Equação 3.1 apresenta a equação do cálculo da corrente elétrica (I).

$$I = \frac{ddp \text{ da célula}}{R_{ext.}} \quad \text{Equação 3.1}$$

É necessário também normalizar a corrente elétrica gerada para que o desempenho de diferentes configurações de CCMs possa ser comparado. A normalização corrente é feita através da área superficial do ânodo, sendo esse um parâmetro conhecido do sistema (LOGAN, 2008).

A Equação 3.2 demonstra como é calculada a corrente elétrica normalizada.

$$I = \frac{ddp \text{ da célula}}{R_{ext.} * \text{Área do ânodo}} \quad \text{Equação 3.2}$$

Também para efeitos de comparação, a potência (P) pode ser obtida pela Equação 3 a partir da corrente e da diferença de potencial (LOGAN, 2008). Uma das formas de avaliar o desempenho de uma CCM é pelo cálculo da potência juntamente com a determinação da eficiência de Coulomb. A Equação 3.3 demonstra a equação para o cálculo da potência (W) (LOGAN, 2008).

$$P = I * ddp \quad \text{Equação 3.3}$$

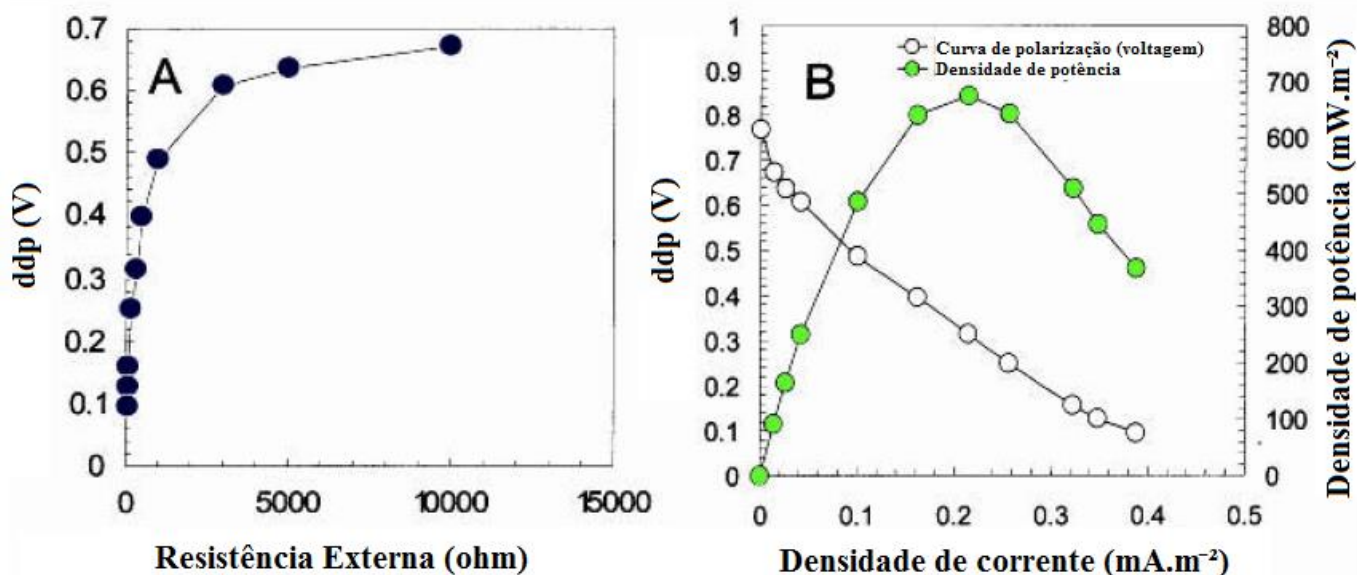
Da mesma forma que ocorre a normalização da corrente, é necessário fazer o mesmo para a potência, usando a área do ânodo como parâmetro como é demonstrado pela Equação 3.4 (LOGAN, 2008).

$$P = \frac{I \cdot ddp}{\text{Área do ânodo}} \quad \text{Equação 3.4}$$

3.6.2 Curva de polarização

A curva de polarização é uma técnica eletroquímica empregada em sistemas de geração de eletricidade para caracterizar a corrente em função da tensão, mudando a resistência externa do circuito para obter uma nova tensão e com isso uma nova corrente para essa resistência (LOGAN, 2008). Para ser plotada é necessário um potenciostato para aplicar diferentes valores conhecidos de resistores e assim realiza a leitura da diferença de potencial elétrico gerada entre o ânodo e o cátodo para cada uma das resistências aplicadas, com auxílio de um multímetro. Quando os valores da ddp estiverem no estado estacionário, os valores são tomados e transformados em corrente elétrica de acordo com a Equação 3.1. (TELEKEN, 2013). A plotagem da curva de polarização é feita pela tensão *versus* a corrente e com ela é possível verificar o quanto a CCM mantém a tensão em função da geração de energia (LOGAN, 2008). Na Figura 4 é possível observar as curvas de polarização e densidade de potência.

Figura 4 – Curvas de Polarização e Densidades de Potência. (A) Com a troca da resistência externa, obtêm-se um conjunto de dados sobre a tensão da CCM em função da resistência. Usando esses dados, calculamos



(B) a corrente e a tensão do gráfico versus corrente ou densidade de corrente para obter a curva de polarização e a curva de densidade de potência.

Fonte: Adaptado de Logan (2008)

A curva de polarização geralmente é dividida em três zonas. Na primeira, partindo de uma corrente zero, ocorre uma queda abrupta inicial da tensão e as perdas de ativação são dominantes. Na segunda divisão a tensão cai lentamente, de forma linear com a corrente, tendo dominância das perdas ôhmicas e na última zona a uma queda da tensão se torna mais rápida em correntes mais altas, sendo dominada pelas perdas de concentração (LOGAN et al., 2006).

3.6.3 Eficiência de Coulomb

A eficiência de Coulomb (EC) mede a eficiência do sistema eletroquímico, determinada pela quantidade de elétrons que são transferidos pelo sistema e da quantidade total de elétrons que o substrato libera ao ser oxidado. A Equação 3.5 demonstra a equação para o cálculo da EC (LOGAN 2008). A EC do sistema pode ser reduzida quando ocorre a presença de acceptor final de elétrons no ânodo, presença de outro micro-organismos competindo com as bactérias exoeletrogênicas pelo substrato e incapacidade das bactérias de transferirem seus elétrons para o eletrodo (LOGAN et al., 2006).

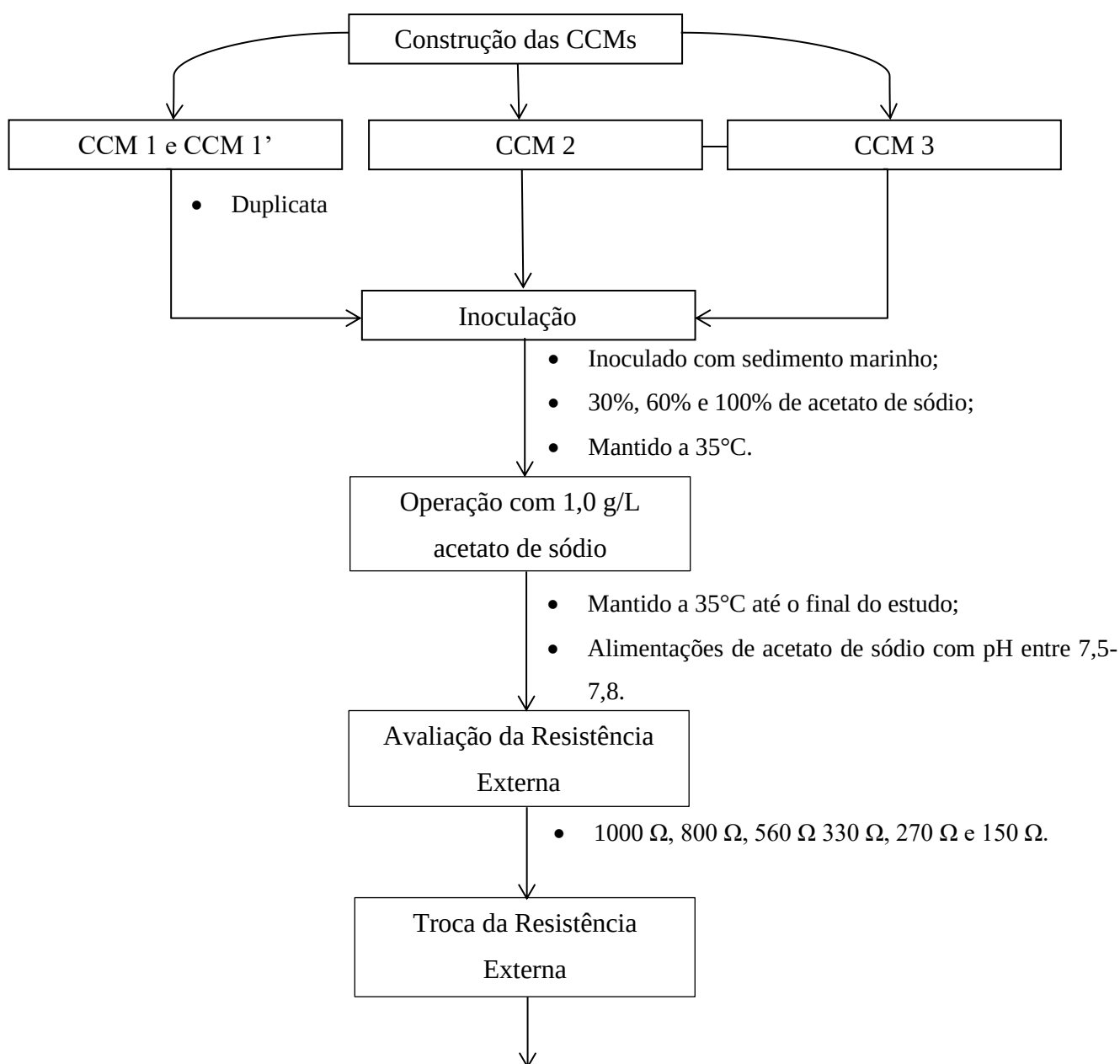
$$EC = \left(\frac{I_m * M * t}{b * V_{an} * F * \Delta DQO} \right) \quad \text{Equação 3.5}$$

Sendo I_m a densidade de corrente máxima ($A \cdot m^{-2}$), M a massa molar do O_2 ($g \cdot mol^{-1}$), t o tempo de duração da operação em batelada (s), b a quantidade total de elétrons que pode ser oxidada, V_{an} o volume de solução no compartimento anódico (m^3), F a constante de Faraday e ΔDQO ($g \cdot L^{-1}$) é a DQO de entrada menos a DQO de saída (após 24h) (LOGAN 2008).

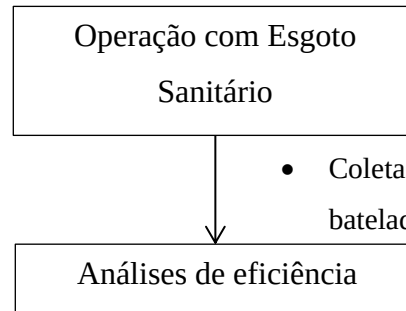
4. MATERIAL E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) e as etapas estão apresentadas na Figura 5. As CCMs foram construídas utilizando três diferentes tipos de tamanho de escovas de fibra de carbono. Após a construção, a inoculação se deu com sedimento marinho como inóculo. As alimentações para crescimento bacteriano e início das operações aconteceu com efluente sintético (acetato de sódio 1 g/L). Operando com ele, foi realizada a avaliação da resistência externa mais adequada para o desempenho energético e degradação da matéria orgânica. Por fim, o efluente sintético foi substituído por esgoto sanitário gradativamente para serem feitas as análises de eficiência de remoção de matéria orgânica e geração de corrente elétrica.

Figura 5 – Fluxograma representativo das etapas desenvolvidas no estudo.



- Resistência externa fixada em 330 Ω .

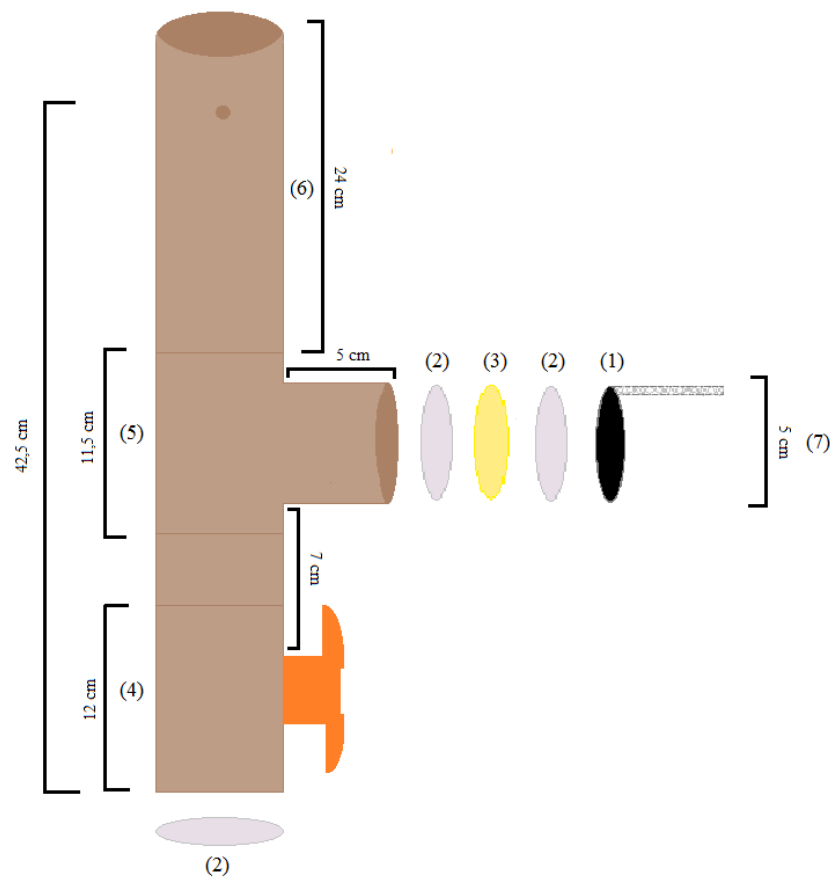


- Coletas amostras de início e término de cada batelada para serem feitas as análises.
- Determinações de DQO e TOC nas amostras coletadas.

4.1 Construção e operação das CCMs

As células combustíveis microbiológicas ar-cátodo de câmara única que foram construídas estão demonstradas na Figura 6. A estrutura foi constituída por tubulações de PVC 50 mm, contendo uma válvula (4) e uma conexão T (5) para anexar a membrana (3) que estava entre duas telas (2) e o eletrodo catódico (1).

Figura 6 – Representação da estrutura da CCM construída com volume de 1,35 L.



(1) Eletrodo catódico; (2) Tela (aço inoxidável); (3) Membrana catiônica; (4) Válvula; (5) Conexão em T; (4) (5) (6) Compartimento anódico; (7) Compartimento catódico.

Os volumes das câmaras anódicas foram de 0,7 L (CCM 1 e CCM 1'), 1,1 L (CCM 2) e 1,2 L (CCM 3) e como ânodo foram utilizadas escovas de fibra de carbono com haste de titânio (Mill-Rose Company, EUA). A mudança estrutural das CCMs 2 e 3 foi a alteração do comprimento do compartimento anódico de 24 cm para 34 cm e 37 cm. Essa alteração foi realizada para que todo o eletrodo ficasse submerso no meio. A escova de fibra de carbono, para as CCMs 1 e 1', continha 575 cm² de área superficial de contato, para a CCM 2 a área superficial de contato foi de 687,5 cm² e para a CCM 3 de 781,5 cm². As áreas superficiais das escovas foram contabilizadas de forma manual, sendo feitas contagens da quantidade de cerdas totais e após isso o cálculo da área de cada uma multiplicado por todas as cerdas contidas para cada CCM. O compartimento do ânodo foi separado do cátodo pela membrana trocadora de próton (Membranes International Incorp; CMI-7000S, EUA). A Figura 7 demonstra as escovas de fibra de carbono utilizadas nas CCMs 2 e 3.

Figura 7 – Imagem das escovas de fibra de carbono utilizadas nas CCMs 2 e 3.

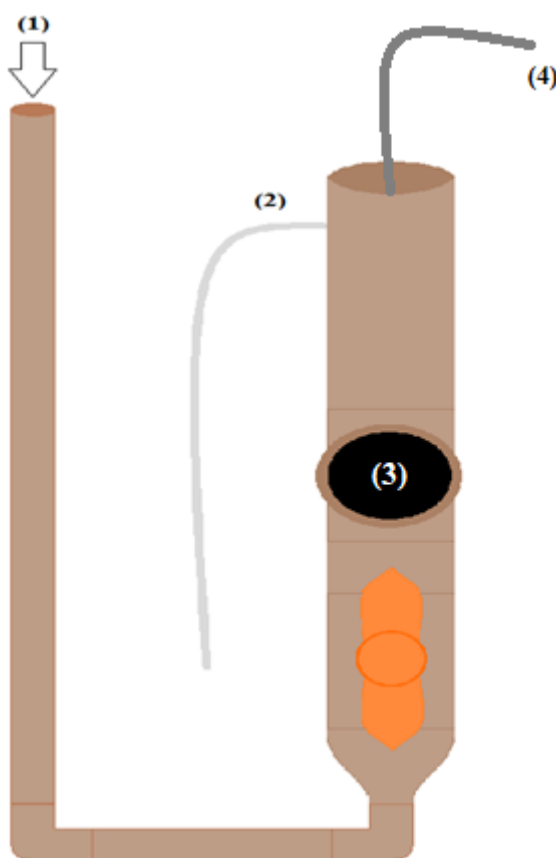


(1) Escova utilizada na CCM 2 com área superficial de 687,5 cm²; (2) Escova utilizada na CCM 3 com área superficial de 781,5 cm².

Os eletrodos catódicos foram confeccionados a partir da metodologia desenvolvida por Yang et al. (2014a) com modificações. Assim, foram realizadas soluções de polivinilideno

fluoreto-co-hexafluorpropileno (PVDF-HFP) (Sigma-Aldrich®, EUA) de 10% (m/v) solubilizando os pellets do polímero em N,N-dimetilacetamida (Dinâmica®, Brasil), com auxílio de agitador magnético por 24 h à temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). Neste estudo não foi utilizado o negro de fumo proposto por Yang et al. (2014a), sendo este substituído por carvão ativado. Após essa etapa, uma massa de 600 mg de PVDF-HFP foi acrescentada a 1,98 g do carvão ativado. Essa mistura foi aplicada com auxílio de uma espátula sob a superfície de uma tela de aço inoxidável com uma área circular de $19,635\text{ cm}^2$, formando o eletrodo. Por fim, o eletrodo foi imerso em água deionizada por 15 min para induzir a inversão de fase e seco por 24 h à temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$). Em CCMs ar-cátodo os eletrodos catódicos são diretamente expostos ao ambiente. A Figura 8 representa a estrutura geral das CCMs, operado em batelada.

Figura 8 – Representação geral das CCMs.



(1) Alimentação; (2) Mangueira para saída do efluente; (3) Cátodo; (4) Ânodo.

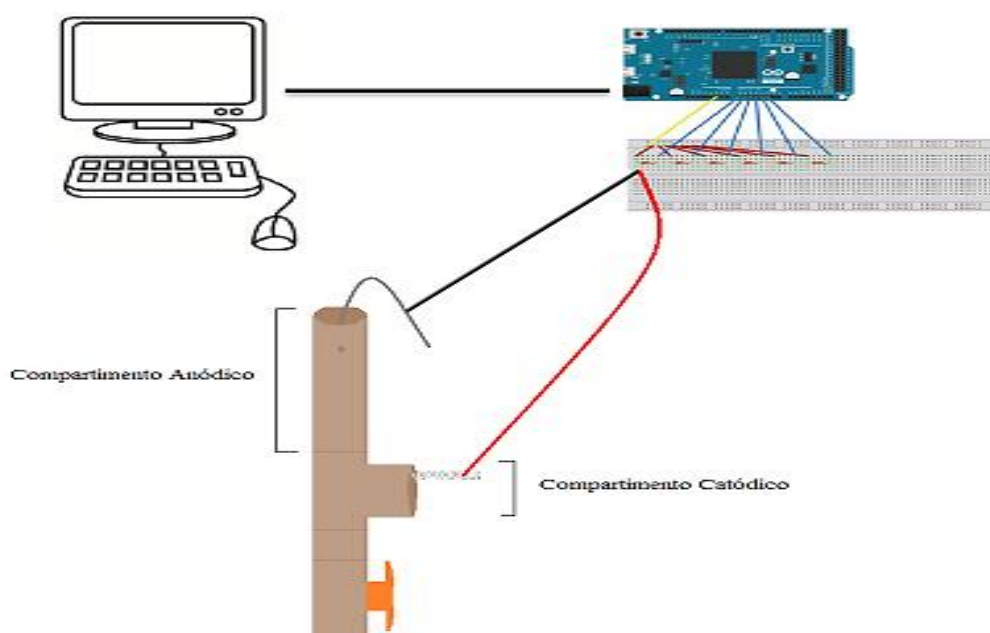
A alimentação ocorreu no ponto (1), gerando um fluxo de baixo para cima nas CCMs. Ela ocorreu entre 4 a 5 dias, sendo retiradas amostras de 50 mL e congeladas para análises posteriores. O fluxo de alimentações se deu de baixo para cima pois no início do estudo o intuito era fazer com que as CCMs operassem de forma contínua, fazendo com que as partículas que

estivessem presentes no compartimento anódico não precipitassem e pudessem estar sempre em contato com a superfície das escovas de fibra de carbono. No ponto (3) se encontra o cátodo, visto de frente e no ponto (4), a haste de titânio que compunha as escovas de fibra de carbono.

Após o 80º dia de operação das CCMs 1 e 1' e o 154º dia das CCMs 2 e 3, o esgoto foi adicionado gradativamente ao compartimento anódico, com renovação da carga orgânica em bateladas a cada 4 ou 5 dias. A cada nova alimentação foi retirado e adicionado 1 L do efluente nas CCMs. O pH, quando utilizado o efluente sintético, foi ajustado e mantido na faixa de 7,5 a 7,8. Com a inserção do esgoto sanitário, o pH foi medido para acompanhar o comportamento do parâmetro e por fim analisar se os valores obtidos no final da batelada se enquadravam com a legislação.

Para aquisição de dados, os eletrodos anódico e catódico de cada CCM foram conectados por meio de uma Protoboard ligada a uma resistência externa e ao Arduino® (Arduino, DUE, Itália) conectado a um computador (Figura 9). Uma resistência externa fixa de 1 k Ω foi aplicada sob condições de sistema fechado para polarização das células e monitoramento da diferença de potencial (ddp). A corrente elétrica resultante foi determinada pela Lei de Ohm dada na Equação 3.1.

Figura 9– Esquema das conexões entre a CCM, protoboard, Arduino® e computador



4.2 Inóculo, meio de cultivo e esgoto sanitário

O lodo utilizado como fontes de bactérias exoeletrogênicas nas CCMs foi oriundo da dragagem do sedimento marinho do Estuário da Lagoa dos Patos nas proximidades do Porto de

Rio Grande, Rio Grande-RS (31°58'25"S/52°02'24"O). Este foi armazenado em galões de 50 L e mantidos em temperatura ambiente no Laboratório de Controle Ambiental até o momento da inoculação.

O compartimento anódico das CCMs foi preenchido totalmente com o lodo bruto, que é constituído por partículas sólidas e líquido. O lodo permaneceu até se observar sinais de ddp pelo sistema de aquisição de dados, o que demonstra o processo de fixação das bactérias e formação do biofilme na superfície anódica. A partir dos primeiros sinais de ddp, se iniciou o processo para implementação do meio de cultivo sintético. As primeiras três alimentações foram gradativas de modo onde 30% da primeira continha o acetato de sódio 1 g/L e o restante permanecia sendo lodo, a segunda 60% e por fim 100%.

Posteriormente, a cada nova alimentação, eram retirados 1 L do efluente contido no compartimento do ânodo e substituído por 1 L do meio de cultivo. Durante esse processo, com os primeiros sinais de estabilização da ddp, ocorreu o esvaziamento total das CCMs para eliminar o lodo que não havia sido removido. As alimentações com meio de cultivo foram realizadas até o 35º dia para as CCMs 1 e 1' e 83º dia para as CCMs 2 e 3. Este período é considerado *startup*.

O meio de cultivo sintético para a inoculação das CCMs era composto por NaHCO_3 2,5 g/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1,9 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,6 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g/L, KCl 0,1 g/L, NH_4Cl 1,5 g/L, NaCl 0,1 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,005 g/L, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,001 g/L e extrato de levedura 0,05 g/L (LOVLEY; PHILLIPS, 1988), e CH_3COONa 1 g/L como fonte de carbono.

As águas residuais domésticas foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), localizada na BR-392 (localização geográfica), situada na cidade de Rio Grande-RS em dezembro de 2019. O efluente coletado não passou por nenhuma modificação e foi armazenado em recipientes de 2 e 5 L e congelado. Após o *startup*, ocorreu a adição gradual do esgoto sanitário em frações de 30%, 60% e 100% do efluente, sendo este completado para um 1 L com acetato de sódio 1 g /L, quando necessário.

A Tabela 4 apresenta as características do esgoto sanitário doméstico fornecidas pela CORSAN no momento da coleta.

Tabela 4 – Características típicas do esgoto doméstico.

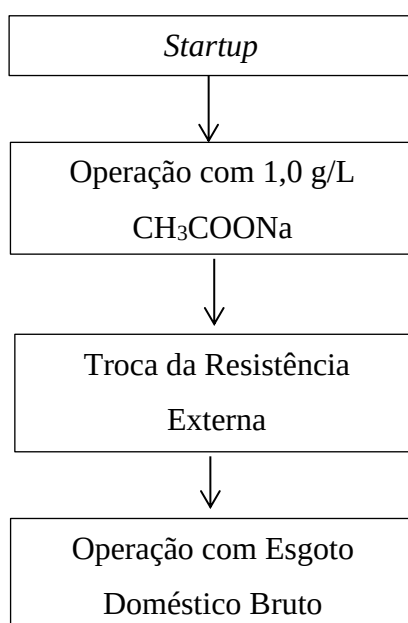
Parâmetro	Valor
pH	7
Sulfetos (mg/L H ₂ S)	15
Sólidos Sedimentáveis (mL/L.h)	0,5
Matéria Orgânica (mg/L O ₂)	243,1
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	297

Fonte: CORSAN (2019)

4.3 Potencial eletroquímico nas CCMs

Na Figura 10 estão apresentadas as etapas que constituem os procedimentos adotados para avaliação do potencial eletroquímico das CCMs após o período de *startup*.

Figura 10 - Representação das etapas desenvolvidas para operar as CCMs



A partir do 35º dia para as CCMs 1 e 1' e 84º dia para as CCMs 2 e 3, foi feita a troca de resistência externa para verificar a densidade máxima de potência das CCMs testando resistências externas de 1000 Ω, 800 Ω, 560 Ω, 330 Ω, 270 Ω e 150 Ω. Antes da troca, ocorriam alimentações com acetato de sódio 1 g/L para que a ddp pudesse alcançar valores máximos perante a resistência analisada. As trocas de Rex ocorreram com intervalos mínimos de 3 dias ou até a estabilização da ddp.

4.4 Eficiência Coulomb

A eficiência Coulomb que se refere à fração de elétrons recuperados como corrente elétrica em comparação à quantidade de elétrons presente no substrato e esta foi calculada a partir da Equação 3.5. Para verificação da demanda química de oxigênio (DQO), utilizou-se a metodologia padrão através do método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2012). Ele consiste na digestão de amostras que contém 2,5 mL do efluente utilizado nas alimentações, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica. As amostras são digeridas em uma estufa por duas horas a 150°C. Depois da reação colorimétrica foram medidas as absorvâncias em espectrofotômetro (SP-22, Biospectro, Brasil) no comprimento de onda de 600 nm. A curva de calibração foi traçada com os valores de absorvância versus concentração da amostra.

A potência foi obtida a partir da corrente e da ddp que foi obtida pelo sistema de aquisição de dados. A área do ânodo foi calculada pela Equação 3.4.

4.5 Eficiência de remoção da matéria orgânica

4.5.1 Determinação de demanda química de oxigênio

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a fração orgânica de uma amostra que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato de potássio em solução ácida, a elevadas temperaturas e expressa em mg de oxigênio/L (MILENKO, 1993). Normalmente a DQO dos esgotos domésticos varia de 200 e 800 mg/L, podendo atingir concentrações muitas vezes maiores nos casos de esgotos industriais (JORDÃO E PESSOA, 2005).

A DQO foi realizada de acordo com o Item 4.3 e para expressar os seus resultados foi calculada a eficiência de remoção (ER), utilizando a Equação 4.1.

$$ER = \left(\frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo DQO_i a demanda química de oxigênio inicial e DQO_f a demanda química de oxigênio na saída, após um ciclo de 24 h.

4.6 pH

O pH foi medido com auxílio de um phmetro a cada nova alimentação e nas amostras que eram retiradas das CCMs após cada batelada. Para o período que foi utilizado acetato de sódio como combustível, o pH das alimentações foram mantidos em uma faixa (7,5-7,8) as

correções eram feitas com ácido acético. Já para o esgoto sanitário, apenas a medida era feita, sem ajustes de pH. Essa análise tinha como objetivo analisar qual o comportamento dessa propriedade dentro das CCMs e se ao final de cada batelada ela se encontraria de acordo com os órgãos reguladores para despejo de efluentes domésticos.

4.7 Taxa de remoção

A plotagem de uma curva foi feita para analisar o comportamento da degradação de matéria orgânica dentro das CCMs e assim ser possível obter a taxa de remoção e seu comportamento dentre os diferentes tamanhos de escova de fibra de carbono estudados. A análise foi simultânea entre todas as CCMs, sendo feita apenas uma alimentação do esgoto sanitário e 8 amostras retiradas no decorrer de 4 dias em períodos de 3h, 6h, 9h, 14h, 24h, 36h, 72h e 96h de operação. A análise de DQO foi feita logo após a coleta dos pontos para menores interferências nos resultados.

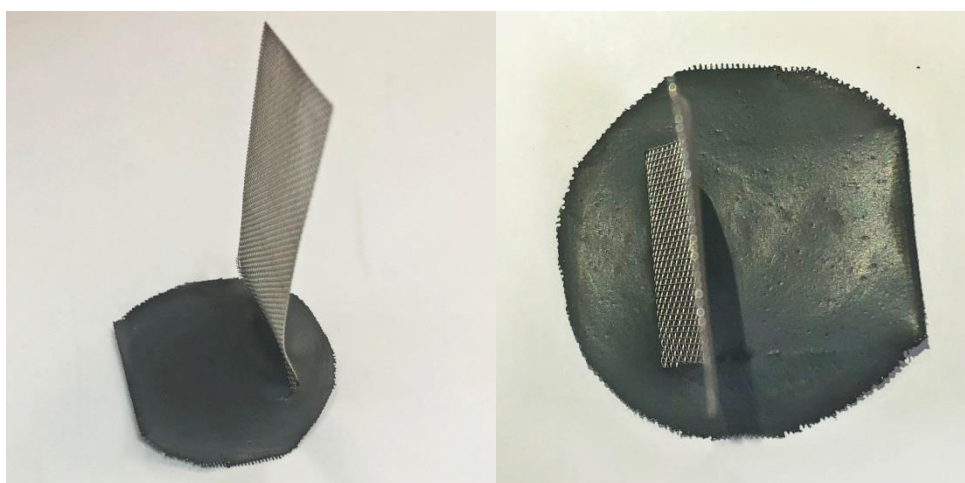
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Construção do eletrodo catódico e estrutura final das CCMs

Na metodologia proposta por Yang et al. (2014) para o eletrodo catódico, o negro de fumo tem a função de servir como uma barreira contra a passagem de líquido entre as câmaras das CCMs, juntamente com o polímero PVDF, auxilia na difusão de oxigênio entre os compartimentos. Neste trabalho foi utilizada uma membrana trocadora de prótons para suprir a função do negro de fumo e a quantidade do composto na fabricação dos cátodos foi substituída por carvão ativado.

A tela de aço inoxidável foi cortada em um formato arredondado que continha 5 cm de diâmetro, juntamente com uma haste com 10,5 cm de comprimento e 2,75 cm de largura. A haste foi dobrada e então ocorreu a adição da mistura na superfície circular. A área superficial do eletrodo catódico ficou em 19,635 cm². A Figura 11 ilustra os eletrodos catódicos das CCMs finalizados.

Figura 11 - Eletrodo catódico elaborado com carvão ativado e PVDF-HFP sob a tela de aço inoxidável

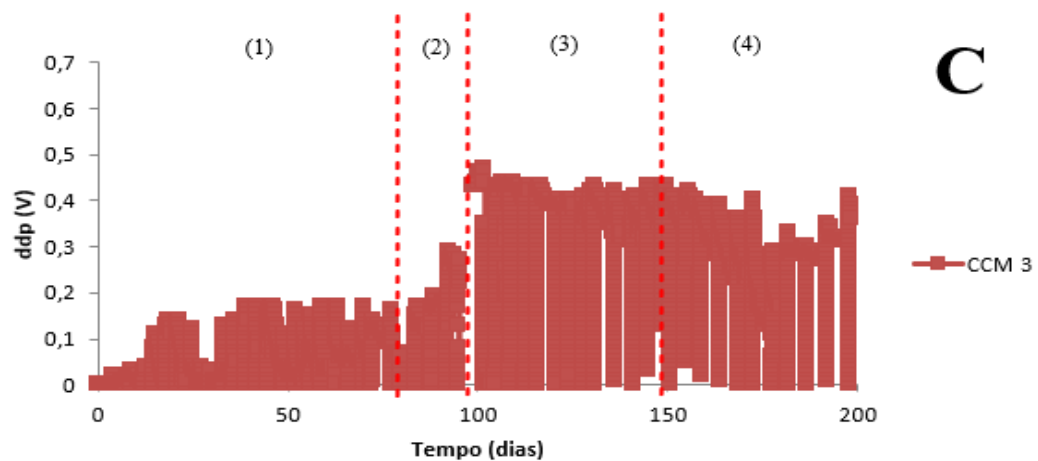
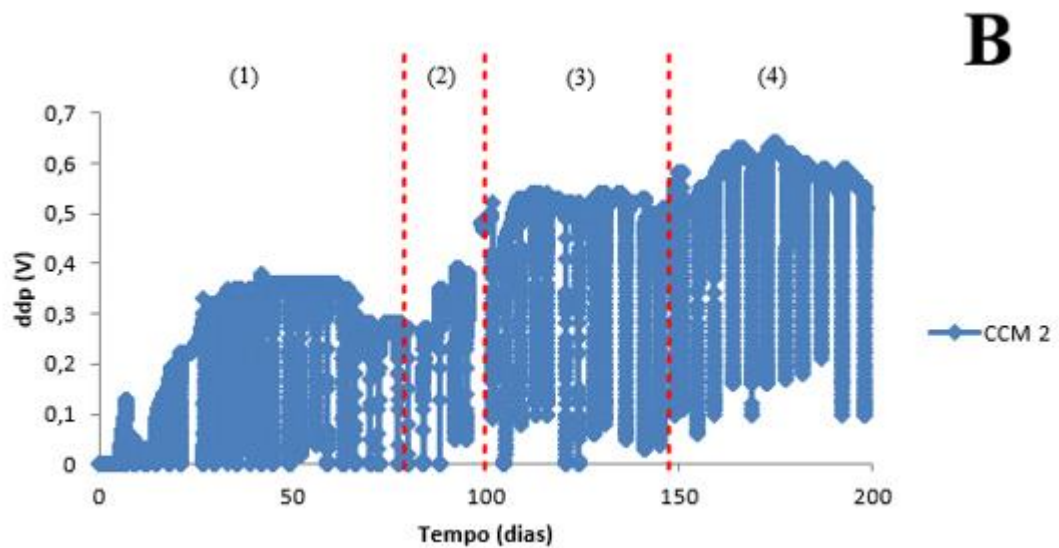
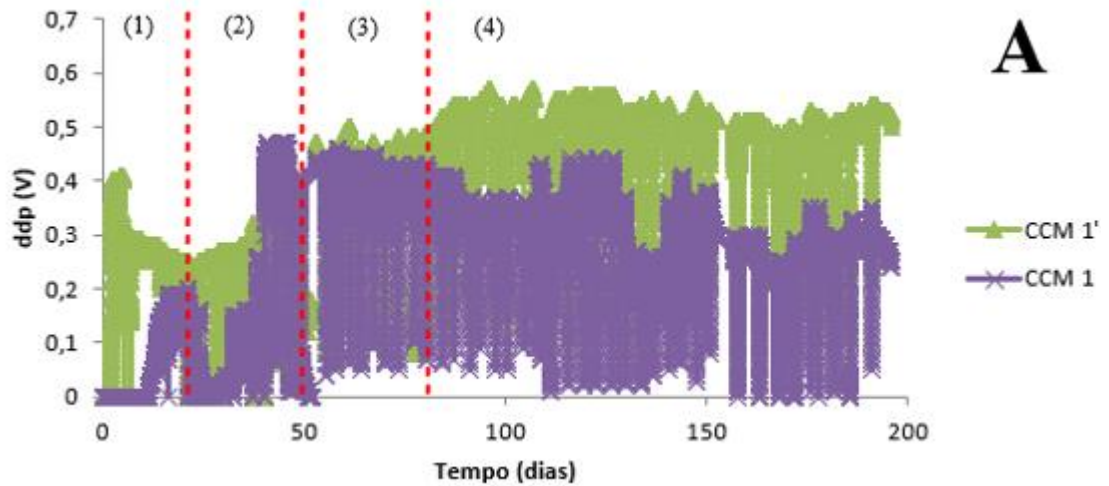


5.2 Acompanhamento da geração de energia

Com acompanhamento da ddp foi possível estudar o funcionamento das CCMs ar-cátodo e comparar seus desempenhos em relação as diferentes áreas superficiais dos eletrodos anódicos. O estudo foi dividido em quatro etapas, sendo as três primeiras desenvolvidas com acetato de sódio e a outra com esgoto sanitário. Além da comparação de operação dos dois meios diferentes, o acetato foi utilizado para que as CCMs inoculassem com um substrato padronizado e assim seria possível observar se a estrutura construída com diferentes escovas de

fibra de carbono desempenharia a função desejada. A Figura 12 apresentam o acompanhamento da ddp das CCMs 1, 1', 2 e 3 durante todo o experimento, respectivamente.

Figura 12 – Acompanhamento da ddp gerada para as CCMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C)

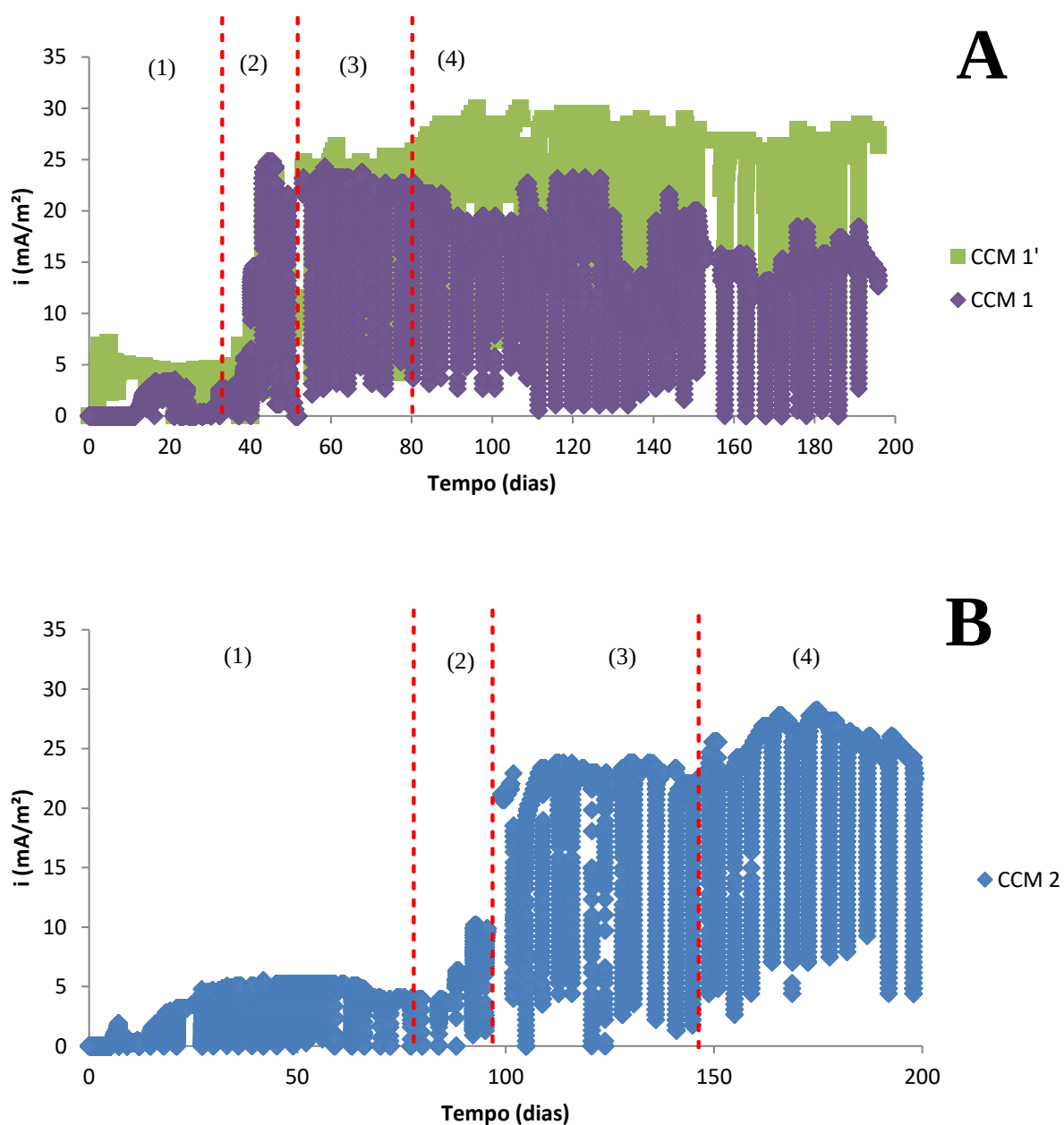


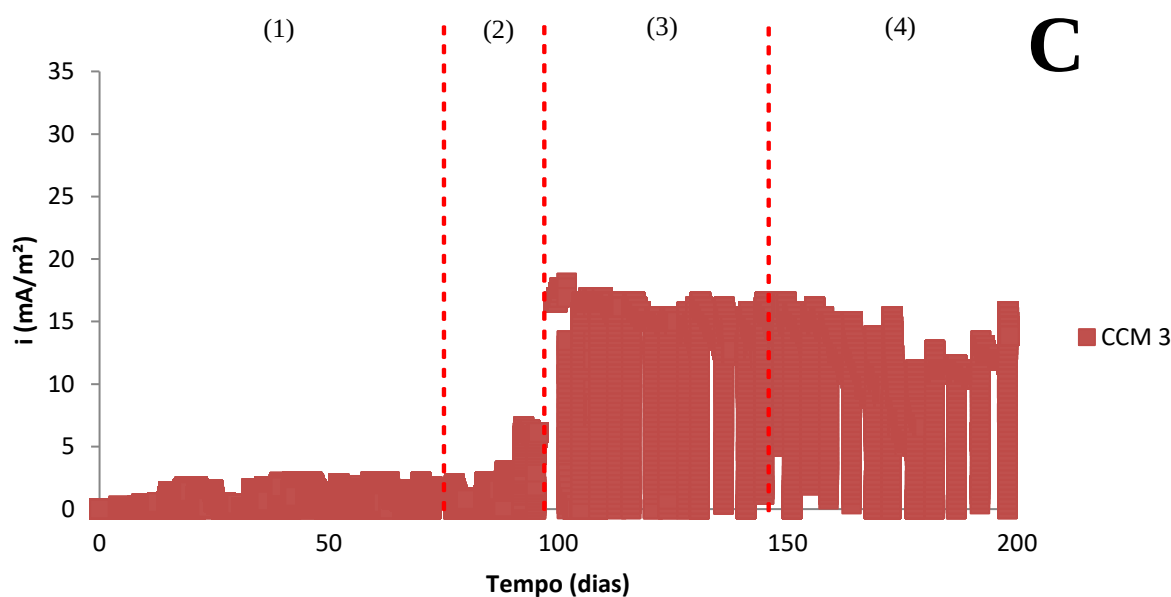
(1) *startup*; operação com 1,0 g/L de acetato de sódio com resistência externa em 1k Ω ; (2) substituição de diferentes resistências externas; (3) operação com 1,0 g/L de acetato de sódio e troca da resistência externa de 330 Ω ; (4) operação com esgoto doméstico bruto.

CCM 1 e 1' (A) com área superficial do eletrodo anódico de 575 cm², CCM 2 (B) com 687,5 cm² e CCM 3 (C) com 787,5 cm².

A Figura 13 apresenta o acompanhamento da densidade de corrente das CCMs 1, 1', 2 e 3 durante todo o experimento, respectivamente.

Figura 13 – Acompanhamento da densidade de corrente gerada nas CMMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C)





(1) *startup*; operação com 1,0 g/L de acetato de sódio com resistência externa em 1k Ω ; (2) substituição de diferentes resistências externas; (3) operação com 1,0 g/L de acetato de sódio e troca da resistência externa de 330 Ω ; (4) operação com esgoto doméstico bruto.

CCM 1 e 1' (A) com área superficial do eletrodo anódico de 575 cm², CCM 2 (B) com 687,5 cm² e CCM 3 (C) com 787,5 cm².

Embora todas as CCMs tenham passado pelas mesmas etapas e condições experimentais, os períodos de dias das etapas do estudo foram diferentes entre as que estavam em duplicata e as demais. As CCMs 1 e 1' tiveram duração total de 195 dias, sendo os 35 primeiros dias referentes ao período de *startup*. Entre os dias 36 e 52 foram testadas diferentes resistências externas, com intervalos mínimos de 3 dias para cada troca. Após o 52º dia foi escolhida a resistência (330 Ω) que desempenhou a melhor densidade de potência para dar continuidade até o final do estudo. A ingressão do esgoto sanitário bruto foi dada no dia 80, quando as CCMs começaram a receber alimentações gradativas do efluente e que se prolongou até o fim do experimento. A temperatura foi mantida em 35°C em decorrer dos 195 dias.

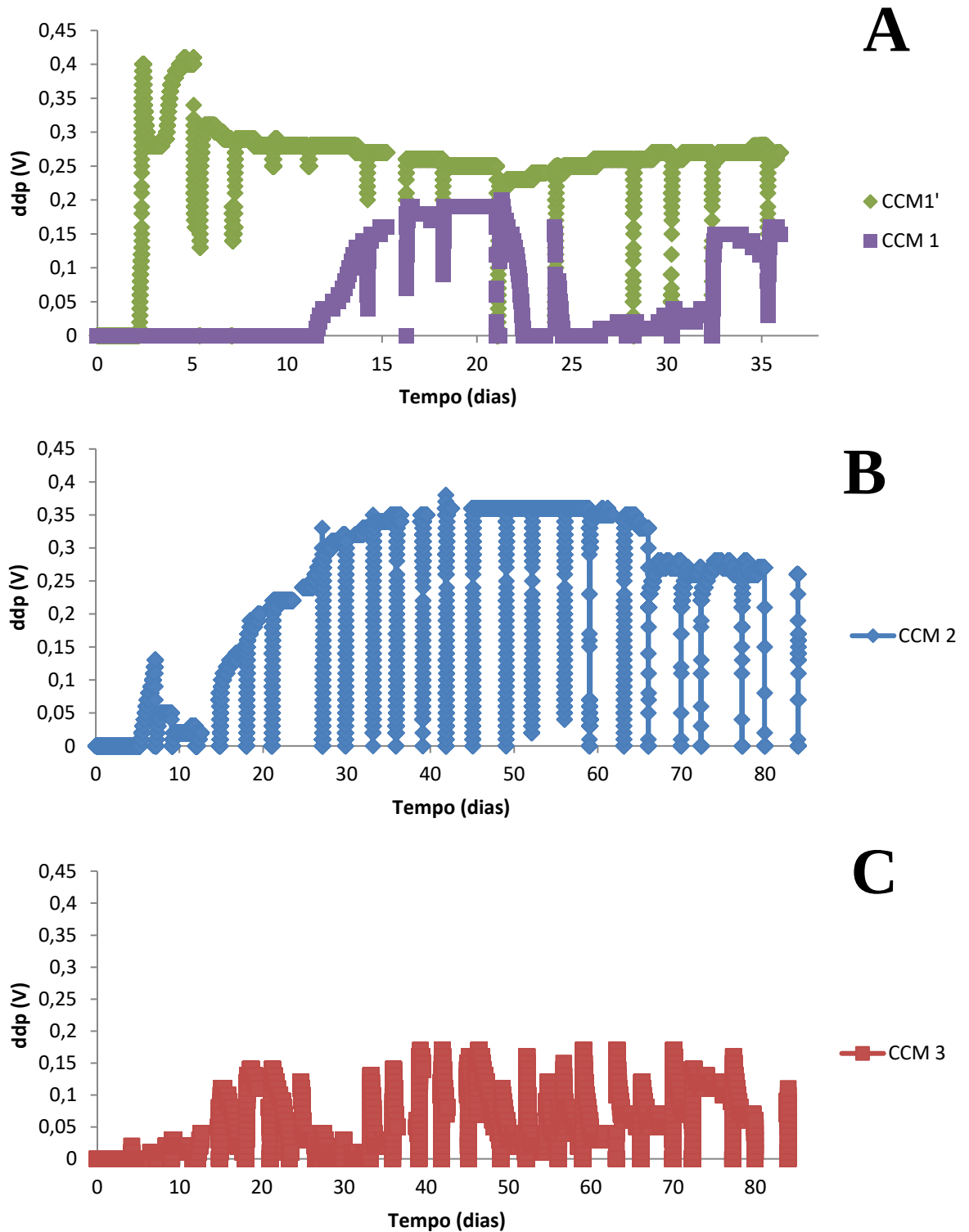
As CCMs 2 e 3 tiveram duração experimental de 198 dias. O período de *startup* ocorreu até o dia 83. Entre os dias 84 e 104 foram testadas diferentes resistências externas. No 105º dia ocorreu a troca de resistência externa de 330 Ω , a qual foi aplicada até o final do estudo. No dia 153, o esgoto sanitário bruto foi adicionado gradativamente nas novas alimentações. A temperatura foi mantida durante experimento a 35°C.

5.2.1 Startup e operação das CCMs com resistência externa de $1\text{ k}\Omega$

O período de *startup* das CCMs se deu pela inoculação delas e estabilização da ddp gerada.

A Figura 14 apresenta os dados de ddp nesse período para cada respectiva CCM.

Figura 14 - Acompanhamento da ddp gerada durante o *startup* das CCMs 1, 1' (A), 2 (B) e 3 (C)



CCM 1 e 1' com área superficial do eletrodo anódico de 575 cm², CCM 2 com 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm².

Observamos que dentre as CCMs ar-cátodos estudadas, que a CCM 1', com área superficial anódica de 575 cm² obteve no 3º dia a maior ddp gerada dentre as demais (0,44V), porém com o decorrer do tempo, a sua estabilização gerou ddp menores. O comportamento dessa CCM se assemelha ao estudo de Pinto et al. (2011) que utilizou lodo anaeróbico para inoculação e meio sintético com acetato como fonte de carbono, obtendo aumento na potência gerada a partir do 3º dia e entre o 7º e 10º dia foi atingido estado estacionário. A CCM 1 é uma duplicata da CCM 1', tendo assim, o tamanho da CCM e as condições operacionais replicadas no mesmo instante de tempo. Pode-se observar que a aquisição de dados referentes a diferença de potencial no período dos dias 23 ao 33 foi comprometida. A demora inicial de resposta e as oscilações dos dados devem-se aos vazamentos que ela sofreu no início do estudo, comprometendo os valores reais adquiridos pela protoboard nesse tempo. Os vazamentos ocorreram no encaixe entre o cátodo e as CCMs e após a área ser seca, foi adicionado silicone para contê-los.

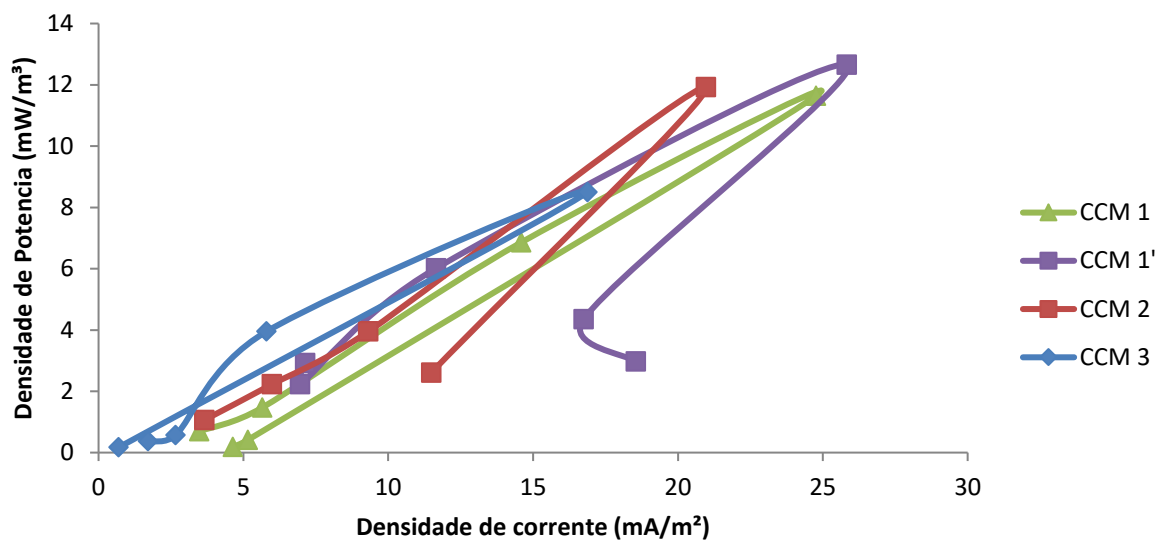
As CCMs 2 e 3, com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e 787,5 cm², respectivamente, também tem um comportamento semelhante com o estudo de Pinto et al. (2011), porém com períodos de tempo mais prolongados, já que foram necessários 10 dias para estabilização. Isso ocorreu pela diferença de área superficial anódica de cada uma, levando um tempo maior de inoculação e estabilidade do sistema já que a formação do biofilme, a fixação das bactérias e o crescimento bacteriano dependem dessa superfície (ARUNASRI; MOHAN, 2019). Além disso, com a estabilização do sistema, a CCM 2 foi a que manteve a maior ddp quando comparada com as demais células. A partir do dia 65 ocorreu uma redução na voltagem que pode ser atribuída à presença de micro-organismos não-exoeletrogênicos que competem com as bactérias exoeletrogênicas pelo substrato (LOGAN, 2008).

5.2.2 *Substituição de diferentes resistências externas*

A curva de polarização é plotada no momento em que ocorrem trocas de resistência externa em um curto período de tempo. Esse estudo, no entanto, prolongou esse período de tempo, deixando com que a diferença de potencial gerada estabilizasse e por isso o gráfico ficou intitulado como curva de voltagem. A substituição de diferentes resistências externas das CCMs 1 e 1' foram realizadas dos dias 35 ao 52 e as das CCMs 2 e 3 foram realizadas dos dias 84 ao

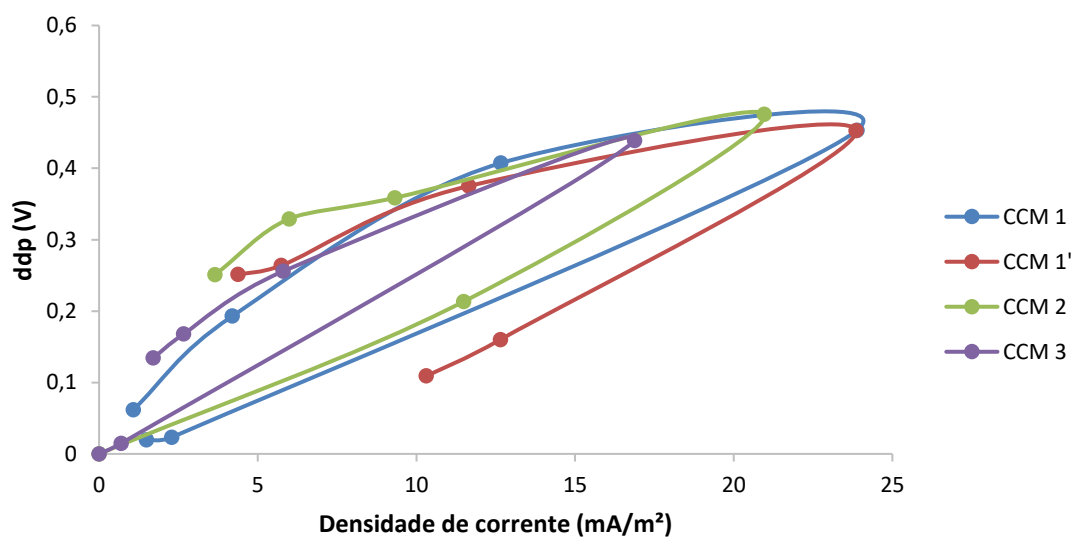
dia 104, respectivamente. A Figura 15 apresenta as curvas de densidade de potência das CCMs e a Figura 16 as curvas de voltagem pela densidade de corrente média.

Figura 15 - Curva de densidade de potência das CCMs



CCM 1 e CCM 1' com área superficial do eletrodo anódico de 575 cm², CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm² alimentadas com acetato de sódio a 1g/L.

Figura 16 - Curva da voltagem pela densidade de corrente média das CCMs



CCM 1 e CCM 1' com área superficial do eletrodo anódico de 575 cm², CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm² alimentadas com acetato de sódio a 1g/L.

As densidades de potência máxima obtidas pelas CCM 1 e CCM 1' foram de 11,64 e 12,65 mW/m², respectivamente, e a densidade de corrente média para ambas foi de 0,47 e 0,45 mA/m². Quando comparadas entre todas as CCMs estudadas, elas foram as que obtiveram os maiores valores de densidades.

A utilização de feltros e escovas de fibra de carbono ou grafite como eletrodo anódico podem gerar densidades de potência acima de 1000 mW/m² por causa do aumento da superfície de contato para fixação de bactérias exoeletrogênicas, aumentando a população microbológica, e com isso, se tem aumento na oxidação de matéria orgânica e de transferência de elétrons. Nos estudos de Dai et al. (2016), Yang et al. (2014b) e Yang, Kim e Logan (2015), é observado a ocorrência desse caso, onde as densidades de potência foram calculadas em termos de área do cátodo, sendo muito inferior à área do ânodo, e por isso a obtenção de valores superiores para geração de energia. A baixa densidade de potência obtida nesse estudo, em comparação aos estudos citados anteriormente, podem ser justificados pela área que foi utilizada para calcular a densidade de potência, que nesse caso, foi a área superficial do ânodo (escovas), já que o mesmo é uma das configurações estruturais que visa ser analisado nesse estudo.

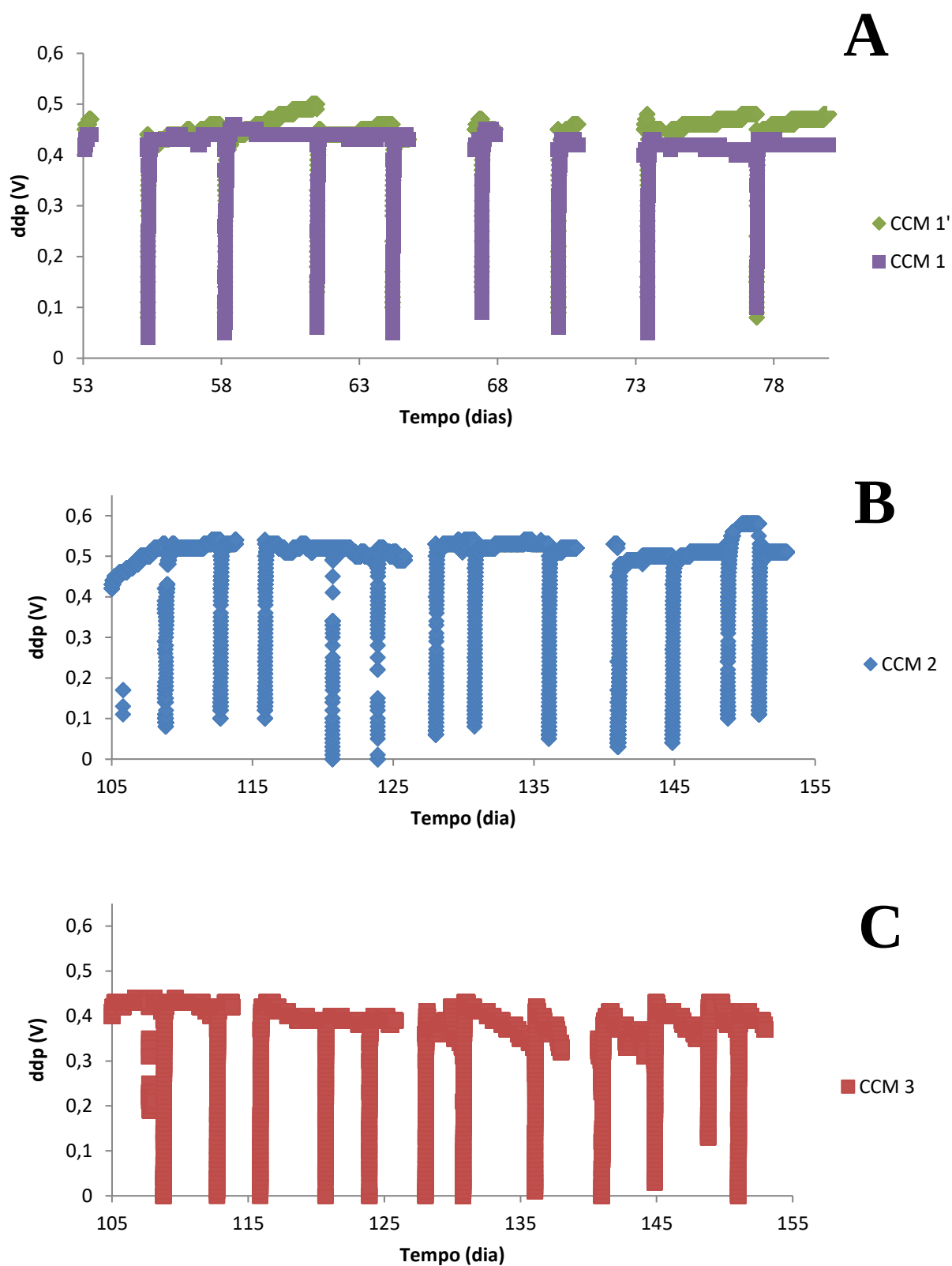
O comportamento apresentado pelas curvas de ddp pela densidade de corrente média não se assemelham aos encontrados na literatura para análises, mas podem ser justificados como uma característica desses dispositivos uma vez que todas as curvas são semelhantes e isso descarta um erro analítico. A conformação da CCM construída pode influenciar nesse comportamento, já que a parte estrutural influencia na potência gerada, eficiência, estabilidade e longevidade.

Ao analisar todas as resistências externas estudadas nesse período de troca, a que gerou maior densidade de potência foi a de 330 Ω e, portanto, foi a escolhida para dar continuidade nas análises posteriores.

5.2.3 Operação das CCMs após a troca de resistência externa

A Figura 17 apresenta o acompanhamento da ddp entre o 53º e 79º dia para as CCMs 1 e 1' e apresenta o acompanhamento da ddp entre o 105º e 152º dia dos para as CCMs 2 e 3. Durante esses períodos, as CCMs operaram com resistência externa de 330 Ω e as alimentações continuaram com concentrações de 1g/L de acetato de sódio.

Figura 17 - Acompanhamento da ddp gerada entre os dias 53 e 79 das CCMs 1e 1' (A) e entre os dias 105 e 152 das CCMs 2 (B) e 3 (C)



CCM 1 e CCM 1' com área superficial do eletrodo anódico de 575 cm², CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm².

A ddp gerada entre os dias 53 e 79 para as CCMs 1 e 1' (A) apresentaram valores próximos e constância entre eles. Além disso, as lacunas registradas na aquisição dos dados, são explicadas pela falta de energia que ocorreram com frequência nesses períodos, prejudicando a obtenção dos mesmos.

As CCMs 2 (B) e 3 (C) também apresentaram lacunas na aquisição dos seus dados devido à falta de energia. Quando comparados os valores de ddp atingido por ambas, é possível observar que a variação dos dados encontrados ficou na faixa de 0,4 a 0,55 V, obtendo pouca variação nos valores se for levar em consideração a diferença de área superficial de cada uma.

A CCM 1 atingiu 0,46 V e 24,24 mA/m², a CCM 1' obteve 0,5 V e 26,35 mA/m², enquanto a CCM 2 obteve 0,58 V e 25,57 mA/m² e a CCM 3 chegou a 0,44V e 16,93 mA/m². Em geral, os resultados de ddp dos diferentes tamanhos de ânodos foram semelhantes entre eles ou inferiores quando se esperava que essa variável proporcionasse resultados superiores. Logan (2008) aborda que o aumento da área do ânodo pode não aumentar de forma significativa a potência gerada quando a resistência interna limita a geração de potência do sistema.

5.2.3.1 Remoção de matéria orgânica, total de Coulomb e eficiência Coulomb das CCMs, operando com acetato de sódio

A partir das análises de DQO foi possível determinar a remoção (RDQO) e o consumo (Δ DQO) de matéria orgânica nas CCMs. A Tabela 5 apresenta os dados obtidos e calculados para as CCMs 1 e 1' após o período de *startup* até o dia 79 e após o período de *startup* até o dia 152 para as CCMs 2 e 3, quando foram finalizadas as alimentações com efluente sintético. A concentração da solução de alimentação de 1,0 g/L corresponde a 916,65 ($\pm$ 78,3) mg/L de DQO.

Tabela 5 - Dados de remoção e consumo de matéria orgânica para as CCMs

Condição experimental	Δ DQO (mgO ₂ /L)				RDQO (%)			
	CCM 1	CCM 1'	CCM 2	CCM 3	CCM 1	CCM 1'	CCM 2	CCM 3
Substituição de diferentes resistências externas (Entre os dias 36 ao 52) * (Entre os dias 84 ao 104) +	1153	923	580	506	75,0	60,0	51,7	45,2
	966	1176	646	660	51,3	62,4	57,2	58,4
	930	1110	736	770	48,5	57,9	59,7	62,4
	1026	883	710	693	59,2	50,9	61,3	59,9
	1023	963	763	783	62,3	56,4	64,8	66,5
	953	840	506	536	62,3	54,9	51,6	55,0
Média	1008,9	982,8	656,8	658	59,8	57,1	57,7	57,1

Desvio Padrão	80,5	132,5	99,1	116,1	9,4	4	5,3	7,3
Alimentações com acetato de sódio 1 g/L (Entre os dias 53-79) * (Entre os dias 105-152) +	1083	1123	593	623	59,4	61,6	52,3	54,9
	1036	1220	696	610	54,1	63,7	58,3	51,1
	1163	1183	653	720	61,4	62,5	54,7	60,3
	1320	1183	803	740	65,8	59	64,9	59,8
	676	730	616	660	47,5	51,2	54	57,8
	976	880	763	723	56	50,4	63,7	60,4
	610	616	766	790	45,7	46,2	57,6	59,3
	1146	993	540	873	70,1	60,8	53,2	65,6
	560	643	1136	1173	45,1	51,8	69,3	71,5
	-	-	770	730	-	-	62,7	59,5
	-	-	740	753	-	-	61,8	62,9
	-	-	500	516	-	-	53,1	54,9
Média	952,2	952,3	714,7	742,6	56,1	56,4	58,8	59,8
Desvio Padrão	271,4	243	165	164	8,9	6,4	5,6	5,3

(R_{DQO}) Remoção de matéria orgânica em termos de DQO; (Δ _{DQO}) Consumo de matéria orgânica em termos de DQO; (*) Período de tempo da condição experimental para a CCM 1 e CCM 1', com área anódica de 575 cm² alimentadas com acetato de sódio a 1g/L; (+) Período de tempo da condição experimental para a CCM 2 e CCM 3, com área anódica de 687,5 cm² e 787,5 cm², respectivamente, alimentadas com acetato de sódio a 1g/L.

Foram obtidas remoções de DQO entre 45,1% e 75%, com R_{DQO} média acima de 56,1% para as CCMs 1 e 1' e remoções de DQO entre 45,1% e 71,5%, com R_{DQO} média acima de 58,8% para as CCMs 2 e 3. Dentre todas, as CCMs 2 e 3 que estavam operando com maiores escovas de fibra de carbono e consequentemente a maior área superficial anódica, obtiveram o melhor desempenho na eficiência de remoção de matéria orgânica utilizando o acetato de sódio 1 g/L como combustível. A elevada remoção de matéria orgânica é desejável, pois assim é garantida a oxidação completa dos compostos orgânicos pelos micro-organismos. Utilizando alimentações em batelada de 1123 ($\pm$ 28) mg/L, Oon et al. (2017) obtiveram aumentos graduais de remoção a cada batelada de aproximadamente 61%. Sendo as CCMs 1 e 1' duplicata e operando nas mesmas condições, é possível observar uma pequena diferença nos resultados, já que se trata de um sistema biológico e a padronização é de difícil obtenção.

Na Tabela 6 são apresentados os dados de total de Coulomb transferidos pelas CCMs 1 e 1' entre os dias 36 e 79 e para as CCMs 2 e 3 entre os dias 84 e 152. Esses dias analisados são os que sucedem o período de *startup* e se tem estabilidade quanto ao crescimento dos micro-organismos. O total de Coulomb foi calculado de acordo com o tempo que o substrato permanecia no compartimento anódico, fechando cada período de alimentação batelada.

Tabela 6 - Total de Coulomb transferidos a cada alimentação do 36º ao 79º dia

Condição experimental	$\bar{j}_i \cdot dt$ (C)				Resistência (Ω)
	CCM 1	CCM 1'	CCM 2	CCM 3	
Curva de Polarização (Entre os dias 36 ao 52) * (Entre os dias 84 ao 104) +	22,5	44,7	88,0	46,3	1000
	48,6	66,4	115,9	59,3	800
	105,5	102,5	92,8	65,9	560
	125,1	116,6	109,6	110,9	330
	79,2	89,9	55,5	11,3	270
	9,6	28,1	15,8	3,4	150
Média	65,1	74,7	79,6	49,5	65,1
Desvio Padrão	46,0	34,4	37,7	39,3	46,0
Alimentações com acetato de sódio 1 g/L (Entre os dias 53-79) * (Entre os dias 105-152) +	102,8	105,2	161,3	135,3	330
	126,3	133,4	174,2	143,3	330
	126,3	133,4	145,4	105,2	330
	102,6	104,8	174,5	136,5	330
	115,1	124,2	179,7	137,2	330
	112,4	124,8	184,2	132,5	330
	106,2	116,3	179,5	138,9	330
	144,0	161,8	221,5	163,4	330
	113,1	126,3	234,9	160,2	330
	-	-	161,5	121,6	330
	-	-	170,4	130,7	330
	-	-	187,0	137,5	330
Média	116,5	125,6	181,2	136,9	
Desvio Padrão	13,5	17,2	24,9	15,3	

(*) Período de tempo da condição experimental para a CCM 1 e CCM 1', com área anódica de 575 cm² alimentadas com acetato de sódio a 1g/L;

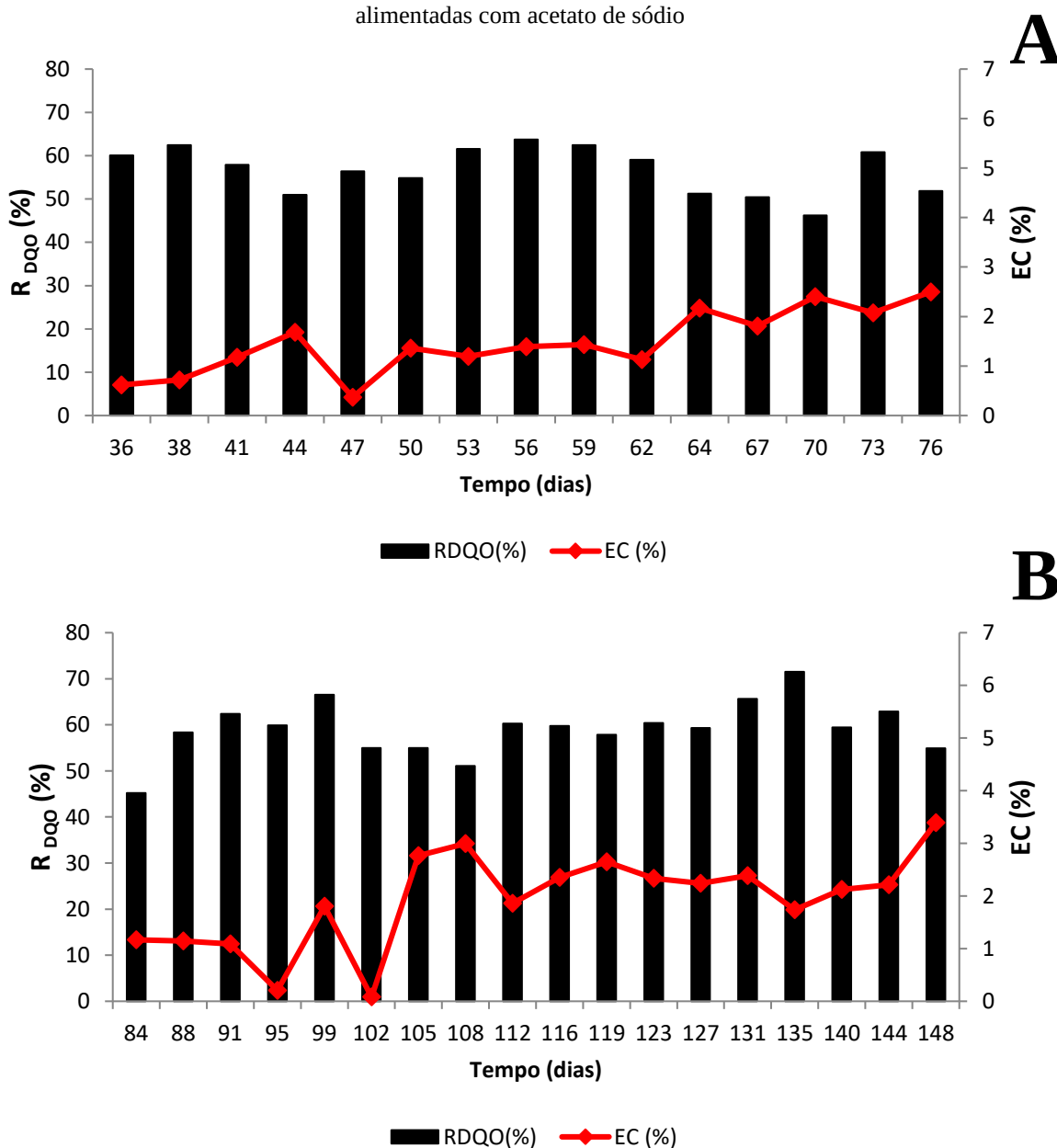
(+) Período de tempo da condição experimental para a CCM 2 e CCM 3, com área anódica de 687,5 cm² e 787,5 cm², respectivamente, alimentadas com acetato de sódio a 1g/L;

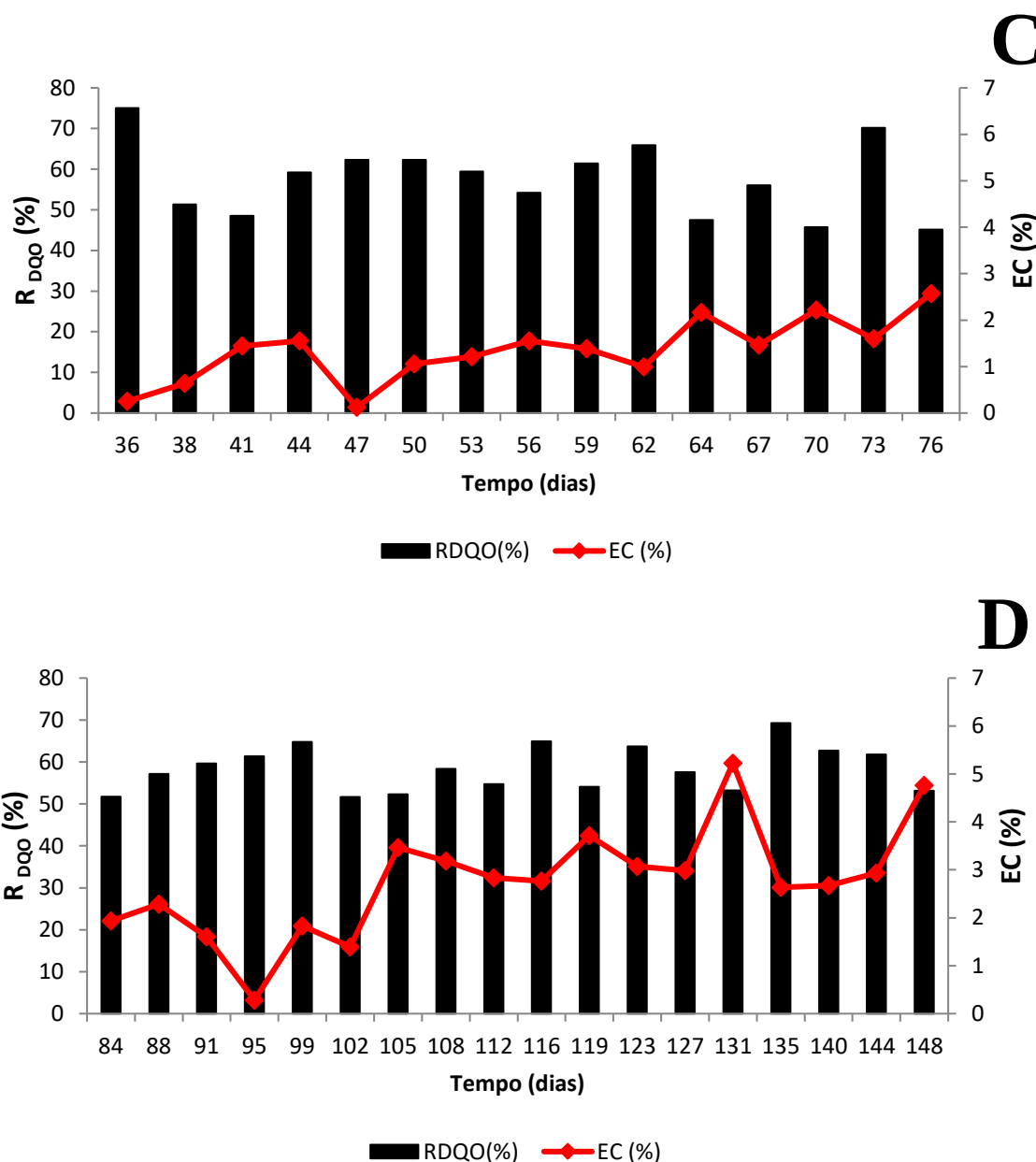
As CCM 1 e CCM 1' obtiveram valores de Coulombs transferidos de até 144,0 C e 161,8 C, respectivamente. Isso indica o desempenho que elas apresentam na conversão de energia química em elétrica. Como no período analisado ocorreu a troca de resistência elétrica, é possível observar os valores obtidos para as mesmas e o desempenho que cada uma obteve em relação à conversão da energia, influenciando diretamente no alto valor do desvio padrão. As CCMs atingiram baixos valores quando operados na resistência externa de 1000 Ω , obtendo o melhor resultado com 330 Ω e voltando a cair os valores de ddp após o uso de resistências externas menores.

Quando analisadas as duas maiores CCMs, a CCM 2 apresentou valores mais altos de total de Coulombs transferidos (234,9 C) quando comparados aos da CCM 3 (163,4 C), da mesma forma que desempenhou ddp mais elevada no mesmo período analisado, mesmo sua superfície de contato ser menor que a da CCM 3. A limitação de maiores potências nas CCMs pode ser ocasionada por elevadas resistências internas que afetam negativamente a geração de potência. Além disso, Logan (2008) também aborda que o aumento da área do ânodo pode não aumentar de forma significativa a potência gerada, ocasionando limitações no sistema, caso que ocorreu nesse experimento.

A quantidade de elétrons presentes no substrato que são transferidos para o sistema se dá pela Eficiência Coulomb. A Figura 18 apresenta os resultados de remoção de matéria orgânica e de eficiência Coulomb das CCMs no período dos dias 36 ao 79 para as CCMs 1 (A) e 1' (B) e dos dias 84 ao 152 para as CCMs 2 (C) e 3 (D).

Figura 18 - Eficiência Coulomb e remoção de DQO para as CCMs 1 (A), 1' (B), 2 (C) e 3 (D), alimentadas com acetato de sódio





Quando as CCMs 1 (A) e 1' (B) foram operadas com R_{ext} de 330Ω a partir do dia 56, após a curva de polarização, a EC aumentou mesmo a remoção de DQO se mantendo na faixa dos 50-70%. Em um sistema ideal a remoção de matéria orgânica em uma CCM seria de 100% e todos os elétrons seriam transferidos no circuito elétrico, obtendo elevada EC. Já no sistema real, a matéria orgânica é oxidada por diversos micro-organismos e os elétrons utilizados em rotas metabólicas de crescimento/manutenção celular. Assim, a baixa eficiência Coulomb para elas se deve à elevada remoção de matéria orgânica, porém com baixa transferência de elétrons do ânodo para o cátodo, indicando que parte dos elétrons estão sendo utilizados para o metabolismo celular (LOGAN, 2008). Quando a cultura de micro-organismos para a inoculação é mista, como foi no caso desse trabalho, o biofilme pode incluir desde micro-organismo exoeletrogênico, quanto fermentativos e algumas espécies capazes de respirar utilizando aceptores alternativos que não seja o eletrodo ou mesmo em simbiose com outros

micro-organismos para completar seu metabolismo (LOGAN E REGAN, 2006). Dessa forma, pode haver uma fração de bactérias atuando na transferência de elétrons e outra fração que opera em simbiose.

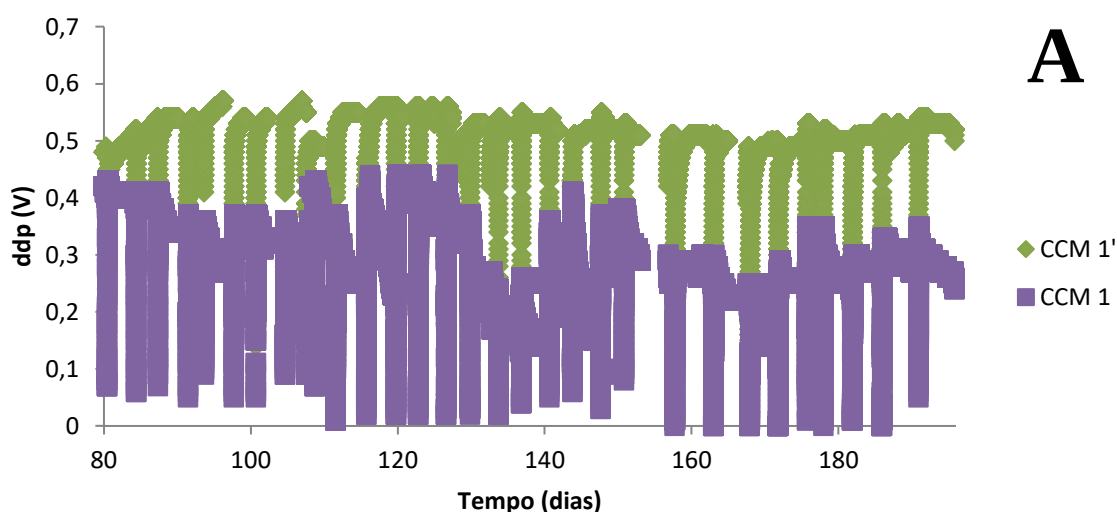
Os valores máximos obtidos nesse período para as CCMs 2 (C) e 3 (D) foram de 5,3% e 3,4%. De acordo com Logan (2008) fatores como Rext, tipo de substrato, concentração e presença de micro-organismos não-exoeletrogênicos são fatores que podem afetar a EC. Oon et al. (2017) obtiveram aproximadamente 5% de eficiência Coulomb em CCM operada em batelada alimentada com acetato de sódio e nitrato como aceptor de elétrons. Valores altos de Rext (1000 Ω) estudado por Pinto et al. (2011) apontam baixos valores de densidade de corrente e também de eficiência Coulomb.

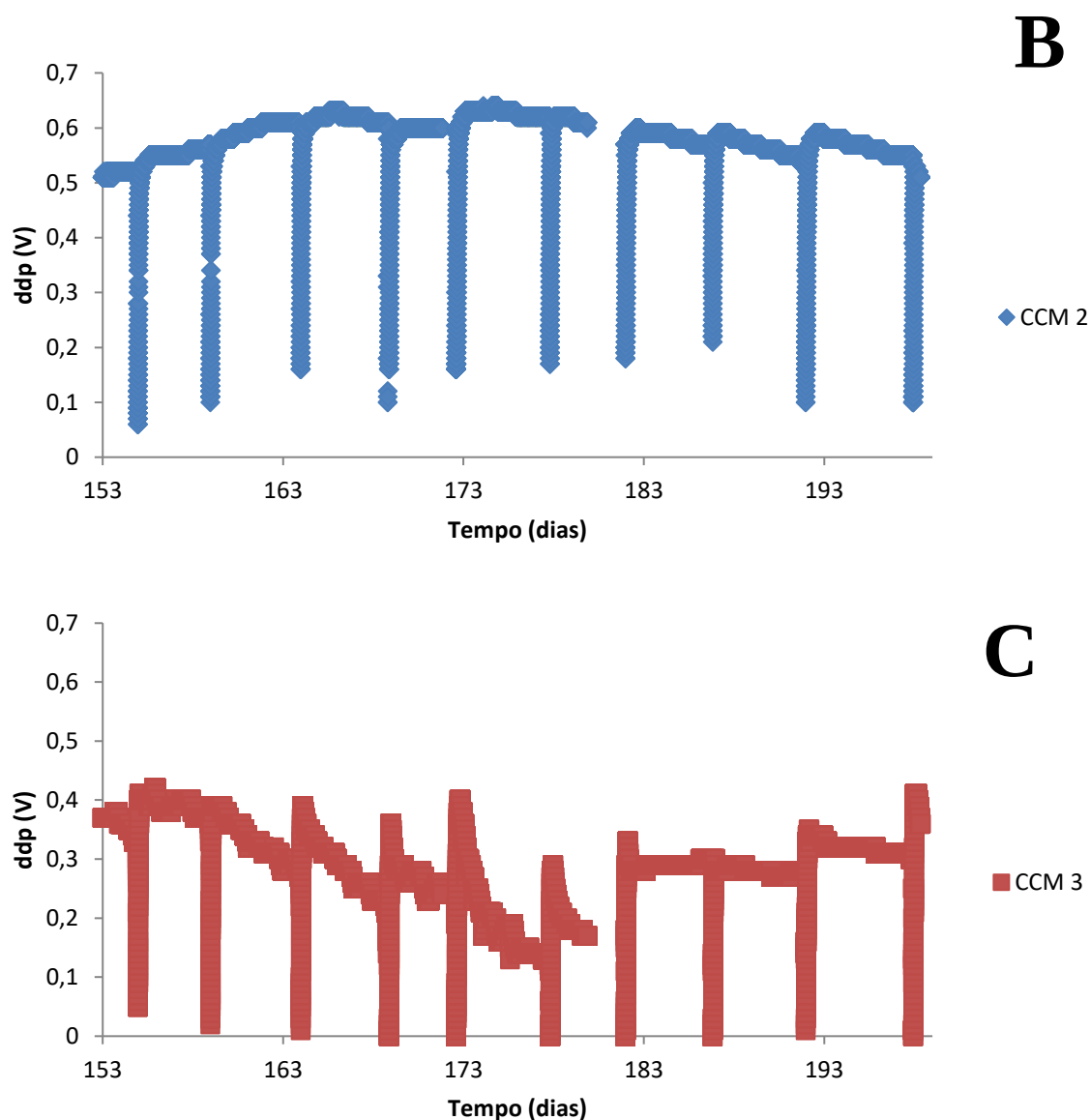
5.2.4 Operação das CCMs com esgoto sanitário

A operação de esgoto sanitário foi dada entre os dias 80 ao 195 para as CCMs 1 e 1' e entre os dias 153 e 198 para CCMs 2 e 3, respectivamente.

A Figura 19 apresenta o acompanhamento da ddp entre os períodos citados anteriormente para as CCMs 1 e 1' (A), 2 (B) e 3 (C). Durante esses períodos, as CCMs operaram com resistência externa de 330 Ω e as alimentações foram feitas com esgoto sanitário bruto.

Figura 19 - Acompanhamento da ddp para as CCMs 1e 1' (A), 2 (B) e 3 (C).





CCM 1 e CCM 1' com área anódica de 575 cm², CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm² alimentadas com acetato de sódio a 1g/L. Todas alimentadas com esgoto sanitário bruto.

Na Figura 19 (A), a CCM 1 atingiu valores de até 0,46 V e a CCM 1' obteve 0,57 V. Quando comparamos os dados de ddp gerada do esgoto sanitário e do acetato de sódio é possível observar que a CCM 1 manteve seus valores de ddp no início das alimentações, porém com o decorrer do tempo ocorreu uma queda nos valores para uma faixa entre 0,3 e 0,4 V. Ao contrário da CCM 1, a CCM 1' obteve um aumento na sua ddp gerada de até 13% após o início da alimentação com o efluente doméstico, mantendo-se estável até o final do experimento.

A CCM 2 atingiu valores de ddp de até 0,64V, tendo um aumento de 10% quando comparado com os valores encontrados nas alimentações com efluente sintético. A CCM 3 obteve valores de até 0,41 V, tendo um comportamento semelhante ao da CCM 1. Segundo Logan 2008, o efeito da arquitetura das CCMs, em particular o cátodo, na comunidade de

bactérias que se desenvolve no compartimento anódico, ainda não foi bem estudado. O cátodo é permeável ao oxigênio e a membrana que separa o ânodo da câmara do cátodo é permeável a gases e a muitas espécies orgânicas e inorgânicas solúveis. Assim, quando o oxigênio é usado como oxidante no cátodo, ele se difunde na câmara do ânodo da mesma forma que amônia, nitrato, sulfato e outras espécies podem se difundir através da membrana. Isso ocasiona diversidade da comunidade bacteriana, fazendo com que ocorra redução na eficiência Coulomb e não contribui para a geração de energia. Outras condições que podem limitar a energia incluem, falta de oxigênio no cátodo, diferenças de impedância, falta de um catalisador e combustível insuficiente (OH E LOGAN, 2007).

Levando em consideração a proporção de tamanho da área superficial das escovas de fibra de carbono utilizadas nesse estudo pela área superficial do eletrodo catódico confeccionado, obtêm-se uma área de ânodo 29 vezes maior para as CCMs 1 e 1' 35 vezes para a CCM 2 e 39 vezes para a CCM3 quando comparadas com a do cátodo. A diferença entre essas áreas pode ter proporcionado a limitação da CCM 3, uma vez que a captação de oxigênio do cátodo poderia não ser suficiente para completar as reações, limitando assim a estrutura. Além dessas explicações anteriores, outras substâncias presentes no esgoto doméstico também podem ter interferido no desempenho da CCM 3 gradativamente, o que ocasionou a queda e um novo aumento, seguido de uma nova estabilização.

5.2.4.1 Remoção de matéria orgânica, total de Coulomb e eficiência Coulomb das CCMs, operando com esgoto sanitário bruto

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos e calculados para as CCMs 1, 1', 2 e 3 após o período de alimentações com acetato de sódio, dando início a implementação do esgoto sanitário até os dias 195 e 198, respectivamente, quando ocorreram as últimas leituras e análises experimentais das CCMs.

Tabela 7 - Dados de remoção e consumo de matéria orgânica das CCMs

Condição experimental	Δ DQO (mgO ₂ /L)				RDQO (%)			
	CCM 1	CCM 1'	CCM 2	CCM 3	CCM 1	CCM 1'	CCM 2	CCM 3
	826,7	716,7	1220,0	1110,0	63,1	54,7	68,0	61,9
	633,3	740,0	1583,3	1646,7	56,5	66,0	70,5	73,4
	690,0	770,0	1556,7	1486,7	57,9	64,7	78,1	74,5
	823,3	820,0	843,3	776,7	59,5	59,2	71,0	65,4
	573,3	530,0	850,0	890,0	58,2	53,8	73,2	79,7
	523,3	540,0	820,0	826,7	51,4	53,1	71,7	72,2

	410,0	413,3	593,3	586,7	46,2	47,1	64,4	63,7
	476,7	630,0	546,7	616,7	48,4	64,0	57,1	64,4
	743,3	726,7	696,7	666,7	68,6	67,0	64,1	61,3
Alimentações com esgoto sanitário bruto	563,3	590,0	850,0	853,3	60,5	63,4	67,2	67,5
	556,7	603,3	-	-	57,1	61,9	-	-
	890,0	913,3	-	-	68,9	70,7	-	-
(Entre os dias 80 ao 195) *	636,7	633,3	-	-	58,5	58,2	-	-
(Entre os dias 153 ao 198) +	546,7	533,3	-	-	54,1	52,8	-	-
	633,3	620,0	-	-	60,5	59,2	-	-
	1016,7	986,7	-	-	73,4	71,3	-	-
	1243,3	1256,7	-	-	78,0	78,8	-	-
	773,3	816,7	-	-	68,6	72,4	-	-
	843,3	840,0	-	-	70,0	69,7	-	-
	706,7	730,0	-	-	64,6	66,7	-	-
	636,7	666,7	-	-	59,6	62,4	-	-
	760,0	686,7	-	-	66,6	60,2	-	-
	663,3	600,0	-	-	70,7	64,0	-	-
	743,3	806,7	-	-	64,4	69,9	-	-
	853,3	813,3	-	-	71,2	67,9	-	-
	783,3	916,7	-	-	65,2	76,3	-	-
	843,3	906,7	-	-	72,2	77,6	-	-
	810,0	920,0	-	-	68,2	77,5	-	-
	643,3	586,7	-	-	72,2	65,8	-	-
Média	718,85	734,943	956	946,008	63,3	64,7	68,5	68,1
Desvio Padrão	170,555	173,845	371,788	362,165	7,8	8,1	5,8	5,6

(*) Período de tempo da condição experimental para a CCM 1 e CCM 1', com área anódica de 575 cm² alimentadas com esgoto sanitário;

(+) Período de tempo da condição experimental para a CCM 2 e CCM 3, com área anódica de 687,5 cm² e 787,5 cm², respectivamente, alimentadas com esgoto sanitário.

Quando comparados os dados de degradação obtidos entre os dias 36-79 das CCMs 1 e 1', utilizando o acetato de sódio 1 g/L, em relação ao período dos dias 80-195, com esgoto sanitário bruto como combustível, é possível observar um aumento na degradação, atingindo remoções de DQO entre 47% e 78,8% e RDQO média de 64,7%. Da mesma forma que ocorreu nas CCMs citadas anteriormente, as CCMs 2 e 3 também obtiveram valores maiores na troca do combustível, atingindo remoções de DQO entre 64% e 79% e RDQO média de 68,5% e 68,1%, respectivamente. Luo et al, 2012, estudaram a degradação do esgoto sanitário em CCMs

de duas câmaras, utilizando escovas de fibra de grafite com 25 mm de diâmetro por 35 mm de comprimento como eletrodo anódico, encontrando remoções de DQO de até 52%.

De acordo com o CONAMA 430/11, para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários deverá ser obedecida uma eficiência de remoção mínima de 60%, tornando o estudo satisfatório levando em consideração sua porcentagem média de remoção de 64% para as CCMs 1 e 1', 68,5% para a CCM 2 e 68,1% para a CCM 3. Já para o Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) do estado do Rio Grande do Sul, nº 355/2017, as taxas relacionadas aos despejos estão de acordo com a vazão, não sendo possível relacionar com esse estudo, uma vez que os experimentos foram todos em batelada.

Na Tabela 8 são apresentados os dados de total de Coulomb transferidos pelas CCMs 1 e 1' entre os dias 80 e 195 e CCMs 2 e 3 entre os dias 153 e 198. Esses dias analisados são os que sucedem o período de alimentações com acetato de sódio 1 g/L e início da implementação do esgoto sanitário bruto até o término do experimento. O total de Coulomb foi calculado de acordo com o tempo que o substrato permanecia no compartimento anódico, fechando cada período de alimentação batelada.

Tabela 8 - Total de Coulomb transferidos a cada alimentação com esgoto sanitário

Condição experimental	∫i.dt ©			
	CCM 1	CCM 1'	CCM 2	CCM 3
	175,0	207,7	181,7	129,5
	101,6	133,3	298,6	183,6
	65,3	99,6	211,2	105,5
	102,1	141,2	206,4	89,4
	103,8	182,3	264,2	98,9
	86,9	144,0	204,8	56,6
	111,7	129,8	201,3	99,0
	76,6	139,8	245,2	121,2
	184,2	287,5	352,3	199,0
	119,8	193,1	-	-
	120,9	190,7	-	-
	130,9	188,8	-	-
	175,0	207,7	-	-
	79,5	172,8	-	-
	47,0	134,7	-	-
Alimentações com esgoto sanitário bruto	76,1	183,0	-	-
	60,1	114,6	-	-
	(Entre os dias 80 ao 195) *	33,3	65,3	-
	(Entre os dias 153 ao 198) +	83,5	134,9	-
	158,2	234,8	-	-
	118,0	211,9	-	-

	126,7	228,0	-	-
	52,1	122,5	-	-
	80,7	164,3	-	-
	68,5	123,7	-	-
	71,7	130,3	-	-
	116,0	214,3	-	-
	103,8	175,9	-	-
	142,5	264,6	-	-
Média	102,5	169,7	240,6	120,3
Desvio Padrão	39,2	50,5	55,6	45,3

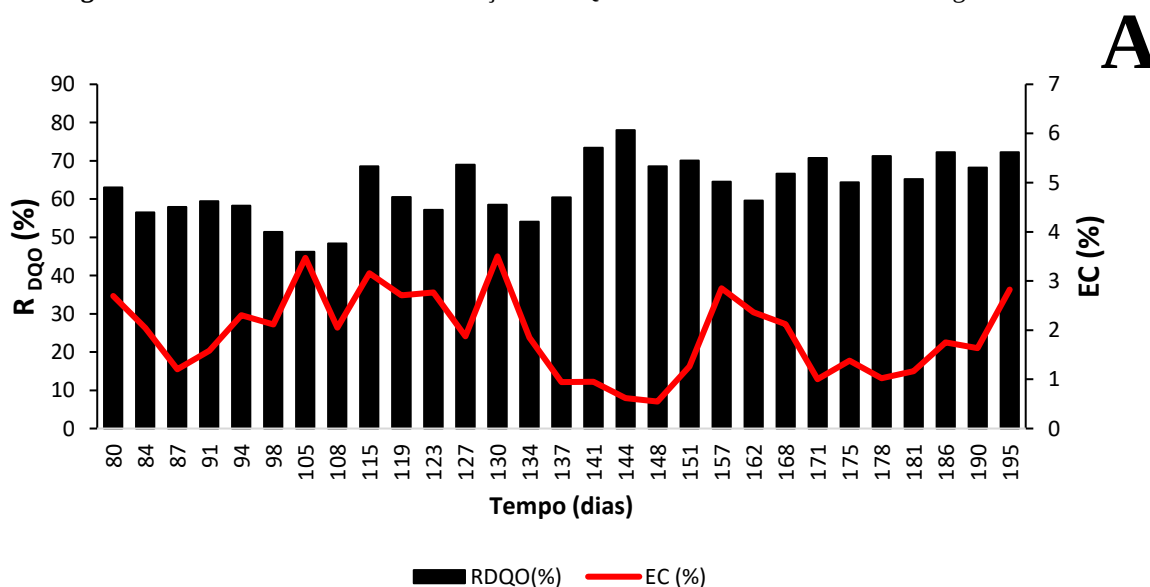
(*) Período de tempo da condição experimental para a CCM 1 e CCM 1', com área anódica de 575 cm² alimentadas com esgoto sanitário;

(+) Período de tempo da condição experimental para a CCM 2 e CCM 3, com área anódica de 687,5 cm² e 787,5 cm², respectivamente, alimentadas com esgoto sanitário;

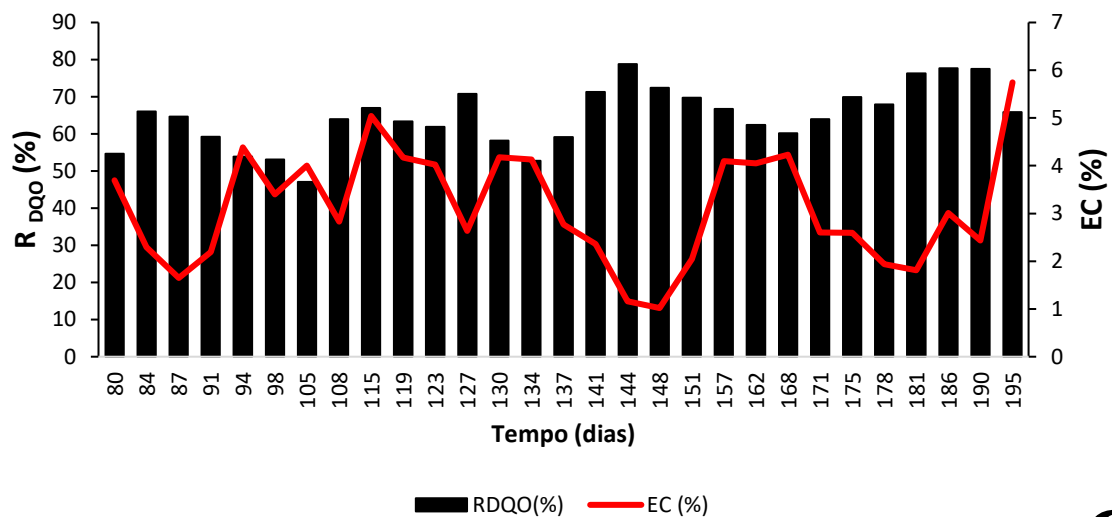
A CCM 1 e CCM 1' obtiveram valores médios de Coulombs transferidos quando alimentadas com esgoto sanitário de 102,47 C e 169,68 C, respectivamente. Esses valores foram superiores aos encontrados quando operadas com acetato de sódio 1 g/L (valores médios de 95,95 C e 105,2 C, respectivamente), indicando um desempenho melhor na conversão de energia química em elétrica. Da mesma forma que ocorreram aumentos nos valores médios de Coulombs transferidos nas CCMs em duplicata, as CCMs 2 e 3 foram de 147,31 e 107,74 para 240,62 e 120,30, utilizando o esgoto sanitário, respectivamente. Nesse estudo, as CCMs 1 e 2 que continham as menores áreas superficiais anódicas tiveram resultados menores do total de Coulomb quando comparados aos dados obtidos da CCMs 2 e semelhantes a CCM 3.

A Figura 20 apresenta os resultados de remoção de matéria orgânica e de eficiência Coulomb das CCMs 1 (A) e 1' (B) entre os dias 80 ao 195 e para as CCMs 2 (C) e 3 (D) entre os dias 153 ao 198.

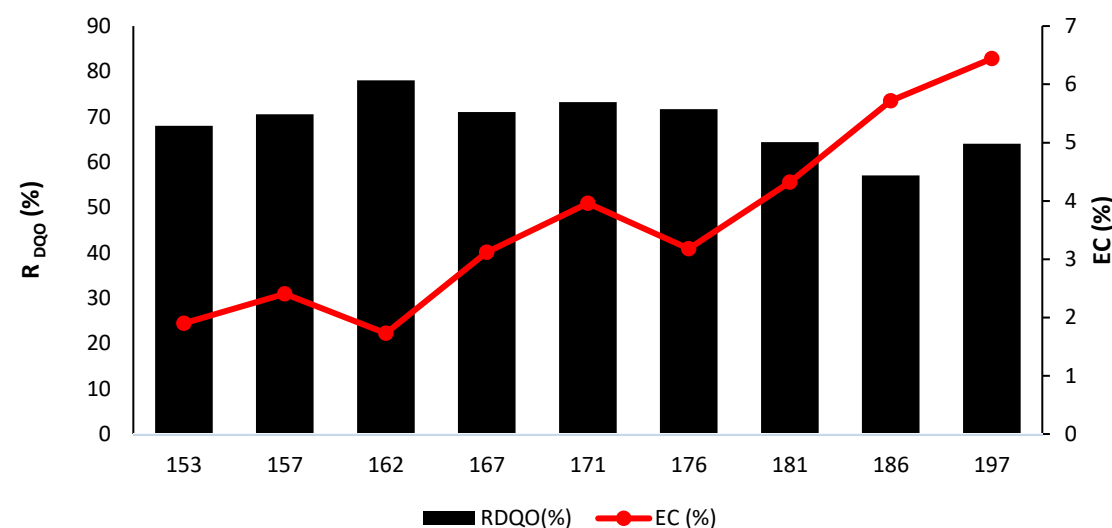
Figura 20 - Eficiência Coulomb e remoção de DQO das CCMs alimentadas com esgoto sanitário.



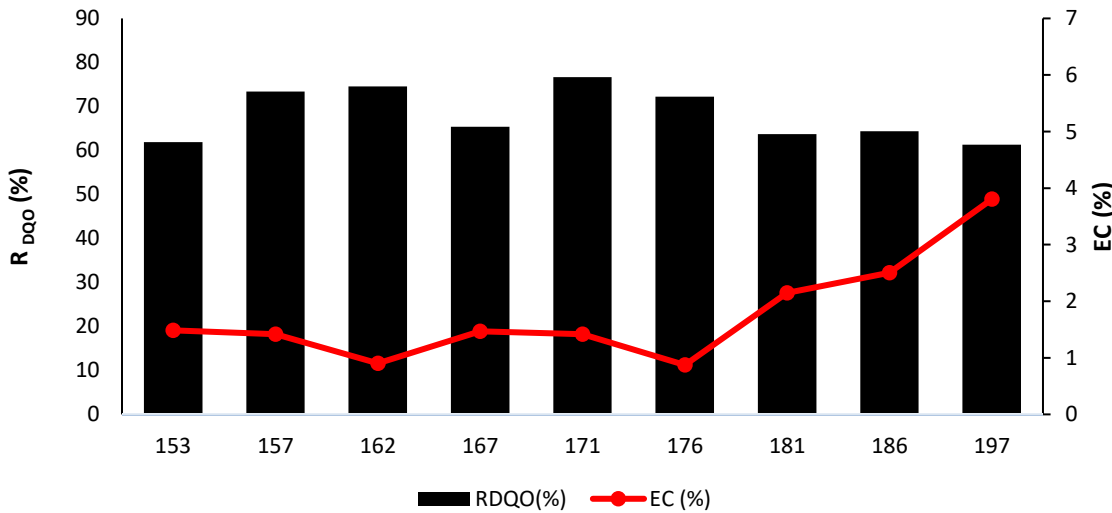
B



C



D

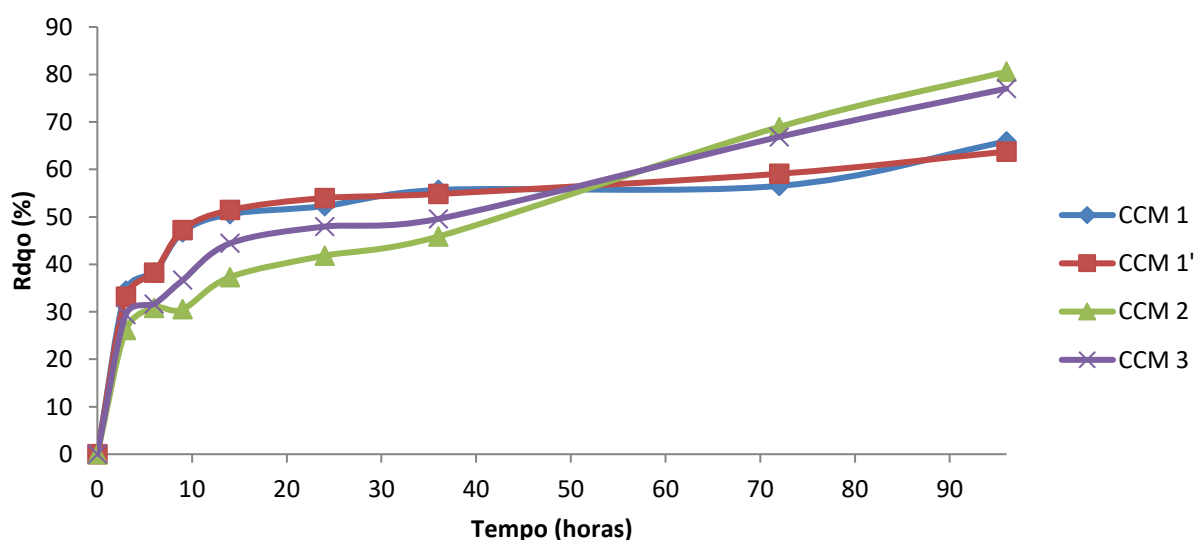


Após a substituição do acetato de sódio pelo esgoto sanitário doméstico, a EC aumentou sua faixa nas CCMs 1' e 2 e obteve valores próximos aos encontrados com acetato para as CCMs 1 e 3. Mesmo com o aumento da faixa da EC em algumas CCMs, os valores obtidos nesse estudo ainda são baixos e não chegam a atingir nem 7% de EC. Capodaglio et al. (2013) estudaram uma CCM ar-cátodo com volume interno de 6,9 L, operando em modo batelada e analisando diferentes tipos de substratos. No estudo, a eficiência de remoção de matéria orgânica atingiu valores médios de 86% e obteve baixas variações de EC (0,8-1,9%). Passos et al. (2015) operaram uma CCM de duas câmaras com volume de 250 mL, alimentada com acetato e encontraram baixas variações de EC, 3-7%, valores esses muito próximos aos obtidos nesse estudo. A elevada remoção de matéria, indicando baixa transferência de elétrons e a arquitetura da CCM podem estar aos baixos valores encontrados de EC (ABOURACHED et al., 2014).

5.2.4.2 Eficiência de remoção de matéria orgânica pelo tempo

O comportamento da eficiência de remoção de matéria orgânica para as 4 CCMs alimentadas com esgoto sanitário bruto estão representadas na Figura 21. Nela é possível observar o desempenho da remoção com o decorrer de 96 h de operação.

Figura 21 – Comportamento da remoção de matéria orgânica de cada CCM em um período de 96h operando com esgoto sanitário.



CCM 1 e CCM 1' com área anódica de 575 cm²; CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm.

A análise foi simultânea entre todas as CCMs, sendo feita a alimentação (tempo 0 h) do esgoto sanitário apenas uma vez e retiradas 8 amostras no decorrer de 4 dias em períodos de 3 h, 6 h, 9 h, 14 h, 24 h, 36 h, 72 h e 96 h de operação. A análise de DQO foi feita logo após a coleta dos pontos para menores interferências nos resultados.

O comportamento de remoção de matéria orgânica da CCM 1 e CCM 1' são muito semelhantes, visto que são duplicata, obtendo estabilidade e pouca variação de remoção após as 36 h, atingindo ao final da análise valores de 63,8% e 65,9%, respectivamente. Já para as CCMs 2 e 3 que continham a maior área superficial de eletrodo anódico, obtiveram valores de remoção de matéria orgânica de 77% e 80,6%, respectivamente. Além disso, é possível observar pela tendência da curva que a taxa continuaria aumentando, caso a operação tivesse dado continuidade para essas duas CCMs.

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos de consumo e remoção de matéria orgânica de cada CCM no respectivo período de tempo estudado.

Tabela 9 – Valores obtidos em cada ponto analisado do consumo e remoção de matéria orgânica para as CCMs 1, 1', 2 e 3

		Período							
		3 horas	6 horas	9 horas	14 horas	24 horas	36 horas	72 horas	96 horas
CCM 1	Δ DQO (mgO ₂ /L)	260	300	370	403	423	430	463	500
	RDQO (%)	33,2	38,3	47,2	51,4	54,0	54,8	59,1	63,8
CCM 1'	Δ DQO (mgO ₂ /L)	270	300	367	397	410	437	443	517
	RDQO (%)	34,4	38,3	46,8	50,6	52,3	55,7	56,5	65,9
CCM 2	Δ DQO (mgO ₂ /L)	540	637	630	770	863	947	1426	1663
	RDQO (%)	26,2	30,8	30,5	37,3	41,8	45,9	69,0	80,6
CCM 3	Δ DQO (mgO ₂ /L)	607	653	757	917	990	1023	1380	1590
	RDQO (%)	29,4	31,7	36,7	44,4	48,0	49,6	66,9	77,0

CCM 1 e CCM 1' com área anódica de 575 cm²; CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm².

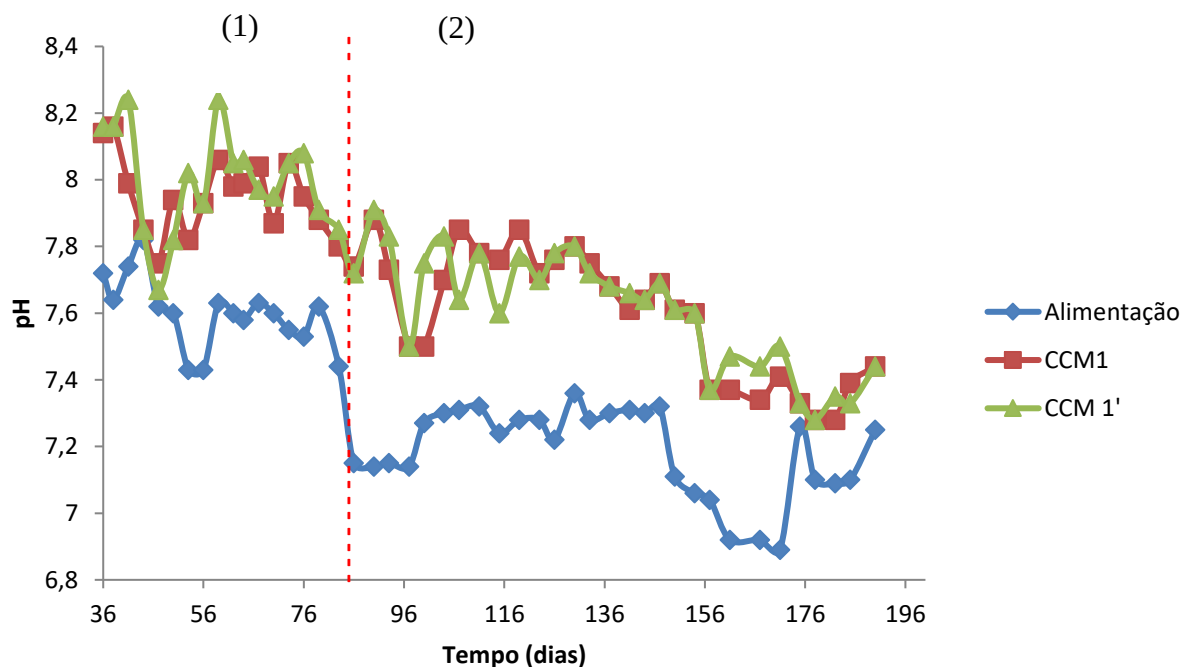
As CCMs 1 e 1' obtiveram um crescimento na eficiência de remoção mais rápido, ocasionando a estabilidade do sistema e valores mais baixos quando comparados com as CCMs 2 e 3 que tiveram uma remoção menos acelerada e com maior eficiência.

5.2.4.3 pH

O CONAMA 430/11 estabelece uma faixa para controle de parâmetros do esgoto sanitário para seu lançamento em corpos de água. Por causa disso, foi feito o acompanhamento do pH para cada CCM que se deu a partir do período em que ocorreu a troca de resistência externa para a plotagem da curva de polarização, até o final do estudo com alimentações de esgoto sanitário doméstico. O objetivo de analisar o pH de alimentação e no final de cada batelada alimentada surgiu pela necessidade de saber se as CCMs conseguiam manter os valores desejados (entre 5 e 9) pela legislação em suas operações. Além disso, controlar o pH do acetato de sódio entre 7,5-7,9 manteve o sistema biológico do ânodo em condições ideais para os micro-organismos já que o desempenho das CCMs pode ser afetado por esse parâmetro físico-químico (LOGAN, 2008).

A Figura 22 apresenta os valores de pH da alimentação e os valores após o término da operação do meio de cultivo das CCMs 1 e 1' do dia 36, quando foi iniciada a curva de polarização, até o dia 195, em que o estudo foi finalizado.

Figura 22 – Dados de pH das CCMs 1 e 1' entre os dias 36 e 195



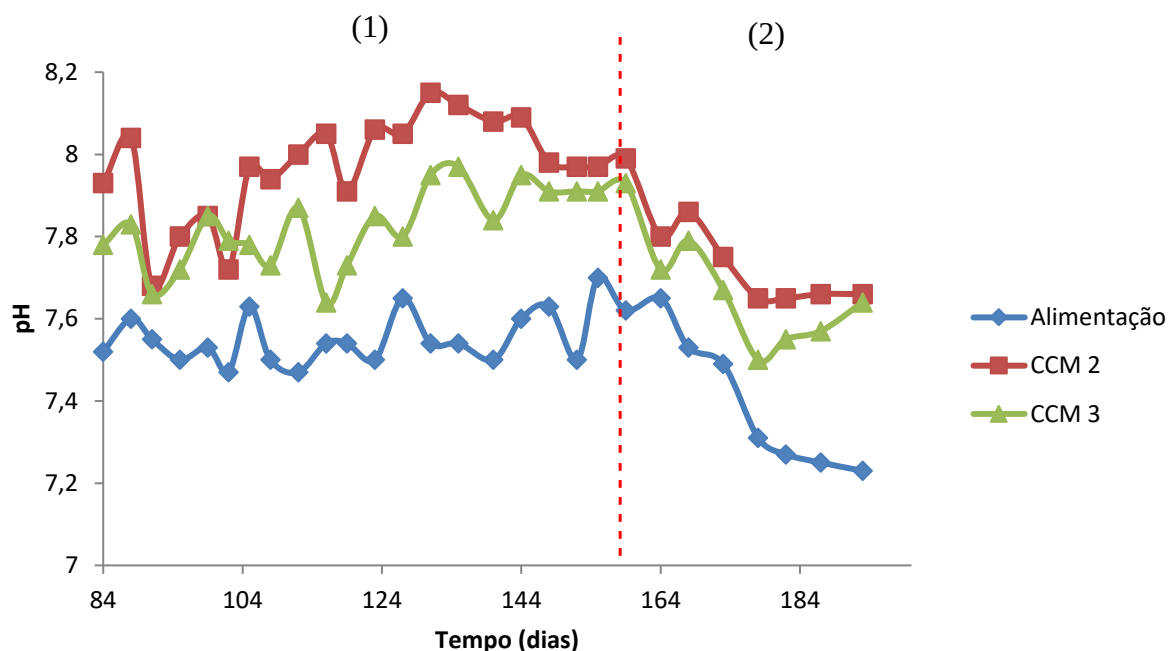
(1) Alimentações feitas com acetato de sódio 1g/L; (2) Alimentações feitas com esgoto sanitário bruto; CCM 1 e CCM 1' com área anódica de 575 cm².

Até o dia 78, a operação foi feita com o meio de cultivo sintético. A CCM 1 apresentou aumento nos valores da faixa de pH, chegando em leituras máximas de 8,24 nos dias 38 e 56,

enquanto a CCM 2 teve leituras máximas de 8,16 e 8 para os dias 36 e 73, respectivamente. O início da operação com esgoto começou no dia 79, onde é possível observar uma queda da curva do pH de alimentação. Os valores nesse intervalo, para as leituras das amostras retiradas após o período de operação, ficaram entre as faixas de pH de 7,28 a 7,85 para ambas. As curvas de pH das CCMs, quando comparadas, mantiveram um comportamento semelhante.

A Figura 23 apresenta os valores de pH da alimentação e os valores após o término da operação do meio de cultivo das CCMs 2 e 3 do dia 84, quando foi iniciada a curva de polarização, até o dia 198, em que o estudo foi finalizado.

Figura 23 – Dados de pH das CCMs 2 e 3 entre os dias 84 e 198



(1) Alimentações feitas com acetato de sódio 1g/L; (2) Alimentações feitas com esgoto sanitário bruto; CCM 2 com área superficial do eletrodo anódico de 687,5 cm² e CCM 3 com 787,5 cm².

Até o dia 84, a operação foi feita com o meio de cultivo sintético. A CCM 2 apresentou maiores valores de pH nas amostras retiradas no término da batelada do que a CCM 3, porém mantendo um comportamento de curva semelhantes. As alimentações com acetato atingiram a leitura máxima de 8,15 para a CCM 2 no período do dia 131 e 7,97 para a CCM 3 no período do dia 135. O início da operação com esgoto começou no dia 144, onde é possível observar uma queda da curva do pH da alimentação e das CCMs. Os valores nesse intervalo, para as leituras das amostras retiradas após o período de operação, ficaram entre as faixas de pH de 7,5 a 7,99 para a CCM 2 e entre as faixas de pH de 7,23 a 7,79 para a CCM 3.

O aumento na faixa de pH tanto do efluente sintético como do esgoto sanitário para todas as CCMs nas amostras lidas após eles permanecerem um determinado período em operação pode estar relacionado com os íons OH^- provenientes das reações decorrentes do cátodo que causam um aumento local no pH, devido a uma taxa limitante de seu transporte.

6. CONCLUSÃO

As CCMs foram construídas e operadas com três diferentes tamanhos escovas de fibra de carbono, com área superficial de 575 cm² (CCM 1 e 1'), 687,5 cm² (CCM 2) e 781,5 cm² (CCM 3). O *startup* realizado com a inoculação do sedimento marinho, gerou estabilização da ddp a partir do 10º dia para a CCM 1' e 45º dia para a CCM 2 e 3.

Ao utilizar esgoto sanitário como fonte de energia, as CCMs geraram uma eficiência de remoção de matéria orgânica média acima dos 60%, valor necessário para estar de acordo com as condições e padrões de lançamento de efluentes, de acordo com o CONAMA/430. As CCMs 2 e 3, com maiores áreas superficiais de escova de fibra de carbono apresentaram os melhores resultados de remoção de matéria orgânica, atingindo 78% e 79%, respectivamente.

Avaliando a capacidade energética, as CCMs 1, 1' e 3 apresentaram valores semelhantes de ddp quando feita a comparação entre efluente sintético e esgoto sanitário. Já a CCM 2 apresentou valores de ddp (0,58 V), sendo maiores que as demais. No entanto, a CCM 1' foi a que se mostrou mais promissora na geração de eletricidade, atingindo valores de densidade de potência de 12,65 mW/m².

O uso das CCMs ar-cátodo nas configurações operadas com as escovas de fibra de carbono como ânodo para degradar a matéria orgânica utilizando esgoto sanitário foi promissor, obtendo os melhores resultados nas CCMs (CCM 2 e 3) que continham as maiores áreas superficiais. Já avaliando a capacidade de produção da energia na conformação estrutural, a melhor condição de operação foi na CCM 1', onde se encontrava a menor escova de fibra de carbono e obteve valores de densidade de corrente de 30 mA/m² e densidade de potência de 12,65 mW/m² com resistência externa de 330 Ω e área superficial anódica de 575 cm².

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar CCMs de mesma configuração estrutural, aumentando apenas a área do eletrodo catódico;
- Estudar a utilização de um medidor redox com CCMs de mesma configuração estrutural das estudadas para ver se a um aumento na eficiência energética;
- Estudar um período de batelada maior ou operar em regime contínuo;
- Estudar outros materiais para o eletrodo anódico, utilizando a mesma conformação estrutural;
- Estudar a vida útil das CCMs.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOURACHED, C.; LESNIK, K.L.; LIU, H. **Enhanced power generation and energy conversion of sewage sludge**. Bioresource Technology, 2014.
- AELTERMAN, P., RABAEY, K., CLAUWAERT, P., VERSTRAETE, W. **Microbial fuel cells for wastewater treatment**. Water Sci. Technol. P. 9–15, 2006.
- AHN, Y., LOGAN, B.E. **Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures**. Bioresources Technology, v. 101, p. 469–475, 2010.
- ALBERNAZ, F. O. Avaliação de uma célula combustível microbiano com eletrodos de carbono vítreo reticulado. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Graduação em Engenharia Sanitária Ambiental). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22^a ed. Washington: APHA, 2012.
- ARAÚJO, L. C. A. **Avaliação da corrosão induzida microbiologicamente em aço carbono aisi 1020 revestido com tinta pigmentada com óxido de nióbio**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2011.
- ARCEIVALA, S. J. **Wasterwater treatment and disposal**. Marcel Dekker, Nova Iorque, 1981.
- ARUNASRI, K.; MOHAN, S. V. **Electrode surface**. Microbial Electrochemical Technology. Elsevier B.V, p. 295–313, 2019.
- ASU. Arizona State University. Disponível em: < <https://news.asu.edu/content/waste-watts-improving-microbial-fuel-cells>>. Acesso em: 22 Jan. 2021, 10:48:24.
- ATLAS ESGOTO. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em: 24 Março 2021, 16:32:14.
- BARD, A. J., FAULKENER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2^a ed, 2001.
- BHATTACHARYA, R.; FLORA, S. J. S. **Cyanide Toxicity and its Treatment**. Academic Press, 2^a ed., 2015.

CAPODAGLIO, A. G.; MOLOGNONI, D.; DALLAGO, E.; LIBERALE, A.; CELLA, R.; LONGONI, P.; PANTALEONI, L. **Microbial Fuel Cells for Direct Electrical Energy Recovery from Urban Wastewaters**. The Scientific World Journal, 2013.

CPFL Energia. **Caminhos da Energia: Energia é Tudo Episódio 1**. 2011. Vídeo - reportagem. Disponível em: < <https://m.youtube.com/watch?v=3j8DV2W1nWg> > Acesso em: 10 Dez. 2018, 15:35:42.

CHAE, K. J., CHOI, M. J., LEE, J. W., KIM, K. Y., KIM, I. S., **Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells**. Bioresource Technology, v. 100, p. 3518–3525, 2009.

CHENG S., LIU H., LOGAN B.E. **Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure**. Electrochemistry Communications, v. 8, p. 489-494, 2006.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, CONSEMA. **Resolução nº 355: Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. de 13 de julho de 2017.** Disponível em: <<https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf>>. Acesso em: 15 Jun. 2019, 21:10:34.

COSTA, L., N. **Célula combustível microbiológica para geração de energia e produção de biocompostos**. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande, 2019.

CUI, D., WANG, Y. Q., XING, L. D., & LI, W. S. **Which determines power generation of microbial fuel cell based on carbon anode, surface morphology or oxygen-containing group?** International Journal of Hydrogen Energy, 2014.

DAI, Y.; CHAN, Y.; JIANG, B.; WANG, L.; ZOU, J.; PAN, K.; FU, H. **Bifunctional Ag/Fe/N/C catalysts for enhancing oxygen reduction via cathodic biofilm inhibition in microbial fuel cells**. Applied Materials and Interfaces, v. 8, p. 6992–7002, 2016.

DIAS, R. **Gestão Ambiental: Responsabilidade Social e Sustentabilidade**. São Paulo: Atlas, 2011.

- DI LORENZO, M.; CURTIS, T. P.; HEAD, I. M.; SCOTT, K. **A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters.** Water Research, v. 43, n. 13, p. 3145–3154, 2009.
- DU, Z., LI, H., GU, T. **A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy.** Biotechnol Adv, v. 25, p. 464–82, 2007.
- DUPOND, H.F., GRASSI, F., ROMITTI, L. **Energias Renováveis: buscando por uma matriz energética sustentável.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. Santa Maria, v.19, n. 1, Ed. Especial, p. 70-81, 2015.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz Energética e Elétrica do Brasil.** Disponível em:< <http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica> >. Acesso em: 3 Março 2021, 14:27:24
- FAN, L. P.; LI, J. J. **Overviews on internal resistance and its detection of microbial fuel cells.** International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing, v. 10, p. 316–320, 2016.
- FAN, Y.; SHARBROUGH, E.; LIU, H. **Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells.** Environmental Science and Technology, v. 42, n. 21, p. 8101–8107, 2008.
- FARAHANI, F. S.; MECHERI, B.; MADIJI, M. R.; DE OLIVEIRA, M. A. C.; D’EPIFANIO, A.; ZURLO, F.; PLACIDI, E.; ARCIPRETE, F.; LICOCCHIA, S. **MnOx-based electrocatalysts for enhanced oxygen reduction in microbial fuel cell air cathodes.** Journal of Power Sources, v. 390, p. 45–53, 2018.
- FENG, Y.; LI, D.; LIU, J.; HE, W. **Carbon-based materials in microbial fuel cells.** Microbial Electrochemical Technology. Elsevier, p. 49–74, 2019.
- FREITAS, G.C.; DATHEIN, R. **As energias renováveis no Brasil: uma avaliação acerca das implicações para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental.** Revista Nexos Econômicos, v. 7, n. 1, p. 71-94, 2013.
- FLEMMING, H.C., SCHAULE, G., MCDONOG, R., RIDGWAY, H.F. **Effects and Extent of Biofilm Accumulation in Membrane systems.** Biofouling and Biocorrosion in Industrial. Water Systems, p. 63-90, 1991.

GIL G.C., CHANG, I.-S., KIM, B. H., KIM, M., JANG, J.-K., PARK, H. S., & KIM, H. J. **Operational parameters affecting the performannce of a mediator-less microbial fuel cell.** Biosensors and Bioelectronics, p. 327–334, 2003.

GORBY, Y. A. et al. **Electrically conductive bacterial nanowires produced by Shewanella oneidensis strain MR-1 and other microorganisms.** v. 103, n. 30, 2006.

GUERREIRO, P. **Desenvolvimento de biosensor de matéria orgânica com célula combustível microbiológica de câmara única à base de resíduo de pilha.** Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande, 2018.

HOLZMAN, D. C. **Microbe power.** Environmental Health Science, 2005.

HUANG L., REGAN J. M., QUAN X. **Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells.** Bioresour Technol, p.102:316, 2011.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics 2020**, 81. Retrieved from <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-worldenergy-statistics-2018.html>.

IWAI S., KITAO T. **Wastewater treatment with microbial films.** Lancaster, Pa.; Basel: Technomic, 1994.

JOHN, A.M.S.; LOPES, B. C.V. **Acompanhamento da geração de potencial elétrico por célula combustível microbiana.** Trabalho de conclusão, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba, 2012.

JORDÃO, E., P.; PESSOA. C., A. **Tratamento de esgotos domesticos.** Rio de Janeiro, Segrac, 4ª ed, 2005.

KIM, K., YANG, W., EVANS, P., LOGAN, B. E. **Continuous treatment of high strength wastewaters using air-cathode microbial fuel cells.** Bioresource Technology, v. 221, p. 96-101, 2016.

KOROGLU, E. O.; YORUKLU, H. C.; DEMIR, A.; OZKAYA, B. **Scale-Up and Commercialization Issues of the MFCs.** Microbial Electrochemical Technology. Elsevier, p. 565–583, 2019.

- KUMAR A., KATURI K., LENS P., LEECH D. **Does bioelectrochemical cell configuration and anode potential affect biofilm response?** *Biochem Soc Trans*, v. 40, p.1308–14, 2012.
- LARROSA-GUERRERO, A; SCOTT, K. E HEAD, I. M., MATEO, F., GINESTA, A., GODINEZ, C. **Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells.** *Fuel*. 2010.
- LI, L. H., SUN, Y. M., YUAN, Z. H., KONG, X. Y., LI, Y. **Effect of temperature change on power generation of microbial fuel cell.** *Environmental Technology*, v.34, p. 1929-1934, 2013.
- LEE, H.; DHAR, B. R.; HUSSAIN, A. **Electron transfer kinetics in biofilm anodes: conductive extracellular electron transfer.** *Microbial Electrochemical Technology*, Elsevier, p. 339–351, 2019.
- LIU, H.; CHENG. S.; LOGAN, B. E. **Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration.** *Environmental Science and Technology*, v. 14, p. 5488–5493, 2004.
- LIU, H.; RAMNARAYANAN, R.; LOGAN, B. E. **Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell.** *Environ. Sci. Technol*, 2004.
- LIU, J.; ZHANG, F.; HE, W.; ZHANG, X.; FENG, Y.; LOGAN, B. E. **Intermittent contact of fluidized anode particles containing exoelectrogenic biofilms for continuous power generation in microbial fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 261, p. 278-284, 2014.
- LOGAN, B. E. (2008). **Microbial fuel cells.** Wiley-Interscience, Estado da Pensilvânia, 2007.
- LOGAN, B. E., RABAEY, K. **Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies.** 2013.
- LOGAN, B.E., REGAN, J.M. **Electricity-producing bacterial communities um microbial fuel cells.** *Trends in Microbiology*, v. 14, p. 512-518, 2006.
- LOGAN, B.E., HAMELERS, B., ROZENDAL, R. SCHRODER, U., KELLER, J., FREGUIA, S., AELTERMAN, P., VERSTRAETE, W., RABAEY, K. **Microbial fuel cells: methodology and technology.** *Environmental Science e Technology*, v. 40, p. 5181-5192, 2006.
- LOVLEY, D. R. **Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches.** *Current Opinion in Biotechnology*, v.17, p. 327–332, 2006.

LOVLEY, D. R. **Electromicrobiology**. Annu Rev Microbiol, v. 66, p. 391–409, 2012.

LOVLEY, D. R.; PHILLIPS, E. J. P. **Novel mode of microbial energy metabolism organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese**. Applied and environmental microbiology, v. 54, n. 6, p. 1472–1480, 1988.

LUO H.; XU P.; ROANE T. M.; JENKINS P. E.; REN Z. **Microbial desalination cells for improved performance in wastewater treatment electricity production, and desalination**. Bioresource Technology, 2012.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 10. ed. São Paulo: Pearson; Prentice Hall, 2004.

MAJIDI, M. R.; SHAHBASI FARAHANI, F.; HOSSEINI, M.; AHADZADEH, I. **Low-cost nanowired α -MnO₂/C as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell**. Bioelectrochemistry, v. 125, p. 38–45, 2019.

MATEO, S.; MASCIA, M.; FERNANDEZ-MORALES, F. J.; RODRIGO, M. A.; DI LORENZO, M. **Assessing the impact of design factors on the performance of two miniature microbial fuel cells**. Electrochimica Acta, 2018.

METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. New York: McGraw-Hill Education, 5^a ed, 2014.

METCALF & EDDY **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw-Hill Companies, 3^a ed, 1991.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw-Hill Companies, 4^a ed, 2003.

MIN, B., CHENG S., LOGAN B. E. **Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells**. Water Res., v. 39, p. 1675–86, 2005.

MIN, B.; LOGAN, B. E. **Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell**. Environ. Sci. Technol, 2004.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA**. Disponível em: <

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em: 24 Out. 2018, 21:10:34.

MUGA, H.E.; et al. **Treatment Performance of Wastewater Lagoons in South Yungas Province of Bolivia**. World Environmental and Water Resources Congress 2009: Great Rivers © 2009 ASCE. Disponível em: <[http://scitation.aip.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=ASCECP00034204036000586000001&idtype=cvips&doi=10.1061/41036\(342\)586&prog=normal](http://scitation.aip.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=ASCECP00034204036000586000001&idtype=cvips&doi=10.1061/41036(342)586&prog=normal) >. Acesso: 11 Fevereiro de 2019.

OH, S. E., LOGAN, B. E. **Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies**. Water Res. V. 39, p. 4673–82, 2005.

OH, S. E., LOGAN, B. E. **Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation**. Journal of Power Sources. V. 167, p. 11–17, 2007.

OON, Y. S.; ONG, S. A.; HO, L. N.; WONG, Y. S.; OON, Y. L.; LEHL, H. K.; THUNG, W. E. **Microbial fuel cell operation using nitrate as terminal electron acceptor for simultaneous organic and nutrient removal**. International Journal of Environmental Science and Technology, p. 2435–2442, 2017.

PANT, D; BOGAERT, G.V; DIELS, L; VANBROEKHOVEN, K. **A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production**. Bioresource Technology, v. 101, p. 1533–154, 2010.

PASSOS, V. F. DOS; AQUINO-NETO, S.; ANDRADE, A. R. DE; REGINATTO, V. **Energy generation in a Microbial Fuel Cell using anaerobic sludge from a wastewater treatment plant**. Scientia Agricola, 2016.

PASSOS, V. F. DOS; MARCILIO, R.; AQUINO-NETO, S.; SANTANA, F. B.; DIAS, A. C. F.; ANDREOTE, F. D.; ANDRADE, A. R. DE; REGINATTO, V. **Hydrogen and electrical energy co-generation by a cooperative fermentation system comprising Clostridium and Microbial Fuel Cell inoculated with port drainage sediment**. Bioresource Technology, 2019.

PINTO, R. P.; SRINIVASAN, B.; UIOT, S. R.; TARTAKOVSKY, B. **The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance**. Water Research, v. 45, n. 4, p. 1571–1578, 2011.

RABAEY, K., VERSTRAETE, W. **Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation**. Trends Biotechnol, v.23, p. 291–298, 2005.

RABAEY, K. Bioelectrochemical System: a new approach towards environmental and industrial biotechnology. In: RABAEY, K., ANGENENT, L., SCHRÖDER, U. KELLER, J. **Bioelectrochemical Systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application**. London: IWA Publishing, p.1-13 2010.

RACHINSKI, S.; CARUBELLI, A.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S. **Pilhas de combustíveis microbianas utilizadas na produção de eletricidade a partir de rejeitos orgânicos: uma perspectiva de futuro**. Química Nova, v. 33, n. 8, p. 1773–1778, 2010.

REN, L; AHN, Y; HOU, H; ZHANG, F; LOGAN, B. E. **Electrochemical study of multi-electrode microbial fuel cells under fed-batch and continuous flow conditions**. Journal of Power Sources, 2014.

SÁ, J. S. DE; MEZZOMO, H.; FRAGA, M. F.; OGRODOWSKI, C. S.; SANTANA, F. B. **Anode air exposure during microbial fuel cell operation inoculated with marine sediment**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, p. 1821–1827, 2017.

SANT'ANNA, G. L. J. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Interciência, Rio de Janeiro, 2010.

SLATE, A. J.; WHITEHEAD, K. A.; BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. **Microbial fuel cells: An overview of current technology**. Microbial Electrochemical Technology, Elsevier, v. 101 p. 60–81, 2019.

STAINER, R. Y., INGRAHAM, J. L. **General Microbiology**. MacMillan Press, 5ª ed, p. 200-225, 1995.

SCHÖDER, U. **Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency**. Physical Chemistry Chemical Physics, v.9, p. 2619-2629, 2007.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. **Introdução a Eletroquímica**. Fundamentos de química analítica. Tradução: Marco Tadeu Grassi. São Paulo: Pioneira, cap 18, p. 464-492, 2006.

SUZUKI S., KARUBE I., MATSUNAGA T. **Application of a biochemical fuel cell to wastewater**. Biotechnol Bioeng Symp, v. 11, p. 8-501, 1978.

TAMBOLI, E.; ESWARI, J. S. **Microbial fuel cell configurations: An overview**. Microbial Electrochemical Technology. Elsevier, p. 407–435, 2019.

TATINCLAUX, M.; GREGOIRE, K.; LEININGER, A.; BIFFINGER, J. C.; TENDER, L.; RAMIREZ, M.; TORRENTS, A.; KJELLERUP, B. V. **Electricity generation from wastewater using a floating air cathode microbial fuel cell**. Water-Energy Nexus, p. 4–10, 2018.

TELEKEN, J. T. **Modelagem matemática da geração de corrente elétrica em uma célula combustível microbiana inoculada com micro-organismos marinhos**. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

TELEKEN, J. T.; FRAGA, M. F.; OGRODOWSKI, C. S.; SANTANA, F. B.; CARCIOFI, B. A. M. Mathematical modeling of the electric current generation in a microbial fuel cell inoculated with marine sediment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 211–225, 2017.

TERA AMBIENTAL. Disponível em: < <https://www.teraambiental.com.br/blog-da-tera-ambiental/os-problemas-ambientais-causados-pela-falta-de-tratamento-de-efluente#:~:text=O%20lan%C3%A7amento%20de%20efluentes%20l%C3%ADquidos,causa%20a%20mortalidade%20de%20peixes> >. Acesso em: 24 Out. 2020, 09:41:15.

TRATA BRASIL. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto> >. Acesso em: 10 Jan. 2021, 11:13:54.

TORRES, C.I, MARCUS, A.K., LEE, H.S., PARAMESWARAN, P., KRAJMALNIK-BROWN, R., RITTMANN, B. E. **A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria**. FEMS Microbiology Reviews, v. 34, p. 3-17, 2010.

UFRRJ. Disponível em: < <http://www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/mma13.htm> >. Acesso em: 27 Out. 2020, 16:24:43.

VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. **Tratamento Anaeróbico de Esgotos: Um manual para regiões de clima quente**. Epgraf, p. 240, Campina Grande, 1994.

VELASQUEZ-ORTA, S.B., HEAD, I.M., CURTIS, T.P., SCOTT, K., LLOYD J.R., VON CANSTEIN H. **The effect of flavin electron shuttles in microbial fuel cells current production**. Appl Microbiol Biotechnol, v. 85, p.1373–81, 2010.

VON SPERLING, M. **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Volume 1, Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental — DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 1995.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos de Tratamento de Esgoto.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, v. 2, p. 211, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** 3ª edição, Belo Horizonte: UFMG, 2005.

WANG, Z.; DUMMI, G.; WU, Y.; ZHAO, F. **Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 356, p. 245–255, 2017.

WANG, X.; LI, N. **Air-cathodes.** Microbial Electrochemical Technology, Elsevier, p. 99–115, 2019.

WEI, J; LIANG, P; HUANG, X. **Recent progress in electrodes for microbial fuel cells.** Bioresource Technology, 2011.

YANG, W.; HE, W.; ZHANG, F.; HICKNER, M. A.; LOGAN, B. E. **Single-step fabrication using a phase inversion method of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) activated carbon air cathodes for microbial fuel cells.** Environmental Science and Technology Letters, 2014a.

YANG, W.; ZHANG, F.; HE, W.; LIU, J.; HICKNER, M. A.; LOGAN, B. E. **Poly (vinylidene fluoride-co-hexa fluoropropylene) phase inversion coating as a diffusion layer to enhance the cathode performance in microbial fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 269, p. 379–384, 2014b.

YANG, W.; KIM, K.; LOGAN, B. E. **Development of carbon free diffusion layer for activated carbon air cathode of microbial fuel cells.** Bioresource Technology, v. 197, p. 318–322, 2015.

ZHANG, F.; PANT, D.; LOGAN, B. E. **Long-term performance of activated carbon air cathodes with different diffusion layer porosities in microbial fuel cells.** Biosens. Bioelectron, 2011.

ZHOU M., HONG YU WANG, A DANIEL A., HASSETTB J., TINGYUEGUC. **Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for**

wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. Journal Chemical Technology Biotechnology, v. 88, p. 508–518, 2013.

ZHU F., WANG W., ZHANG X., TAO G. **Electricity generation in a membrane-less microbial fuel cell with down-flow feeding onto the cathode.** Bioresource Technology, v. 102, p. 7324-7328, 2011.

ZUO Y., MANESS P.C., LOGAN B.E. **Electricity production from steam exploded corn stover biomass.** Energ Fuel, v.21, p. 20-1716, 2006.