

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**DIOGO MORAES DE SOUZA
MATEUS PEIXOTO OLIVEIRA**

**UTILIZAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA PARA A
GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

VOLTA REDONDA, RJ

2019

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**UTILIZAÇÃO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA PARA A
GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do UniFOA como requisito parcial à obtenção do Título de Engenheiro Ambiental.

Alunos:

Diogo Moraes de Souza

Mateus Peixoto Oliveira

Orientadora: Prof^a. Dra. Cirlene Fourquet

Bandeira

Coorientadores:

Prof^a. Dra. Denise Celeste Godoy de Andrade Rodrigues

Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva

VOLTA REDONDA, RJ

2019

**Anexo 10
FOLHA DE APROVAÇÃO**

Curso: **Engenharia Ambiental**

Trabalho de Conclusão de Curso intitulado:

“Utilização de Célula Combustível Microbiana para a Geração de Energia Elétrica”

Elaborado por:

Acadêmico (s)

Matrícula (s)

Diogo Moraes de Souza

201510966

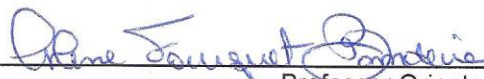
Mateus Peixoto Oliveira

201510055

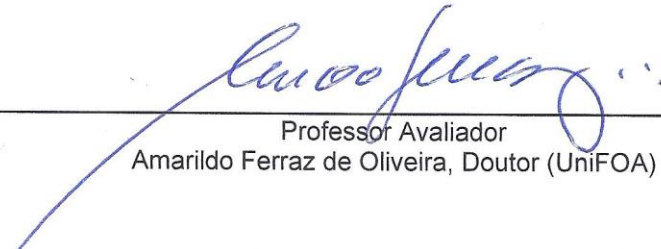
Apresentado publicamente perante a Banca Avaliadora, como parte dos requisitos para conclusão do Curso de Engenharia Ambiental.

Aprovada em 06 de novembro de 2019.

Banca Examinadora:



Professor Orientador
Cirlene Fourquet Bandeira, Doutora (UniFOA)



Professor Avaliador
Amarildo Ferraz de Oliveira, Doutor (UniFOA)



Professor Avaliador
Bruno Chaboli Gambarato, Doutor (UniFOA)

Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge Luis de Souza e Marisa Aparecida Moraes, pois sem eles eu não teria condições de chegar onde eu cheguei.

À minha mãe Kátia Peixoto da Silva e a todos de minha família, que não mediram esforços para realizar todos os meus sonhos e me tornar um homem de caráter. À integridade do meio ambiente, sofredora diária das mais variadas agressões humanas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente. Àquele que rege, permite, governa, cuida de todas as coisas.

Aos nossos pais e famílias por sempre nos apoiarem, nos proporcionarem forças e acreditarem em nós desde o princípio.

A nossos orientadores Cirlene Fourquet Bandeira, Denise Celeste Godoy de Andrade Rodrigues e Gilmar Clemente Silva, que tanto nos compreenderam e nos auxiliaram na realização deste trabalho. Agradecemos também toda a paciência, ajuda e atenção fornecidas.

À professora e coordenadora dos trabalhos de conclusão de curso Joice Andrade de Araújo, pela preocupação, pelo interesse e carinho com os alunos.

Ao Doutorando Rodrigo José Marassi e à Mestranda Mariella Belén Galeano López, pela grande assistência prestada nos experimentos e conselhos dados.

A toda a Direção, Gerência e equipe de colaboradores da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal, pela receptividade e flexibilidade na disponibilização do material e demais cooperações.

Ao nosso amigo e irmão Pedro Saturno Braga, pela imensurável bondade e amparo em todos os momentos que precisamos.

À instituição de ensino UniFOA, que nos deu a oportunidade de crescimento e superação.

A todo o corpo docente do curso de Engenharia Ambiental, por tanto se dedicar a um ensino de qualidade para com os alunos.

Aos colegas e amigos de turma, aos que permaneceram e aos que um dia já fizeram parte de nossa história, pois foram cruciais em nossa trajetória ao longo do curso.

RESUMO

As células combustíveis microbianas (CCM) são tecnologias retratadas como pequenos reatores biológicos os quais possuem a função de converter a energia contida nas moléculas de compostos orgânicos em energia elétrica, também denominada bioeletricidade. Uma das aplicações promissoras destes dispositivos é o tratamento de esgoto sanitário aliado a recuperação da energia contida em suas moléculas. O presente trabalho visou avaliar a geração de energia elétrica em uma célula combustível microbiana do tipo "H" (dupla câmara com compartimentos de 150 mL) com membrana trocadora de prótons, que utiliza como fonte orgânica o esgoto sanitário da estação de tratamento de esgoto Gil Portugal da cidade de Volta Redonda/RJ, submetido ao tratamento anaeróbico com o lodo (inóculo) do reator UASB da estação. Os experimentos foram conduzidos ao longo de 23 dias, por meio dos métodos de polarização e impedância eletroquímica e análise da DQO ao início e final. Adicionou-se o inóculo da bactéria *Shewanella oneidensis* no 14º dia de operação para se avaliar a influência de uma cepa conhecidamente eletrogeradora. Foram obtidos módulos de densidades de corrente e potência máximas de 0,693 mA.cm⁻² e de 1,412 mW.cm⁻², respectivamente, quando a CCM foi inoculada com o lodo anaeróbico. Por outro lado, quando se inoculou com *S. oneidensis*, os módulos de densidade de potência e corrente máximas foram de 0,707 mW.cm⁻² e 0,352 mA.cm⁻² respectivamente. Em relação a DQO, foi obtida a eficiência de 71% de remoção, isto é, um bom desempenho no tratamento do efluente. O sistema se mostrou eficaz no tratamento de esgoto e produziu, ainda pequenas quantidades de energia, que podem ser potencializadas caso haja estudos mais aprofundados nas características do lodo e para evitar o *biofouling*. Dessa forma, a tecnologia pode atuar no resgate da energia química dos substratos ao mesmo tempo que contribui para a mitigação da poluição hídrica.

Palavras-chave: Bioeletricidade; Tratamento de Efluentes; Esgoto sanitário. Densidade de potência.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Problemática.....	15
1.2	Justificativa.....	16
1.3	Estratégias de pesquisa.....	16
1.4	Estrutura do projeto.....	17
1.5	Objetivo geral.....	18
1.5.1	Objetivos específicos.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Energia e sociedade.....	19
2.2	Matriz elétrica mundial e fontes de energia.....	20
2.2.1	Fontes de energia renováveis.....	21
2.2.2	Energia dos combustíveis fósseis, a fonte não-renovável.....	22
2.3	Eletroquímica: Conceitos.....	24
2.4	Células combustíveis e a energia elétrica.....	25
2.5	Tratamento de águas residuárias.....	26
2.5.1	DBO _{5,20} e DQO.....	27
2.5.2	Esgoto sanitário.....	28
2.6	Célula Combustível Microbiana (CCM).....	31
2.6.1	Configurações das CCM.....	32
2.6.2	Aplicações das CCM.....	34
2.6.3	Eletrodos e seus materiais.....	35
2.6.4	Membranas trocadoras de prótons (MTP).....	36
2.6.5	Biofilmes.....	37
2.6.6	Metabolismo celular.....	38
2.6.7	Conversão de matéria orgânica.....	39

2.6.8 Digestão anaeróbica.....	41
2.6.9 Mecanismos de transferência de elétrons	42
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1 Apresentação.....	44
3.2 Material	45
3.3 Metodologia	45
3.3.1 Montagem e manuseio da célula combustível microbiana.....	45
3.3.2 Eletrólise para ativação da MTP	47
3.3.3 Coleta, preparação do substrato e inoculação para incubação da CCM	48
3.3.3.1 Inoculação com <i>Shewanella oneidensis</i>	49
3.3.4 Ensaio de impedância da eletroquímica da CCM	51
3.3.5 Ensaio de polarização eletroquímica	51
3.3.6 Análise da DQO após a incubação para determinação da redução da carga poluidora.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Avaliação da geração de bioeletricidade pelo processo de polarização e impedância eletroquímica	55
4.2 Caracterização do biofilme formado pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica	60
4.3 Análise do desempenho do tratamento do esgoto sanitário pela redução da DQO	65
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema básico de pilha de níquel e prata.	24
Figura 2 - Esquema simplificado de um sistema de célula combustível com membrana trocadora de prótons.	25
Figura 3 - Esquema de uma célula combustível microbiana com duas câmaras separadas por uma MTP.	31
Figura 4 - Exemplos de modelos de CCM utilizadas em estudos e pesquisas: sistema facilmente montado contendo uma ponte salina (A); célula dividida em 4 câmaras separadas por membrana e conectadas por parafusos (B); mesmo que B porém com fluxo contínuo para o ânodo fechado (C); tipo fotoheterotrófico (D); tipo câmara única e sistema de cátodo exposto ao ar com um simples arranjo de tubo (E); tipo H câmara dupla com câmara anódica e catódica equipadas com aspersão de gases (F).	33
Figura 5 - Imagens de alguns tipos de eletrodos aplicados em CCM: A) Papel carbono; B) Placa de grafite; C) Tecido de carbono; D) Malha de carbono; E) Grafite granulado; F) Carbono ativado granulado; G) Feltro de carbono; H) Carbono vitrificado reticular; I) Escova de carbono; J) Malha de aço inoxidável.	35
Figura 6 - Colônias de <i>P. aeruginosa</i> após 72h (A) e 144h (B) de crescimento.	37
Figura 7 - Esquema dos processo anabólicos e catabólicos e sua relação com a molécula de ATP.	39
Figura 8 - Esquema que expressa a conversão do material orgânico complexo para a redução do ânodo da célula e conseqüente geração de energia.	40
Figura 9 - Esquema de conversão de matéria orgânica complexa realizada pelas arqueas metanogênicas.	42
Figura 10 - Principais mecanismos de transferência de elétrons dos microrganismos aos eletrodos.	43
Figura 11 - Fluxograma demonstrativo das fases do método proposto.	44
Figura 12 - Arranjo da MTP e Eletrodos.	46
Figura 13 – Montagem da CCM finalizada.	47
Figura 14 - Processo de eletrólise para ativação da MTP (primeiros minutos).	48
Figura 15 - Sistema de CCM sobre agitador magnético no interior da estufa.	49
Figura 16 - Inoculação de <i>Shewanella oneidensis</i> no 13 ^o dia de experimento.	50
Figura 17 - Ensaio de polarização eletroquímica.	53

Figura 18 – Modelo de circuito elétrico equivalente e respectivos parâmetros, CPE é dado em F, R é dado em ohms, (0 h).....	62
Figura 19 – Modelo de circuito elétrico equivalente e respectivos parâmetros, CPE é dado em F, R é dado em ohms, após adição de inóculo com <i>S. oneidensis</i> (480 h).	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Níveis do tratamento de esgoto.	30
Quadro 2 - Materiais usualmente utilizados em eletrodos de CCM e suas propriedades.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes tipos de águas residuárias aplicadas em CCM.	27
Tabela 2 - Valores típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) em diferentes concentrações de esgoto doméstico.	29
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos do esgoto sanitário bruto.....	45
Tabela 4 - Valores medidos de tensão e corrente elétricas durante o tempo de operação da CCM para circuito aberto (OCP).....	55
Tabela 5 - Valores da DQO analisados pós tratamento em amostras filtradas e não filtradas.....	66

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Consumo global de energia primária entre os anos de 1965 e 2017 para as fontes petróleo, carvão mineral, gás natural, hidroeletricidade, nuclear e renováveis, respectivamente.	20
Gráfico 2 - Matriz elétrica mundial.	21
Gráfico 3 - Comparativo entre o panorama mundial e brasileiro em relação à geração de energia renovável e não renovável.	23
Gráfico 4 - Curvas de polarização eletroquímica durante os quatro períodos iniciais de experimento sem <i>Shewanella oneidensis</i> - Densidade de Corrente Elétrica (i).	56
Gráfico 5 - Curvas de potência durante os quatro períodos iniciais de experimento sem <i>Shewanella oneidensis</i> - Densidade de Potência do Sistema (p).	57
Gráfico 6 - Curvas de polarização eletroquímica durante os três últimos períodos de experimento com <i>Shewanella oneidensis</i> - Densidade de Corrente Elétrica (i).	58
Gráfico 7 - Curvas de potência eletroquímica durante os três últimos períodos de experimento com <i>Shewanella oneidensis</i> - Densidade de Potência do Sistema (i).	59
Gráfico 8 - Diagrama de Nyquist referente ao primeiro ensaio de impedância (0 h).	61
Gráfico 9 - Curva de ajuste referente ao primeiro ensaio de impedância (0 h).	61
Gráfico 10 - Diagrama de Nyquist referente ao segundo ensaio de impedância (144 h).	63
Gráfico 11 - Diagrama de Nyquist para o terceiro ensaio de impedância (288 h).	63
Gráfico 12 - Diagrama de Nyquist referente ao quarto ensaio de impedância (480 h).	64
Gráfico 13 - Curva de ajuste referente ao quarto ensaio de impedância (480 h).	64

LISTA DE SIGLAS

ATP - Trifosfato de Adenosina

MFC – *Microbial Fuel Cell* (Célula Combustível Microbiana)

MTP – Membrana Trocadora de Prótons

CCM – Célula Combustível Microbiana

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

GEE – Gases do Efeito Estufa

BES – *Bioelectrochemical systems* (Sistemas Bioeletroquímicos)

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente)

DBO_{5,20} - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

UFF – Universidade Federal Fluminense

PGTA – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental

OCP – *Open Circuit Potential* (Potencial em Circuito Aberto)

CCP – *Closed Circuit Potential* (Potencial em Circuito Fechado)

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A - Propriedades da MTP Utilizada nos Experimentos.	78
--	----

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE 1 - Ofício de Solicitação do Afluente e Lodo Anaeróbico da ETE Gil Portugal.....	76
---	----

1 INTRODUÇÃO

O consumo e a demanda mundial de energia têm aumentado em níveis significativos. Segundo os dados da Agência Internacional de Energia (2018 *apud* EPE, s.d.), atualmente a matriz energética mundial se baseia em fontes não renováveis como o carvão mineral (27,1%), petróleo e derivados (31,9%), gás natural (22,1%) e nuclear (4,9%) enquanto as matrizes renováveis como as hidrelétricas, biomassa e outras, somadas representam apenas 14% do total.

Portanto, dentro do campo das renováveis, a energia proveniente dos processos de degradação da matéria orgânica vem sendo aproveitada de uma maneira progressiva, uma vez que pode utilizar efluentes urbanos para a produção de energia ao mesmo tempo que o trata, por meio da reação química de oxidação por microrganismos (JOHN; LOPES, 2013).

O aproveitamento da energia desse processo pode ser realizado por dispositivos montados para esse fim, sendo um deles a Célula Combustível Microbiana (CCM). A CCM se baseia na utilização de um cátodo e um ânodo, um separador e um sistema por onde são transferidos os elétrons, que por sua vez, geram uma corrente elétrica mensurável, sendo as reações catalisadas pela ação de microrganismos, os quais transformam a energia química em energia elétrica (LOMONACO, 2015).

Em virtude do exposto, este trabalho apresenta potencial para contribuir com estudos relacionados a dispositivos de geração de energia elétrica e oxidação de carga orgânica, como a CCM.

1.1 Problemática

A alta demanda e custo elevado da energia elétrica no Brasil levam ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e mais sustentáveis. Esta situação não é diferente em estações de tratamento de esgoto, nas quais os equipamentos dos tratamentos secundários e terciários exigem altas quantidades de energia elétrica, que por sua vez provocam gastos cada vez maiores.

Embora já existam estudos relativos a Células Combustíveis Microbianas no Brasil, poucos são os que trabalham com tratamento de esgoto sanitário e principalmente geração de energia elétrica a partir do mesmo (JOHN; LOPES, 2013). Logo, a presente pesquisa buscou colaborar nesse aspecto. Outro fator limitante existente, reside na ausência de dados sobre a possível utilização do esgoto sanitário da cidade de Volta Redonda no que se refere ao seu potencial para gerar energia elétrica.

1.2 Justificativa

A relevância do projeto está contida no fato do mesmo ter potencial para reduzir gastos energéticos, uma vez que a pesquisa busca investigar a capacidade do dispositivo de produzir energia elétrica a partir de um substrato (resíduo líquido) em determinadas condições. Ademais, o estudo colabora em aspectos ambientais como a mitigação dos impactos negativos advindos da poluição provocada por outras fontes de geração de energia elétrica e pela alta concentração de carga orgânica no esgoto sanitário. Além disto, no Brasil, não foram encontrados muitos estudos que utilizem águas residuárias e fauna microbiana variáveis para geração de energia elétrica. Outro ponto positivo se revela no fato desta tecnologia promover o tratamento de efluentes e a geração de energia de maneira simultânea, agregando valor operacional ao processo.

1.3 Estratégias de pesquisa

No tocante à classificação metodológica, o trabalho atual caracteriza-se como uma pesquisa básica por produzir dados para o avanço científico da tecnologia em questão. Designa-se como explicativa, por utilizar parâmetros experimentais e fatores científicos para justificar o funcionamento de eventos. É qualitativa, por descrever detalhadamente os mecanismos envolvidos no fenômeno estudado e interpretar

processos. Caracteriza-se como quantitativa, visto que se baseia em dados numéricos para analisar matematicamente os experimentos e estabelecer conclusões a partir dos mesmos. Atribui-se o caráter experimental, pelo fato de determinar o objeto de estudo, definir as variáveis que interferem no mesmo e testar correlações e os efeitos envolvidos.

1.4 Estrutura do projeto

Este projeto de pesquisa é constituído por 6 itens principais. A partir deste último, introdutório, será descrito a seguir, o conteúdo de cada um dos próximos de forma resumida.

A Revisão Bibliográfica do atual trabalho está contida no item 2. Ela explica conceitos relacionados ao âmbito energético, hídrico, tecnológico das células combustíveis microbianas e também aos componentes, funcionamento e aplicações das mesmas.

No item 3, intitulado Material e Métodos são relatados detalhadamente os materiais utilizados para a montagem da célula e os respectivos experimentos, necessários para a coleta de dados responsáveis por caracterizar o processo.

O item 4 corresponde à apresentação e análise dos resultados. Nesta parte estão explicitados todos os resultados obtidos por meio dos experimentos laboratoriais em conjunto com discussões pertinentes.

No item 5, denominado Considerações Finais, são sintetizadas as interpretações dos resultados e as conclusões que puderam ser adquiridas através da análise do tópico anterior.

Após serem abordados todos os conceitos e procedimentos fundamentais para a execução do trabalho, são listadas as Referências Bibliográficas, título do item 6, onde é apresentada a relação de obras, publicações e demais documentos utilizados.

1.5 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a conversão em energia elétrica em uma célula combustível microbiana montada em laboratório por meio da degradação biológica do esgoto sanitário bruto da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal, localizada na cidade de Volta Redonda/RJ e inoculada com lodo anaeróbico do reator UASB do mesmo local.

1.5.1 Objetivos específicos

- Caracterizar preliminarmente o biofilme formado pelo método de impedância eletroquímica;
- Analisar a DQO (Demanda Química de Oxigênio) ao final do processo para determinação da redução da carga poluidora;
- Avaliar a produção de corrente elétrica e potência do sistema pelo método de polarização eletroquímica;
- Inocular a célula com a bactéria *Shewanella oneidensis* durante o processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energia e sociedade

A energia é um recurso utilizado para manter o padrão de vida atual, sendo indispensável para a sociedade moderna. Frente ao exposto, percebe-se que os seres humanos são extremamente dependentes dos recursos energéticos e de sua disponibilidade no mercado. Recursos estes que podem ser procedentes de fontes variadas, tais como energia solar, eólica, hidroelétrica, nuclear, pela queima de combustíveis fósseis, entre outras. (REIS, 2003; GOLDEMBERG, 2015).

As fontes primárias para a produção de energia são classificadas em dois tipos: fontes renováveis, e fontes não-renováveis. As fontes renováveis são aquelas que se recompõem em uma taxa maior do que são consumidas na produção de eletricidade; as não-renováveis são o oposto, ou seja, são passíveis de se esgotar pois o consumo de suas fontes geradoras é muito além da sua capacidade de reposição na natureza (JANNUZZI; SWISHER, 1997 *apud* ARAUJO, 2016).

As últimas décadas mostraram uma enorme exploração destas fontes de energia não renováveis, principalmente em relação ao petróleo, gás natural e carvão mineral (GOLDEMBERG, 2015).

Como exprime o gráfico 1, estas três formas de abastecimento energético encontram-se em níveis extremamente acima das de origem renovável, neste caso representadas pela hidroeletricidade e outras fontes renováveis. O gráfico ilustra o consumo energético mundial do ano de 1965 até 2017. É possível observar que há a predominância do uso de combustíveis fósseis, sendo o petróleo o mais utilizado. Nota-se também que houve uma queda em sua utilização a partir do ano de 1977, se comparado com carvão e o gás natural. Além disso, o uso de fontes renováveis tem aumentado nos últimos anos, mesmo que de maneira lenta, o que mostra uma tendência a usufruir destes recursos, que são menos prejudiciais ao meio ambiente.

Consumo Global de Energia Primária por Combustível

Porcentagem

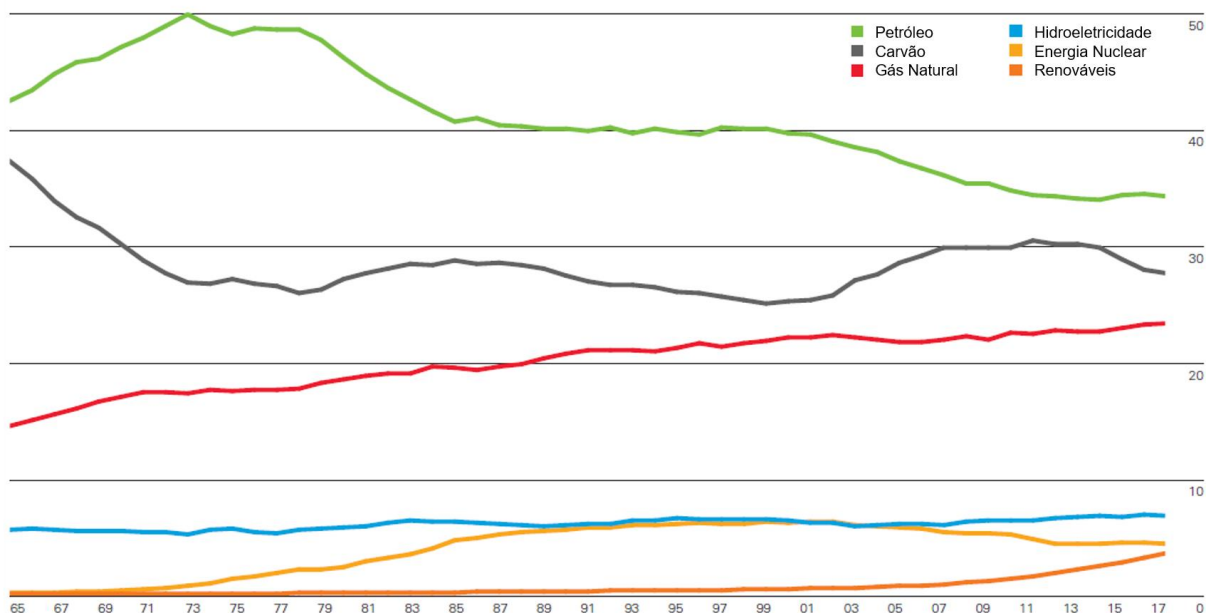


Gráfico 1 - Consumo global de energia primária entre os anos de 1965 e 2017 para as fontes petróleo, carvão mineral, gás natural, hidroeletricidade, nuclear e renováveis, respectivamente.

Fonte: Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2018.

2.2 Matriz elétrica mundial e fontes de energia

Grande parte da energia elétrica gerada no mundo utiliza, como matéria prima, os combustíveis fósseis. Entretanto, existem variadas formas de se gerar energia e algumas delas estão representadas no gráfico da matriz elétrica mundial (Gráfico 2), que mostra o conjunto de fontes disponíveis para a geração, apenas, de energia elétrica, diferentemente da matriz energética (EPE, 2019).

Dentre estas fontes, pode-se citar a energia solar, a energia eólica, a energia hídrica, de combustíveis fósseis, entre outras.

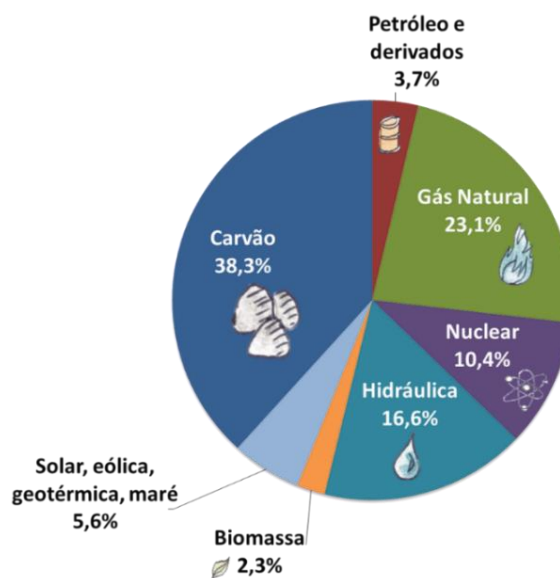


Gráfico 2 - Matriz elétrica mundial.

Fonte: EPE, 2018.

2.2.1 Fontes de energia renováveis

A energia proveniente do Sol que atinge o planeta Terra diariamente varia de $600 \text{ kJ.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ na região norte da Europa a $23.000 \text{ kJ.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ nas regiões mais próximas da linha do equador (HINRICHS; KLEINBACH; REIS, 2010).

A eletricidade pode ser gerada de duas formas, sendo uma delas a geração direta por meio dos painéis fotovoltaicos ou de usinas heliotérmicas. Quando a radiação solar atinge o painel fotovoltaico ela interage com o semicondutor, normalmente o silício, causando o efeito fotoelétrico e gerando energia elétrica diretamente. Diferentemente, nas usinas heliotérmicas a radiação solar é refletida por intermédio de um sistema de espelhos que aquece um fluido térmico, como água por exemplo, gerando vapor que movimentava uma turbina e produz energia elétrica (HINRICHS; KLEINBACH; REIS, 2010).

Outra forma de gerar eletricidade é por meio da energia eólica, pois é uma fonte renovável de energia e seu impacto ambiental é relativamente insignificante, sendo os seus principais problemas a poluição visual, sonora e possíveis acidentes com aves de rapina, podendo ser reduzido por meio da instalação de turbinas mais altas, que

fiquem fora da rota migratória das aves ou possuam pés que girem mais lentamente (HINRICHS; KLEINBACH; REIS, 2010).

A água, a qual é um bem de domínio público, também merece destaque. Ela é recurso natural de uso múltiplo, usada para o saneamento, transporte, na agricultura, em processos industriais, além de ser essencial para a sobrevivência dos seres vivos, entretanto a água também pode ser usada na geração de energia elétrica. Quando há uma busca pelo desenvolvimento sustentável, um foco pode ser a geração hidrelétrica, pois ela é uma fonte de energia renovável, visto que é um recurso inesgotável, e ainda apresenta baixa liberação de gases de efeito estufa na geração desse tipo de energia (REIS, 2003).

Existe ainda outra maneira de se gerar energia renovável. A biomassa pode ser definida como o conjunto de matéria orgânica de origem vegetal ou animal que é passível de ser transformada em energia elétrica e biocombustíveis. A sua utilização como fonte de energia é uma alternativa interessante para a diversificação da matriz energética e também para redução da dependência dos combustíveis fósseis (ANEEL, 2008).

A alta eficiência de geração de eletricidade justifica o investimento no desenvolvimento de tal tecnologia no Brasil, principalmente quando se diz respeito à geração de eletricidade, produção de vapor e combustíveis automotivos (JANNUZZI, 2003). Alguns exemplos de aplicações de energia de biomassa são a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, a produção de carvão vegetal oriundo de plantações de eucaliptos e a cogeração de eletricidade do bagaço de cana-de-açúcar (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

2.2.2 Energia dos combustíveis fósseis, a fonte não-renovável

No ano de 2016, a geração de energia mediante as fontes fósseis foi responsável por cerca de 67,7% da energia bruta produzida no mundo, dentre eles o carvão mineral é o mais utilizado para este fim (IEA, 2018). Elas são consideradas fontes de energia não-renováveis, pois seu tempo de formação é de milhões de anos sendo gerados a partir da deposição e decomposição da matéria orgânica que foi submetida a grandes pressões e temperaturas (CPRM, 2014; EPE, 2019). O gráfico

3 revela a situação brasileira e mundial referente ao consumo energético renovável e não renovável no ano de 2016. Pode-se perceber que o quadro brasileiro relativo a fontes renováveis é satisfatório, uma vez que a geração energética por fontes renováveis representa 82% do total. No entanto, o panorama mundial ainda carece de fontes deste tipo.

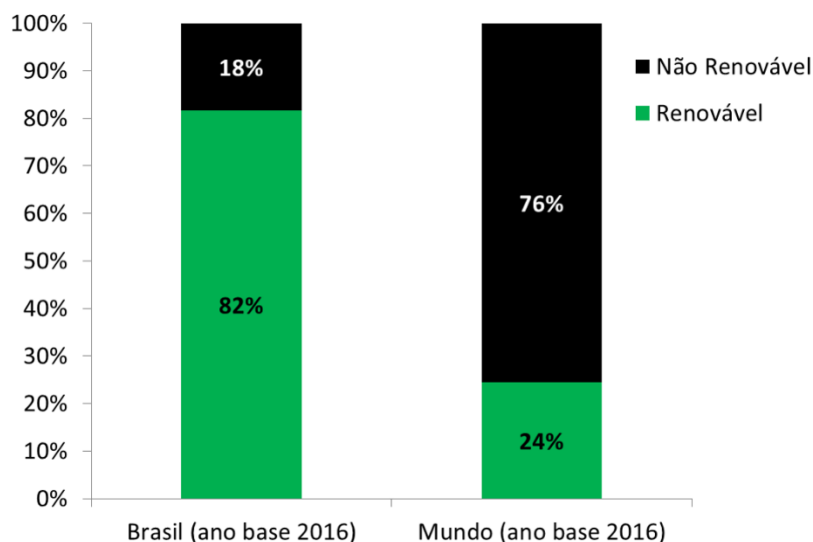


Gráfico 3 - Comparativo entre o panorama mundial e brasileiro em relação à geração de energia renovável e não renovável.

Fonte: EPE, 2018.

Além disso, quando combustíveis fósseis são queimados, liberam diversos gases de efeito estufa (GEE) que impactam o meio ambiente, degradando os componentes naturais da atmosfera e ainda são responsáveis por boa parte da formação das chuvas ácidas (REIS, 2003).

A energia elétrica a partir dos combustíveis fósseis é produzida em usinas termelétricas, onde a queima do combustível aquece o fluido que se expande exercendo trabalho na turbina a vapor, acionando um gerador elétrico acoplado à turbina, que por sua vez converte energia mecânica em elétrica (REIS, 2003).

Existe ainda outra forma de se gerar energia elétrica, a partir da movimentação de elétrons provenientes de reações químicas. Este fenômeno é denominado eletroquímica.

2.3 Eletroquímica: Conceitos.

A eletroquímica compreende uma parte da química que estuda as reações de transferência de elétrons, que podem ser espontâneas ou não espontâneas, sendo as primeiras chamadas de pilhas ou células eletroquímicas e as segundas de eletrólise. A eletrólise é um fenômeno eletroquímico que ocorre quando é aplicada uma diferença de potencial entre eletrodos que ficam submersos em uma solução com eletrólitos (RODRIGUES, 2007).

Nesse processo, ocorrem reações químicas de oxirredução na solução com eletrólitos e na superfície dos eletrodos. Devido à passagem da corrente elétrica, forma-se um fluxo de elétrons que se desloca do ânodo, em decorrência de sua oxidação, para o cátodo onde ocorre a redução. Além disso, ao se aplicar uma tensão entre os eletrodos é formado um campo elétrico entre eles que faz com que os íons positivos migrem em direção ao cátodo e os íons negativos em direção ao ânodo e se neutralizam eletricamente (HEMKEMEIER, 2001).

As pilhas funcionam da mesma maneira, porém com a adição de uma estrutura chamada de eletrólito ou ponte salina que serve para ligar o ânodo ao cátodo e fechar o circuito, como pode ser visto na figura 1. A reação de oxirredução ocorre de maneira natural, sem a necessidade de um agente externo iniciar o processo. Uma célula combustível usa como princípio de seu funcionamento uma célula eletroquímica, que pode ser definida como sendo um conjunto de reagentes químicos conectados a dois condutores elétricos em suas extremidades (RODRIGUES, 2007). A célula combustível microbiana pode ser considerada um tipo de biopilha, já que a oxidação ocorre em decorrência do metabolismo dos microrganismos da célula.

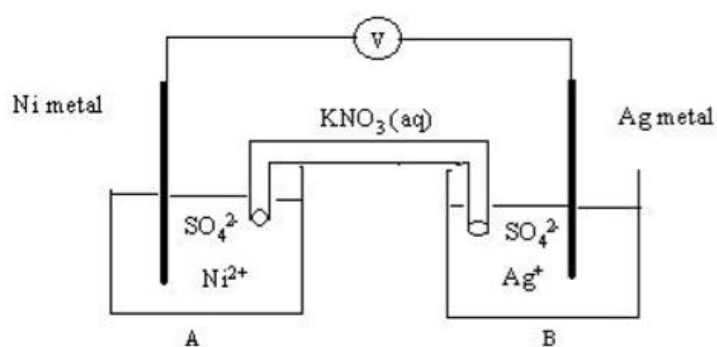


Figura 1 - Esquema básico de pilha de níquel e prata.

Fonte: CARMEL; PACCA, 2004.

2.4 Células combustíveis e a energia elétrica

As células combustíveis são dispositivos eletroquímicos que produzem energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes através de energia química (GONZALEZ, 1999; TICIANELI; GONZALEZ, 1989; SANTOS; COLMATI; GONZALEZ, 2006 *apud* GOMES, 2011). Seu funcionamento é simples, no polo negativo (ânodo) da célula é adicionado um combustível, seja ele orgânico ou inorgânico, que será oxidado, enquanto, no polo positivo (cátodo), ocorre a redução da molécula de oxigênio. No ânodo são formados prótons que passam para o compartimento catódico através de um eletrólito, enquanto os elétrons passam por um circuito externo gerando uma corrente elétrica que pode ser aproveitada. Geralmente as células combustíveis são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e temperatura em que elas operam, sendo alguns exemplos as de tipo alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), cerâmicas (SOFC), dentre outras (WENDT; GOTZ; LINARDI, 2000).

Ticianelli, Camara e Santos (2005) relatam que as células combustíveis abastecidas a hidrogênio e ar são uma promissora tecnologia capaz de gerar energia elétrica principalmente em sistemas estacionários como a alimentação de equipamentos de pequeno porte (portáteis) e móveis, como carros e outros meios de transporte. A figura 2 exemplifica o princípio físico-químico envolvido em uma célula combustível movida a hidrogênio e ar.

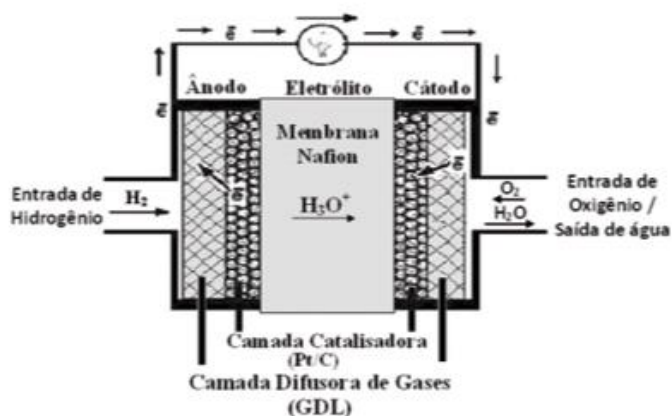


Figura 2 - Esquema simplificado de um sistema de célula combustível com membrana trocadora de prótons.

2.5 Tratamento de águas residuárias

O tratamento de águas residuárias carece progressivamente de tecnologias mais eficientes e econômicas, visto que a degradação dos recursos hídricos se caracteriza como uma das pautas mais debatidas na esfera ambiental atual. Isto se dá em virtude das mais variadas causas, dentre as quais se destaca o contínuo aumento do volume de esgoto sanitário gerado das cidades, em consequência do crescimento populacional nos perímetros urbanos (MARQUES, 2014).

Além disto, um importante aspecto relacionado ao tratamento do esgoto sanitário está ligado às questões que dizem respeito ao saneamento básico. A redução da carga orgânica dos resíduos líquidos gerados pela população e a consequente diminuição dos despejos de esgoto *in natura* nos corpos hídricos proporcionam benefícios para o meio ambiente e para a saúde pública (MARQUES, 2014).

Vale destacar que os processos de tratamento deste tipo de efluente têm potencial para suprir metade da demanda de energia elétrica necessária para alimentar os sistemas de aeração de lodos ativados, reduzindo custos, recursos energéticos agregando sustentabilidade ao projeto (DU; LI; GU, 2007).

Tendo como objetivo principal o tratamento de resíduos líquidos, as CCM ainda encontram muitos empecilhos para adquirirem dimensões maiores, visto que a eficiência destes sistemas ainda carece de pesquisas mais aprofundadas (DU; LI; GU, 2007). A tabela 1 relaciona experimentos feitos em CCM, demonstrando o inóculo, a configuração da CCM e a densidade de corrente máxima obtida em experimentos para cada tipo de substrato utilizado, além de informar sua concentração média. Para o esgoto doméstico por exemplo, o inóculo usado é o lodo anaeróbico, numa configuração de célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite de 50 cm² de área útil. O resultado máximo de densidade de corrente gerado foi de 0,06 mA.cm⁻².

Tabela 1 - Diferentes tipos de águas residuárias aplicadas em CCM.

Tipo de Substrato	Concentração	Inóculo	Tipo de CCM	Densidade de corrente máxima (mA.cm ⁻²)
Efluente artificial com glicose e glutamato	300 mg/L	Lodo anaeróbico	CCM cilíndrica sem MTP. Ânodo em baixo (465 cm ³) e cátodo em cima (89 cm ³). Ambos eletrodos de feltro de grafite	0,02
Efluente de indústria de chocolate	1459 mg/L DQO	Lodo ativado	CCM de dois compartimentos, varetas de grafite como eletrodos	0,302
Esgoto doméstico	600 mg/L	Lodo anaeróbico	CCM de dois compartimentos, eletrodos de grafite (50 cm ²)	0,06
Efluente de processamento de alimentos	1672 mg/L DQO	Lodo anaeróbico	CCM de dois compartimentos, eletrodos de papel carbono (22,5 cm ²)	0,05
Efluente de processamento de carnes	1420 mg/L	Esgoto doméstico	CCM de um compartimento (28 mL) com eletrodos de papel carbono (25 m ² /m ³)	0,115
Efluente de reciclagem de papel	2,452 g/L	Efluente de reciclagem de papel diluído	CCM de um compartimento (28 mL) com eletrodos de escova de grafite	0,25
Efluente de processamento de amido	4852 mg/L DQO	Efluente de processamento de amido	CCM de um compartimento com cátodo exposto ao ar e ânodo de papel carbono (25 cm ²)	0,09

Fonte: PANT *et al.*, 2010, adaptado por LOMONACO, 2015.

2.5.1 DBO_{5,20} e DQO

Um dos maiores problemas relacionados ao esgoto sanitário é a grande presença de compostos orgânicos, pois ao aumentar a quantidade de matéria orgânica nos corpos d'água o oxigênio é consumido por meio da oxidação química e da oxidação bioquímica, sendo esta última realizada via respiração dos microrganismos. Quanto maior a carga de esgoto lançado no corpo d'água, menor será concentração de oxigênio dissolvido, e quando essa carga excede a capacidade de autodepuração, o O₂ na água é praticamente zerado, causando diversos problemas como liberação de odor, mortandade de peixes por asfixia até resultar na morte total do corpo hídrico (VALENTE *et al.*, 1997).

A demanda bioquímica de oxigênio, também chamada de $DBO_{5,20}$ devido ao método como é realizada, sempre a uma temperatura constante de $20^{\circ}C$ durante 5 dias, é um método de análise que simula a oxidação de matéria orgânica que ocorre em um corpo d'água em laboratório. É coletada uma amostra do local onde se quer medir a DBO, sendo medido o oxigênio dissolvido logo após a coleta, e a segunda é medida após os 5 dias. A diferença de concentração de O_2 entre ambas resulta no valor de DBO. Segundo Valente *et al.* (1997), o esgoto é considerado biodegradável quando a relação DQO/DBO é menor que 5.

A demanda química de oxigênio (DQO) é um indicador da concentração de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica, seja ela biodegradável ou não, por um agente oxidante forte em um meio ácido. Esse método é mais vantajoso que a análise da DBO no aspecto temporal pois é mais rápido, sendo necessárias apenas algumas horas para efetuar a análise, diferentemente da DBO (VALENTE *et al.*, 1997).

2.5.2 Esgoto sanitário

Jordão e Pessoa (2010) definem esgoto como sendo resíduos líquidos liberados e despejados por diferentes usos da água, os quais possuem origens diversas, como por exemplo as residências, o comércio, as indústrias, as atividades agrícolas, as águas pluviais, entre outras.

Dentre as propriedades gerais do esgoto sanitário, para esse trabalho é primordial levantar as características químicas, principalmente as relativas à fração orgânica do mesmo, que representa cerca de 70% do total de sólidos presentes nos esgotos (JORDÃO; PESSOA, 2010). Estes autores afirmam que a parcela de compostos orgânicos desta categoria de águas residuárias é constituída, normalmente, por:

- Proteínas – entre 40 e 60%;
- Carboidratos – entre 25 e 50%;
- Compostos lipídicos – cerca de 10%;
- Outras substâncias como fenóis, ureia.

A tabela 2 lista alguns dos valores comumente encontrados nos parâmetros dos esgotos domésticos. Ressalta-se que estes valores são variáveis em função das atividades exercidas em cada localidade (JORDÃO; PESSOA, 2010). Os esgotos fortes, médios e fracos dizem respeito à concentração de DBO e DQO em mg/L existentes.

Tabela 2 - Valores típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) em diferentes concentrações de esgoto doméstico.

Parâmetro	Esgoto Forte	Esgoto Médio	Esgoto Fraco
DQO	800	400	200
DBO, 5 d, 20 °C	400	200	100
O.D. (Oxigênio Dissolvido)	0	0	0
Nitrogênio Total	85	40	20
Nitrogênio Orgânico	35	20	10
Amônia Livre	50	20	10
Nitrito, NO ₂	0,10	0,05	0
Nitrato, NO ₃	0,40	0,20	0,10
Fósforo Total	20	10	5
Fósforo Orgânico	7	4	2
Fósforo Inorgânico	13	6	3

Fonte: JORDÃO; PESSOA, 2010.

Com a finalidade de remover e reduzir os valores apresentados na tabela 2, as distintas classes de esgoto são submetidas a um agrupamento de processos unitários de tratamento (primário, secundário, terciário ou avançado), movidos por equipamentos das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) destinadas a este fim (Metcalf; Eddy, 2016). Cada um dos níveis do tratamento dos esgotos pode ser descrito segundo o quadro 1.

Quadro 1 - Níveis do tratamento de esgoto.

Nível de Tratamento	Descrição
Preliminar	Remoção de constituintes, como trapos, galhos, flotáveis, areia e graxa, que possam causar problemas operacionais ou de manutenção às operações e aos processos de tratamento e sistemas auxiliares.
Primário	Remoção de parte de sólidos suspensos e matéria orgânica do esgoto.
Primário avançado	Remoção melhorada de sólidos suspensos e de matéria orgânica do esgoto. Tipicamente efetuado pela adição de compostos químicos ou filtração.
Secundário	Remoção de matéria orgânica biodegradável (em solução ou em suspensão) e sólidos suspensos. A desinfecção é, também, tipicamente incluída na definição de tratamento secundário convencional.
Secundário com remoção de nutrientes	Remoção de compostos orgânicos biodegradáveis, sólidos suspensos e nutrientes (nitrogênio, fósforo ou ambos).
Terciário	Remoção de sólidos suspensos residuais (após tratamento secundário), usualmente por filtros granulares, filtros de pano ou microtelas. A desinfecção é, também, um componente típico do tratamento terciário. Remoção de nutrientes é, geralmente, incluído nesta definição.
Avançado	Remoção de materiais, suspensos ou dissolvidos, que permanecem após tratamento biológico, quando requerido para aplicações diversas de reúso.

Fonte: METCALF; EDDY, 2016.

Ademais, devido à poluição causada pelas fontes de geração de energia elétrica como as descritas no tópico 2.3.4, há uma possível e promissora alternativa, a implementação de células combustíveis microbianas, pois dentre suas aplicações destacam-se exemplos relacionados à geração de energia elétrica a partir do tratamento de águas residuárias (SILVEIRA DUARTE *et al.*, 2016).

2.6 Célula Combustível Microbiana (CCM)

As células combustíveis microbianas ou biopilhas podem ser definidas como uma tecnologia capaz de produzir energia elétrica a partir da oxidação microbiana de determinado material orgânico. Este trabalho usou uma CCM de duas câmaras. Portanto na câmara anódica, os microrganismos do gênero *Geobacter* liberam elétrons gerados em seu metabolismo e os transferem para o eletrodo anódico, que por sua vez os conduz para a câmara catódica através de um condutor. Esta transmissão de elétrons provoca um fluxo ordenado (corrente elétrica), em consequência da ocorrência de uma diferença de potencial. Geralmente, uma membrana trocadora de prótons (MTP) separa as duas câmaras e permite somente a passagem de íons hidrogênio do ânodo para o cátodo. Quando acontece a redução do composto existente na câmara catódica, o balanço de cargas é completado (LEHNEN, 2014). Este fenômeno pode ser melhor observado na figura 3.

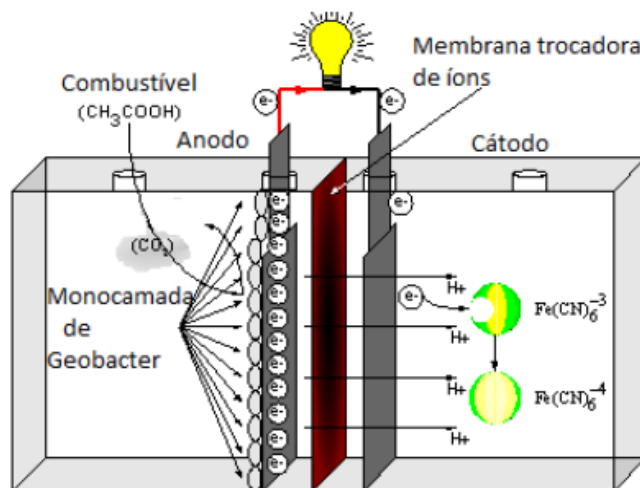
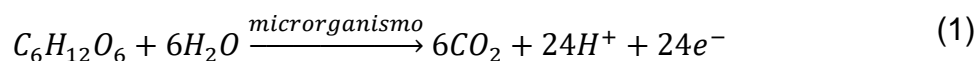


Figura 3 - Esquema de uma célula combustível microbiana com duas câmaras separadas por uma MTP.

Fonte: LEHNEN, 2014.

No compartimento anódico, onde ocorre a oxidação bioquímica do substrato orgânico, basicamente há a liberação de prótons, elétrons e CO_2 . Um bom exemplo deste processo é a quebra da molécula de glicose, como mostra a equação 1 (GRZEBYK; POZNIAK, 2004 *apud* RACHINSKI, 2014).



Os prótons formados na equação 1 são direcionados para a câmara catódica através da membrana semipermeável (MTP) localizada entre o ânodo e o cátodo. Além do mais, os elétrons emitidos pelos microrganismos são coletados pelo eletrodo anódico e encaminhados ao eletrodo catódico por fio condutor externo. Então, o oxigênio proveniente do ar ou de determinada substância química é reduzido à água na superfície do acceptor sólido do cátodo de acordo com a equação 2 (GRZEBYK; POZNIAK, 2004 *apud* RACHINSKI, 2014).



Acrescenta-se a esta ideia uma comparação entre as CCM e as células combustíveis convencionais, abordadas anteriormente. Nestas últimas, em sua maioria costuma-se realizar a adição de substâncias químicas para promover as reações responsáveis pela geração de energia elétrica. Em contrapartida, as CCM demandam somente um substrato orgânico para que os mecanismos biológicos de conversão da energia química contida nessas formas sejam ativados, podendo haver a inserção de catalisadores para acelerar o processo (OZANSOY; HEARD, 2011).

Vale ressaltar que as células combustíveis microbianas são uma tecnologia recente, portanto Lehnen (2014) afirma que para que haja o desenvolvimento de plantas mais eficientes é necessário que seja obtido um melhor entendimento dos mecanismos de conversão de energia bioquímica na transferência de elétrons e nos processos de biotransformação.

2.6.1 Configurações das CCM

A estrutura de uma célula pode variar de acordo com a sua finalidade, porém ela possui compartimentos comuns entre elas, sendo formada por um ânodo, um eletrólito e um cátodo. Estas formas de se construir uma CCM variam de acordo com a preferência do profissional ou dados científicos já pesquisados, os quais indicam a

melhor performance de uma CCM segundo uma série de fatores como o objetivo principal envolvido (tratamento do efluente ou geração de energia) (AHN *et al.*, 2014).

Os materiais constituintes dos reatores (ânodo e cátodo) são geralmente de vidro ou acrílico. Já o volume destes compartimentos pode ser da ordem de mililitros até litros. Existem também diferentes arquiteturas da estrutura dos reatores como por exemplo as CCM de câmara dupla, câmara única, cúbicas, cilíndricas, entre outras. (OZANSOY; HEARD, 2011). A figura 4 apresenta alguns exemplos de modelos de CCM já utilizados por pesquisadores.

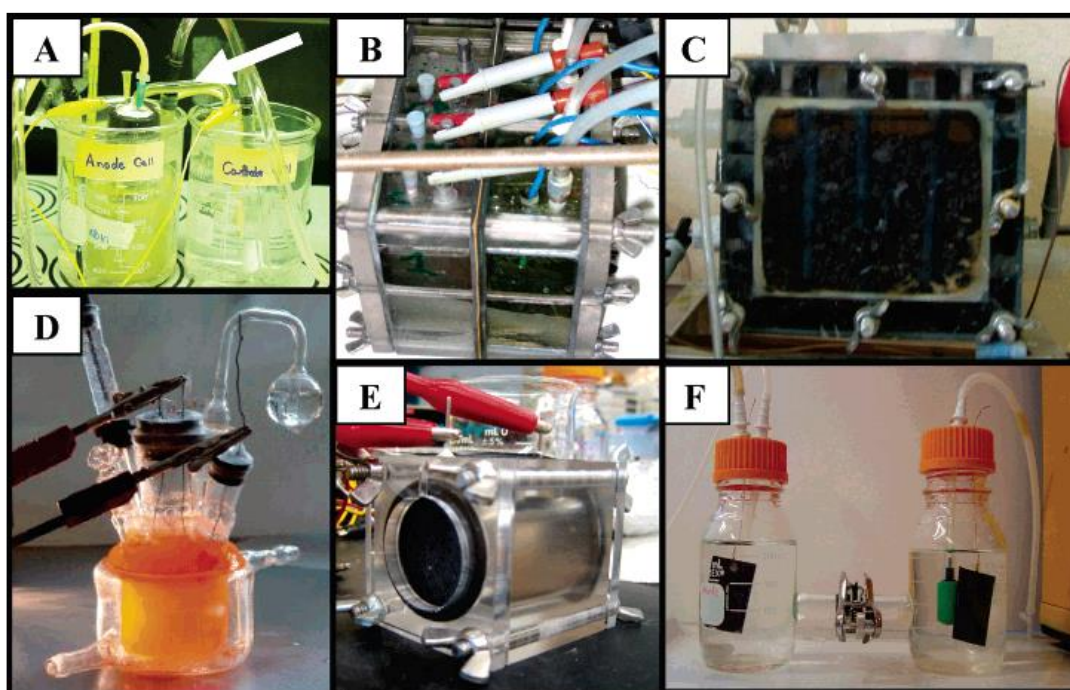


Figura 4 - Exemplos de modelos de CCM utilizadas em estudos e pesquisas: sistema facilmente montado contendo uma ponte salina (A); célula dividida em 4 câmaras separadas por membrana e conectadas por parafusos (B); mesmo que B porém com fluxo contínuo para o ânodo fechado (C); tipo fotoheterotrófico (D); tipo câmara única e sistema de cátodo exposto ao ar com um simples arranjo de tubo (E); tipo H câmara dupla com câmara anódica e catódica equipadas com aspersão de gases (F).

Fonte: MIN; CHENG; LOGAN, 2005; RABAEY *et al.*, 2005; ROSENBAUM; SCHRÖDER; SCHOLZ, 2005; LIU; LOGAN, 2004; LOGAN *et al.*, 2005 *apud* LOGAN, 2006.

É importante salientar também o fato de que não há uma classificação normativa para as CCM até o momento. Isso se dá pelo motivo das CCM caracterizarem-se como uma tecnologia ainda em desenvolvimento no âmbito científico. Porém é possível estabelecer classes quanto à utilização de MTP (membrana trocadora de prótons) por exemplo as CCM sem a presença de MTP (com

cátodo exposto ao ar ou cátodo submerso) e as com a presença de MTP (com cátodo exposto ao ar ou cátodo submerso) (MARCON, 2011).

2.6.2 Aplicações das CCM

Embora as CCM apresentem potencial para ser uma tecnologia altamente benéfica para as esferas ambiental, econômica, científica e social, ainda possuem diversas limitações para a aplicação em escalas maiores. Estes dispositivos podem ser aplicados em ramos diferenciados de acordo com o objetivo almejado e a viabilidade em pauta. Para a geração de energia elétrica por exemplo, as barreiras existentes na insuficiência da produção e os altos custos dos materiais e equipamentos tornam as pesquisas científicas ainda mais essenciais (LOMONACO, 2015).

Cabe evidenciar também a utilidade das CCM no tratamento de águas residuárias, principalmente as ricas em matéria orgânica. Uma vantagem crucial para esta finalidade é que as CCM utilizam quantidades de lodo muito inferiores a sistemas de tratamento convencionais (LOMONACO, 2015). Além disso, uma parcela da energia contida nas moléculas orgânicas do substrato submetido a uma CCM é restaurada em forma de energia elétrica, ao mesmo tempo que o efluente é tratado, agregando múltiplos benefícios (HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2015).

Uma outra aplicação das células combustíveis microbianas é o fato de poderem ser usadas para efetuar a biorremediação de efluentes contaminados e/ou poluídos por compostos químicos tóxicos e nocivos à saúde humana e ambiental. O componente catódico de uma CCM pode promover a remoção reductiva de substâncias como nitratos, alguns metais radioativos, solventes clorados, dentre outros. (WRIGHTON; COATES, 2009).

2.6.3 Eletrodos e seus materiais

A célula combustível microbiana de duas câmaras é dividida em dois compartimentos separados por uma membrana trocadora de prótons, que impede a difusão do gás oxigênio para o ânodo permite apenas a passagem dos cátions pelo meio eletrolítico, do ânodo até o cátodo, onde cada um contém um eletrodo. O ânodo é oxidado perdendo elétrons, que o tornam eletronegativo, conseqüentemente formando uma corrente. Além de elétrons e prótons, que também são gerados no compartimento anódico. Os prótons atravessam a membrana seletiva até o cátodo para neutralizar a carga negativa gerada pelos elétrons criando uma diferença de potencial entre os eletrodos e permitindo que haja uma corrente elétrica (BOCKRIS; SRINIVASAN, 1969 *apud* FUNG, 2016).

Sendo os eletrodos uma parte essencial do sistema de uma CCM, suas características são um ponto importante a serem avaliadas. O material do qual é constituído o eletrodo afeta as suas características químicas e físicas, como condutividade elétrica e área superficial, além de também influenciar na área de contato com os microrganismos, transferência de elétrons, resistência e reações na superfície do eletrodo (LOGAN *et al.*, 2006 *apud* FUNG, 2016).

Segundo Fung (2016) existem estudos para a criação de eletrodos com diversos materiais diferentes, porém Logan *et al.* (2006) mencionam que os à base de carbono são mais versáteis, como placas compactas de grafite, hastes ou grânulos pois possuem uma superfície de contato definida, são de fácil manuseio além de serem mais baratos. Alguns destes materiais podem ser visualizados na figura 5.

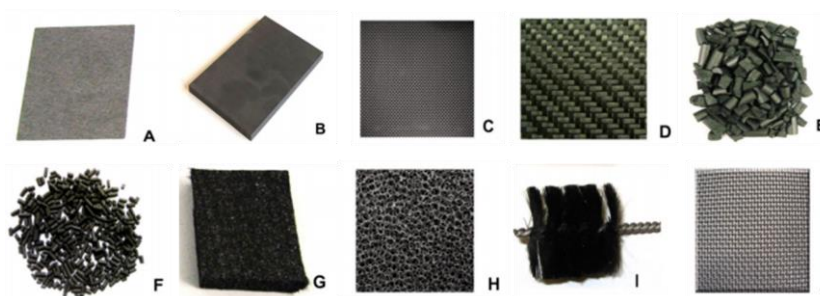


Figura 5 - Imagens de alguns tipos de eletrodos aplicados em CCM: A) Papel carbono; B) Placa de grafite; C) Tecido de carbono; D) Malha de carbono; E) Grafite granulado; F) Carbono ativado granulado; G) Feltro de carbono; H) Carbono vitrificado reticular; I) Escova de carbono; J) Malha de aço inoxidável.

O quadro 2 relaciona alguns dos materiais utilizados para o eletrodo anódico, assim como as vantagens e desvantagens de cada um.

Quadro 2 - Materiais usualmente utilizados em eletrodos de CCM e suas propriedades.

Materiais	Vantagens	Desvantagens
Papel-Carbono	Alta condutividade	Frágil, baixa superfície específica, alto custo
Tecido de carbono	Alta condutividade, flexível, alta superfície específica	Alto custo
Carbono vítreo reticulado	Alta condutividade, alta porosidade, larga superfície específica	Frágil
Haste de Grafite	Alta condutividade, área superficial bem definida	Baixa superfície específica, alto custo
Feltro de Grafite	Alta condutividade, alta porosidade, larga superfície específica, flexível	Baixa resistência
Grânulos de Grafite	Baixo custo, alta porosidade, grande área superficial	Alta resistência ao contato
Escova de fibra de grafite	Alta condutividade, alta porosidade, larga superfície específica, flexível	Alto custo
Polímeros condutores	Larga área superficial, flexível	Baixa condutividade
Aço Inoxidável	Alta condutividade, baixo custo	Baixa adesão de bactérias, baixa produção de energia

Fonte: Adaptado de GUO; HASSETT; GU, 2012.

2.6.4 Membranas trocadoras de prótons (MTP)

As membranas trocadoras de prótons ou membranas seletivas de prótons são componentes típicos de CCM. Geralmente são implantadas em células do tipo dupla câmara para promover a separação dos compartimentos anódico e catódico. Dentre suas utilidades, têm como principal função impedir a difusão de gases para a câmara anódica e permitir a transferência de prótons para a câmara catódica (PANT *et al.*, 2010; GUPTA *et al.*, 2011).

A MTP mais difundida no mercado para CCM é o Nafion®, um polímero produzido pela empresa química DuPont (FUNG, 2016). Este composto químico é constituído por três partes básicas: aglomerados hidrofílicos de íons sulfonatos;

cadeia formada por moléculas de fluorcarbono; estrutura intermediária entre os dois componentes anteriores (PINHEIRO; RAIMUNDO JR, 2005).

2.6.5 Biofilmes

Os biofilmes são estruturas biológicas comumente encontradas na natureza unidos à determinados tipos de superfícies. Algumas variáveis interferem diretamente na formação destes arranjos microbianos como por exemplo o pH, a temperatura do meio, a oferta de nutrientes, a quantidade de oxigênio disponível, entre outros (DONLAN, 2002; NAVES *et al.*, 2008 *apud* JOHN; LOPES, 2013).

Em células combustíveis microbianas e nos chamados BES (sistemas bioeletroquímicos), é fundamental analisar as propriedades e comportamentos dos biofilmes pois, na maioria dos casos, estes agrupamentos de microrganismos se desenvolvem na superfície do eletrodo (READ *et al.*, 2010).

Read *et al.* (2010) investigaram em sua pesquisa diversos parâmetros relacionados aos biofilmes formados por bactérias gram-positivas e gram-negativas aderidos ao ânodo de CCM como a produção de corrente elétrica, influência de culturas mistas de bactérias nas variáveis analisadas, viabilidade, estruturas biológicas, entre outros mais. A figura 6 demonstra um dos biofilmes utilizados nos experimentos destes autores.

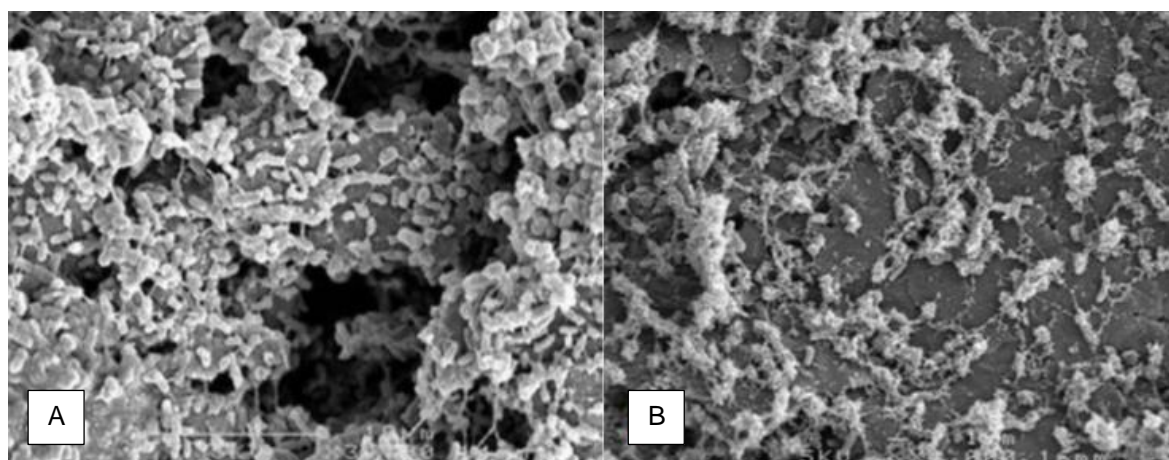


Figura 6 - Colônias de *P. aeruginosa* após 72h (A) e 144h (B) de crescimento.

Fonte: Adaptado de READ *et al.*, 2010.

O estudo foi capaz de concluir que há viabilidade elétrica em biofilmes enquanto estes permanecerem o mais próximo possível dos eletrodos. Além disto, as bactérias classificadas como gram-negativas produziram biofilmes mais espessos, que por sua vez geraram uma maior quantidade de corrente elétrica enquanto as gram-positivas resultaram em biofilmes mais finos e conseqüentemente menos eficientes na geração de energia (READ *et al.*, 2010).

2.6.6 Metabolismo celular

As CCM funcionam por meio da atividade metabólica dos microrganismos contidos na câmara anódica e este processo biológico possui duas vias básicas, a via anabólica e a catabólica. Em relação às reações anabólicas ou biossintéticas, algumas estruturas celulares utilizam energia na forma de moléculas de ATP (trifosfato de adenosina) para sintetizar moléculas orgânicas complexas partindo de outras mais simples. Dentre os exemplos mais conhecidos do anabolismo nos seres vivos está a formação de proteínas por meio da combinação de aminoácidos, ácidos orgânicos provedores do crescimento celular (TORTORA; FUNKE; CASE, 2017).

Por outro lado, as reações catabólicas ou degradativas caracterizam-se por serem justamente o oposto. Neste processo, moléculas complexas são consumidas pela célula e resultam em moléculas mais simples. Há então, a liberação de energia na forma de ATP, a qual será utilizada em diversos outros processos biológicos. Para exemplificar o catabolismo, destaca-se a quebra de moléculas de açúcar, dando origem ao dióxido de carbono e água (TORTORA; FUNKE; CASE, 2017).

Especialmente para este trabalho, as reações compreendidas no processo são em sua maioria catabólicas, uma vez que os microrganismos executam a quebra das moléculas orgânicas do esgoto bruto. É possível compreender melhor a dinâmica dos fenômenos apresentados através da figura 7.

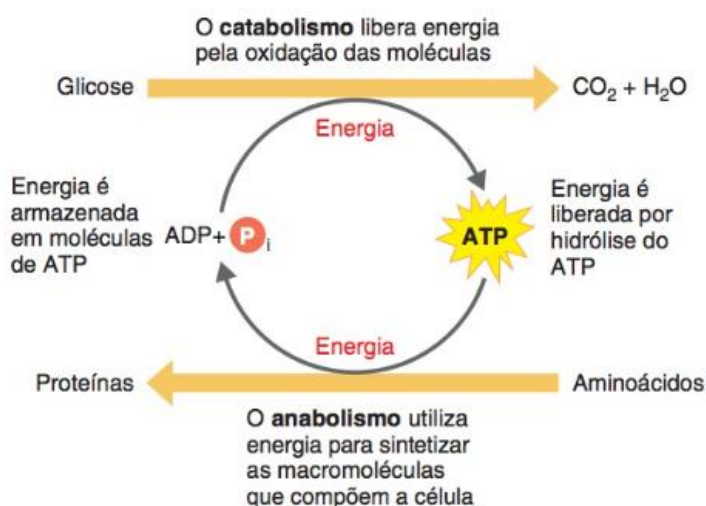


Figura 7 - Esquema dos processo anabólicos e catabólicos e sua relação com a molécula de ATP.

Fonte: TORTORA; FUNKE; CASE, 2017.

2.6.7 Conversão de matéria orgânica

As células combustíveis microbianas fazem o uso da energia química da matéria orgânica de substratos diversos para a conversão em energia elétrica. Por esse motivo, a transformação destes compostos em energia útil a ser utilizada em tantas outras aplicações vem ganhando cada vez mais espaço na comunidade científica. Atualmente ainda existem relativamente poucos estudos sobre o caminho e os processos metabólicos pelos quais os microrganismos permeiam para converter a matéria orgânica em energia elétrica, embora o fato dos eletrodos poderem ser considerados os aceptores finais dos elétrons do metabolismo microbiológico já ter sido comprovado há mais de um século (LOVELEY, 2008; OH *et al.*, 2010 *apud* PENTEADO, 2016).

A constituição da energia elétrica produzida pelas bactérias na câmara anódica das CCM possui distintas rotas em relação aos processos metabólicos de degradação bioquímica do substrato em questão. A figura 8 indica as principais vias de transformação da matéria orgânica em outros compostos. Neste contexto onde as bactérias estão aderidas à superfície do eletrodo, estas conversões são acompanhadas da transferência de elétrons entre os componentes biológicos dos microrganismos até o ânodo da célula. É importante destacar que a figura 8 expressa

a transferência direta de elétrons, contudo existem outras formas de realizar a transmissão dos elétrons de um local a outro (PENTEADO, 2016).

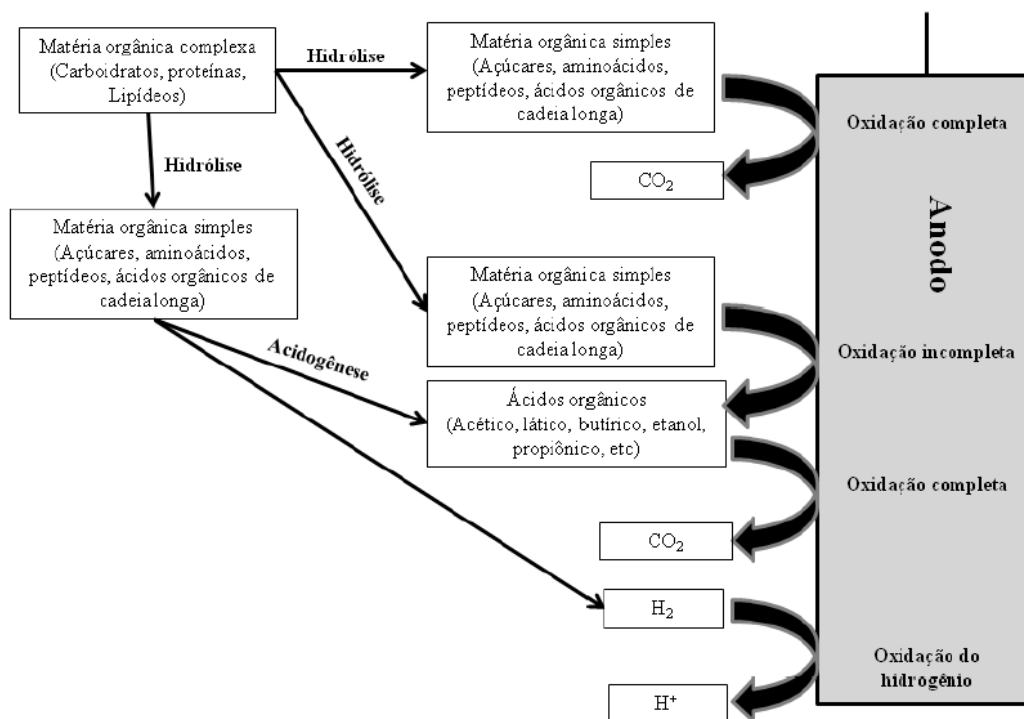


Figura 8 - Esquema que expressa a conversão do material orgânico complexo para a redução do ânodo da célula e consequente geração de energia.

Fonte: LOVELEY, 2008, adaptado por PENTEADO, 2016.

O primeiro estágio da conversão microbiológica (hidrólise) da matéria orgânica neste caso é a assimilação das moléculas mais complexas como proteínas, lipídeos e/ou carboidratos em moléculas mais simples e de mais fácil degradação. As outras etapas de conversão química resumem-se na acidogênese e acetogênese, onde são formados ácidos orgânicos e outros compostos. Existem alguns tipos de microrganismos como os pertencentes ao gênero *Rhodospirillum rubrum* os quais são capazes de efetuar a oxidação da matéria orgânica de maneira completa, transformando as estruturas carbônicas orgânicas em dióxido de carbono diretamente e sendo mais eficientes na produção da energia elétrica (CHANDURI *et al.*, 2003; RABAEY; VERSTRAETE, 2005; LOVELEY, 2008 *apud* PENTEADO, 2016).

Por outro lado, outros grupos de bactérias são responsáveis por consumir a matéria orgânica complexa e convertê-la em compostos mais simples de forma

incompleta, resultando na formação de substâncias químicas diversas, entre elas os ácidos orgânicos (LOVELEY, 2008 *apud* PENTEADO, 2016).

Basicamente, os compostos orgânicos restantes dos processos onde não houve a oxidação completa são incorporados pelos microrganismos adsorvidos no eletrodo da câmara anódica, ocasionando então, a oxidação do ânodo e a transferência dos elétrons envolvidos.

2.6.8 Digestão anaeróbica

Em termos de consumo biológico de matéria orgânica, classifica-se a respiração ou digestão em aeróbica e anaeróbica. Possuem diversas distinções, dentre as quais se destaca o aceptor final de elétrons. Na digestão aeróbica, este agente que recebe o elétron em sua rota final é o oxigênio (O_2), enquanto que a digestão anaeróbica caracteriza-se dispondo do aceptor final dos elétrons transmitidos, um composto inorgânico como o íon nitrato (NO_3^-), o íon sulfato (SO_4^{2-}), entre outros. (MOREIRA, 2013).

Segundo Machado *et al.* (2007), os sistemas de lodos ativados (aeróbicos) são geralmente desvantajosos economicamente. Isto é, demandam um gasto energético relativamente alto para permitirem o funcionamento contínuo dos processos de aeração e mistura. Além disso, estas desvantagens ainda estão associadas às emissões de gases contendo carbono como principal elemento.

Para este trabalho, foi empregada a digestão anaeróbica para a degradação do substrato escolhido. Logo, será descrito abaixo o respectivo processo para entendimento da dinâmica envolvida.

O início do processo de digestão anaeróbica da matéria orgânica se dá pela reação de hidrólise de moléculas orgânicas complexas, dando origem a moléculas mais simples e com menor peso molecular. As substâncias resultantes destas reações são assimiladas por bactérias acetogênicas, que por sua vez convertem as mesmas em acetato e ácido acético. A geração destes compostos pelos microrganismos acetogênicos tem relação proporcional ao crescimento de determinadas classes de bactérias arqueas metanogênicas, as quais controlam a pressão de hidrogênio das reações e permitem a continuidade harmônica das mesmas (MARCON, 2011).

Posteriormente, o processo entra no estágio da acidogênese, onde serão produzidos os íons de hidrogênio e os elétrons a serem captados pelo eletrodo, que tende a “atraí-los” em virtude da baixa resistência em relação ao ambiente. É possível concluir que a produção energética em CCM é diretamente dependente dos microrganismos capazes de gerar elétrons (eletrogênicos) e da quantidade de matéria orgânica disponível (MARCON, 2011). O esquema representado na figura 9 apresenta a sequência de fases da digestão anaeróbica.

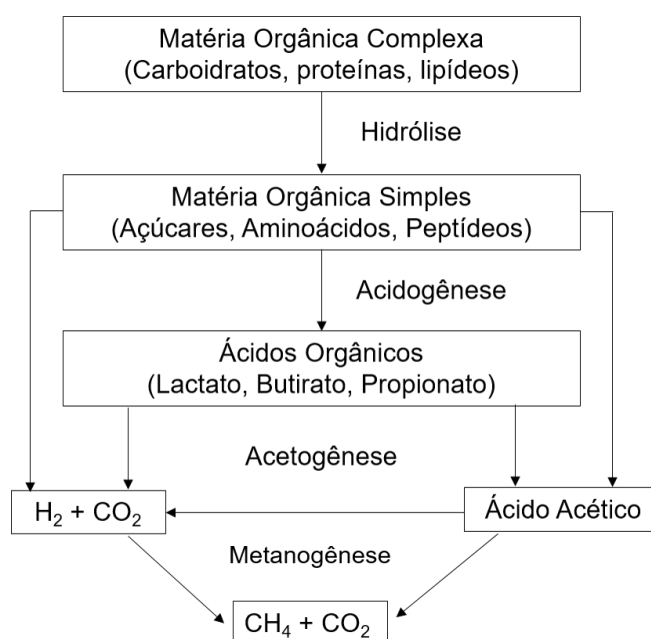


Figura 9 - Esquema de conversão de matéria orgânica complexa realizada pelas arqueas metanogênicas.

Fonte: SPEECE, 1983, adaptado por MARCON, 2011.

2.6.9 Mecanismos de transferência de elétrons

Por intermédio do entendimento dos mecanismos encarregados de realizar a movimentação dos elétrons liberados na degradação biológica até o ânodo da célula, é possível compreender melhor o comportamento das colônias de bactérias e a forma como o sistema responde aos parâmetros operacionais (BOROLE *et al.*, 2011). As diferentes maneiras de transmissão dos elétrons nas CCM são relativamente

complexas e por este motivo caracteriza-se como centro de debates (HECK; HIDALGO; SAMPAIO, 2016).

Após uma série de investigações científicas relacionadas ao campo de interação das bactérias, a dinâmica dos elétrons e seus aceptores finais, descobriu-se que os biofilmes eletroativos também poderiam ser constituídos sem a ação de substâncias ou compostos externos. Com base nesse aspecto, as pesquisas alusivas a outros possíveis mecanismos de transferência dos elétrons em BES foram impulsionadas (KIM *et al.*, 1998 *apud* KREYSA *et al.*, 2014).

Tais explorações levaram ao estabelecimento de três mecanismos principais conforme é apresentado na figura 10: (a) transferência mediante o contato direto entre a célula biológica e a substrato condutivo (eletrodo); (b) a transferência através de moléculas externas à célula microbiana, os chamados mediadores redox. Estas estruturas podem ser de origem endógena aos microrganismos, ou seja, metabólitos produzidos por eles ou de fonte exógena, denominadas componentes redox artificiais; (c) transmissão de elétrons por meio de filamentos microbianos condutores, designados como pili, interligados à superfície do acceptor sólido ou a outros microrganismos (HECK; HIDALGO; SAMPAIO, 2016).

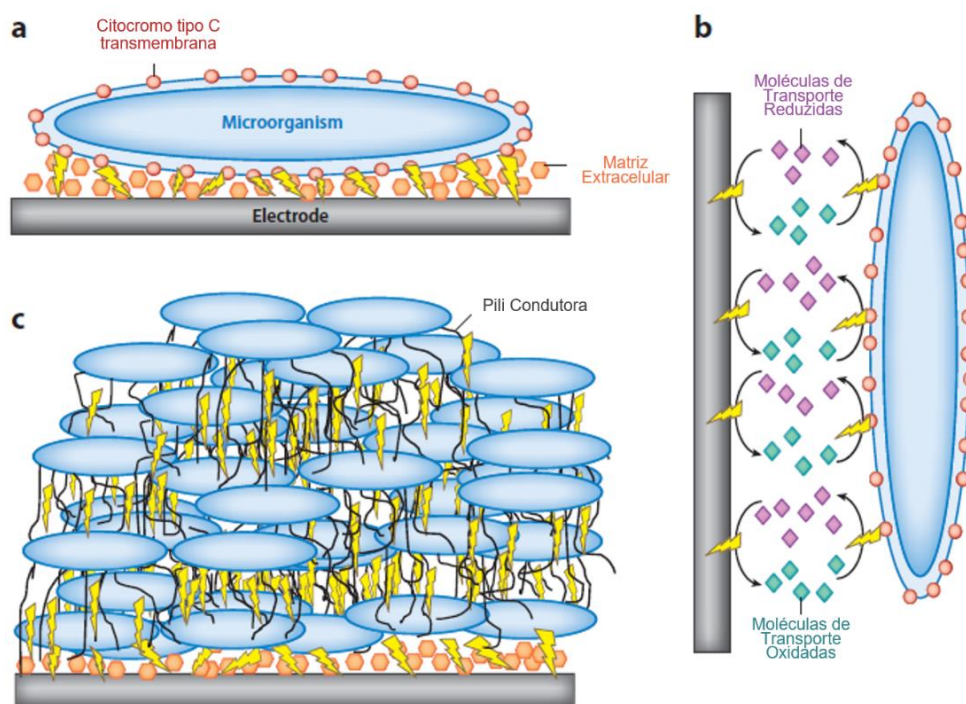


Figura 10 - Principais mecanismos de transferência de elétrons dos microrganismos aos eletrodos.

Fonte: Adaptado de LOVLEY, 2012.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Apresentação

O presente capítulo possui a finalidade de abordar e especificar de forma detalhada os equipamentos e acessórios utilizados nos testes e as respectivas técnicas empregadas para a realização dos ensaios experimentais.

O conjunto de técnicas e procedimentos necessários para a realização do vigente trabalho de conclusão de curso se resume basicamente em 3 fases, as quais estão resumidas conforme expressa a figura 11.

Todos os procedimentos experimentais narrados a seguir foram efetuados no laboratório de Eletroquímica e Energia da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica, situada na Universidade Federal Fluminense (UFF), em Volta Redonda/RJ.

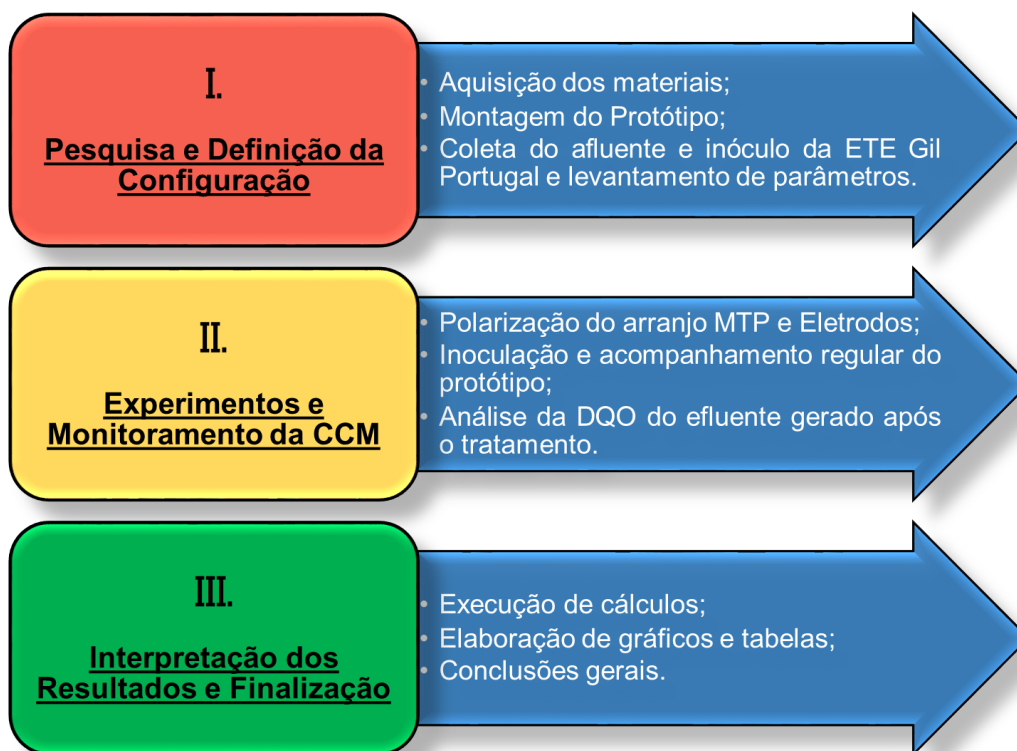


Figura 11 - Fluxograma demonstrativo das fases do método proposto.

Fonte: Os autores, 2019.

3.2 Material

O afluente (esgoto sanitário bruto) e o lodo anaeróbico foram concedidos pela direção e gerência da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal através de ofício de solicitação, conforme apresentado no apêndice 1.

A tabela 3 relaciona os parâmetros analisados pela equipe técnica da estação referentes à amostra de esgoto coletado.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos do esgoto sanitário bruto.

Parâmetro	Resultado
pH	7,16
Temperatura	22,7°C
Sólidos Suspensos Totais (SST)	567 mg.L ⁻¹
Materiais Sedimentáveis	6 ml.L ⁻¹
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	842 mg.L ⁻¹

Fonte: ETE Gil Portugal, 2019.

3.3 Metodologia

3.3.1 Montagem e manuseio da célula combustível microbiana

Os reatores deste projeto (ânodo e cátodo da CCM) foram encarecidamente emprestados pelo Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva, professor titular do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental (PGTA) da Universidade Federal Fluminense/RJ (UFF) e coorientador deste trabalho. O protótipo da célula (tipo dupla câmara no formato "H") consiste em dois cilindros de vidro (150 mL cada) de 7,6 cm de altura útil e 4,5 cm de diâmetro útil, além da conexão cilíndrica entre eles, com 3,2 cm de diâmetro útil e 7,5 cm de comprimento, dividida ao meio.

Em relação a MTP e os eletrodos utilizados, estes foram adquiridos através de compra da empresa Novo Cell – Sistemas de Energia S/A. Foi usada uma membrana sulfônica Nafion® NR212 CS (um tipo de material polimérico transmissor de prótons produzido pela DuPont). Os eletrodos consistem em 2 (duas) unidades de camadas de carbono em difusão de gases. Para o ânodo da célula, foi sintetizada pelo fornecedor uma camada de carbono em 120 mg de Nafion®. Por outro lado, o cátodo, além de possuir estas mesmas características, dispõe também de catalisador de platina (0,5 mg) sobre a base de carbono. Todos os parâmetros e propriedades técnicas do arranjo MTP e eletrodos estão descritos com mais detalhes no anexo A. Os fios de carbono colocados nos eletrodos foram disponibilizados pela Dra. Cirlene Fourquet Bandeira, professora titular do curso de Engenharia Ambiental no Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA) e orientadora deste trabalho.

Foi deixado, na tampa do ânodo, um orifício para escapamento do gás gerado na respiração anaeróbica. Esta união dos compartimentos foi intermediada pelo arranjo MTP e Eletrodos, como pode ser visto na figura 12.

A montagem do sistema consistiu na interligação dos compartimentos anódico e catódico e fechamento das partes superiores com tampa própria, como pode ser visto na figura 13, que exhibe montagem finalizada da CCM.

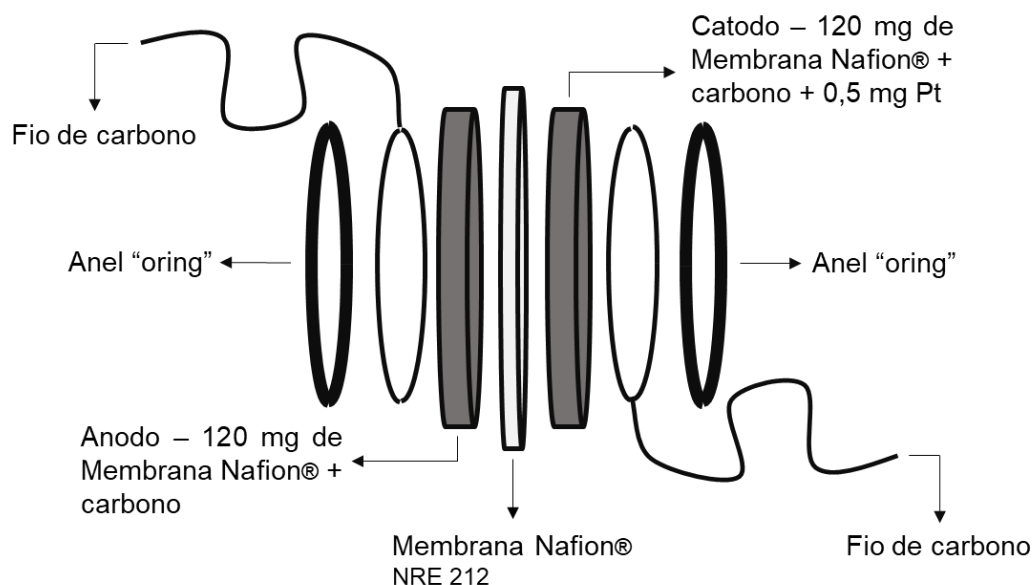


Figura 12 - Arranjo da MTP e Eletrodos.



Figura 13 – Montagem da CCM finalizada.

3.3.2 Eletrólise para ativação da MTP

Com a finalidade de melhorar a condutividade da membrana e otimizar o processo conforme as condições reais do período de incubação, foi realizado um processo de eletrólise na CCM. Primeiramente, foram aplicados 120 mL de ácido sulfúrico PA no compartimento anódico e 100 mL de peróxido de hidrogênio 3% (H_2O_2) no compartimento catódico.

A inserção de corrente elétrica foi efetuada por equipamento de carga eletrônica (potenciostato) denominado FC (marca Kikusui e modelo KFM2005) durante 45 min. Conectou-se os eletrodos nos polos da CCM e ajustou-se a corrente elétrica do equipamento para 50 mA. Esta fase pode ser melhor visualizada na figura 14.

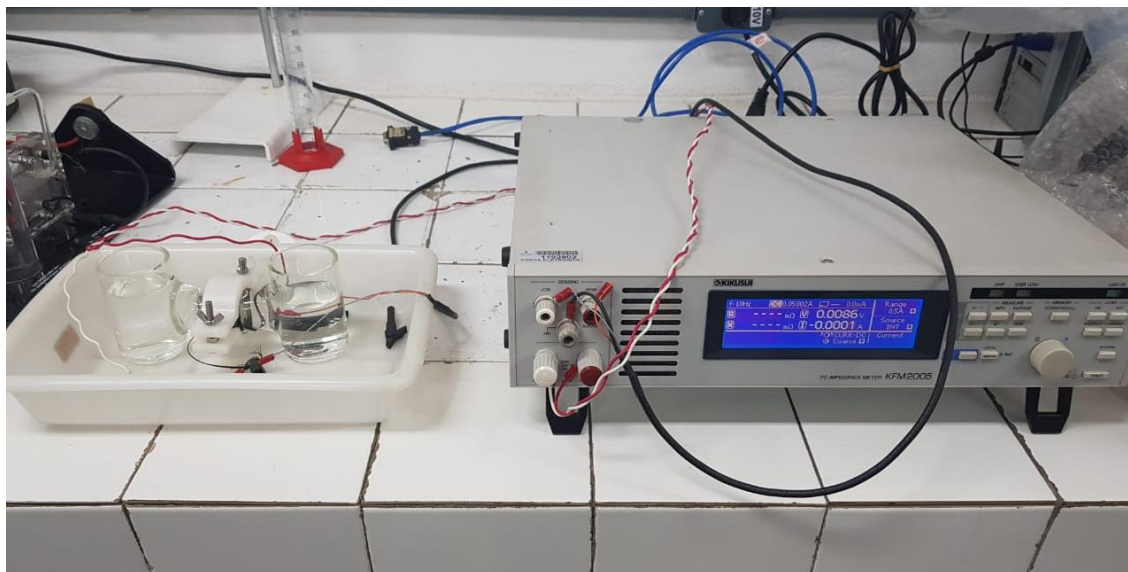


Figura 14 - Processo de eletrólise para ativação da MTP (primeiros minutos).

3.3.3 Coleta, preparação do substrato e inoculação para incubação da CCM

Um dos estágios do tratamento desta ETE Gil Portugal é exercido através de reator anaeróbico UASB (reator anaeróbico de fluxo ascendente) aliado a biofiltros. O princípio de funcionamento do compartimento anódico da CCM desta pesquisa se assemelha com a dinâmica do reator UASB.

Coletou-se uma amostra de 2,5 litros do afluente na entrada da ETE, que abrange a contribuição dos bairros Vila Santa Cecília, Sessenta, parte do Monte Castelo, Bela Vista, Rústico, Laranjal, Jardim Esperança, Siderópolis, Casa de Pedra, Tiradentes, Village Sul, parte do Vila Rica, Jardim Belvedere e Cidade Nova, da cidade de Volta Redonda/RJ. Para o inóculo, foi coletado 1 litro de lodo anaeróbico do 8^o (oitavo) e último nível de profundidade do tanque UASB. Ambas as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade e acondicionou-se os frascos em geladeira (temperatura aproximada de 4 °C) por cerca de 1 dia. A ETE forneceu, também, os dados referentes aos parâmetros analisados no laboratório da própria estação para caracterização prévia do esgoto.

O compartimento anódico foi preenchido com 25 mL de lodo anaeróbico puro e 75 mL de esgoto sanitário bruto. O compartimento catódico foi submergido na mesma solução da etapa anterior, peróxido de hidrogênio 3% (H₂O₂).

Procedeu-se então, com a cobertura dos compartimentos com papel alumínio para impedir a penetração de luz e eventual desenvolvimento de microrganismos fotossintetizantes. Para promover a mistura do material contido no compartimento anódico, foi colocada barra magnética juntamente com a utilização de agitador em velocidade média.

Antes de submeter a CCM à incubadora, os contatos do ânodo e cátodo foram conectados com um resistor externo de 1000 Ω .

Para início da incubação, todo o sistema da CCM posicionada em cima do agitador magnético (figura 15) foi introduzido em estufa de DBO (marca Caltech) e regulada a 20 °C para as primeiras 144h e 25 °C para o restante do experimento.

A alimentação da CCM foi única, ou seja, uma batelada.



Figura 15 - Sistema de CCM sobre agitador magnético no interior da estufa.

3.3.3.1 Inoculação com *Shewanella oneidensis*

Haviam disponíveis no laboratório onde se sucederam os experimentos, cepas de algumas espécies comumente utilizadas em CCM. Após o acompanhamento do comportamento do sistema durante as 4 primeiras polarizações, optou-se por realizar

a inoculação com bactérias específicas e já comprovadamente eletrogênicas. Dessa forma, teoricamente a eficiência de geração de energia elétrica aumentaria significativamente caso estes microrganismos se adaptassem (aclimatação) ao meio.

Para este estudo, foi escolhida a bactéria da espécie *Shewanella oneidensis*, a qual é caracterizada como exoeletrogênica anaeróbica facultativa (ROY *et al.*, 2014).

A quantidade de inóculo de *Shewanella oneidensis* foi calculada a partir da curva de absorvância (densidade óptica DO_{600}) desta espécie. Dessa forma, a quantidade final de inóculo a ser utilizada foi de 0,1 DO_{600} para o experimento.

Portanto, a inoculação foi efetuada com a utilização de uma seringa de 3 mL de volume. Com o valor já calculado (2 mL), foi aplicado o inóculo no fundo do compartimento anódico, buscando a região mais anóxica do reator. O processo de inoculação com a *Shewanella oneidensis* pode ser visualizado na figura 16.

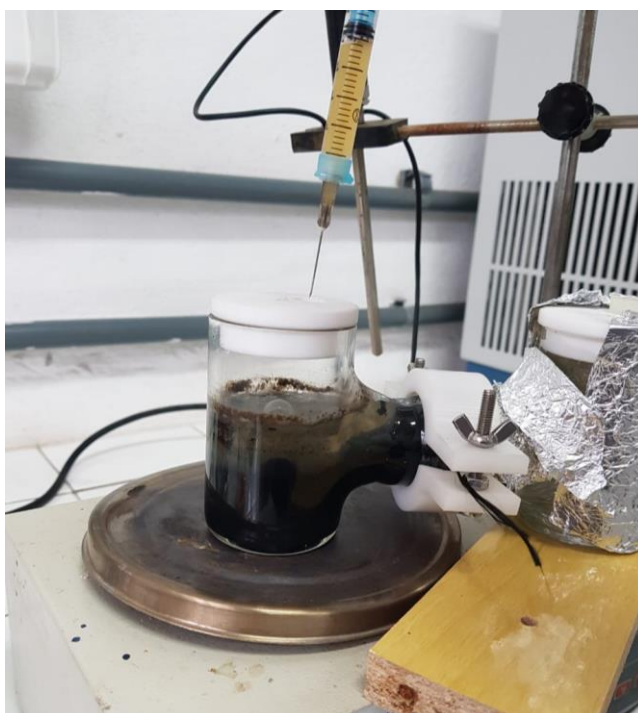


Figura 16 - Inoculação de *Shewanella oneidensis* no 13º dia de experimento.

3.3.4 Ensaios de impedância da eletroquímica da CCM

A espectroscopia de impedância eletroquímica serviu como um meio de obter informações sobre a cinética do processo do eletrodo, além de permitir avaliar a interface eletroquímica da CCM. A técnica de impedância foi realizada sujeitando a CCM uma excitação de determinada amplitude causando uma pequena perturbação no sistema. Devido a essa perturbação foi possível analisar a relaxação por meio da resposta da corrente que foi aplicada (SILVA, 2000). O sinal de excitação é calculado através da equação 3 enquanto a perturbação da corrente pode ser medida por meio da equação 4:

$$E(t) = \Delta E \text{ sen}\omega \quad (3)$$

$$I(t) = \Delta I \text{ sen}(\omega t + \varphi) \quad (4)$$

A impedância (resistência total do sistema) foi determinada através do equipamento potenciostato Solartron Modulab (ModuLab XM ECS), aliado a software próprio. Os ensaios foram executados a cada ciclo de operação (6 dias), totalizando 4 medições no decorrer dos 23 dias. Cada medição gerou o chamado diagrama de Nyquist, que relaciona a impedância real e a impedância imaginária do sistema. Posteriormente, foram trabalhados os dados no software Zplot/ Zview para que este fornecesse o circuito equivalente de cada impedância.

3.3.5 Ensaios de polarização eletroquímica

Em geral, os BES das CCM são avaliados quanto a conversão elétrica da matéria orgânica. O produto deste processo, conhecido como bioeletricidade é medido através da polarização eletroquímica. Neste caso, foram utilizadas a tensão elétrica (E), a densidade de potência (p) e a densidade de corrente elétrica (i) (MARASSI,

2016). O equipamento utilizado para leitura das variáveis foi o potenciostato FC da marca Kikusui, modelo KFM2005.

Como já mencionado, os experimentos compreenderam um total de 7 polarizações ao longo dos 23 dias de incubação. Inicialmente, a cada polarização, removeu-se a célula da incubadora e retirou-se o resistor do dispositivo. Deixou-se a mesma em repouso por 30 minutos. As medições foram feitas a cada 72h nas primeiras quatro polarizações e as demais em períodos variáveis. A cada medição, a tensão elétrica (E) e corrente elétrica (I) foram primeiramente lidas em circuito aberto (OCV) diretamente no equipamento. Em seguida, foi aplicada corrente elétrica do equipamento na CCM em circuito fechado (CCP), para coleta de dados e posterior definição da potência do sistema. Tal inserção de energia no sistema foi sendo gradativamente aumentada em 0,0001 A a cada 2 segundos até que a corrente de leitura fosse zerada. Esta prática é representada pela figura 17.

A densidade de corrente (i) foi calculada segundo a equação 5.

$$i \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \frac{I(mA)}{\text{área do eletrodo}(cm^2)} \quad (5)$$

A densidade de potência (p) do sistema foi calculada seguindo as equações 6 e 7.

$$P(mW) = I(mA) \times E(mV) \quad (6)$$

$$p \left(\frac{mW}{cm^2} \right) = \frac{P(mW)}{\text{área do eletrodo}(cm^2)} \quad (7)$$

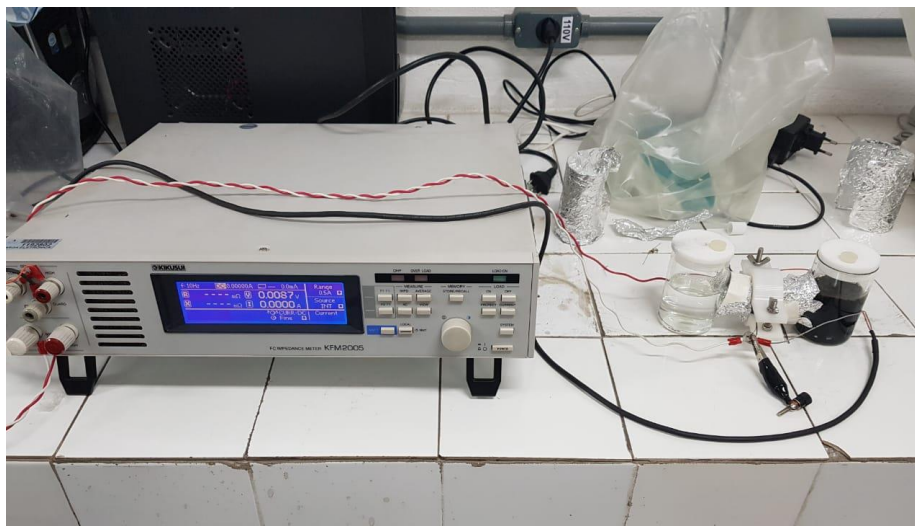


Figura 17 - Ensaio de polarização eletroquímica.

Utilizou-se o software Excel para a elaboração dos gráficos de cada ensaio de polarização (6 gráficos). Em relação às curvas equivalentes, aplicou-se método estatístico de regressão polinomial de ordem 6.

3.3.6 Análise da DQO após a incubação para determinação da redução da carga poluidora

Posteriormente, com boa parte da carga orgânica já assimilada pelas bactérias, analisou-se a DQO do efluente gerado. Esta análise teve como objetivo determinar a eficiência do experimento, definindo a porcentagem de redução da matéria orgânica biodegradável e não biodegradável existente, além de outros compostos oxidáveis. É importante esclarecer que não foi realizada a análise de DBO pois o esgoto sanitário de uma estação municipal abrange resíduos líquidos provenientes de inúmeras origens, englobando substâncias tóxicas, poluentes, compostos inorgânicos, surfactantes, nitrogenados, fosforados, matéria orgânica, entre outros. Isto é, a DQO se mostra um parâmetro mais expressivo, visto que contempla a fração total de substâncias oxidáveis (BAIRD; CANN, 2011). Devido às dimensões da CCM, não foi possível coletar um volume suficiente para realizar a análise da DQO.

As análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO) desta pesquisa seguiram os critérios e procedimentos descritos na metodologia 5220D, da base científica

Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (SMEWW - 23rd edition).

O diagnóstico da DQO foi efetuado antes e depois do tratamento, para determinação da eficiência do processo de degradação biológica. As análises prévia e posterior das amostras foram realizadas no laboratório da ETE Gil Portugal, com a utilização de espectrofotômetro (marca Hach e modelo DR 3900). Realizaram-se as análises em triplicata para amostras filtradas e não filtradas. Efetuou-se a média aritmética dos resultados obtidos para determinar a DQO final.

Calculou-se a eficiência da redução da carga de poluição mediante a equação 8 (MARASSI, 2016).

$$\eta_{DQO}(\%) = [(DQO_{inicial} - DQO_{final}) / DQO_{inicial}] \times 100 \quad (8)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da geração de bioeletricidade pelo processo de polarização e impedância eletroquímica

Para avaliar os níveis de geração de bioeletricidade, foram medidas a tensão com circuito aberto (OCP) e a corrente elétrica sob uma resistência externa (polarização eletroquímica). Cada valor aferido logo após os 30 minutos de descanso de cada polarização encontra-se na tabela 4.

Tabela 4 - Valores medidos de tensão e corrente elétricas durante o tempo de operação da CCM para circuito aberto (OCP).

Inóculo	Períodos de Operação (h)	Voltagem (V)
Lodo Anaeróbico	72	0,0134
	144	0,0087
	216	-0,0027
	288	-0,0016
Lodo Anaeróbico e <i>Shewanella</i> <i>oneidensis</i>	360	0,0120
	480	-0,0016
	504	-0,0033

Fonte: Os autores, 2019.

Observa-se que os únicos valores positivos de tensão elétrica mostrados pelo equipamento de carga eletrônica são referentes aos períodos de 72 h, 144 h 360 h. Em se tratando do tempo de 72h após a incubação, o valor encontrado de 0,0134 V pode ter sido possibilitado pelo fato da estrutura anódica da célula encontrar-se num momento de estabilização eletroquímica e início formação do biofilme eletroativo. À medida que se passavam os dias, a bioeletroatividade pode ter aumentado, porém a quantidade de material orgânico disponível era menor, explicando assim a diminuição dos valores de voltagem medidos.

Em contrapartida, verifica-se o aumento súbito da tensão elétrica no período de 360h. É muito provável que esta elevação brusca de voltagem tenha sido permitida

pela ação do inóculo de *Shewanella oneidensis*, realizado 48h antes da medição. Os microrganismos desta espécie, por serem naturalmente eletroativos, alcançaram uma região próxima à face do eletrodo ou conseguiram se aderir ao mesmo. Dessa maneira, consumiram o material biologicamente oxidável componente do substrato e transferiram uma parcela da energia contida das moléculas desta matriz aos eletrodos.

Os gráficos 4 e 5 demonstram o comportamento da CCM no que se refere à produção de energia elétrica ao longo do período analisado somente com o lodo anaeróbico inoculado. O gráfico 4 caracteriza a densidade de corrente elétrica (i) nos 4 primeiros períodos de ensaio de polarização eletroquímica. O gráfico 5 apresenta o comportamento da densidade de potência do sistema, também nos 4 primeiros períodos de ensaio.

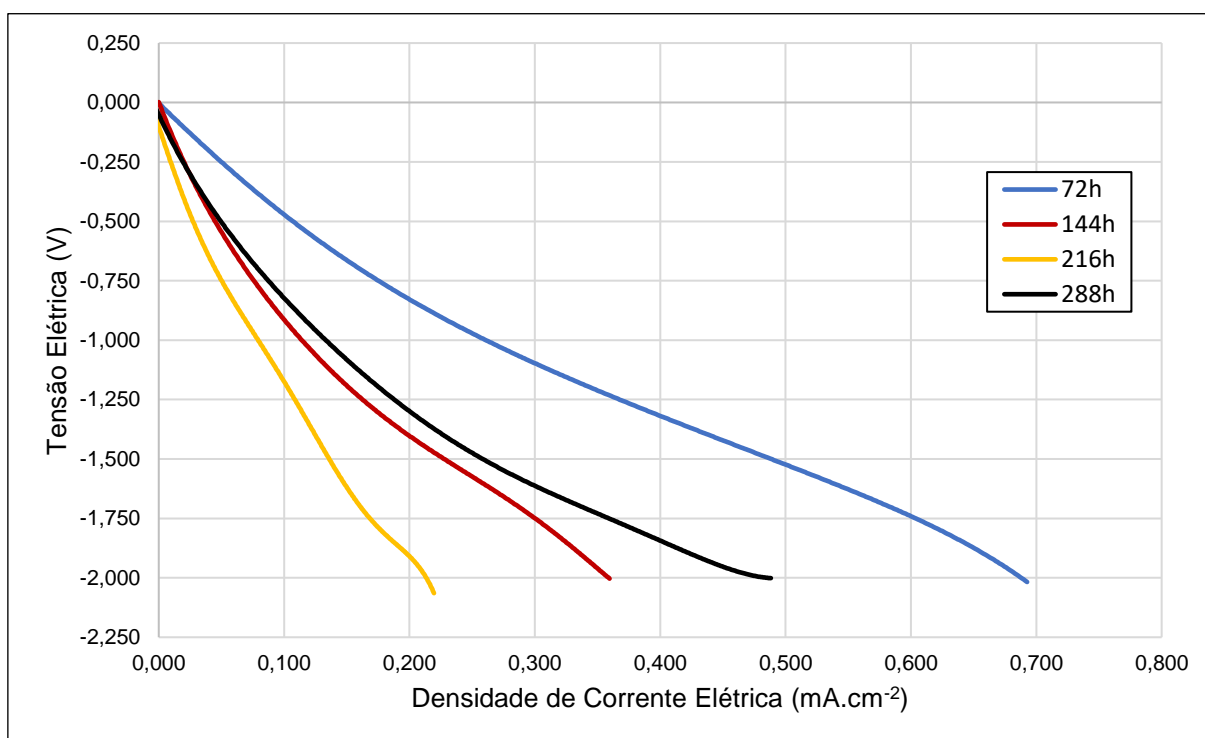


Gráfico 4 - Curvas de polarização eletroquímica durante os quatro períodos iniciais de experimento sem *Shewanella oneidensis* - Densidade de Corrente Elétrica (i).

A partir da análise do gráfico 4, pode-se observar os maiores valores de densidade de corrente elétrica no período de 72 h após o início do experimento, atingindo um módulo máximo de $0,693 \text{ mA.cm}^{-2}$. As demais polarizações atingiram módulos de $0,360 \text{ mA.cm}^{-2}$, $0,220 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,488 \text{ mA.cm}^{-2}$ para os períodos de 144

h, 216 h e 288 h, respectivamente. Nota-se uma diminuição gradual nos valores referentes aos três primeiros períodos de análise. Isso pode estar associado ao ajuste de temperatura escolhido (20 °C), no qual os microrganismos não se adaptaram de maneira a gerarem maiores quantidades de bioeletricidade. Ademais, outra conclusão plausível é a de que a oferta de matéria orgânica no início do experimento era maior, reduzindo sua quantidade ao longo do tempo e conseqüentemente, alterando o desempenho da densidade de corrente.

Em relação ao período de 288 h, a densidade de corrente máxima encontrada (0,488 mA.cm⁻²) aproximou-se mais do pico registrado em 72 h de incubação (0,693 mA.cm⁻²). Pode-se dizer que o comportamento deste resultado se deu após o desligamento do agitador magnético.

Acredita-se que a regulagem de agitação deste equipamento acelerou a ocorrência do processo designado como *biofouling*. Este fenômeno pode ser definido como a incrustação por organismos em superfícies submersas e artificiais (HOLM, 2012). No caso da CCM, esse fenômeno pode ocorrer na superfície da membrana trocadora de prótons, o que é capaz de afetar o desempenho da célula. Neste trabalho, como a configuração dos eletrodos consistiu em placas aderidas à membrana, o possível *biofouling* ocorreu na superfície do eletrodo anódico.

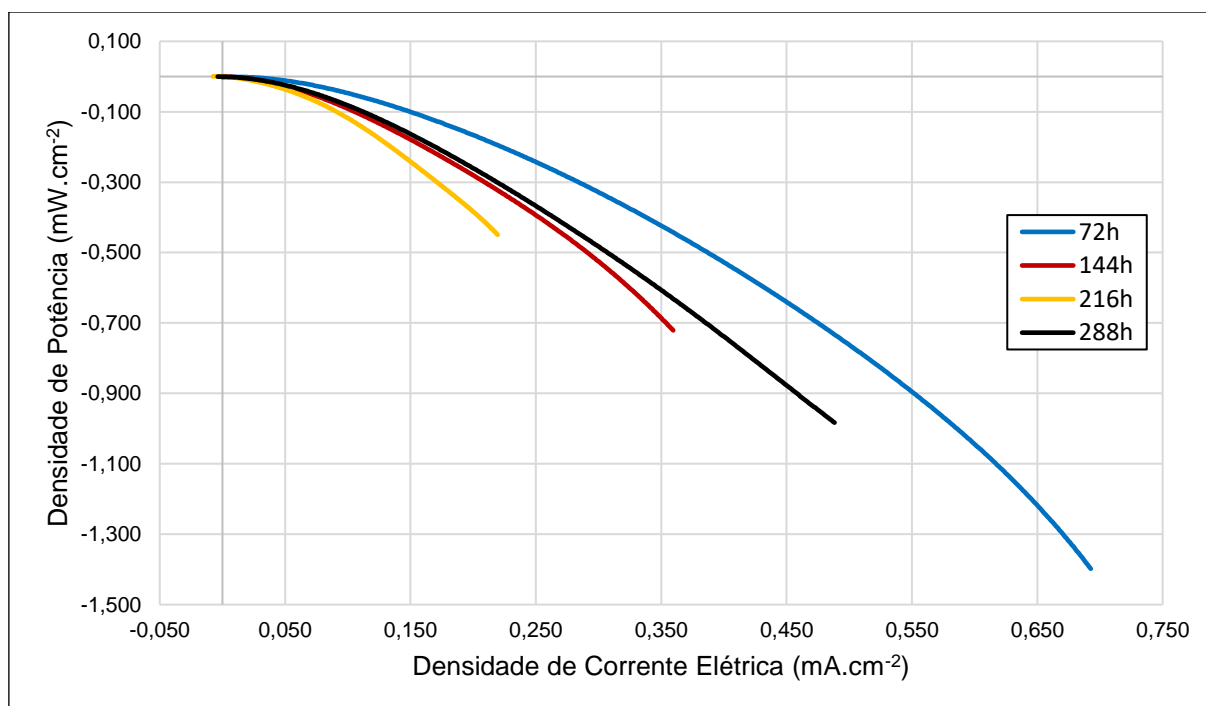


Gráfico 5 - Curvas de potência durante os quatro períodos iniciais de experimento sem *Shewanella oneidensis* - Densidade de Potência do Sistema (p).

Os valores de densidade de potência gerados foram módulos de $1,412 \text{ mW.cm}^{-2}$, $0,724 \text{ mW.cm}^{-2}$, $0,447 \text{ mW.cm}^{-2}$ e $0,984 \text{ mW.cm}^{-2}$, para os períodos de operação de 72 h, 144 h, 216 h e 288 h, respectivamente. Estes resultados mostraram-se satisfatórios, visto que as dimensões da célula são pequenas.

Uma vez realizada a inoculação da CCM com a espécie bacteriana *S. oneidensis* (no período de 312 h após o início), o comportamento do sistema como um todo variou consideravelmente. Os gráficos 6 e 7 representam as curvas de polarização eletroquímica e potência durante os três últimos períodos de ensaio, para densidade de corrente elétrica e densidade de potência do sistema, respectivamente, após a inoculação do microrganismo *S. oneidensis*.

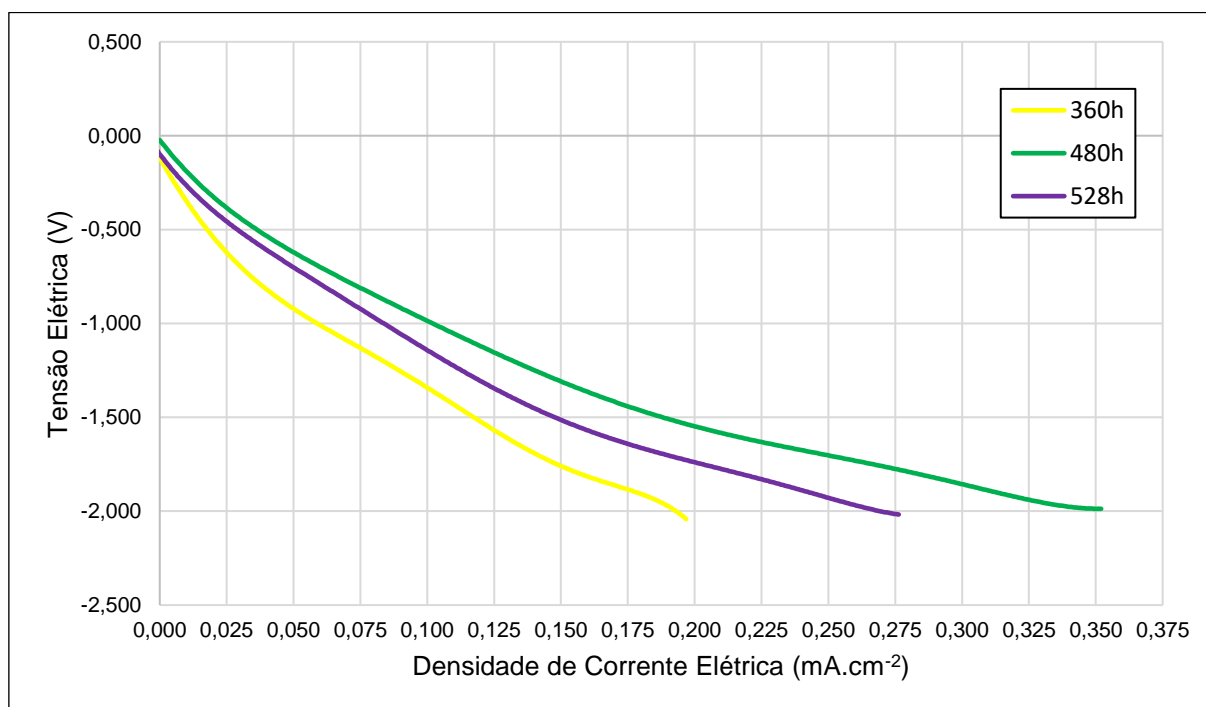


Gráfico 6 - Curvas de polarização eletroquímica durante os três últimos períodos de experimento com *Shewanella oneidensis* - Densidade de Corrente Elétrica (i).

Durante as medições mostradas no gráfico 6 foram obtidos os valores de $0,196 \text{ mA.cm}^{-2}$, $0,352 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,276 \text{ mA.cm}^{-2}$ para os períodos de 360 h, 480 h e 528 h, respectivamente. Ao analisar estes valores nota-se que durante a segunda medição houve um aumento significativo da densidade de corrente se comparado com a primeira medição, e uma redução da segunda em relação à terceira. Isto pode ter ocorrido graças ao tempo que se passou entre essas medições, que não foi de 72 h

como recomendado, e sim de 120h, em consequência de imprevistos. A partir disto, é possível cogitar que o tempo excedente afeta diretamente nos valores de densidade de corrente elétrica.

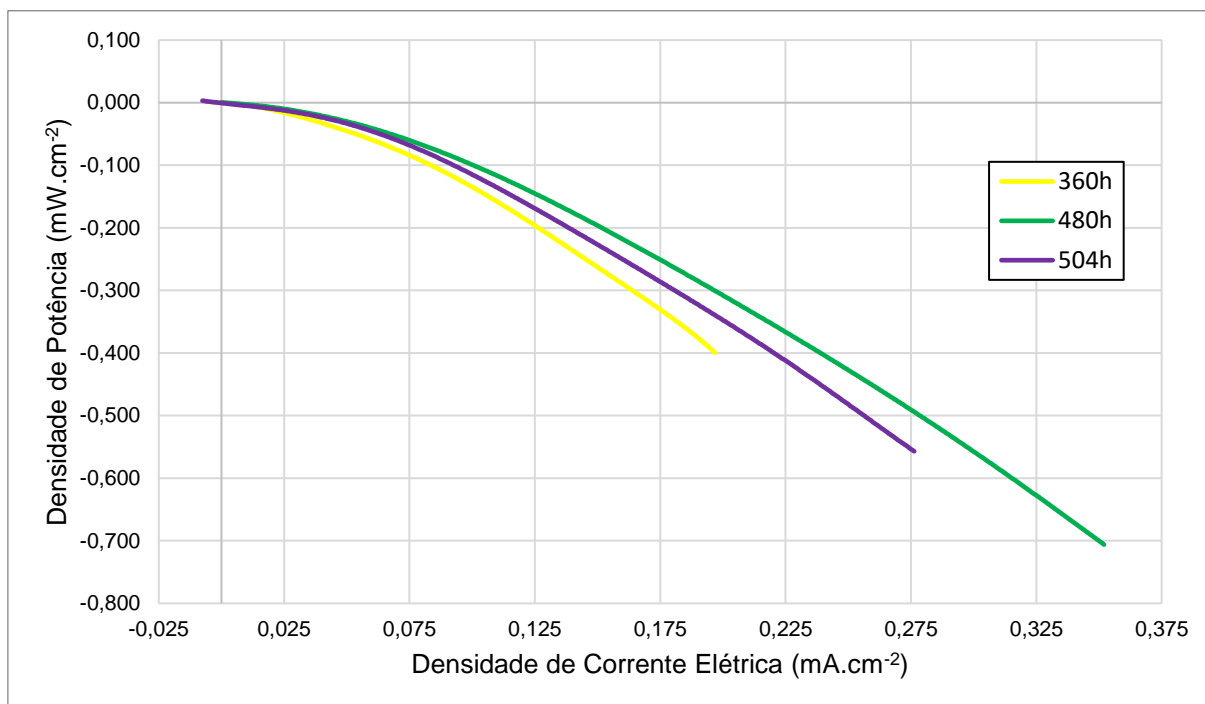


Gráfico 7 - Curvas de potência eletroquímica durante os três últimos períodos de experimento com *Shewanella oneidensis* - Densidade de Potência do Sistema (i).

O gráfico 7 mostra que a densidade de potência da célula é inversamente proporcional à densidade de corrente elétrica, devido a sua constante queda em consequência do aumento da corrente. Os valores em módulos obtidos em cada medição foram de 0,399 mW.cm⁻², 0,707 mW.cm⁻² e 0,578 mW.cm⁻² nos períodos de 360 h, 480 h e 528 h, respectivamente.

Ao se comparar ambos os gráficos 4 e 6 é possível perceber que, nos primeiros dias, a densidade de corrente na CCM somente com o lodo da estação de tratamento é bem mais alta que as obtidas com a *Shewanella oneidensis*. Isso pode ter ocorrido devido à falta de aclimação necessária ao microrganismo e/ou a maior disponibilidade de matéria orgânica no início do processo, já que o mesmo não consistiu em alimentação contínua.

Pode-se atribuir o desempenho da CCM deste trabalho à ausência do processo denominado *start up*. Este pode ter sido um fator limitante para o resultado final do experimento, visto que esse processo tem o objetivo de dar início à formação do

biofilme no eletrodo ou membrana trocadora de prótons melhorando o potencial elétrico gerado. Sem uma estratégia de colonização adequada (aclimatação) o crescimento do biofilme pode demorar um longo período de tempo para apresentar uma boa resposta, existindo relatos para o tempo de inicialização de CCM variando de 10 segundos até meses, dependendo da arquitetura do reator, da inoculação, material do ânodo, cátodo condições operacionais (LIU, 2011; BUITRÓN *et al.*, 2017).

4.2 Caracterização do biofilme formado pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um método de investigação mais detalhada das propriedades eletroquímicas de determinado material ou equipamento. Neste caso, a impedância pôde oferecer as características do biofilme formado no eletrodo anódico da CCM (BAUMAN, 2019). Para isto, foram gerados diagramas de Nyquist conforme mostram os gráficos 8, 10, 11 e 12. A partir dos mesmos, foi possível obter os circuitos equivalentes do sistema, por meio da utilização do software Zplot/Zview.

Os gráficos 8, 10 e 11 representam as curvas de impedância referentes às medições realizadas apenas com o lodo anaeróbico da estação de tratamento. O gráfico 8 mostra a impedância realizada o primeiro dia de experimento (0 h). Este resultado foi submetido ao tratamento de ajuste, de acordo com um circuito elétrico equivalente (gráfico 9). Os dados oriundos do ajuste são mostrados na figura 18. Primeiramente nota-se que o ajuste foi bem sucedido, pois forneceu um valor de Chi-Squared (Qui-quadrado) baixo. Também observa-se que o valor da resistência da membrana (27,98 Ω), está dentro da faixa encontrada na literatura. Por outro lado o valor da resistência do ânodo está relativamente alto, o que sugere baixa condutividade do substrato juntamente com o inóculo. Finalmente a resistência do cátodo, próxima de 1 K Ω , está dentro dos valores aceitáveis.

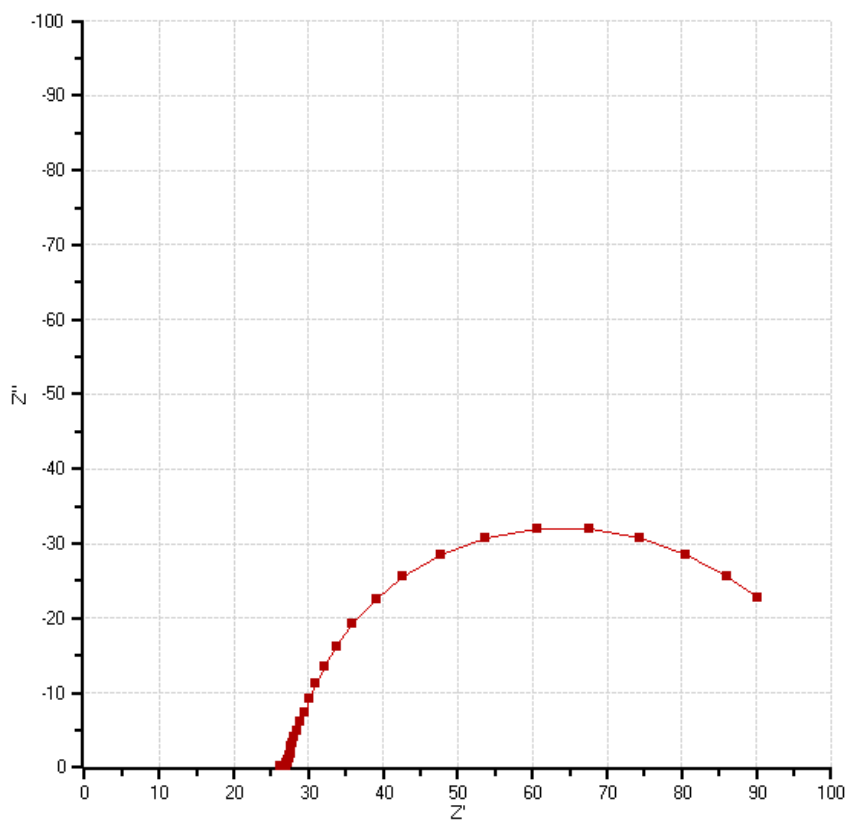


Gráfico 8 - Diagrama de Nyquist referente ao primeiro ensaio de impedância (0 h).

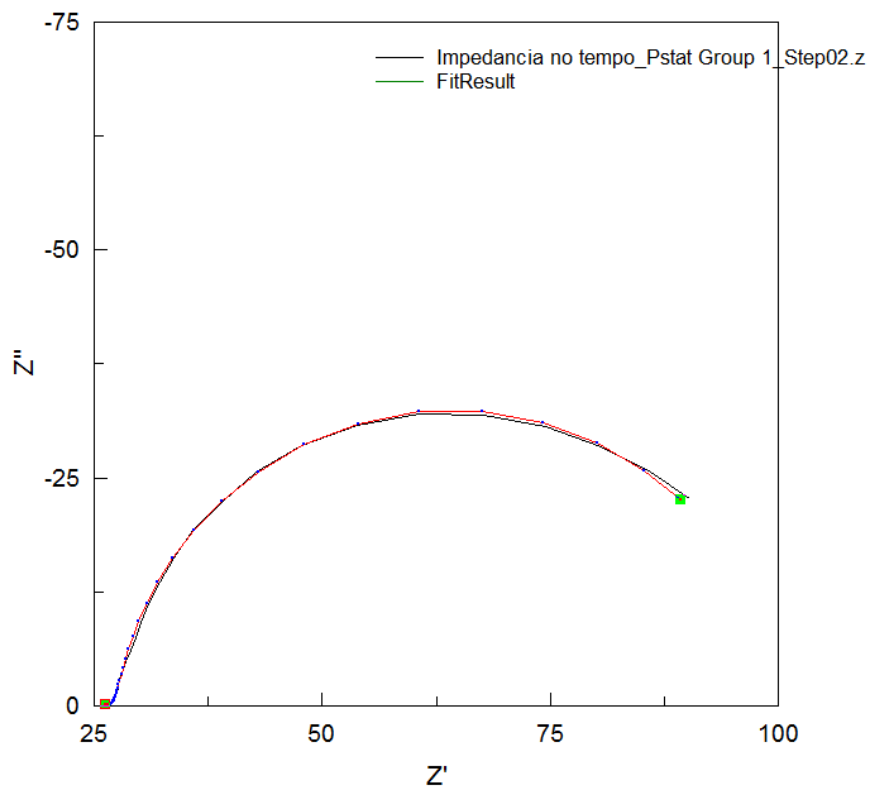


Gráfico 9 – Curva de ajuste referente ao primeiro ensaio de impedância (0 h).

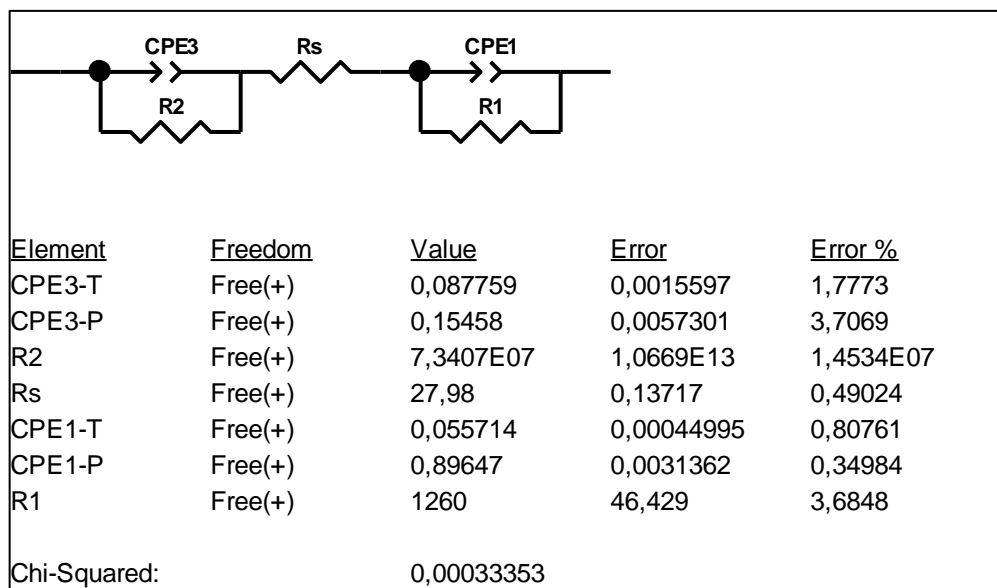


Figura 18 – Modelo de circuito elétrico equivalente e respectivos parâmetros, CPE é dado em F, R é dado em ohms, (0 h).

Os diagramas das impedâncias após 144 h após e 288 h de inoculação (gráficos 10 e 11) apresentam um perfil semelhante ao diagrama após a adição de inóculo com a *S. Oneidensis* (gráfico 12). Este último foi ajustado também a partir do modelo de circuito equivalente (gráfico 13), sendo que os valores dos elementos encontram-se na figura 19. Como era de se esperar o valor da resistência da membrana alterou-se minimamente, mudando de 27,98 para 25,66 Ω . Por outro lado, tanto a resistência anódica (3,7052E05) como a catódica (72,01) diminuíram significativamente, sugerindo que a bioeletroatividade da CCM aumentou durante o período de execução do experimento.

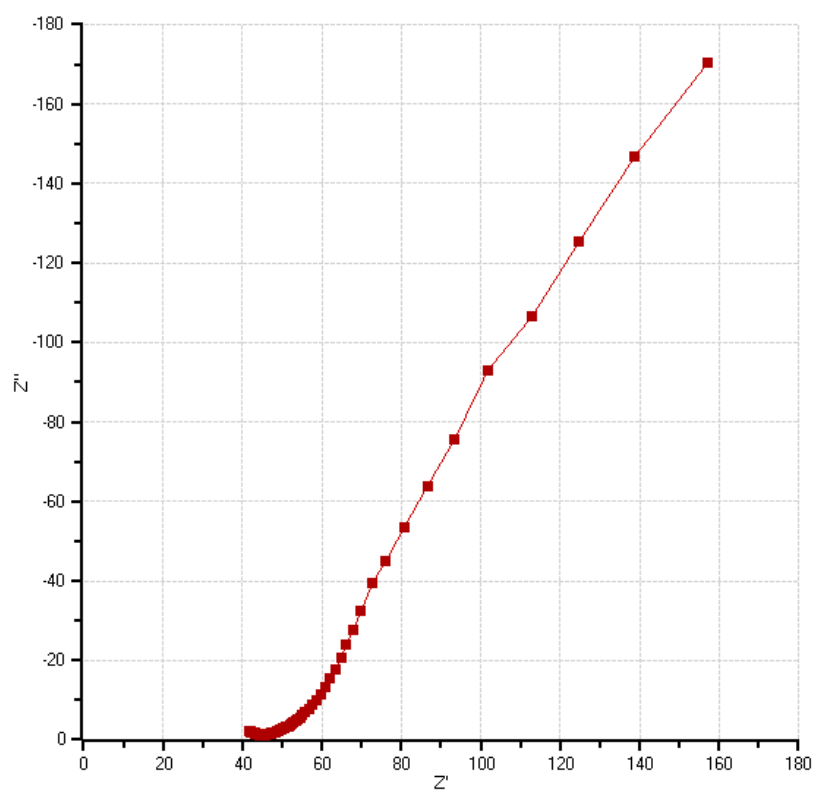


Gráfico 10 - Diagrama de Nyquist referente ao segundo ensaio de impedância (144 h).

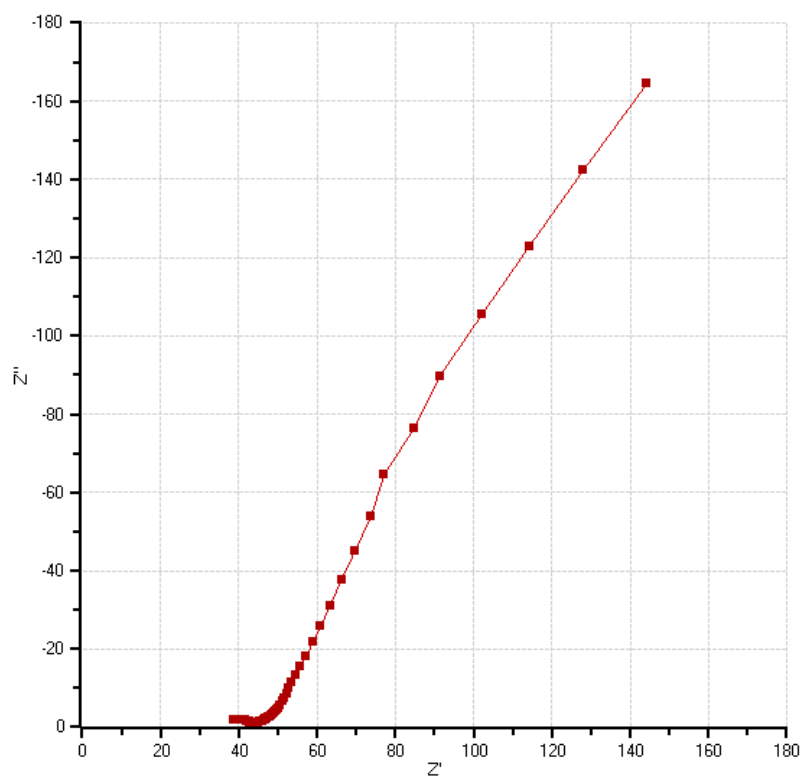


Gráfico 11 - Diagrama de Nyquist para o terceiro ensaio de impedância (288 h).

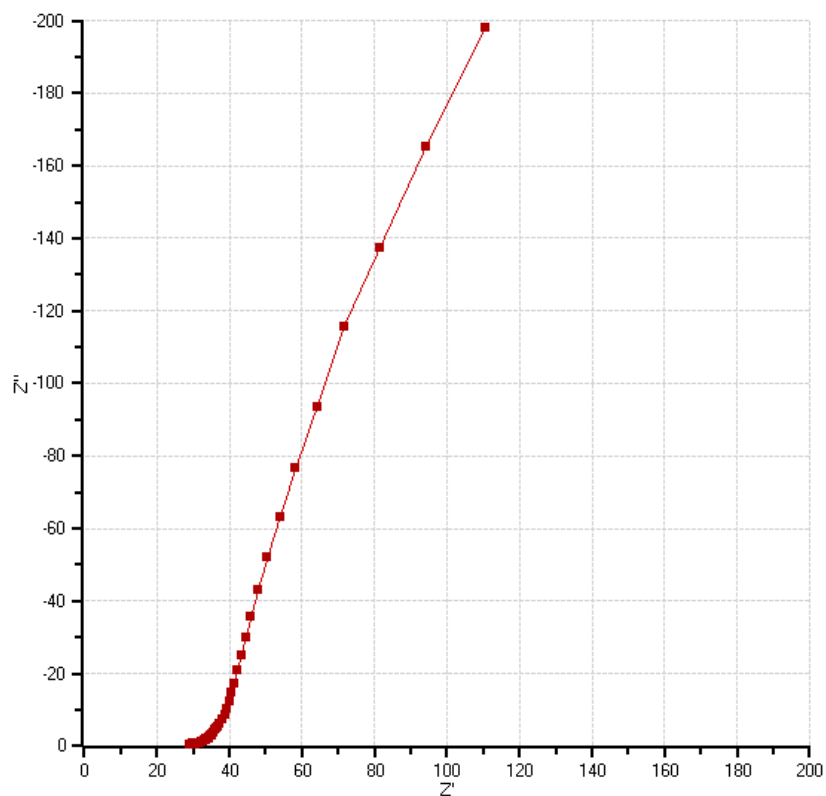


Gráfico 12 - Diagrama de Nyquist referente ao quarto ensaio de impedância (480 h).

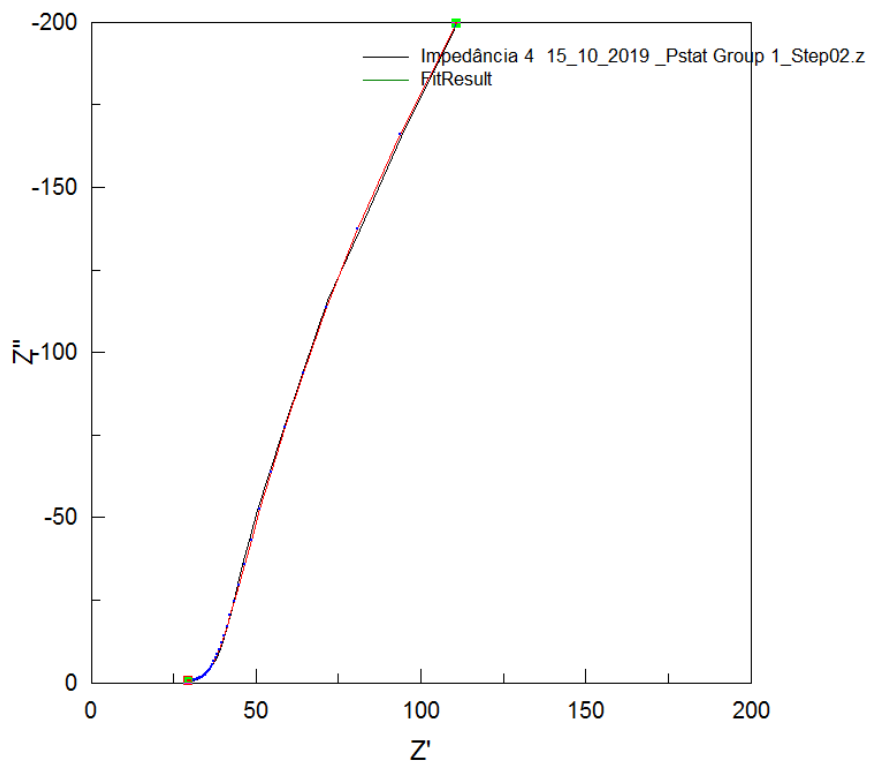


Gráfico 13 – Curva de ajuste referente ao quarto ensaio de impedância (480 h).

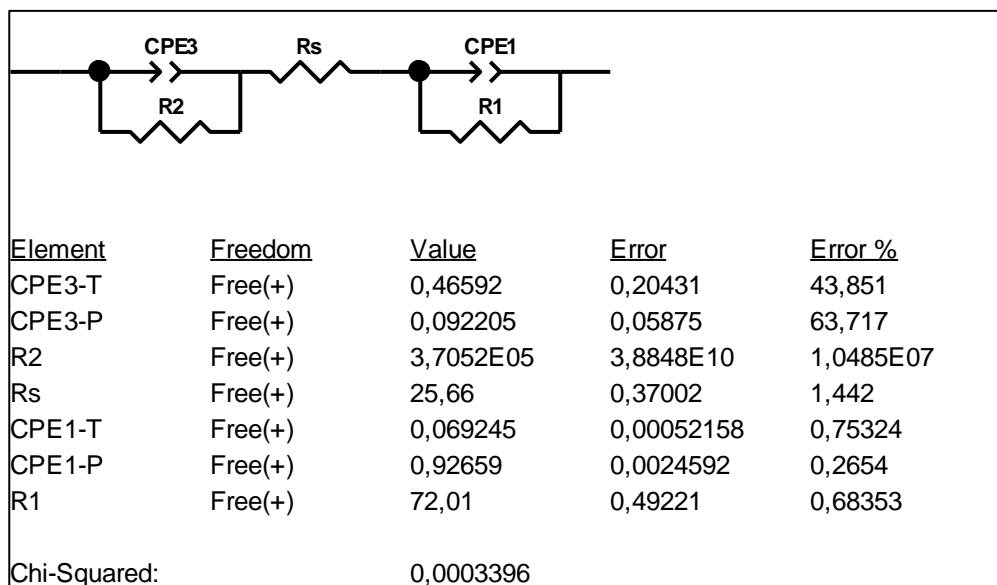


Figura 19 – Modelo de circuito elétrico equivalente e respectivos parâmetros, CPE é dado em F, R é dado em ohms, após adição de inóculo com *S. oneidensis* (480 h).

Pode-se concluir que os circuitos equivalentes para os períodos de 144 h, 288 h e 480 h são iguais entre si, uma vez que o comportamento do ensaio de impedância para estes dias apresentou características semelhantes.

4.3 Análise do desempenho do tratamento do esgoto sanitário pela redução da DQO

As células combustíveis microbianas caracterizam-se como o sistema ideal como fonte alternativa de energia renovável, não só por produzir energia elétrica de origem biológica, mas também por ser capaz de tratar os mais variados tipos de águas residuárias, como efluentes de cervejaria, efluentes contendo corantes, lixiviados de aterros sanitários, entre outros. Efluentes sanitários possuem grandes quantidades de compostos orgânicos que podem ser usados como combustível em CCM (ALI *et al.*, 2015).

Ali *et al.* (2015) avaliaram o comportamento de uma CCM de dupla câmara contendo esgoto doméstico como substrato. Em relação a remoção da carga orgânica do experimento, uma das amostras alcançou 72,85% de remoção da DQO, mostrando-se eficiente no tratamento do efluente.

Foi verificado que a eficiência do consumo de matéria orgânica em CCM pode alcançar níveis ainda mais altos. Uma pesquisa que empregou efluente doméstico de uma fossa séptica em um sistema construído com duas câmaras, presença de MTP e eletrodos de grafite, atingiu valores superiores a 90% de remoção da DQO ao longo de 52 dias de operação (CANO; CANO; NOLASCO, 2017).

A análise da DQO deste trabalho, após o período de operação de 23 dias, resultou em uma média de 244,2 mgO₂/L. Conhecendo-se ambos os resultados (antes e depois do período de incubação) deste parâmetro, é possível determinar a eficiência do tratamento por meio da equação 8. A tabela 5 exibe os resultados das amostras filtradas e não filtradas e os dados estatísticos calculados.

Tabela 5 - Valores da DQO antes (valor médio) e após o tratamento em amostras filtradas e não filtradas.

Valor médio da DQO pré-tratamento	Amostras	DQO solúvel (mgO ₂ /L)	DQO Total (mgO ₂ /L)
842 mg/L	Amostra 1	241,00	248,00
	Amostra 2	232,00	253,00
	Amostra 3	239,00	252,00
	Média	237,33	251,00
	Desvio padrão (mgO₂/L)	4,73	2,65
	Eficiência (%)	71,82	70,19

Fonte: Os autores, 2019.

Calculando-se a média das eficiências relativas às amostras filtradas e não filtradas, obtém-se aproximadamente 71% de remoção de DQO.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Finalmente, é possível concluir que o esgoto sanitário coletado na ETE Gil Portugal e que recebe contribuição de diversos bairros da cidade tem capacidade para gerar energia elétrica, uma vez que possui alta carga de substâncias oxidáveis em sua composição.

No entanto, foi possível observar através dos experimentos, que o lodo anaeróbico do tanque UASB não satisfaz as necessidades esperadas. No decorrer dos dias em que a CCM foi operada, notou-se o decaimento da densidade de corrente elétrica e densidade de potência do sistema. Isto pode ter relação com algumas hipóteses como: a baixa quantidade de microrganismos eletrogênicos no inóculo; a ocorrência do chamado *biofouling* na face do eletrodo anódico da CCM; a agitação promovida pela barra magnética nas primeiras 216h de operação, dificultando a estabilidade da fixação microbiológica no eletrodo; a disponibilidade de matéria orgânica.

É necessário destacar que o inóculo de *S. oneidensis* aplicado no 14º dia provocou considerável influência no processo, em virtude da alteração brusca no valor de tensão elétrica medido em circuito aberto (OCP) 48h após a inoculação.

Além disso, no tocante ao tratamento de águas residuárias, esta CCM sob as condições apresentadas atingiu níveis de remoção da DQO de 71%. Para o tratamento anaeróbico de esgoto sanitário, a eficiência de remoção mostrou-se satisfatória.

Por conseguinte, embora existam inúmeras variáveis interferentes neste tipo de tecnologia, declara-se que a célula combustível microbiana pode atuar no resgate da energia química contida nos mais variados substratos a serem estudados, ao mesmo tempo que contribuem para a mitigação dos níveis de contaminação de recursos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que em pesquisas futuras, sejam realizadas as seguintes práticas:

- Comparar variações de temperatura para verificar a faixa ótima para a geração de energia;
- Executar a análise de comunidade do lodo anaeróbico para determinar as espécies existentes, assim como a proporção de suas culturas;
- Analisar quais os mecanismos de transferência de elétrons predominantes no experimento para caracterizar o processo e estabelecer medidas para melhorar o desempenho;
- Isolar os microrganismos eletrogênicos (caso existam) em determinado substrato para beneficiar a performance da transferência de elétrons;
- Estudar as condições ótimas de atividade da *Shewanella oneidensis* como temperatura, necessidade de nutrientes, inibidores;
- Avaliar desempenhos da célula em processos contínuos ou em batelada alimentada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil). **Atlas de energia elétrica do Brasil**, Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília: Aneel, 2008. 236 p.

AHN, Y., HATZELL, M. C., ZHANG, F., LOGAN, B. E. Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater. **Journal of Power Sources**. PennState University. v. 249, p. 440-445, mar. 2014.

ALI, A. E.-H.; GOMAA, O. M.; FATHEY, R.; KAREEM, H. A. E.; ZAID, M. A. Optimization of double chamber microbial fuel cell for domestic wastewater treatment and electricity production. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 43, n. 9, p. 1092-1099, 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. ed. Washington, D.C.: American Water Works Association, 2017.

ARAÚJO, G.S. **Energia renovável ou “limpa”?** Buscando a percepção dos alunos concluintes do curso técnico em meio ambiente do IFF Campus Campos-Guarus. 2016. 23 f. Artigo (Especialização). – Programa de Pós-graduação *Lato Sensu* em Educação Ambiental. Instituto Federal Fluminense, 2016.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Tradução por Marco Tadeu Grassi. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011, 844 p.

BAUMAN, A. K. **Aplicações da célula a combustível microbiana**: Tratamento de efluentes industriais, geração de bioeletricidade e recuperação de cobre. 2019. 54 f. Monografia (Graduação). – Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal Fluminense, 2019.

BP. **Statistical review of world energy 2018**. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2019.

BOROLE, A. P.; REGUERA, G.; RINGEISEN, B.; WANG Z. W.; FENG, Y.; KIM, BH. **Electroactive biofilms: current status and future research needs**. Energy & Environmental Science, vol. 4, Nr. 12, p. 4813-4834, 2011.

BUITRÓN, G.; LÓPEZ-PRIETO, I.; ZÚÑIGA, I. T.; VARGAS, A. Reduction of start-up time in a microbial fuel cell through the variation of external resistance. **Energy Procedia**, v. 142, p. 694-699, ago. 2017.

CANO, V.; CANO, J.; NOLASCO, M. A. **Avaliação de célula a combustível microbiana no tratamento de efluente sintético visando remoção de matéria orgânica e geração de energia**. Trabalho apresentado ao 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 2017.

CARMEL, N. J. C.; PACCA, J. L. A. **As concepções da condução elétrica e o funcionamento da pilha**. Trabalho apresentado ao IX ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENSINO DE FÍSICA. Jaboticatubas. 2004.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Petróleo**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Petroleo-1256.html>>. Acesso em: 26 mai. 2019.

DU, Z.; LI, H; GU, T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 464-482, maio. 2007.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica#ENERGETICA>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

FERNANDES, V. C.; CUNHA, E. F.; BONIFÁCIO, R. N.; DRESCH, M A.; DOUBEK, G.; SANTIAGO, E. I.; LINDARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 775-779, 2012.

FUNG, A. W. M. **Otimização da geração de energia em célula a combustível microbiana com *escherichia coli* utilizando eletrodo modificado por eletrodeposição de polipirrol**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2016. 80

p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2016.

GOLDEMBERG, J. Energia e Sustentabilidade. **Revista de Cultura e Extensão USP**, São Paulo, v. 14, p. 33-43, nov. 2015.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos avançados**, v. 21, n. 59, p. 7-20, 2007.

GOMES, A. S. O. **Desenvolvimento de uma célula a combustível microbiana com culturas puras de *Pseudomonas aeruginosa* em meio de cultura de glicerol**. 2011. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

GUO, K.; HASSETT D. J.; GU, T. **Microbial Fuel Cells: Electricity Generation from Organic Wastes by Microbes**. In: ARORA, R. Microbial biotechnology: Energy and Environment. Oxon, UK: CAB International, 2012, p. 162-189.

GUPTA, G.; SIKARWAR, B.; VASUDEVAN, V.; BOOPATHI, M.; KUMAR, O.; SINGH, B.; VIJAYARAGHAVAN, R. Microbial fuel cell technology: A review on Electricity Generation, **Journal of Cell and Tissue Research**, v. 11, p. 2631-2654, 2011;

HEMKEMEIER, M. **Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola**. Campinas: UEC, 2001. 249 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2001.

HECK, N. C.; HIDALGO, G. E. N.; SAMPAIO, C. H. **Tratamento de Águas Residuais e as Células a Combustível Microbianas – MFC**. 2016. Trabalho apresentado ao 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre, 2016.

HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F. J.; PÉREZ, A. L. R.; SALAR-GARCÍA, M. J.; ORTIZMARTÍNEZ, V. M.; LOZANO-BLANCO, L. J.; GODÍNEZ, C.; TOMÁS-ALONSO, F.; QUESADAMEDINA, J. Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 284–297, out. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015300163>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. **Energia e meio ambiente**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

HOLM, E. R. Barnacles and Biofouling. **Integrative and Comparative Biology**, Charleston, v. 52, n. 3, p. 348-355, jan. 2012.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. **Electricity Statistics**. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/electricity/>>. Acesso em: 26 maio 2019.

JANNUZZI, G. M. Uma avaliação das atividades recentes de P&D em energia renovável no Brasil e reflexões para o futuro. **Energy Discussion Paper**, n. 2. 64-01, p. 03, jul., 2003.

JOHN, A.M.S.; LOPES, B.C.V. **Acompanhamento da geração de potencial elétrico por célula combustível microbiana**. 2012. 72p. Trabalho de Conclusão (Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba. 2012.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2010. 969 p.

KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. New York: Springer, 2014. 2169 p.

LEHNEN, D. R. **Desenvolvimento de células de combustível microbianas**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

LIU, G.; YATES, M. D.; CHENG, S.; CALL, D. F.; SUN, D.; LOGAN, B. E. Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments. **Bioresource technology**, v. 102, n. 15, p. 7301-7306, abr. 2011.

LOMONACO, O. A. V. **Células combustíveis microbianas, uma possibilidade de geração de energia elétrica a partir de águas residuárias e matéria orgânica**. 2015. 60 f. Monografia (Graduação). – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, 2015.

LOGAN, B. E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRÖDER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. **Environmental Science & Technology**, Pensilvânia: v. 40, n. 17, jul, 2006.

LOVLEY, D. R. Electromicrobiology. **Annual Review of Microbiology**, Amherst, vol. 66, p. 391-409, 2012.

MACHADO, A.P.; URBANO, L.; BRITO, A.G.; Janknecht, P.; Salas, J.J.; Nogueira, R. **Life cycle assessment of wastewater treatment options for small and decentralized communities: energy-saving systems versus activated sludge**. *Water Science and Technology*. 56 (3), 15-22. 2007.

MARASSI, R. J. **Caracterizações de Células a Combustível Microbianas alimentadas com diferentes Efluentes Industriais**. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2016. 95 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2016.

MARCON, L. R. C. **Potencialidade da célula combustível microbiana para geração de energia elétrica a partir de esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

MARQUES, A. F. **Células combustíveis microbianas aplicadas ao tratamento de efluentes**. 2014. 82 f. Monografia (Graduação). – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2014.

METCALF, L.; Eddy, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Tradução por Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa. – 5. ed. – Porto Alegre: AMGH, 2016. 2008 p.

MOREIRA, C. Respiração. **Revista de Ciência Elementar**. Lisboa, v. 1, n. 1, p. 1-5. 2013.

OZANSOY, C; HEARD, R. **Microbial Conversion of Biomass: a Review of Microbial Fuel Cells**. In: Dr. Shahid Shaukat (Ed.). *Progress in Biomass and Bioenergy Production*. Melbourne. - School of Engineering and Science, InTech. Victoria University. 2011. p. 410-426.

PANT, D.; VAN BOGAERT, G.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN, K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1533-1543, 2010.

PENTEADO, E. D. **Tratamento de águas residuárias em células a combustível microbianas e geração de energia elétrica direta: fundamentos e aplicação**. São Carlos: USP, 2016. 179 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

PINHEIRO, S. C. L.; RAIMUNDO JR, I. M. Uso de membranas de Nafion para a construção de sensores ópticos para medidas de pH. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 932-936, out. 2005.

RACHINSKI, S. **Uso de Subprodutos da Indústria Agropecuária na Geração de Energia Elétrica através de Células Combustíveis Microbianas**. Curitiba: UFPR, 2014. 74 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

REIS, L. B. **Geração de energia elétrica: tecnologia, inserção ambiental, planejamento, operação e análise de viabilidade**. 3. ed. Barueri, SP: Manole, 2003.

READ, S. T.; DUTTA, P.; BOND, P. L.; KELLER, J.; RABAEY, K. Initial development and structure of biofilms on microbial fuel cell anodes. **BMC Microbiology**. Brisbane, p. 1-10, 2010.

RODRIGUES, M. C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. Florianópolis: UFSC, 2007. 123 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ROY, J. N.; BABANOVA, S.; GARCIA, K. E.; CORNEJO, J.; ISTA, L. K.; ATANASSOV, P. Catalytic biofilm formation by *Shewanella oneidensis* MR-1 and anode characterization by expanded uncertainty. **Electrochimica Acta**, Albuquerque, v. 126, p. 3-10, 2014.

SANTRA, S. C. **Microbial Fuel Cell**. Department of Environmental Science, University of Kalyani Nadia, West Bengal, vol. 25, 16 p, 2014.

SILVA, G. C. **Comportamento eletroquímico do crômio em soluções contendo íons cloreto**. Araraquara: UNESP, 2000. 196 f. Tese (doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2000.

SILVEIRA DUARTE, I. C. *et al.* **Célula combustível microbiana usada para geração de energia elétrica a partir de lodo de esgoto e tensoativos aniônicos**. *Conexões - Ciência e Tecnologia*, [S.l.], v. 10, n. 3, p. 51-62, jan. 2016. ISSN 2176-0144. Disponível em: <<http://conexoes.ifce.edu.br/index.php/conexoes/article/view/858>>. Acesso em: 26 mai. 2019.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. **Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions**. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

TELEKEN, J. T. **Modelagem matemática da geração de corrente elétrica em uma célula combustível microbiana inoculada com microrganismos**. UFSC. Florianópolis, SC, 2013. 105 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2013.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Tradução por Danielle Soares de Oliveira Daian e Luis Fernando Marques Dorvillé. 12. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017. 935 p.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. **Dissolved oxygen (DO), biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) as pollution parameters in the Lavapés/Botucatu - SP brook**. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.22, p.49-66, 1997.

WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. **Tecnologia de células a combustível**. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538-546, Ago, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400018&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 11 jun. 2019.

WEI, J.; LIANG, P.; HUANG, X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9335-9344, 2011.

WRIGHTON, K. C.; COATES, J. D. Microbial Fuel Cells: Plug-in and Power-on Microbiology. **Microbe**, v. 4, n. 6, p. 281–287, 2009.

APÊNDICE 1 - Ofício de Solicitação do Afluente e Lodo Anaeróbico da ETE Gil Portugal.



Ofício de Solicitação de Material

Volta Redonda, 09 de setembro de 2019.

Aos Senhores

José Geraldo Mattea Salgado Santos - Diretor do Sistema Autônomo de Água e Esgoto – SAAE
Carlos Teobaldo - Gerente da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal

Prezados,

Os discentes Diogo Moraes de Souza e Mateus Peixoto Oliveira, alunos devidamente matriculados no 10º período do curso de Engenharia Ambiental do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFoa vêm informar a realização do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “Utilização de Célula Combustível Microbiana para a Geração de Energia Elétrica”, orientado pela Profª Dra. Cirlene Fourquet Bandeira durante o ano de 2019. A tecnologia conhecida como Célula Combustível Microbiana (CCM) consiste em um equipamento capaz de produzir energia elétrica através da degradação biológica da matéria orgânica. Com o objetivo de caracterizar e quantificar a capacidade do esgoto municipal de Volta Redonda de gerar energia elétrica por meio de uma CCM, os alunos supracitados gostariam de solicitar, por meio deste ofício, a disponibilização de amostras de afluente e lodo anaeróbico da ETE Gil Portugal e autorização para coleta e análise experimental em laboratório da geração de energia elétrica da matéria-prima da estação.

Vêm, ainda, informar que a aprovação desta solicitação será de grande contribuição científica para a estação, visto que está sendo estudada e desenvolvida uma alternativa de reaproveitamento do esgoto gerado na cidade.

Desde já, agradecemos a atenção.

Diogo Moraes de Souza
Aluno: Diogo Moraes de Souza
CPF: 149.510.927-51

Mateus Peixoto Oliveira
Aluno: Mateus Peixoto Oliveira
CPF: 144.554.707-43


Cirlene Fourquet Bandeira
Profª Orientadora: Cirlene Fourquet Bandeira
CPF: 996.827.887-49

09:21 13/09/2019 001348 CORRESPONDENCIA RECEBIDA SEC. SARE UR

Recebido pelo
Carlos Eduardo - E

DE


Para conhecer


 Ana Paula M. tro Mat. 4740
 Ass. de Administração
 SARE, S.R.

A


AMA _____ 13/09/19

Para verificar disponibilidade.


 Jose Geraldo Mattea S. Santos
 Diretor Executivo
 Matr 21474 SAAE/VR

A GTR _____ 16/09/19

Para agendamentos e autorizações?


 Mariana de Moraes
 Ass. de Marketing
 SARE/VR, MAT: 15835

AO Ass. João José - 17/9

Para agendar com o Assessor
Pln. _____

ANEXO 1 - Propriedades da MTP Utilizada nos Experimentos.

DuPont Fuel Cells

DuPont™ Nafion® PFSA Membranes

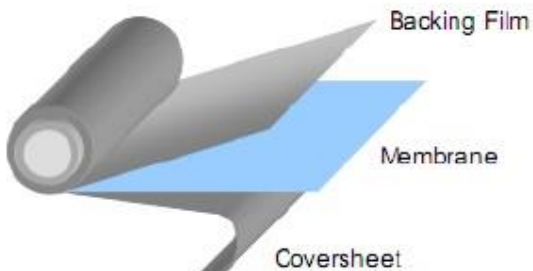
NR211 and NR212

Description


DuPont™ Nafion® PFSA NR211 and NR212 membranes are based on chemically stabilized perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid (H⁺) form, and exhibit substantially lower fluoride ion release compared to the non-stabilized polymer – a sign of improved chemical durability. Nafion® PFSA membranes are widely used for Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells and water electrolyzers. The membrane performs as a separator and solid electrolyte in a variety of electrochemical cells that require the membrane to selectively transport cations across the cell junction. The polymer is chemically resistant and durable.

The membrane is positioned between a backing film and a coversheet. This composite is wound on a 6 inch ID plastic core, with the backing film facing out, as shown in Figure 1. A 6 inch ID plastic roll core is standard; however, a 3 inch ID plastic roll core is used for roll lengths that are less than 25 meters long.

Figure 1: Roll Unwind Orientation (Coversheet Facing Out)



The 3.0-mil backing film facilitates transporting the membrane into automated MEA fabrication processes, while the 0.92-mil coversheet protects the membrane from exposure to the environment during intermediate handling and processing. In addition, the coversheet (in combination with the backing film) eliminates rapid changes in the membrane's moisture content, and stabilizes the dimensions of the membrane as it is removed from the roll.



The miracles of science™

Properties of Nafion[®] PFSA Membrane

A. Thickness and Basis Weight Properties¹

Membrane Type	Typical Thickness (microns)	Basis Weight (g/m ²)
NR211	25.4	50
NR212	50.8	100

B. Physical Properties

Property ²	Typical Values				Test Method
	NR211		NR212		
	MD	TD	MD	TD	
Physical Properties					
- measured at 50% RH, 23 °C					
Tensile Strength, max, MPa	23	28	32	32	ASTM D 882
Non-Std Modulus, MPa	288	281	266	251	ASTM D 882
Elongation to Break, %	252	311	343	352	ASTM D 882

C. Other Properties

Property	NR211	NR212	Test Method
Specific Gravity ¹	1.97	1.97	DuPont
Available Acid Capacity ³ meq/g	0.92 min.	0.92 min.	DuPont NAE305
Total Acid Capacity ⁴ meq/g	0.95 to 1.01	0.95 to 1.01	DuPont NAE305
Hydrogen Crossover ⁵ , (ml/min·cm ²)	< 0.020	< 0.010	DuPont

D. Hydrolytic Properties

Property	Typical Value	Test Method
Hydrolytic Properties		
Water content, % water ⁶	5.0 ± 3.0%	ASTM D 570
Water uptake, % water ⁷	50.0 ± 5.0%	ASTM D 570
Linear expansion, % increase ⁸		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	15	ASTM D 756

¹ Measurements taken with membrane conditioned to 23 °C, 50% RH.

² Where specified, MD - machine direction, TD - transverse direction. Condition state of membrane given.

³ A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the available acid capacity of the membrane (acid form).

⁴ A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the total acid capacity or equivalent weight of the membrane (acid form).

⁵ Hydrogen crossover measured at 22 °C, 100% RH and 50-psi delta pressure. This is not a routine test.

⁶ Water content of membrane conditioned to 23 °C and 50% RH (dry weight basis).

⁷ Water uptake from dry membrane to conditioned in water at 100 °C for 1 hour (dry weight basis).

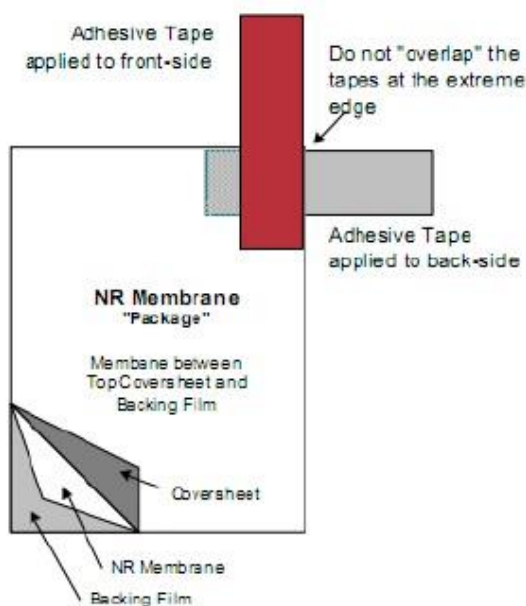
⁸ Average of MD and TD. MD expansion is similar to TD expansion for NR membranes.

Safe Handling and Use of Nafion® PFSA Membranes

The following information should be reviewed before handling and processing Nafion® PFSA Membranes:

- DuPont Material Safety Data Sheet for Nafion® PFSA Membranes NR 211 and NR 212
- "Safe Handling and Use of Perfluorosulfonic Acid Products" bulletin (DFC301.0209).
- "Guide to Safe Handling of Fluoropolymer Resins", Fourth Edition, November 2005, Published by the Fluoropolymers Division of the Society of the Plastics Industry, Inc.

Separating NRE Membrane from the Coversheet and Backing Film:



- Attach tapes to front and back sides of the NR membrane "package" at one corner, as shown in the diagram. To prevent the tapes from sticking to each other, do not "overlap" the adhesive surfaces at the extreme edges.
- Pull the tapes apart to separate the coversheet from the membrane/backing film. The membrane typically adheres to the backing film during this step. The coversheet is 0.92-mil polyester film.
- Attach tapes to the membrane side and the backing film side at one corner, as shown in the diagram. To prevent the tapes from sticking to each other, do not "overlap" the adhesive surfaces at the extreme edges.
- Pull the tapes apart to separate the membrane from the backing film. The backing film is 3.0-mil polyester film.



AvCarb® Gas Diffusion Substrates

AvCarb® Carbon Fiber Papers are used as gas diffusion substrates or electrode backings for fuel cell applications.

The table below lists nominal properties of commercially available AvCarb carbon papers for fuel cells. Please contact us for assistance in selecting the right product for your application or for more information.



Substrate Grade	Units	AvCarb EP40	AvCarb P50	AvCarb P75
Nominal Thickness				
(@ 1 psi / 0.7 N/cm ²)	microns	200	170	245
(@ 7.3 psi / 5.1 N/cm ²)	microns	190	150	205
Nominal Basis Weight				
	g/m ²	36	50	75
Break Strength				
Machine direction	MPa	5.0	5.0	6.5
Cross machine direction	MPa	3.5	3.0	3.9
Stiffness				
Machine direction	Taber	9.5	7.5	20.0
Cross machine direction	Taber	3.5	3.0	3.5
Bulk Density				
(@ 0.69 N/cm ² /1 psi)	g/cm ³	20	31	29
Air Permeability (Gurley)				
Through-plane permeability	sec/100cc	4.5	35	15
In-plane permeability	sec/100cc	50.9	295	83
Compressibility				
(22N - 113N)/22 x 100%	%	14.0	11.5	10.7
Through-Plane Resistivity				
Typical Roll Width	mOhm*cm ²	8.0	6.7	7.8
	mm	400/800	400/800	400/800

VULCAN® XC72

CONDUCTIVE BLACK



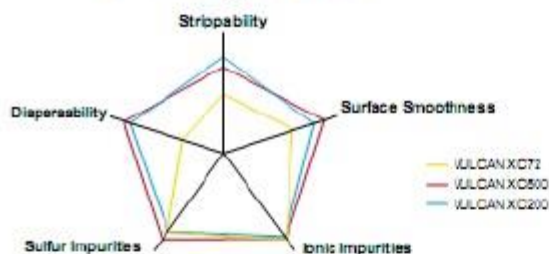
Typical Properties

Property	Value	Test Method
Iodine number (mg/g)	253	ASTM D-1510
QAN (cc/100g)	174	ASTM D-2414
325 Mesh residue (ppm)	<25	ASTM D-1514
Moisture as packed (%)	<1.0	ASTM D-1509
Density (kg/m ³)	264	

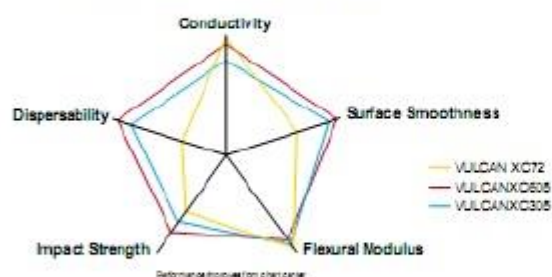
Standard Packaging Options

Bag	15 kg paper	25 lb paper or poly
IBC		950 lb

Semicon-Strippable Shield



Electrostatic Discharge (ESD)



Notice and Disclaimer: The data and conclusions contained herein are based on work believed to be reliable; however, Cabot cannot and does not guarantee that similar results and/or conclusions will be obtained by others. This information is provided as a convenience and for informational purposes only. No guarantee or warranty as to this information, or any product to which it relates, is given or implied. CABOT DISCLAIMS ALL WARRANTIES EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AS TO: (i) ANY PRODUCT, (ii) ANY PRODUCT OR (iii) INTELLECTUAL PROPERTY INFRINGEMENT. In no event is Cabot responsible for, and Cabot does not accept and hereby disclaims liability for, any damages, whatsoever in connection with the use of or reliance on this information or any product to which it relates.