

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL**

AMANDA FRANZONI MARQUES

**CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS APLICADAS AO
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

São Carlos, SP

2014

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

Células combustíveis microbianas aplicadas ao tratamento de efluentes

Aluna: Amanda Franzoni Marques
Orientador: Ms. Lucas Ricardo Cardoso Marcon

Monografia apresentada à
Escola de Engenharia de São
Carlos, da Universidade de São
Paulo, para a obtenção do título de
Engenheira Ambiental.

São Carlos, SP

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M357c Marques, Amanda Fransoni
Células combustíveis microbianas aplicadas ao
tratamento de efluentes / Amanda Fransoni Marques;
orientador Prof. Lucas Ricardo Cardoso Marcon. São
Carlos, 2014.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2014.

1. CCM. 2. Tratamento de Águas residuárias. 3.
Bioenergia. 4. Bioconversão, . 5. Bioreator.. I.
Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Amanda Franzoni Marques

Data da Defesa: 07/11/2014

Comissão Julgadora:

Luiz Antonio Daniel (Orientador(a))

Eugenio Foresti

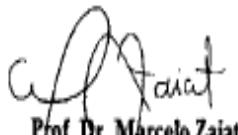
Marcelo Zaiat

Resultado:

APROVAOA

Aprovação

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

DEDICATÓRIA

Dedico essa monografia aos meus pais,

Carlos Alberto e Maria Angélica,

pelo apoio incondicional durante esses anos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, por me guiar, me dar forças e esperança em toda a minha jornada.

Aos meus pais, Carlos Alberto e Maria Angélica, por acreditarem nos meus sonhos e nunca medirem esforços para que eu os alcançasse, pelo amor e por me ensinar a ser forte em todas as situações.

À minha irmã, Rafaela, pela amizade, apoio e amor durantes esses anos que passamos longe.

A toda minha família, pelo carinho e prontidão desses anos, mesmo com a distância que nos separava.

Aos meus padrinhos, Marcia e Vilson, por torcerem sempre por mim, por estarem presentes a cada conquista, e pelo amor que independe de laços sanguíneos.

Ao Lucas Marcon, pela paciência, por me ajudar mesmo quando estava longe, pelo apoio, pela orientação, por me apresentar ao tema da minha monografia e acima de tudo pela amizade que criamos nesses anos de trabalho.

Ao professor Luiz Antonio Daniel, pelos ensinamentos teóricos, pela serenidade, por me acalmar nos momentos de crise, pela compreensão e por ser exemplo pessoal e profissional.

Ao meu querido professor Eugênio Foresti, pela amizade criada, pelos ensinamentos, pelos conselhos e por me fazer acreditar na profissão escolhida.

À turma de Engenharia Ambiental de 2009, à minha amada Amb 09, por ter sido a minha família nesses anos longe de casa. Em especial às minhas chatas preferidas, Miriam Harumi, Pâmela Castilho, Aline Botasso, Thais Zaninetti e Aline Borgia pela paciência em me ouvir e aconselhar durante esses anos, e também ao Danilo Ayabe e ao Eduardo Mayer pela amizade, palavras e conselhos de sempre.

Às minhas amigas que mesmo de longe contribuíram para que eu chegasse aqui, Ludmilla Fernandes, Hannah Beatriz, Nathália Marques e Larissa Harada. O apoio de vocês foi essencial. E também a todos os outros amigos de São Carlos, Goiânia e Aveiro

que estiveram comigo por esses anos, por dividirem comigo um pedacinho da vida e me ajudar a construir a minha história.

Aos amigos do LATAR, em especial à Maria Teresa e ao Gabriel Dibbern, pela ajuda durante a pesquisa e por estarem sempre prontos a me ajudar e ouvir.

Ao Alcino, por toda a ajuda durante a pesquisa, sem ele tudo teria sido mais difícil.

À Escola de Engenharia de São Carlos, EESC, pela estrutura disponibilizada, por criar espaços de ensinamentos e aprendizados que não encontraria em outro lugar.

A todos os funcionários da EESC que sem eles nada disso seria possível.

Enfim, a todos que passaram pela minha vida e de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

“Podemos escolher recuar em direção à segurança
ou avançar em direção ao crescimento.
A opção pelo crescimento tem que ser feita repetidas vezes.
E o medo tem que ser superado a cada momento”
(Abraham Maslow)

RESUMO

MARQUES, A. F. **Células combustíveis microbianas aplicadas ao tratamento de efluentes.** 2014. Monografia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Uma célula combustível microbiana (CCM) consiste de um biorreator que permite o tratamento de efluentes e geração de energia elétrica simultaneamente. Com a atual crise energética, o esgotamento das fontes não renováveis de energia e o aumento da demanda por estações de tratamento de águas residuárias as CCM surgem com uma oportunidade de geração de energia a partir do tratamento dessas águas. Com o intuito de melhorar o desempenho dessas células a configuração ideal, os melhores materiais (incluindo eletrodos e membranas), o melhor substrato e também as principais variáveis que influenciam na eficiência das CCM vem sendo material de estudo para diversos pesquisadores. Os substratos aplicados a CCM passaram de simples como glicose e acetato para substratos complexos como águas residuárias indústrias e esgoto doméstico. Com isso a configuração das mesmas mudaram. Por exemplo, o uso de membranas trocadoras de prótons é recomendado para substratos simples, já para os complexos recomenda-se a exclusão desse item. Além disso, ao estudar a aplicação das CCM para o tratamento de esgoto doméstico cresce o interesse de adaptação das atuais unidades de tratamento e com isso o uso de CCM com cátodo exposto ao ar torna-se mais interessante. Ao adaptar as atuais estações à tecnologia das CCM além da geração de energia elas também podem servir como um biossensor de DBO. Este trabalho apresenta além de uma revisão dos diversos fatores que interferem no desempenho das CCM, os resultados de um ensaio laboratorial que visou medir eficiência de remoção de DQO e a diferença de potencial gerada entre as câmaras aeróbia e anaeróbia de uma CCM tubular alimentada com água residuária sintética. Ao utilizar cargas orgânicas diferentes ($1,2 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, $2,4 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $3,6 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$) a CCM apresentou eficiência de remoção de DQO diferente (80%, 92% e 88%, respectivamente). A diferença de potencial média do sistema foi de 39,6mV.

Palavras-chave: CCM, Tratamento de águas residuária, Bioenergia, Bioconversão, Bioreator.

ABSTRACT

MARQUES, A. F. **Microbial fuel cells applied to effluent treatment.** 2014. Monografia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A microbial fuel cell (MFC) is a bio reactor where it is possible to treat wastewater and generate electricity simultaneously. The MFCs represent a new opportunity for power generation from wastewater treatment because of that a special attention was given to them in recent years. In order to improve the performance of MFCs a lot of research to find optimal configuration, the best materials (including electrodes and membranes), the best substrates and also check the main variables that influence the efficiency of MFCs has been study material for many researchers. The substrate applied to MFC passed simple as glucose and acetate for complex substrates like industrial wastewater and domestic wastewater, with that the configuration of MFC was changed, for example, the use of ion exchange membranes is recommended for simple substrates, but for complex substrate it is recommended to exclude this item. In addition to studying the application of MFC for the treatment of domestic sewage growing interest adaptation of existing treatment units and thus the use of MFCs exposed to air cathode becomes more interesting. To adapt to the current seasons of MFCs technology beyond the generation of energy they can also serve as a biosensor BOD. This paper presents a review of the many factors that affect the performance of MFCs and the results of a laboratory study aimed to measure efficiency of COD removal and the potential difference generated between aerobic and anaerobic chambers of a tubular MFC fed with synthetic wastewater. By using various organic loading rates (1.2 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹.3.dia DQO.m 2.4 kg and 3.6 kg⁻¹ DQO.m⁻³.dia⁻¹) MFC showed an efficiency of COD removal different (80%, 92% and 88%). The difference potential average of the system was 39,6mV.

Palavras-chave: MFC, Wastewater treatment, Bioenergy, Bioconversion, Bioreactor

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - VISÃO SIMPLIFICADA DE UMA CCM	25
FIGURA 3.2 - NÚMERO DE ARTIGOS RETORNADOS QUANDO USADO AS PALAVRAS CHAVES "CÉLULAS COMBUSTIVEIS MICROBIANAS" NO SISTEMA DE BUSCA SCIENCE DIRECT	33
FIGURA 3.3 - SUBDIVISÕES NA CLASSIFICAÇÃO DA CCM.	34
FIGURA 3.4 ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA COMBÚSTIVEL MICROBIANA.	35
FIGURA 3.5 - ESQUEMA DA CCM I	36
FIGURA 3.6 - ESQUEMA DA CCM II.....	37
FIGURA 3.7 - DIAGRAMA DA CCM A AR COM MEMBRANA DE TROCA IÔNICA COMO SEPARADOR.	38
FIGURA 3.8 - CONFIGURAÇÃO DAS QUATRO CCM HIDRAULICAMENTE LIGADAS.....	39
FIGURA 3.9 PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS EM ELETRODOS PARA CCM	47
FIGURA 3.10 - ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UMA CCM.....	49
FIGURA 3.11 - CCM COM ANAEROBIOSE NATURAL	52
FIGURA 4.1 DESENHO ESQUEMÁTICO DA CCM UTILIZADA NA PESQUISA	59
FIGURA 4.2 DETALHE DA CÂMARA INTERMEDIÁRIA COM ÊNFASE NO PREENCHIMENTO COM CONDÚITES DE PLÁSTICO.	60
FIGURA 4.3 BARRAS DE GRAFITE UTILIZADAS COMO ELETRODOS NA CCM.....	61
FIGURA 4.4 - DIFERENÇA DE POTENCIAL ENTRE AS CÂMARAS ANAERÓBIA E AEROBIA	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 3-1 - TIPOS DE SUBSTRATOS APLICADOS A CCM	30
TABELA 4-1 CARACTERÍSTICAS DAS CÂMARAS DO REATOR	58
TABELA 4-2 NÚMERO E ÁREA DE ELETRODOS EM CADA CÂMARA DO REATOR.....	60
TABELA 4-3 COMPOSIÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA	62
TABELA 4-4 VARIÁVEIS ANALISADAS E MÉTODO UTILIZADO.....	64
TABELA 4-5 VARIÁVEIS DE CONTROLE DA CCM	65

LISTA DE ABREVIASÕES

COV – Carga orgânica volumétrica específica

DBO – Demanda biológica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

SVT – Sólidos voláteis totais

CCM – Células combustíveis microbianas

OD – Oxigênio Dissolvido

MTP – Membrana trocadora de prótons

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	23
2.	OBJETIVO.....	24
3.	CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1.	Tratamento de efluentes aplicado à CCM	28
3.2.	Histórico da CCM	32
3.3.	Configurações de CCM	34
3.4.	Tipos de membranas.....	40
3.5.	Eletrodos Aplicados	45
3.6.	Efeito do Biofilme.....	48
3.7.	Aplicação.....	50
3.8.	O efeito das Variáveis Físico-Químicas.....	53
4.	CAPÍTULO 2 - ESTUDO DE CASO	58
4.1.1.	Célula a Combustível Microbiana.....	58
4.1.2.	Eletrodos.....	60
4.1.3.	Alimentação do Reator.....	61
4.1.4.	Substrato Sintético.....	62
4.1.5.	Inóculo.....	62
4.2.	Procedimento Experimental	63
4.2.1.	Imobilização da biomassa	63
4.3.	Análises	63
4.3.1.	Monitoramento da Célula a Combustível Microbiana	63
4.3.2.	Potencial de geração de tensão entre as câmaras anaeróbia e aeróbia.....	64
4.3.3.	Geração de corrente elétrica	64
4.4.	Resultados	65
5.	DISCUSSÃO.....	68
6.	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1. INTRODUÇÃO

As águas residuárias trazem consigo materiais poluentes e tóxicos que, se não forem removidos ou devidamente tratados, podem prejudicar a qualidade das águas superficiais, comprometendo, além de toda a fauna e flora destes meios, os usos que a elas são dados, como a pesca, a balneabilidade, a navegação e a geração de energia elétrica.

Para tratar as águas residuárias são utilizadas unidades de tratamento que visam, na maioria das vezes por meio biológico, minimizar o impacto da descarga de efluentes no ambiente.

O tratamento de águas residuárias por meio biológico tornou-se um tema frequente na comunidade científica, devido aos impactos causados pelo lançamento de efluentes sem tratamento, e também pela disposição dos subprodutos desse tipo de tratamento. Além disso, o gasto energético para manter sistemas biológicos de tratamento é elevado e com o intuito de tornar o processo mais vantajoso são pesquisadas alternativas para tratar o efluente e conjuntamente gerar energia elétrica.

As células combustíveis microbianas surgem como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias e geração de energia elétrica concomitantemente. As CCM são consideradas fonte de energia renovável, uma vez que utilizam como substrato as águas residuárias. A vantagem de se utilizar as CCM é a produção direta de energia elétrica, diferente do que acontece quando outras formas de aproveitamento energético são utilizadas em estações de tratamento de águas residuárias.

A CCM funciona como uma célula galvânica, gerando corrente elétrica contínua através da diferença de potencial entre dois meios. Esse fluxo de elétrons é produzido pela diferença de potencial, originada pela existência de um sistema aeróbio e um anaeróbio funcionando simultaneamente e interligados por um circuito elétrico.

Os estudos das CCM embora tenham aumentado nos últimos anos, geraram resultados ainda não consolidados quando comparados às formas indiretas de obtenção de energia. A maioria das pesquisas para utilização de CCM é feita em reatores de pequeno porte e em escala laboratorial, o que dificulta a análise de viabilidade para escala real.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é apresentar uma revisão bibliográfica atualizada a cerca das células combustíveis microbianas e a aplicação das mesmas ao tratamento de efluentes. Ao final do trabalho foi realizado um estudo de caso para avaliar uma célula combustível no tratamento e geração de energia elétrica empregando esgoto sintético.

3. CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A célula combustível microbiana

Uma célula combustível microbiana (CCM) é um sistema bioeletroquímico capaz de converter energia química em energia elétrica. Segundo Ieropoulos et al. (2010), a CCM é um sistema capaz de extrair energia a partir de uma fonte, como águas residuárias, explorando as comunidades microbianas no compartimento anódico através do metabolismo dos componentes orgânicos presentes na fonte de energia.

Uma célula combustível microbiana padrão consiste de dois compartimentos (ânodo e cátodo) separados por uma membrana específica. Os microrganismos presentes no compartimento do ânodo oxidam a matéria orgânica e fornecem elétrons para o compartimento do cátodo (GIL et.al., 2003). Os elétrons são transferidos para o compartimento catódico, através de um circuito, e os prótons através da membrana (IEROPOULOS et al., 2010), como pode ser visto na Figura 3.1.

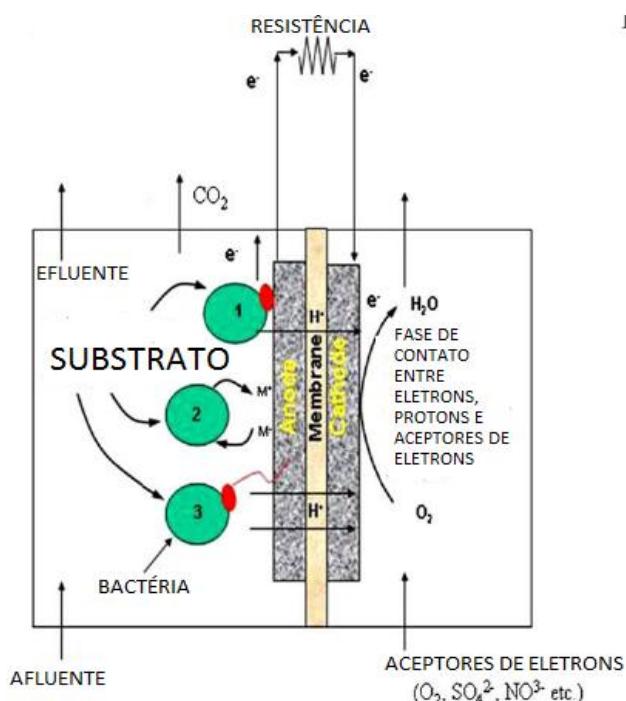


Figura 3.1 - Visão simplificada de uma CCM com duas câmaras e os possíveis modos de transferência de elétrons.

(1) transferência de elétrons direta (2) transferência de elétrons através de mediadores; e (3) a transferência de elétrons através de nanofios. Adaptado de PANT et al. (2010).

Uma CCM se baseia no fato de que um microrganismo durante seu metabolismo vai escolher como receptor final de elétrons um meio que é capaz de fornecê-lo com a maior quantidade de energia, ou seja, aquele meio com o maior potencial de redução. Assim para facilitar essa “fuga” de elétrons, quando usado para tratamento de águas residuárias, o eletrodo sólido usado na CCM deve apresentar um potencial de oxidação maior que outros possíveis receptores presentes nessa água. Por este motivo o ânodo das células combustíveis microbianas, em que o tratamento de águas ocorre, trabalha preferencialmente em atmosfera anaeróbia (LARROSA-GUERRERO, 2010).

Segundo Carvalho (2010), uma célula combustível microbiana apresenta-se como um sistema semelhante a uma pilha eletroquímica, diferenciando-se desta pelo fato de serem microrganismos que oxidam a matéria orgânica, através dos seus metabolismos, e gerando dessa forma os elétrons desejados.

Portanto, o funcionamento de uma CCM pode facilmente ser comparado ao funcionamento de uma célula galvânica. Marcon (2011) compara a CCM à célula de Daniell, reações (1) e (2), exemplo antigo de célula galvânica. Para a CCM utiliza-se acetato como exemplo de substrato, reações (3) e (4).



No ânodo da célula de Daniell ocorre a reação (1) enquanto no ânodo da CCM ocorre a reação (3). Já a reação (2) acontece no cátodo da célula de Daniell e a reação (4) acontece no cátodo na CCM.

Na câmara anaeróbia da CCM, durante o metabolismo microbiano, elétrons são liberados no meio e como não há oxigênio o acceptor de elétrons passa a ser o eletrodo ligado a um circuito elétrico. Dessa forma, nessa câmara acontece a oxidação da matéria orgânica. Os elétrons liberados são transferidos para a câmara aeróbia (cátodo) através do circuito elétrico e os prótons são transferidos através da membrana de troca de cátions. Ao chegar à câmara aeróbia os elétrons reduzirão o oxigênio e permitirá que ele se ligue aos íons H^+ formando moléculas de H_2O . Essa movimentação de elétrons é a responsável pela geração de corrente elétrica e consequentemente de energia.

Algo que muitas vezes dificulta a comparação entre os estudos realizados sobre CCM é que cada pesquisador utiliza CCM com características específicas como volume de reator, membrana de troca de íons, carga orgânica do substrato e superfície do ânodo. Devido a essa dificuldade os autores normalizam os valores de potência obtidos e assim conseguem comparar os diversos modelos de CCM. Essa normalização se dá por meio da Equação 5

$$P = \frac{iU}{N} \quad (5)$$

Na qual,

i : corrente elétrica (A)

U : diferença de potencial (V)

N : valor de referência para a normalização

A variável N da equação 5 varia de acordo com o pretendido pelo autor, por exemplo, Rabaey (2005) expressou o desempenho dos reatores em termos de densidade volumétrica de potência (Watts/m^3), nesse caso o valor definido de N foi o volume do reator, Liu & Logan (2004) expressaram o desempenho dos reatores por meio da densidade de área de potência, P (W/m^2), nesse caso o valor definido de N foi a área dos eletrodos do ânodo.

No entanto, não é seguro usar valores normalizados para comparar a eficiência das CCM, uma vez que segundo Dewan, Beyenal & Lewandowski (2008) a densidade máxima de potência gerada por uma CCM não é diretamente proporcional à área de superfície do ânodo, em vez disso ela é proporcional ao logaritmo da área de superfície do ânodo.

Ao se normalizar os dados obtidos facilita a comparação entre os diversos modelos de CCM e também a comparação com outras tecnologias de bioconversão, mas para previsão de sistemas maiores é necessário uma maior atenção visto que segundo Dewan, Beyenal & Lewandowski (2008) a área de superfície real necessária para gerar a potência desejada terá que ser muito maior do que aquela prevista a partir de uma relação linear.

3.1. Tratamento de efluentes aplicado à CCM

O tratamento de esgoto sanitário e industrial tem por objetivo minimizar os efeitos do lançamento *in natura* desses no meio ambiente. Ao se tratar essas águas residuárias, garante-se a qualidade dos recursos hídricos e a melhora nos índices de saúde ambiental.

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), o objetivo principal do tratamento de esgoto é corrigir as suas características indesejáveis de tal maneira que o seu uso ou a sua disposição final possam ocorrer de acordo com as regras e critérios definidos pelas autoridades regulamentadoras. Por esta razão, efetuar o tratamento inclui a redução da concentração de pelo menos um dos quatro constituintes mais importantes do esgoto:

1. sólidos em suspensão;
2. material orgânico (biodegradável);
3. nutrientes (notadamente nitrogênio e fósforo);
4. organismos patogênicos.

Devido à importância de se tratar essas águas residuárias, o número de pesquisas na área de tratamento de efluentes é vasto, o que faz com que existam inúmeros processos para o tratamento de esgoto, individuais ou combinados. A decisão pelo processo a ser empregado deve levar em consideração, principalmente, as condições do curso de água receptor (estudo de autodepuração e os limites definidos pela legislação ambiental) e da característica do esgoto bruto gerado. É necessário certificar-se da eficiência de cada processo unitário e de seu custo, além da disponibilidade de área.

Segundo Rittmann (2008), os custos associados ao tratamento de águas residuárias são muito elevados e o desenvolvimento de uma tecnologia que possibilite simultaneamente o tratamento do efluente e que produza energia elétrica diretamente é altamente relevante.

As CCM vêm se destacando nos últimos anos como um modo de converter resíduos orgânicos, incluindo águas residuárias, em bioeletricidade. Além de produzir

energia elétrica, a CCM apresenta como um de seus objetivos o tratamento de poluentes, tais como nitratos, sulfetos e sulfatos (PANT et al. 2010).

Segundo Pant et al. (2010), a produção de bioeletricidade pode se tornar uma importante fonte de energia elétrica no futuro, porque oferece a possibilidade de geração de energia elétrica a partir de uma ampla gama de compostos orgânicos renováveis. Esses compostos orgânicos (substratos) vão desde compostos puros Zhao et al. (2012), utilizaram glicose e Jia et al. (2014), usaram água resíduária artificial com sacarose a misturas complexas, como águas resíduárias Ieropoulos et al. (2010), usaram esgoto sanitário; Gil et al. (2003) água resíduária sintética; Larrosa-Guerrero et al. (2010) trabalharam com efluente de cervejaria.

Na Tabela 3-1 estão apresentados alguns dos substratos aplicados às CCM. Torna-se fácil ver que a maioria das pesquisas concentram no tratamento de esgoto doméstico e águas resíduárias artificiais que o simulam. Isso acontece visto que o tratamento de esgoto sanitário é algo de interesse global, e o tratamento desse tipo de efluente demanda grandes gastos energéticos, sendo, portanto, grande o interesse pelo tratamento de esgoto sanitário e a geração de energia elétrica por meio dele.

Tabela 3-1 - Tipos de substratos aplicados a CCM

Substrato	Potência ou Corrente	Referência
Glicose	387 mA/m ²	ZHAO et al. (2012)
Água resíduária artificial com sacarose	74,64 mW/m ²	JIA et al. (2014)
Esgoto sanitário	1,7mA	GIL et al. (2003)
Efluente de cervejaria	92,8mW/m ²	LARROSA-GUERRERO et al. (2010)
Esgoto sanitário	61,8 mW/m ²	LUO et al. (2012)
Efluente de cervejaria	435mW/m ²	WANG, FENG & LEE (2008)
Água resíduária artificial	2,13mW	REN et al. (2014)
Esgoto sanitário	494mW/m ²	LIU & LOGAN (2004)
Glucose	262mW/m ²	LIU & LOGAN (2004)
Esgoto sanitário reforçado com acetato de sódio	1210mW/m ²	LIU, CHENG & LOGAN (2005)
Água resíduária artificial	248W/m ³	AELTERMAN et al. (2006)
Solução de glicose e ácido glutâmico	11,5A/m ²	ZENG et al. (2010)
Acetato e Glicose	460mW/m ²	OH & LOGAN (2007)
Acetato	22,8mW/m ²	AN et al. (2014)
Água resíduária artificial	4,9mW/m ²	SHAHGALDI et al. (2014)
Esgoto sanitário	240mW/m ²	HAYS, ZHANG & LOGAN (2011)
Água resíduária artificial	22,67mW/m ²	CAMPO et al. (2014)

Na CCM o substrato é considerado um dos fatores mais importantes que afeta a geração de eletricidade (LIU et. al., 2004). Ela influencia diretamente no desempenho da CCM (CHAE et. al., 2009). Para mostrar essa influência do substrato na CCM John

& Lopes (2012) testaram eletrodos de ferro em dois substratos diferentes, meio lactato e meio mineral. A CCM se comportou de maneira diferente em cada meio, sendo que em meio lactato o potencial acumulado foi de 0,758V e em o meio mineral foi de 6,843V. A toxicidade do meio lactato aumentou. O aumento de toxicidade do meio lactato causando a mortandade de microrganismos, a diminuição do pH para um pH diferente do ótimo para a bactéria devido à fermentação do meio e a diminuição no teor de açúcares, causado pelo seu consumo do substrato são apontados como os responsáveis pelo menor potencial acumulado no meio lactato (JOHN & LOPES, 2012).

A CCM surge também como uma alternativa de energia limpa, que se torna interessante visto que facilita a conversão *in situ* de substrato orgânico para energia elétrica (MOHAN et al., 2008).

Segundo Zhang (2013), futuramente a CCM será utilizada não só para o tratamento de águas residuárias, mas também para dessalinização e aplicação de biossensores (LUO et al., 2012; ABREVAYA et al., 2014), o que mostra um grande avanço na área de pesquisa ocorrido nos últimos anos.

No entanto, a potência gerada pela CCM ainda é baixa em relação às outras fontes de bioenergia o que faz com que as mesmas não sejam viáveis economicamente (LIU & LOGAN, 2004). Esse fato relatado por Liu & Logan (2004) não mudou muito até 2014 e as CCM ainda apresentam um alto custo, associado aos materiais (membranas de troca de prótons e eletrodos principalmente) necessários à sua construção. Rittmann (2008) reporta a necessidade de que durante os próximos anos sejam desenvolvidas pesquisas para que seja alcançada a viabilidade técnica e também econômica das CCM.

3.2. Histórico da CCM

O termo bioeletricidade provavelmente originou-se quando, em 1870, Luigi Galvani realizou uma experiência, na qual observou a contração das pernas de rãs quando essas eram submetidas à descarga de corrente elétrica (RACHINSKI et al., 2010). Em 1912, Michael Cresse Potter demonstrou a liberação de energia elétrica quando *Escherichia coli* e *Saccharomyces* atuaram sobre substrato orgânico. Segundo Rachinsk (2010), em 1931, Cohen, um pesquisador de Cambridge, reavivou a ideia de Potter e descreveu um grupo de células capazes de produzir tensão elétrica de 35 mV e corrente elétrica de 2 mA.

Nos anos seguintes pouco se falou de CCM e de suas aplicações para geração de corrente elétrica e o tema passou a ser visto apenas como curiosidade científica. Em 1960 com o objetivo de gerar energia elétrica e degradar resíduos orgânicos produzidos durante as viagens espaciais a Agência Espacial Americana (NASA *National Aeronautics and Space Administration*) demonstrou interesse pelas células combustíveis microbianas fazendo-as voltar a causar um novo interesse na comunidade científica.

Segundo Logan (2003), no início da década de 60, as CCM se tornaram disponíveis para venda comercial, sendo usadas como fonte de energia para rádios receptores e luzes sinalizadoras em alto mar. No entanto, não alcançaram sucesso comercial, desaparecendo do mercado devido à baixa aceitação.

Em 1962 Rohrback projetou uma CCM, na qual *Clostridium butyricum* era usada como catalisador na geração de hidrogênio através da fermentação da glicose. Segundo Rachinsk et al. (2010), em 1966 Williams apresentou à comunidade científica várias células combustíveis microbianas que utilizavam palha de arroz, que ligadas em série, produziram corrente elétrica de 40 mA com tensão de 6V.

Segundo Rachinsk et al. (2010), com desenvolvimento de formas alternativas mais viáveis tecnicamente como células fotovoltaicas, o interesse pelas CCM foi reduzido e as pesquisas para seu desenvolvimento foram deixadas de lado. Na década de 80 junto com a crise do petróleo o interesse pelas CCM voltou. Karube et al. (1986) avaliaram a geração de corrente elétrica de aproximadamente 300mA empregando

Anabaeba ssp., a qual foi inserida em uma célula combustível com ácido fosfórico como eletrólito.

Pant et al. (2010) apresentaram dados do sistema de busca Scopus que exibe o aumento de 60 vezes do número de artigos publicados entre 1988 e 2009 que continham palavra chave “células combustíveis microbianas”. A maioria desses trabalhos encontra-se em países como nos EUA e China.

Ao se realizar uma busca no Science Direct utilizando a palavra-chave “células combustíveis microbianas” é possível ver que o aumento do numero de pesquisas de 2009 para 2013 foi de aproximadamente 145%. Tal informação pode ser vista na Figura 3.2.

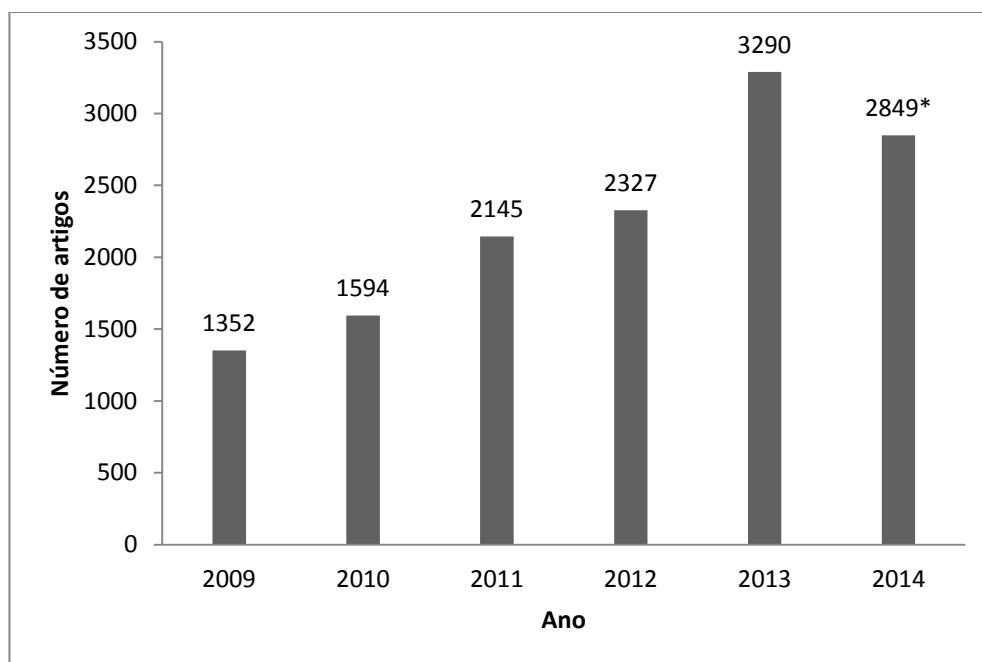


Figura 3.2 - Número de artigos retornados quando usado as palavras chaves "células combustíveis microbianas" no sistema de busca Science Direct

*Dados obtidos até o dia 24/08/2014

Apesar do progresso significativo na quantidade e na qualidade das pesquisas realizadas sobre CCM ainda é necessário uma otimização maior para que a produção de eletricidade seja viável em larga escala (LOVLEY, 2006).

3.3. Configurações de CCM

A configuração de uma CCM é uma característica importante e por isso diversos pesquisadores (LIU & LOGAN 2004; DU et al., 2007; MOHAN et al. 2008; MARCON 2011; OH et al., 2010; HAYS et al. 2011; ZHANG et al. 2013; REN et al. 2014; AN et al. 2014) desenvolveram modelos de CCM ao longo dos anos visando melhorar o desempenho deste tipo de célula.

A busca pela melhor arquitetura da CCM é talvez um dos maiores desafios da área. A configuração ideal depende, principalmente, do objetivo principal, se é produzir energia ou tratar o efluente (AHN et al., 2014). Uma CCM pode apresentar varias configurações e na literatura ainda não há um consenso de qual é a melhor configuração para a CCM.

Na Figura 3.3 esta representada uma divisão da CCM em função da posição do cátodo.

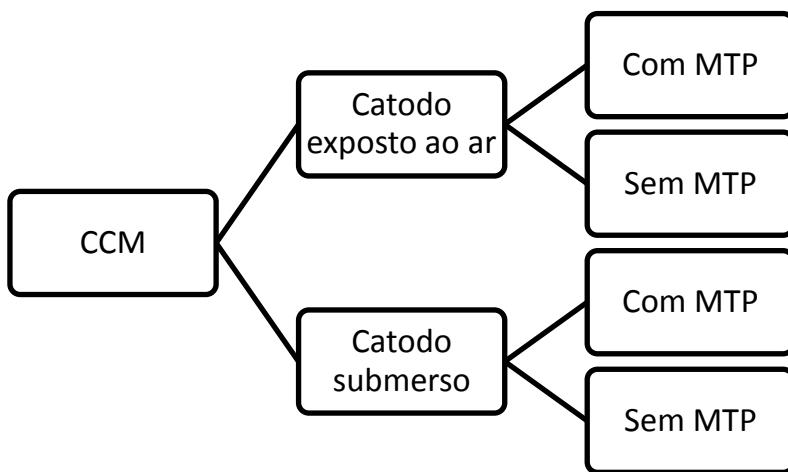


Figura 3.3 - Subdivisões na classificação da CCM.

Adaptado MARCON (2011)

A busca por uma arquitetura ideal atrai muitos pesquisadores, OH et al. (2010), por exemplo, partindo do modelo de uma CCM característica, descreveram o uso de uma CCM característica modificada, que utilizava biofilme fermentativo no ânodo e biofilme redutor no cátodo.

A potência encontrada nesse tipo de sistema para tratamento de águas residuárias doméstica ou industrial variou de 4 a 15 W/m³. O modelo descrito por eles pode ser verificado na Figura 3.4.

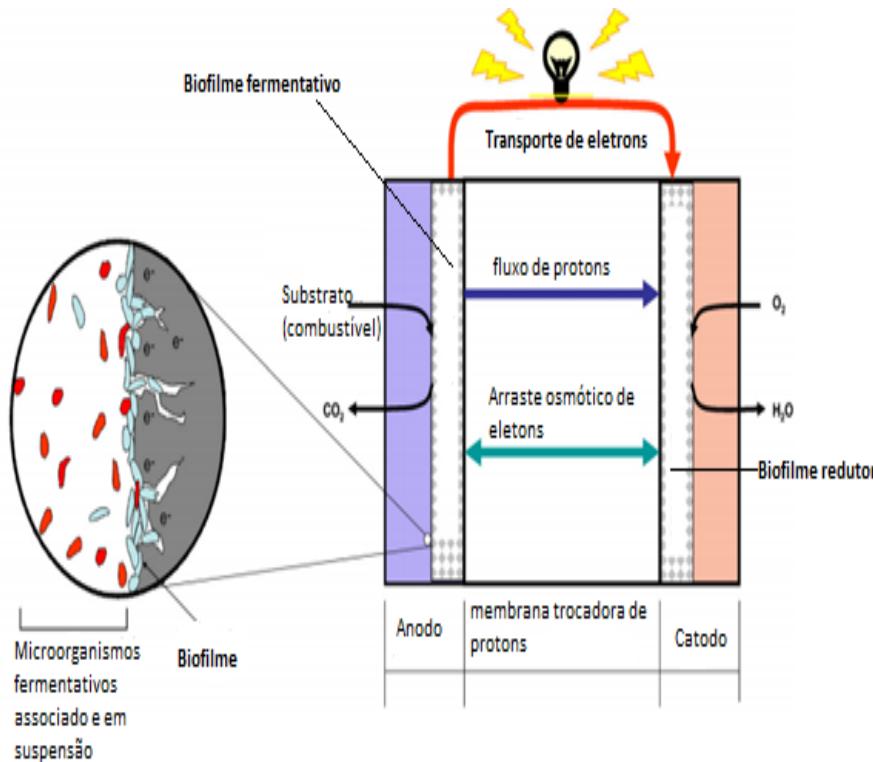


Figura 3.4 Esquema do funcionamento de uma célula combustível microbiana.

Adaptado de OH et al. (2010)

Ahn et al. (2014), em seus estudos, defendem o uso de CCM compactas, compostas por uma única câmara e que trabalhe com baixo tempo de detenção hidráulica. Eles acreditam que essa seja a configuração mais promissora, uma vez que evita a necessidade de uso de membrana por ocorrer transferência passiva de oxigênio para o cátodo.

O uso de células combustíveis microbianas compactas é defendido por diversos autores. Marcon, Marques & Daniel (2012) testaram dois modelos de CCM. A primeira CCM era composta de uma única câmara anaeróbia com fluxo ascendente (Figura 3.5), baseada na concepção de CCM a ar de Liu & Logan (2004), Du et al. (2007), Mohan et al. (2008), Zhang et al. (2013) na qual o cátodo é exposto diretamente ao ar atmosférico permitindo o uso do oxigênio deste como acceptor final de elétrons. A segunda CCM

(Figura 3.6) era composta de um reator anaeróbio e um aeróbio acoplado em um único módulo tubular feito de PVC. A câmara aeróbia foi aerada por aerador submerso e não foi usada membrana trocadora de prótons visto que segundo Jang (2004) ao se tratar água residuária com alta concentração de sólidos não é recomendado uso de MTP, uma vez que gera a necessidade de constante troca e consequentemente um alto custo. A potência máxima média obtida foi de 536 mW m^{-2} e de 40 mW m^{-2} para a CCM primeira e segunda respectivamente.

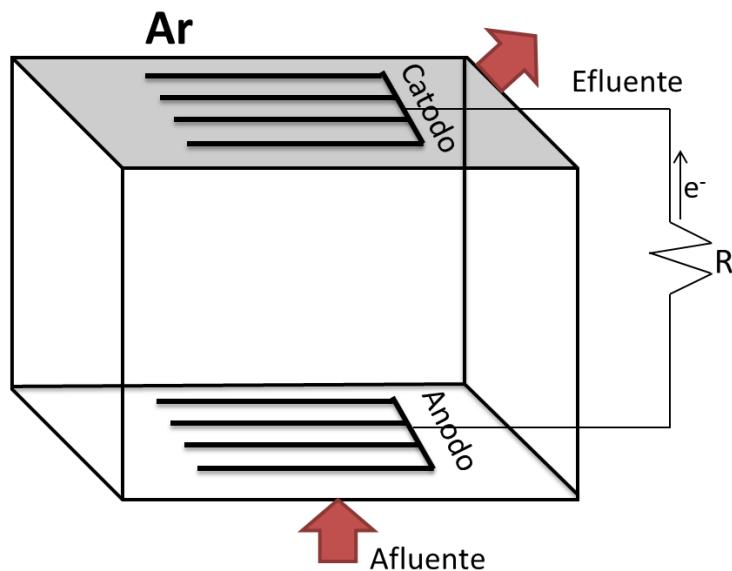


Figura 3.5 - Esquema da CCM I
Adaptado de Marcon, Marques & Daniel (2012)

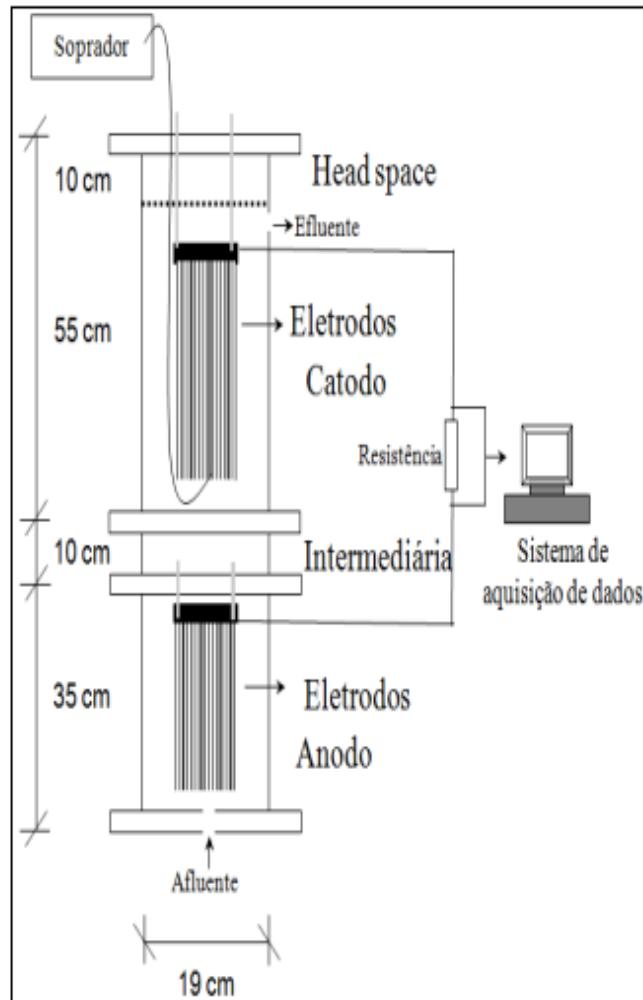


Figura 3.6 - Esquema da CCM II
Adaptado de Marcon, Marques & Daniel (2012)

Outros defensores das CCM compactas, Zhang et al. (2013), propõem ainda o uso de uma camada de eletrodos embalados de baixo custo sob a superfície do reator (exposto ao ar) e apoiados em uma membrana separadora de íons que evite a transferência do oxigênio para a zona anaeróbia criada no fundo do reator. (Figura 3.7).

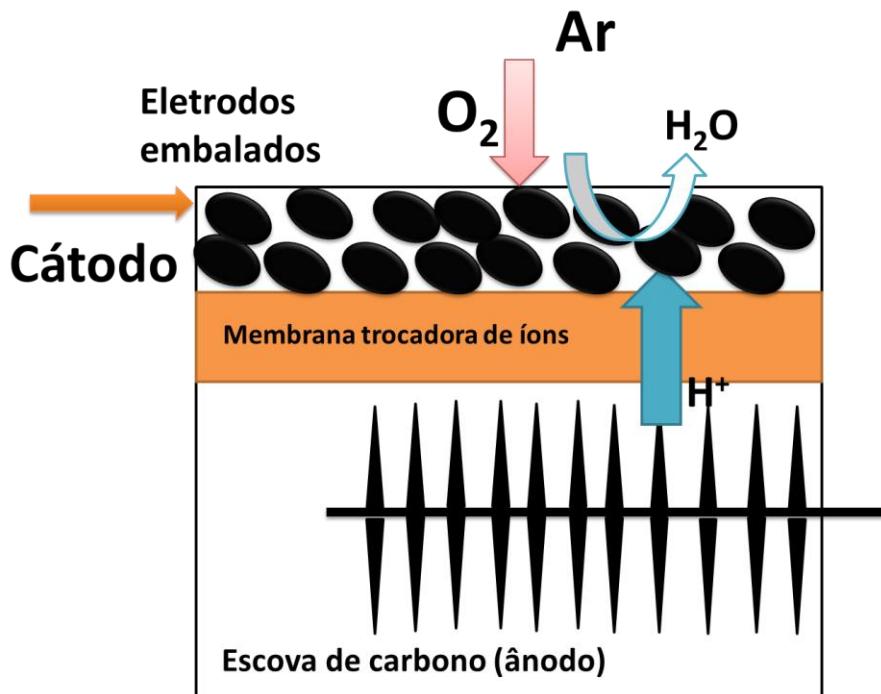


Figura 3.7 - Diagrama da CCM a ar com membrana de troca iônica como separador.

Fonte: ZHANG et al (2013)

O modelo de CCM compacto na qual o cátodo esteja exposto diretamente ao ar é interessante, visto que não possuem necessidade de aeração, não fazem uso de membranas e devido a isso possuem um valor agregado menor, além do que, podem ser adaptados para as estações anaeróbias já existentes.

Para tornar as células combustíveis microbianas ainda mais compactas e eficientes Liu, Cheng & Logan (2005) testaram aproximar os eletrodos. A geração de energia aumentou de 720 mW/m^2 para 1210 mW/m^2 apenas por meio da diminuição da distância entre o ânodo e cátodo de 4 para 2 cm.

Hays, Zhang & Logan (2011) também apostaram na proximidade dos eletrodos para melhorar a eficiência da CCM, no entanto eles observaram que essa proximidade poderia gerar curto-circuito e para evitar isso eles fizeram uso de uma membrana separadora de prótons. Com isso os eletrodos ficaram mais próximos, pôde-se usar um maior número de eletrodos e a CCM se tornou-se mais compacta.

Outra forma de tornar a célula compacta é dividindo a CCM em unidades menores e fazendo-a trabalhar conectada em série. Essa divisão da célula diminuiria o espaçamento entre os eletrodos e aumentaria a área de superfície específica (LIU et al., 2008).

No entanto, para alguns autores (ALTERMAN et al., 2006; OH & LOGAN, 2007), apesar de aumentar a tensão de uma CCM, ligar os reatores individuais em série poderia ocasionar uma inversão de carga, resultante da inversão de polaridade de uma ou mais células e consequentemente isso poderia produzir uma perda da potência gerada.

Para testar a eficiência de se ligar um sistema em série, Ren et al. (2014) utilizaram quatro reatores individuais ligados por um circuito elétrico com quatro cátodos (reatores) conectados entre si e alimentados em fluxo contínuo (Figura 3.8). A energia produzida pelas quatro CCM ligadas em série ($2,12 \pm 0,03$ mW, 200 W) foi o mesmo que a energia somada (2,13 mW, 50 W) produzida pelas quatro CCM individuais operando em batelada. Vê-se que é possível prever o comportamento de um sistema ligado em série observando o comportamento de cada célula individualmente.

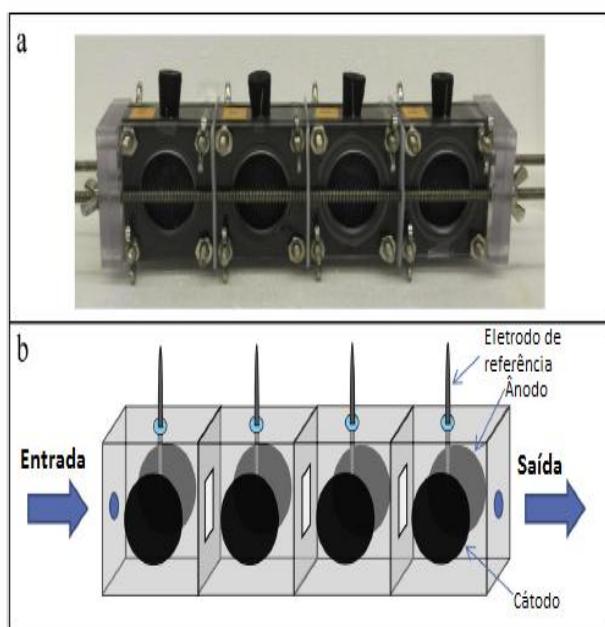


Figura 3.8 - Configuração das quatro CCM hidráulicamente ligadas
 (a) imagem que mostra a estrutura exterior e (b) desenho esquemático que mostra a ligação hidráulica. Fonte: Ren et al., (2014)

No entanto, é preciso lembrar que esses sistemas são testados em escala de bancada e que aumentar à escala de operação pode fazer com que outros parâmetros, como distância entre os eletrodos, uso de membranas e resistência interna (LIU et al., 2008), sofram alterações.

3.4. Tipos de membranas

Diversos fatores ligados à construção das células combustíveis microbianas afetam a eficiência e o custo da mesma. Pode-se considerar que o uso de membranas trocadoras de íons seja um dos fatores limitantes para a aplicação em escala real da CCM (KIM et al., 2007; LOGAN et al., 2008; XU et al., 2012; LEONG et al., 2013; SHAHGALDI et al., 2014).

Materiais porosos que permitam a transferência de íons são amplamente utilizados em células combustíveis microbianas de duas câmaras. Esses materiais porosos são comumente chamados de membranas e têm como função separar as soluções do ânodo e do cátodo (JOHN & LOPES, 2012). Há basicamente três tipos de membranas, as de troca de cátions, as troca de ânions e as bipolares. As bipolares consistem em uma membrana de troca de cátions e outra de troca de ânions (LOGAN, 2008; LEONG et al., 2013).

O uso de membranas pode afetar diversos fatores na CCM como o aumento resistência interna, difusão de oxigênio, a perda de substrato e grande variação de pH entre as câmaras (ZHU et al., 2011; LEONG et al., 2013).

A resistência é um fator que diminui a eficiência da CCM e a maior parte da resistência total de uma CCM em operação é devido à resistência interna (FAN, SHARBROUGH & LIU, 2008). A resistência interna é constituída principalmente pelas resistências do ânodo, do cátodo e da membrana (LEONG et al, 2013). A solução para diminuir a resistência interna seria então o uso de membranas com baixa resistência. No entanto, Zhao et al. (2009) verificaram que o uso de membranas com baixa resistência, como membranas de microfiltração, também apresentam uma baixo desempenho porque o oxigênio e o substrato atravessam a membrana e afetam na densidade de potência produzida.

A difusão do oxigênio do cátodo para o ânodo (câmara anaeróbia) é uma questão muito importante no desempenho de uma CCM. Essa difusão pode causar uma perda de tensão devido a um aumento no potencial redox ou devido ao crescimento de microrganismos aeróbios na câmara anaeróbia (OH et al., 2010). Além disso, uma vez que o oxigênio é um receptor de elétrons favorável, ele irá competir com o ânodo reduzindo ,portanto, a transferência de elétrons entre as câmaras. A difusão de oxigênio deve ser minimizada a partir do uso de uma membrana densa ou através do uso de um eliminador químico de oxigênio (LEONG et al., 2013).

Segundo Pandit et al. (2012), assim como o oxigênio, o substrato também podem cruzar as membranas saindo da câmara anaeróbia do ânodo para a câmara do cátodo, sentido oposto ao da difusão de oxigênio. Quando esse substrato difundir para dentro da câmara do cátodo, ele será oxidado na superfície do cátodo por bactérias aeróbias, produzindo elétrons extras no cátodo, o que irá criar uma curto-circuito interno na CCM e reduzirá a eficiência da mesma.

As membranas usadas para ajudar a reduzir a difusão do oxigênio e o cruzamento de substrato na CCM, gradualmente provocam uma grande variação de pH entre as câmaras do ânodo e do cátodo o que podem reduzir drasticamente o desempenho da CCM (PANDIT et al., 2012; LEONG et al., 2013)

Essa interferência da membrana na CCM fez a comunidade científica se dividir em dois grupos: o primeiro trabalha na pesquisa de novas tecnologias de membranas que sejam mais acessíveis e interfiram menos no funcionamento da CCM (BEHERA et al, 2010; XU et al, 2012, WINFIELD et al., 2013b), o segundo defende a construção de CCM sem o uso de membranas (LOGAN 2008; LIU & LOGAN 2004).

A membrana Nafion 117 é atualmente a mais utilizada. Segundo Ramkumar (2012) isso decorre devido às suas excelentes propriedades, como estabilidade térmica, resistência a materiais corrosivos, boa resistência mecânica, permeabilidade seletiva para o transporte de cátions e fácil transporte de água. No entanto, ela apresenta um alto custo.

Para diminuir esse alto custo, estudos sobre os tipos de membranas utilizadas aumentam cada vez mais. Diversos autores relatam avanços na tecnologia de membranas bem como o uso de novos materiais para essa função. Winfield et.al.

(2013a) utilizaram borracha natural, Behera et al. (2010) utilizaram cerâmica e Winfield et.al. (2013b) testaram BioBag (saco simples compostável biodegradável).

A cerâmica utilizada tanto por Behera et al.,(2010) e Winfield et.al., (2013b) é altamente atraente pois possui um baixo custo e uma grande disponibilidade em países em desenvolvimento. O BioBag (Winfield et.al., 2013b) possui um custo baixo e pode ser obtido na maioria dos sistemas de resíduos de alimentos domésticos, no entanto assim como a borracha natural (Winfield et.al., 2013b) é degradável e torna-se atraente para aplicações de curto prazo.

A Tabela 3- 2 Apresenta a comparação de desempenho entre algumas membranas utilizadas em CCM.

Tabela 3-2 Comparativo de rendimento entre membranas utilizadas em CCM.

Tipo de membrana	Performance	Referencia
Selemion HSF, Nafion 117, Membrana Politetrafluoroetileno (PTFE)	<ul style="list-style-type: none"> Membrana Selemion com menor resistência interna ($1082\pm193\ \Omega$) e difusividade de oxigênio ($0,08\text{ cm}^2/\text{s}$) apresentou o maior geração entre as CCM. Preço Selemion (U\$ 400/m²) é mais barato do que a membrana Nafion (U\$1500/m²). 	LEFEBVRE et al. (2011)
Cilindro de barro e Membrana Nafion 117 Pote de barro e Membrana Nafion 117	<ul style="list-style-type: none"> A membrana de cilindro de barro tem uma resistência interna (69Ω) inferior à membrana Nafion (96Ω), consequentemente, apresenta maior taxa de transferência de prótons. O cilindro de barro apresentou potencial (circuito aberto) de 715 mV, e poder geração de $48,30\text{ mW/m}^2$, a eficiência de remoção de DQO foi de $81.8\pm1.8\%$. A Membrana Nafion 117 apresentou potencial (circuito aberto) de 655 mV, a densidade de potência $28,27\text{ mW/m}^2$, a eficiência de remoção de DQO foi de $79.4\pm2.2\%$ e CE 14,2%. Pote de barro apresentou menor resistência interna facilitou a transferência de prótons, produziu tensão (circuito aberto) de 0,772 V, densidade de potência máxima de 50 mW/m^2, e a eficiência de remoção de CQO (96,5%). 	JANA, BEHERA & GHANGREKAR (2010)
Ultrafiltração de membrana (UF) e membrana Nafion	<ul style="list-style-type: none"> Densidade de potência máxima pela membrana ultrafiltração ($53,5\text{ mW/m}^2$) foi é ligeiramente inferior à Membrana Nafion ($55,7\text{ mW / m}^2$). Não ocorreu problemas de diferença de pH ao utilizar uma membrana de ultrafiltração. 	KIM et al. (2012)

Membrana de acetato de celulose de microfiltração (CAMF) e Membrana Nafion 117	<ul style="list-style-type: none"> A membrana CAMF tem resistência interna quase semelhante ($263\ \Omega$) à da membrana Nafion ($267\ \Omega$). A densidade de potência máxima para a membrana CAMF ($0.831\pm0.016\text{ W/m}^2$) foi apenas ligeiramente inferior à da membrana Nafion ($0.8727\pm0.021\text{ W/m}^2$). O fluxo de oxigênio foi maior do cátodo para a câmara de ânodo através da utilização CAMF. Baixa resistência interna da membrana MF ($248\ \Omega$) em relação à PEM (672Ω), também produziu maiores valores de tensão de saída ($0,59\text{ V}$), e densidade de potência (214 mW/m^2) entre as membranas testadas. A membrana de microfiltração apresentou maior remoção de DQO ($9.6\pm2,4\%$) que a membrana Nafion (remoção de DQO $9.2\pm1,0\%$). 	TANG et al. (2010) SUN et al. (2009)
Membrana de ultrafiltração (UFM-1 K, UFM-5 K, UFM-10 K), Membrana de Microfiltração (MFM) e Membrana Nafion 117	<ul style="list-style-type: none"> Nafion tem o menor coeficiente de difusão de substrato e oxigênio ($D_s = 1.47\times10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_o = 3.8\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$) e MFM tem o maior ($D_s = 1.02\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_o = 9.96\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$). UFM-10K apresentou a maior resistência interna ($713\ \Omega$) e produziu a menor potência gerada (54 mW / m^2). UFM-1K produziu a maior densidade de potência (324 mW / m^2) 	HOU, SUN & HU (2011)

Fonte: Adaptado LEONG (2013)

Apesar do número elevado de pesquisas para o desenvolvimento de membranas que interfiram menos no funcionamento da CCM e apresentem um baixo custo ser grande, alguns pesquisadores defendem que o uso de membranas muitas vezes torna a CCM inviável para implantação em escala real, como é o caso de Logan (2008) que defende que sejam feitas mais pesquisas de CCM que não utilizem membranas trocadoras de íons.

Pesquisadores como Behera et.al. (2010), ao compararem a geração de potência entre duas CCM verificaram que a não utilização de membranas pode aumentar a geração de potência da CCM, pois a CCM sem membrana trocadora de íons gerou uma potência de $2,3 \text{ W/m}^3$ e a CCM com membrana trocadora de íons gerou uma potência de $0,53\text{W/m}^3$.

Há muitas vantagens em se usar modelos de CCM sem membranas, como solução de alguns problemas como bioincrustação e aumento da resistência interna. Além disso, também reduziria o custo de material para construção da CCM (ZHU et al, 2011).

No entanto, a tecnologia de operar uma CCM sem membrana não é ideal para operações de longo prazo, devido à sua elevada difusão de oxigênio e de substrato, o qual pode diminuir drasticamente o desempenho da célula combustível microbiana (LIU & LOGAN, 2004; GHANGREKAR et al., 2007; LEONG et al., 2013).

3.5. Eletrodos Aplicados

Assim como o tipo de membrana utilizada na CCM vai interferir na eficiência da mesma, o material do eletrodo interfere no processo. Logo o desempenho e o custo do material utilizado no eletrodo é de grande importância no projeto de uma CCM.

Segundo Logan (2008), o ânodo de uma CCM deve ser feito de um material que seja um bom condutor elétrico, não apresente características corrosivas, apresente uma alta porosidade, e seja biocompatível, uma vez que é essencial que bactérias possam nele se desenvolver, além disso ele deve ser viável economicamente e fácil de obter.

Apesar da alta condutividade elétrica, a maioria dos pesquisadores evitam utilizar metais no ânodo, pois os metais são corrosíveis e isso pode ocasionar a toxicidade do meio, prejudicando os microrganismos presentes na CCM (JOHN & LOPES, 2012). Além disso, a superfície lisa de metais não facilita a aderência de bactérias (WEI, LIANG & HUANG, 2011). Um exemplo de metal utilizado em CCM é o aço inoxidável que foi utilizado por Dumas et al. (2007).

As pesquisas concentram-se, portanto, na utilização de materiais não metálicos como os derivados do carbono e uma vez que eles apresentam alta condutividade e são propícios ao crescimento de microrganismos (JOHN & LOPES, 2012).

Os materiais derivados de carbono podem ser divididos em três grupos: os de estrutura plana (papel carbono, placas ou folhas de grafite e tecido de carbono), de estrutura embalada (grafite ou carbono granular) e os de estrutura em escova (escova de grafite). Dentre esses materiais destacam-se: o papel de carbono (ZHANG et al., 2012; JIA 2014), malha de carbono (LARROSA-GUERRERO et al., 2010; LIU et al., 2012; REN et al., 2014), véu de carbono (WINFIELD et al., 2013), filtro de carbono (CUI et al., 2014), carbono vítreo reticulado (LEPAGE et al., 2014), filtro de grafite (GIL et al., 2003; ZHANG et al., 2012) espuma de grafite (KRAMER, 2012), e barras de grafite (MARCON, 2011; CAI et al., 2013, SAJANA et al., 2014).

Na Figura 3.9 estão representadas imagens dos principais materiais utilizados em eletrodos para CCM. Na Tabela 3- estão representados os resultados dos principais materiais utilizados para confecção dos ânodos em CCM.



Figura 3.9 Principais materiais utilizados em eletrodos para CCM

(A) Papel carbono; (B) Placa de grafite; (C) Pano de carbono; (D) Malha de carbono; (E) Grafite granular; (F) Carbono granular ativado; (G) Feltro de carbono; (H) Carbono vítreo; (I) Escova de carbono; (J) Malha de aço inoxidável. FONTE WEI et al. (2010)

Tabela 3-3 - Diferentes matérias utilizados nos eletrodos dos ânodos das CCM

Material do eletrodo	Potência máx	Corrente máx	Voltagem máx	Referência
Pano de carbono	92.8mW/m ²	_____	_____	LARROSA-GUERRERO et al.(2010)
Feltro de grafite	_____	1.6mA	_____	GIL et al. (2003)
Véu de carbono	_____	60 A/m ³	_____	WINFIELD et al. (2013)
Carbono vítreo	22 mW/m ²	_____	_____	LEPAGE et al. (2014)
Placas de grafite	3.98 mW/m ²	_____	_____	SAJANA et al. (2014)
Papel de carbono	_____	_____	682,64 mV	JIA et al. (2014)
Placa de carbono	1.17 mW/m ²	_____	_____	IEROPOULOS et al. (2010)
Barra de grafite	150mW/m ²	_____	_____	MARCON (2011)
Feltro de carbono	990mW/m ²	_____	_____	CUI et al. (2014)
Papel de carbono	32.7 mW/m ²	210 mA/m ²	_____	ZHANG et al. (2012)
Feltro de grafite	109.5 mW/m ²	350 mA/m ²	_____	ZHANG et al. (2012)
Barra de grafite	_____	_____	71mV	CAI et al. (2013)
Espuma de Grafite	0.08 mW	_____	_____	KRAMER (2012)
Pano de carbono	2.13 mW	_____	_____	REN et al. (2014)
Aço inoxidável	23 mW/m ²	_____	_____	DUMAS et al (2007)

Já o material para o cátodo deve possuir as mesmas características do ânodo, no entanto não precisa ser propício ao crescimento de microrganismos já que muitas vezes não se utilizam bactérias no cátodo (JOHN & LOPES, 2012).

3.6. Efeito do Biofilme

Outro fator que interfere na eficiência de uma CCM é a composição do biofilme. O biofilme trata-se de uma matriz polimérica de aspecto compacto e gelatinoso, aderida a uma superfície sólida, estando na maior parte das vezes imersa em meio líquido; constituída essencialmente por microrganismos, substâncias extracelulares poliméricas, que os mesmos excretam, e água (CHARACKLIS et al., 1981).

A maioria dos esforços para aperfeiçoar a geração de energia elétrica pelas células combustíveis microbianas concentra-se em modificações na arquitetura e nos materiais das membranas e dos eletrodos, dando pouca importância às propriedades dos microrganismos que constituem o biofilme (MALVANKAR, 2011).

Segundo Zhao (2012), um dos principais campos a serem explorados para aumentar e impulsionar as pesquisas a cerca das CCM é o estudo dos microrganismos que compõe o biofilme. Allen (1993) já alertava para a importância do biofilme para geração de eletricidade a partir das células combustíveis microbianas ao afirmar que a atividade microbiana no ânodo é essencial para liberar elétrons a partir da degradação da matéria orgânica e assim sustentar a geração de eletricidade.

Em seus estudos a partir da realização de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, Malvankar (2011) demonstrou que uma maior condutividade do biofilme reduziu a resistência ao fluxo de elétrons através do mesmo. Esse resultado sugere que utilizar um biofilme com maior condutividade associada pode ser uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência da CCM.

A Figura 3.10 representa um esquema do funcionamento de uma CCM mostrando o fluxo de elétrons através dos eletrodos e também através do biofilme no ânodo.

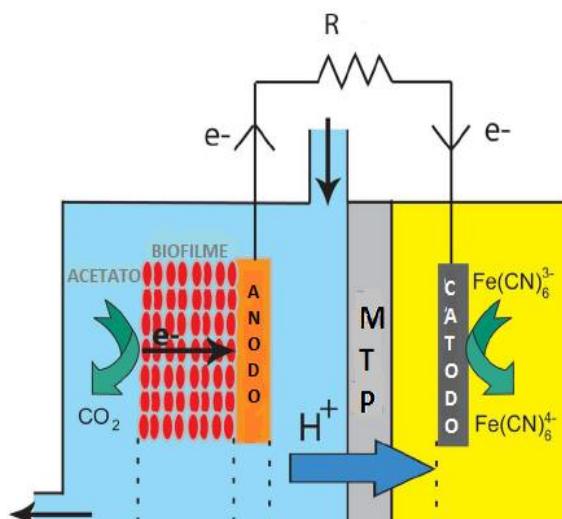


Figura 3.10 - Esquema do funcionamento de uma CCM
Adaptado de MALVANKAR et. al. (2011)

O início do processo de formação do biofilme ocorre durante a inoculação do eletrodo e por isso essa torna-se uma etapa fundamental na vida de uma CCM, visto que dependendo do tipo de microrganismo inoculado o tempo de maturação é diferente e consequentemente o tempo para obtenção das máximas correntes também será diferente, visto que segundo Zhao (2012), as CCM apresentam melhores desempenhos quando o biofilme já está maduro.

Apesar da condutividade do biofilme não ser o único fator limitante na produção líquida de corrente, sabe-se que é possível aumentar ainda mais a eficiência na CCM utilizando biofilmes microbianos com maiores condutividades (MALVANKAR, 2011).

3.7. Aplicação

A produção de energia elétrica é uso mais direto e mais óbvio das células combustíveis microbianas. Uma CCM pode funcionar por longos períodos de tempo com capacidade de manter dispositivos elétricos de pequeno porte, em áreas remotas.

Isso se torna interessante visto que permite o uso de pequenos aparelhos elétricos, como sensores online e transmissores de dados (RACHINSKI et al., 2010). Segundo Franks et al (2010), é possível gerar energia através da oxidação microbiana de substratos orgânicos em sedimentos marinhos anóxicos através de CCM bentônica. Eles conseguiram alimentar boas meteorológicas a partir dessa energia permitindo-lhes operar continuamente e sem a necessidade de substituir as baterias. Segundo Marcon (2011), para esse uso, há também a possibilidade de se agregar acessórios como capacitores e conversores para minimizar o problema da tensão e corrente que se encontram ainda abaixo do desejado.

No entanto, a geração de eletricidade não é o único uso das células combustíveis microbianas. Uma CCM pode ser usada como sensor para DBO (GIL, 2003; CHANG et al., 2004; MOON et al., 2006; KUMLANGHAN et al., 2007; LORENZO et al., 2009; RACHINSKI et al., 2010; ABREVAYAA et al, 2014), tratamento de efluentes (LARROSA-GUERRERO et al., 2010; RACHINSKI et al, 2010; MARCON, 2011; LOGAN, 2008; JIA et al., 2014) e dessalinização (LUO et al., 2012).

Segundo Rachinski et al (2010), o princípio da CCM pode ser aplicado à construção de biosensores para determinação rápida da DBO, com os micro-

organismos atuando como sensores e a corrente elétrica ou potencial gerado atuando como indicadores. Segundo Gil et al. (2003), uma vez que a concentração do substrato determina a quantidade de energia gerada pela CCM, o dispositivo pode ser facilmente usado como um sensor de DBO em substituição ao método aprovado pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA – American Public Health Association) que tem um tempo de resposta de 5 dias. Portanto, o uso da CCM como sensor de DBO permitiria um monitoramento em tempo real dessa variável.

Para comprovar a possibilidade de usar a CCM como biossensor de DBO Lorenzo et al., (2009) testaram uma CCM a ar com volume de 12,5 cm³ e com TDH de 40 min. Eles operaram o sistema por 7 meses e conseguiram uma boa relação linear entre a geração de energia elétrica e a determinação da DBO.

Segundo Abrevaya et al. (2014), o principal problema a ser resolvido por qualquer método que vise medir a DBO de forma rápida é evitar ou controlar a possível diferença entre o método de medição de DBO₅ (padrão) e de DBO instantânea, que depende principalmente da composição da água. Essa diferença está ligada a polímeros de cadeia longa como a celulose ou o amido que não são facilmente biodegradáveis, sendo assim o resultado fornecido pela CCM pode corresponder apenas à DBO instantânea presente numa dada amostra e não representar de forma eficaz a DBO₅ padrão.

O uso da CCM para tratamento de efluentes, embora ainda esteja em desenvolvimento, também deve ser considerado, visto a possibilidade do aproveitamento de efluentes líquidos para a geração de energia elétrica.

Segundo Rachinski et al. (2010), os efluentes provenientes, principalmente, das indústrias de processamento de alimentos ou da pecuária de animais em regime de confinamento são ideais para o bioprocessamento, pois contêm altos níveis de material orgânico facilmente degradável, cujo resultado é um saldo positivo de energia ao final do processo. Portanto o uso da CCM para tratamento desse efluente e concomitante produção de energia elétrica seria uma forma útil de reduzir os custos oriundos do tratamento de efluentes.

Para Marcon (2011), as pesquisas sobre o uso das CCM para tratamento de efluentes devem convergir na possibilidade de adaptação das ETE já existentes de forma a minimizar os custos de implantação do sistema.

Carvalho (2010) vai além e afirma que no futuro as CCM poderão ser utilizadas em casas autossustentáveis para o tratamento das águas residuais provenientes da habitação. Ele sugere um modelo semelhante à Figura 3.11 com uma possível estratégia de implementação de uma CCM a nível doméstico, onde através do crescimento e desenvolvimento de organismos multicelulares sob uma superfície é possível obter um ambiente anaeróbio (os organismos multicelulares impediriam a intrusão de uma elevada quantidade de O₂ para o ânodo) e maximizaria a produção de energia. .

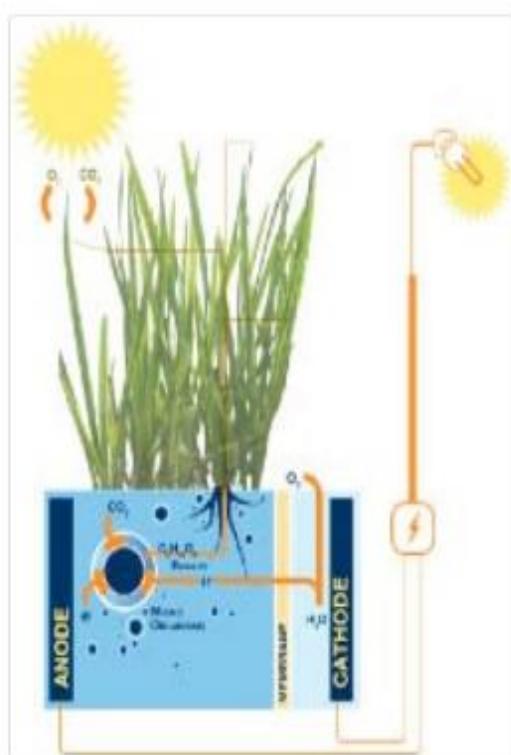


Figura 3.11 - CCM com anaerobiose natural
FONTE: (Strik et al., 2008)

As CCM juntamente como outras energias “limpas” como a energia solar, eólica, geotérmica, das ondas e das marés, contribuem para que no futuro haja uma abolição do uso de combustíveis fósseis e além disso as CCM representam um avanço na busca de processos sustentáveis.

3.8. O efeito das Variáveis Físico-Químicas

3.8.1. Temperatura

A temperatura é um fator determinante para tratamentos de efluentes, visto que ela interfere diretamente no metabolismo celular das bactérias. Sabe-se que é da natureza da comunidade microbiana apresentarem temperaturas ótimas de atividade (LARROSA-GUERRERO, 2010). Como a maior parte das bactérias usadas para digestão de matéria orgânica preferem ambientes com temperaturas acima de 20°C o tratamento anaeróbio torna-se indicado para regiões tropicais, no entanto isso não impede que regiões de clima temperado possam usar tratamento biológico.

Segundo Wang et. al. (2008), assim como a digestão anaeróbia as células combustíveis microbianas estão fortemente interligadas à temperatura. Com o intuito de difundir a tecnologia para regiões de clima temperado, na qual em algumas épocas do ano a temperatura fica abaixo de 10°C alguns autores estudam a influência da temperatura na digestão anaeróbia e consequentemente na geração de energia elétrica pelas CCM, como é o caso de Larrosa-Guerrero (2010).

O interesse de se produzir energia elétrica por via direta com o uso das células combustíveis microbianas à baixa temperatura é interessante uma vez que as bactérias responsáveis pela produção de biogases apresentam baixa atividade quando em temperaturas inferiores à 10°C (BOHN et. al. 2007). Além disso, as variações de temperatura afetam também a diversidade e quantidade de espécies de microrganismos presentes no lodo biológico (GAO et. al. 2011). Alvarez (2006) relata que é possível se produzir biogás à baixa temperatura, no entanto essa produção não é satisfatória, o que faz com que o estudo do aproveitamento energético das CCM torne-se interessante para baixas temperaturas.

Tabela 3-4 - Resultados básicos publicados em artigos para diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Tipo de CCM	Alimentação	Pmáx (mW/m³)	Referência
4	CCM sedimentar	Sedimentos Marinhos	7,03	SCOTT (2008)
8	2 câmaras	Água residuária artificial	112,26	JADHAV & GHANGREKAR (2009)
8	CCM sedimentar	Sedimentos Marinhos	5,05	HONG(2009)
15	2 câmaras	Acetato	7,3	MIN(2008)
15	CCM sedimentar	Plâncton	210	REIMERS(2007)
20	2 câmaras	Acetato	168,66	MIN(2008)
20	2 câmaras	Água residuária artificial	99,13	JADVAH(2009)
20	CCM sedimentar	Sedimentos Marinhos	26,76	HONG(2009)
25	2 câmaras	Água residuária artificial	140,1	TARTAKOVSKY (2006)
25	1 câmara	Água residuária artificial	90,99	DU (2008)
25	2 câmaras	Água residuária artificial	182	LIU(2007)
30	2 câmaras	Acetato	256,66	MIN(2008)
30	2 câmaras	Água residuária artificial	461,08	VENKATA(2008)
30	2 câmaras	Celulose	150	ISHII(2008)
30	2 câmaras	Etanol	151,17	KIM(2007)
30	2 câmaras	Etanol	171,70	KIM (2007)
30	2 câmaras	Diesel + água subterrânea		MORRIS(2009)
35	2 câmaras	Água residuária artificial	248,69	ALZATE-GAVIRIA(2008)
35	CCM sedimentar	Sedimentos marinhos	57,46	HONG(2009)

Fonte: Adaptado LARROSA-GUERRERO (2010)

É possível observar pela

Tabela 3- que a maioria dos autores realizam suas pesquisas à temperaturas superiores a 20°C. Isso mostra que o aproveitamento energético das CCM para baixas temperaturas ainda não foi muito estudado pela comunidade científica. O aumento das pesquisas para aplicação a CCM a baixas temperaturas é interessante, visto que muitos países do hemisfério norte passam a maior parte do ano submetidos a temperaturas inferiores à 20°C.

Pela

Tabela 3- também é possível ver que a CCM de Jadhav & Ghangrekar (2009) teve um bom desempenho mesmo submetida a uma temperatura de 8°C. No entanto, como afirmam Larrosa-Guerrero et al. (2010), são muitos os fatores que influenciam nesse desempenho e isso torna difícil analisar apenas uma variável para a comparação entre as CCM.

Segundo Larrosa-Guerrero (2010), as mudanças de temperatura, afeta a cinética do sistema, ou seja, afeta a energia de ativação, os coeficientes de transferência de massa e a condutividade da solução. Além disso, também afeta a termodinâmica, como a energia livre de Gibbs e os potenciais do eletrodo.

Larrosa-Gerrero et al. (2010) utilizaram três tipos de reatores diferentes: Um com duas câmaras de CCM, outro com uma única câmara com cátodos de platina pulverizado com manta de carbono e outro também com uma única câmara e cátodos de platina sobre uma membrana Nafion e em ambos variou-se a temperatura de 4 a 35°C. Larrosa-Guerrero et al. (2010) concluiram que em termos de tratabilidade de água e geração de energia às temperaturas mais altas apresentaram melhores resultados, mas que a CCM é menos sensível à variações na temperatura do que outros sistemas digestores anaeróbios, tornando-se uma tecnologia promissora para tratamento de efluentes com concomitante geração de energia.

Portanto, as CCM tornam-se uma alternativa para tratamento de efluente e geração de energia em regiões temperadas e em grandes centros que apresentam temperaturas inferiores à 15°C na maior parte dos meses. É preciso lembrar que essa tecnologia ainda está em fase de avanço e são necessários mais estudos até que se possa utiliza-la de forma eficiente.

3.8.2. Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

Ieropoulos et al. (2010) verificaram que quanto menor a vazão aplicada na CCM maior a produção de energia. O que sugere que o melhor desempenho obtido pela CCM ocorre a uma baixa vazão, ou seja, quanto maior o contato entre o substrato e os microrganismos maior é a captura de nutrientes e consequentemente maior será a geração de energia.

Pesquisas anteriores que analisaram o efeito do TDH sobre o desempenho da CCM (Li et al., 2008; Huang et al., 2008; Liu et al., 2008, Marcon et al. 2011). Marcon et al.(2011), utilizaram diferentes TDH e observaram que para diferentes TDH a eficiência da CCM também era diferente. Esses resultados mostraram que quanto mais longo é o TDH maior é a eficácia na remoção de DQO, mas pode ter um efeito negativo sobre voltagem e a estabilidade da CCM quando comparado com TDH curto.

Cada pesquisador utiliza uma configuração diferente de CCM, mas a variação no TDH ideal acontece provavelmente devido às diferentes comunidades microbianas em cada sistema. De fato as CCM são sistemas dinâmicos e o TDH ótimo (ideal) pode variar ao longo do tempo de operação (IEROPOULOS et al., 2010).

3.8.3. pH

Diversos fatores podem influenciar a geração de energia elétrica por uma célula combustível microbiana. As condições de operação do ânodo possuem um papel fundamental no desempenho de uma CCM, uma vez que está relacionado ao crescimento ótimo dos micro-organismos (JADHAV, 2009) e a eficiência de movimentação dos prótons através da membrana trocadora (LIU, 2007).

O processo de digestão anaeróbia que ocorre no ânodo se dá em quatro principais fases, são elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese. No início do processo as bactérias formadoras de ácidos fracionam a matéria orgânica e produzem os ácidos voláteis isso resulta em um aumento da acidez do meio e uma redução do pH. No entanto, quando as bactérias metanogênicas

começam a agir elas transformam os ácidos em metano, neutralizando assim o meio e elevando o pH.

Além disso outros fatores como o teor de amônia que aumenta quando ocorre digestão das proteínas e a concentração de bicarbonato (quando as bactérias acidogênicas e acetogênicas são muito rápidas e produzem mais alimentos do que as metanogênicas conseguem digerir, o dióxido de carbono liberado tornará maior a concentração de bicarbonato) influenciam no pH do sistema, impedindo que ele sofra uma queda acentuada. I

Manter o pH do processo neutro é importante pois segundo Pinto (1999) a digestão anaeróbia se dá preferencialmente em pH variando de 6 e 8 e é considerado ótimo para pH entre 7 e 7,2 , ou seja, pH neutro.

Segundo He (2008), uma célula combustível microbiana apresenta corrente máxima quando o pH se encontra entre 7 e 8 no ânodo, no entanto esse valor tende a cair quando o pH ultrapassa 9 ou se torna inferior a 6 (ERABLE, 2009). Esses valores de pH condizem com a situação ótima do processo anaeróbio determinado por Pinto (1999), o que mostra que a eficiência da CCM está intimamente ligada a eficiência do processo de digestão anaeróbia que ocorre no ânodo.

Segundo Jia (2014), o pH influência tanto a digestão anaeróbia quanto a desempenho da CCM porque está relacionado ao crescimento microbiano ótimo e consequentemente às reações químicas que ocorrem dentro deste sistema. Valores altos de pH irão influenciar a estabilidade da enzima e consequentemente ocorrerá queda no número de elétrons no meio.

Além de afetar a atividade enzimática das bactérias responsáveis pela degradação da matéria orgânica e consequente liberação de elétrons, o pH também influencia no metabolismo e na absorção de nutrientes através da membrana celular por influenciar na permeabilidade da mesma (HE, 2008).

O pH está ligado principalmente às atividades biológicas do sistema e por isso o controle do mesmo é fundamental para a CCM, visto que por meio dele é possível ver se a digestão anaeróbia está ocorrendo de forma completa e também é possível ver qual a fase predominante e isso facilita a correção de possíveis problemas no sistema.

4. CAPÍTULO 2 - ESTUDO DE CASO

A fim de avaliar a influência da carga orgânica na geração de diferença de potencial entre as câmaras anaeróbia e aeróbia e o tratamento simultâneo de águas residuárias por meio de células combustíveis microbianas, foi realizado por um período de 130 dias um estudo experimental visando monitorar o comportamento dessa variável. A metodologia desse estudo bem como os resultados obtidos podem ser vistos a seguir.

4.1.1. Célula a Combustível Microbiana

A CCM é composta de um reator anaeróbio e aeróbio em um único módulo. Na concepção adotada a CCM é dividida em quatro câmaras denominadas: anodo (reator anaeróbio), intermediária, catodo (reator aeróbio) e “*head space*”. Na Tabela 4-1 estão apresentados outros detalhes da CCM utilizada na pesquisa.

Tabela 4-1 Características das câmaras do reator

Câmara	Volume	
	L	%
Anodo	9,35	31,29
Intermediária	2,83	9,49
Catodo	14,86	49,74
Head space	2,83	9,49
Total	29,87	100

Na câmara aerada, foi colocada uma pedra porosa ligada a um soprador para promover aeração e agitação do líquido. A zona intermediária foi preenchida com anéis de conduíte de plástico corrugado para minimizar a difusão de oxigênio para o ânodo (Figura 4.2).

O fornecimento do substrato foi feito por meio de uma bomba peristáltica (marca Provitec DM-5000), o qual foi distribuído na base do reator. A vazão foi mantida constante em $2,34 \text{ L h}^{-1}$, conferindo um TDH ao reator de aproximadamente 12 horas distribuído em 4 horas no reator anaeróbio, 1,22 horas na zona intermediária, 6,37 horas no reator aeróbio. A temperatura foi mantida em 30°C para a carga de $1,2 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, já as cargas de $2,4 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $3,6 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ operaram em temperatura ambiente. No caso de São Carlos a temperatura nos meses da pesquisa variou de 18°C a 28°C .

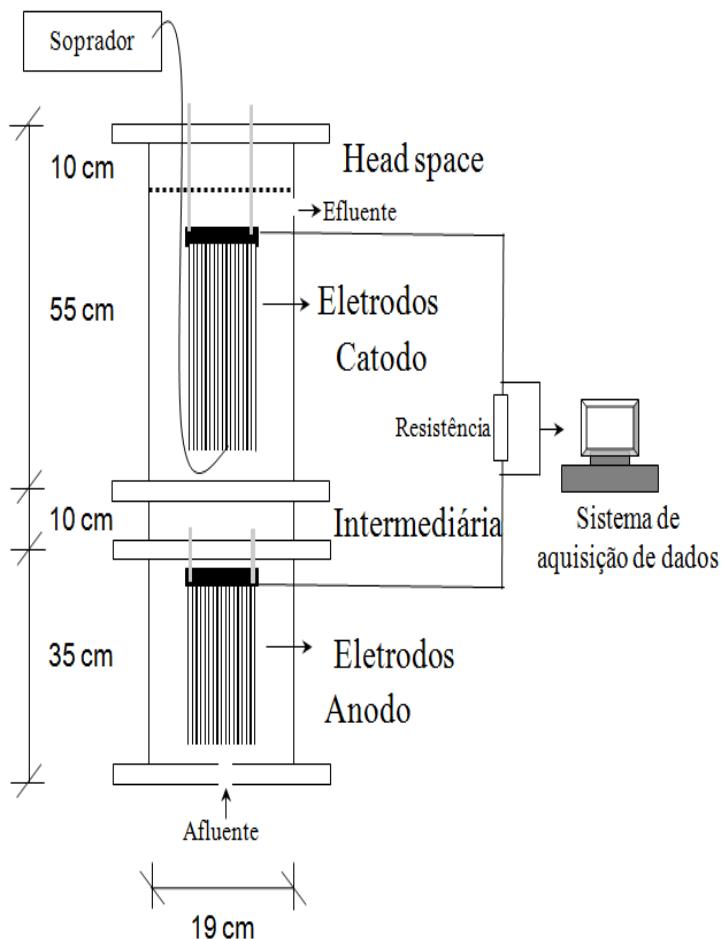


Figura 4.1 Desenho esquemático da CCM utilizada na pesquisa Marcon (2011).



Figura 4.2 Detalhe da câmara intermediária com ênfase no preenchimento com conduítes de plástico.
Marcon (2011).

4.1.2. Eletrodos

Foram empregadas barras de grafite (Figura 4.3) como eletrodos, as quais foram colocadas tanto na câmara do ânodo como no cátodo conforme as especificações apresentadas na Tabela 4-2 Número e área de eletrodos em cada câmara do reator.. As barras de grafite foram escolhidas por apresentarem boa biocompatibilidade, estabilidade química e condutividade elétrica e serem consideradas como material inerte e não interferirem nos processos biológicos. Os eletrodos foram ligados utilizando fio de cobre ($2,5 \text{ mm}^2$), um a um, até formar o conjunto de eletrodos anódicos e catódicos, os quais foram ligados ao sistema de aquisição de dados.

Tabela 4-2 Número e área de eletrodos em cada câmara do reator.

Câmara	nº eletrodos e dimensão	Área Superficial (m ²)
Anodo (anaeróbia)	20 ($\phi 1 \times 28 \text{ cm}$)	0,176
Catodo (aeróbia)	20 ($\phi 1 \times 38 \text{ cm}$)	0,238



Figura 4.3 Barras de grafite utilizadas como eletrodos na CCM
Marcon (2011)

4.1.3. Alimentação do Reator

A pesquisa foi desenvolvida com a aplicação de três diferentes cargas orgânica volumétrica à CCM: COV1: 1,2 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹; COV2: 2,4 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹; COV3: 3,6 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹. As características do substrato sintético são descritas a seguir.

4.1.4. Substrato Sintético

O substrato sintético utilizado na primeira parte da pesquisa (Tabela 4-3) seguiu as recomendações de Torres (1992).

Tabela 4-3 Composição da água resíduária sintética

Constituinte	Concentração (mg L⁻¹)
Sacarose	35
Amido	112
Celulose	34
Extrato de Carne	208
Cloreto de Sódio (NaCl)	250
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	7
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	4,5
Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	200

Como a carga orgânica volumétrica de cada fase é diferente, foram utilizadas três concentrações do substrato. A composição as recomendações de Torres (1992). Para a COV2 foi feito com uma concentração 2 vezes maior que na COV1 e, na COV3 com uma concentração 3 vezes maior que na COV1.

4.1.5. Inóculo

Como inóculo da CCM, foram utilizados lodo anaeróbio e aeróbio. O inóculo anaeróbio, utilizado na câmara e eletrodos do anodo, foi obtido do reator UASB da ETE da área 1 do Campus USP/São Carlos. O inóculo aeróbio, utilizado nos eletrodos do catodo, foi obtido do reator aeróbio (lodo ativado) utilizado em pesquisa em andamento no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Imobilização da biomassa

O procedimento de imobilização da biomassa conforme adotado por Marcon (2011) para os eletrodos (ânodo e cátodo), consistiu em colocar as barras de grafite em recipiente, juntamente com o lodo. Os eletrodos permaneceram em contato com os seus respectivos lodos por um período de 24 horas em temperatura ambiente. Decorrido esse período, os eletrodos foram retirados dos recipientes e removido o excesso de lodo. Finalmente, os eletrodos foram transferidos para o interior do reator.

Durante a operação a célula foi monitorada continuamente quanto às variáveis listadas nos item 4.3 Análises.

4.3. Análises

4.3.1. Monitoramento da Célula a Combustível Microbiana

Para avaliar o desempenho do sistema e controlar o processo, durante a realização do experimento foram realizadas análises e exames no afluente e efluentes da CCM. Na

Tabela 4-4 estão apresentadas as variáveis avaliadas e metodologias aplicadas.

Tabela 4-4 Variáveis analisadas e método utilizado.

Variáveis	Unidade	Método	nº Método	Referência
pH		Potenciômetro	4500 – H ⁺ B	APHA, 2005
Potencial redox	mV		2580 B	
Conduтивidade	µS cm ⁻¹		2510 B	APHA, 2005
Temperatura	°C	Termometria	2550 B	APHA, 2005
Alcalinidade	mgCaCO ₃ L ⁻¹	Titulométrico	Dilallo e Albertson, 1961 modificado por Ripley et al., 1986	
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	Espectrofotométrico	5220 D	APHA, 2005

4.3.2. Potencial de geração de tensão entre as câmaras anaeróbia e aeróbia

A CCM foi monitorada continuamente quanto à geração de tensão por um sistema de aquisição de dados que mensurou a tensão e a corrente a cada 300 segundos. Os dados foram armazenados em um computador e foram posteriormente analisados. A eficácia desse software é confirmada pelos trabalhos de Marcon (2011).

4.3.3. Geração de corrente elétrica

O sistema operou durante as todas as fases submetido a uma resistência externa de 1 Ω. Portanto, foi possível medir a geração de corrente elétrica pela lei de Ohm:

$$I = \frac{U}{R} \quad (1)$$

I: corrente elétrica (mA)

U: diferença de potencial (mV)

R: resistência externa (Ω)

4.4. Resultados

A diferença de potencial foi medida por meio de um sistema de aquisição de dados desenvolvido pela empresa T&S que armazenava os dados de diferença de potencial a cada 300s.

Na Figura 4.4.4 está representado o gráfico da média diária da diferença de potencial entre as duas câmaras (anaeróbia e aeróbia) para os 130 dias de operação.

Para um melhor controle da CCM monitorou-se uma série de variáveis para cada COV aplicada. Os dados obtidos podem ser vistos na Tabela 4-5.

Através da Figura 4.4.4 e da Tabela 4-5 é possível ver que a diferença de potencial diminuiu com o aumento da carga orgânica volumétrica aplicada (Cov). A eficiência de remoção de DQO elevada decorre de um melhor funcionamento do reator anaeróbio, que trabalha bem para elevadas cargas orgânicas.

Tabela 4-5 Variáveis de controle da CCM

Variáveis	COV 1,2 kg DQO. m^{-3}/dia	COV 2,4 kg DQO. m^{-3}/dia	COV 3,6 kg DQO. m^{-3}/dia
Maior eficiência de remoção de DQO	80%	92%	88%
Alcalinidade média anaeróbio (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	191 ± 33	480 ± 230	528 ± 70
Alcalinidade média aeróbio (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	181 ± 44	468 ± 235	519 ± 130
pH anaeróbio	6,8	7	7
pH aeróbio	7,9	7,9	7,1
OD ânodo (mg L ⁻¹)	1,47	0,42	0,07
OD cátodo(mg L ⁻¹)	5,59	2,46	1,71
Condutividade elétrica anaeróbio ($\mu S cm^{-1}$)	851 ± 176	2315 ± 838	2089 ± 662
Condutividade aeróbio ($\mu S cm^{-1}$)	940 ± 165	2269 ± 825	2052 ± 641

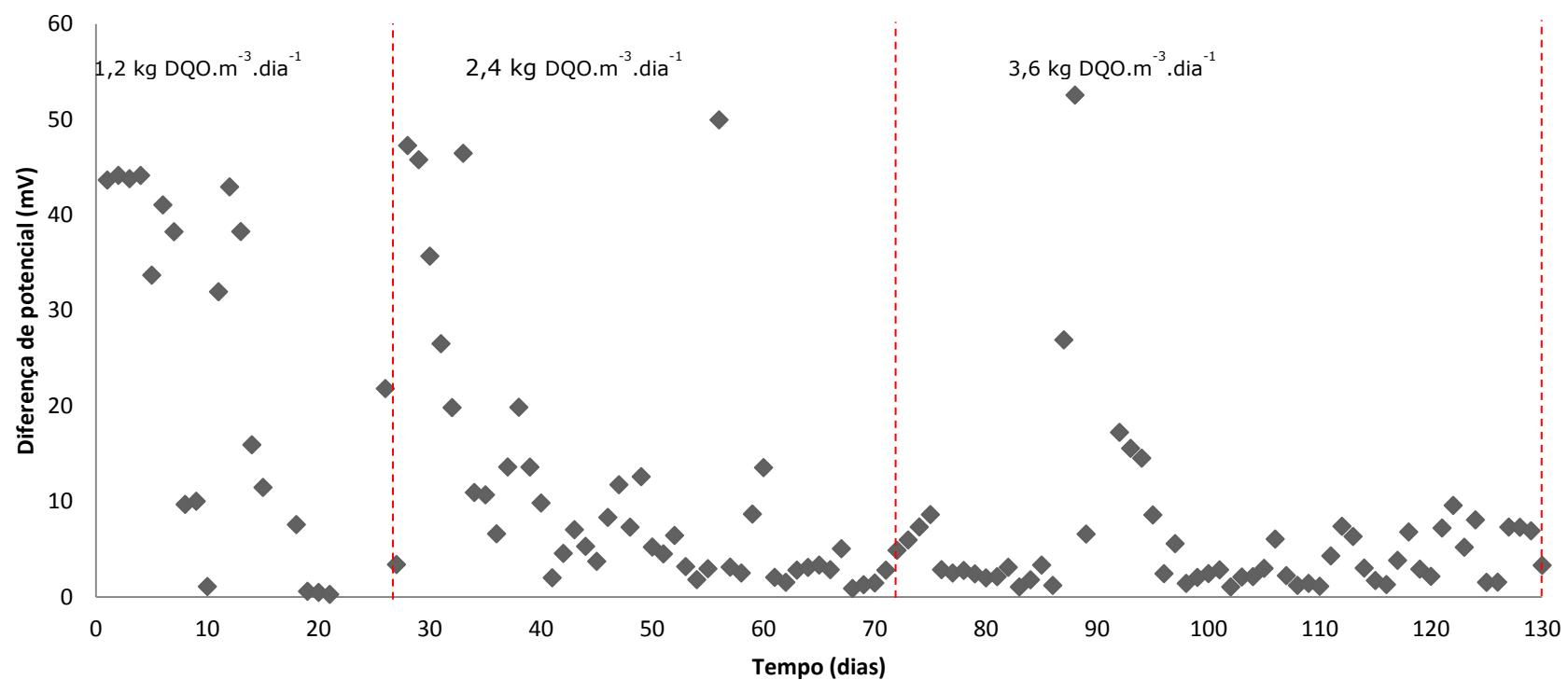


Figura 4.4.4 - Diferença de potencial entre as câmaras anaeróbia e aerobia

A comparação entre as diferentes COV aplicadas sugere forte influência da quantidade de OD na câmara aeróbia sobre a geração de tensão, uma vez que para a COV de 1,2 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹ (que apresentou elevada concentração de OD na câmara aeróbia) a geração de tensão foi maior que nas demais fases.

A alcalinidade é uma variável que está relacionada à estabilidade do sistema. Como os valores de alcalinidade total entre as câmaras são próximos é possível aferir que existe um equilíbrio entre os microrganismos metanogênicos e acidogênicos/acetogênicos.

Considerando o pH neutro aquele que varie entre 6,5 e 8 é possível dizer que a CCM trabalhou em pH neutro durante toda a sua operação independente da COV aplicada, o que vai ao encontro ao sugerido por He et al. (2008), Jia et al. (2014) e Erable et al. (2009) para uma melhor eficiência da CCM.

A condutividade elétrica também aumentou com o aumento da COV aplicada, fato que pode ter contribuído para uma queda na diferença de potencial uma vez que o aumento dessa condutividade pode representar uma perda de elétrons para o meio.

A diferença de potencial média das três fases foi de 39,6mV. Tal valor é semelhante ao encontrado por Marcon (2011) que obteve uma média de 52,1mV.

A arquitetura da CCM mostrou não ser a mais adequada, uma vez que houve passagem de oxigênio da câmara aeróbia para a anaeróbia e isso possivelmente causou diminuição da diferença de potencial entre as câmaras e também queda na eficiência de tratamento da câmara anaeróbia.

Outro fator interessante é que como o sistema não opera com membranas trocadoras de prótons isso pode significar que uma grande parte dos elétrons gerados foram perdidos no meio. Além do que, pela simplicidade do reator, o mesmo não possui sistema de coleta de gases, e a geração de gases pode interferir no balanço final de elétrons livres (produção de metano na câmara anaeróbia). Esses fatores podem ter interferir na geração de corrente elétrica na CCM.

5. DISCUSSÃO

Este trabalho mostra como está o atual cenário da aplicação das CCM para o tratamento de efluentes. Por meio dele é possível ver que nos últimos anos muito se foi falado sobre essa tecnologia e consequentemente muito se avançou nessa área.

Em um primeiro momento os pesquisadores apostavam no uso de substratos simples ou puros como acetato e glicose (Liu & Logan, 2004), mas depois passaram a apostar no uso de substratos complexos como águas residuárias de processos industriais e até mesmo esgoto sanitário.

O uso de substratos simples ainda é feito (Zhao et al., 2012; Oh & Logan, 2007; An et al., 2014) para determinar propriedades e parâmetros de funcionamento de novas configurações de reatores. Já o objetivo de utilizar substratos complexos é mostrar que essa CCM possui um grande potencial de crescimento podendo ser adaptada na maioria das estações de tratamento já existentes.

Além disso, ao utilizar uma gama maior de substrato a CCM surge como uma aposta que vai além da simples geração de energia, ela se mostra uma boa opção como biossensor de DBO em estações de tratamento de efluentes e também para geração de energia em lugares de acesso remoto.

O fato de poder adaptar as atuais estações de tratamento de efluentes à tecnologia da CCM fez com que vários autores optassem por utilizar sistemas nos quais o cátodo fica exposto ao ar. Isso fez com que esse tipo de arquitetura de reator ganhasse muitos adeptos e se desenvolvesse.

No entanto, apesar da facilidade de adaptação dessa arquitetura aos atuais processos ainda não é possível afirmar que ela é a melhor opção, visto que ainda não existe um consenso de qual seja a melhor configuração da CCM.

Outro fato ligado à configuração da CCM que ainda não é consenso entre os pesquisadores é a presença ou não da membrana trocadora de íons. Ao trabalhar com substratos simples, puros ou sintéticos, o uso de membrana é interessante, visto que dificulta a transferência de oxigênio entre as câmaras ao mesmo tempo em que é permeável aos íons.

No entanto, quando se trabalha com águas resíduárias complexas a quantidade de sólidos dissolvidos acaba por comatar a membrana e assim a mesma acaba perdendo a funcionalidade e atrapalhando a transferência de íons entre as câmaras. Além disso, o uso de membrana acaba por tornar a CCM muitas vezes inviável pelo alto custo associado.

A influência do eletrodo na eficiência da CCM é consenso entre os pesquisadores. A maioria dos trabalhos concentra-se na utilização de derivados de carbono, devido às características favoráveis que eles apresentam. Outro fato importante é que o uso de eletrodos metálicos é evitado, uma vez que apesar da boa condutividade os metais são corrosíveis e isso poderia diminuir a vida útil da CCM.

Já é sabido que as bactérias que formam o biofilme interferem diretamente na condutividade do meio e consequentemente na eficiência da CCM.

Outras variáveis como temperatura (LARROSA-GUERRERO et al., 2010; WANG et. al., 2008), TDH (LI et al., 2008; HUANG et al., 2008; LIU et al., 2008, MARCON et al. 2011) e pH (JADHAV, 2009; HE et al., 2008) interferem diretamente na eficiência da CCM pois estão associadas ao metabolismo das bactérias.

Sabe-se que a liberação de elétrons no meio depende da capacidade de oxidação de matéria orgânica pelas bactérias, ou seja, as bactérias presentes no biofilme devem encontrar no meio um ambiente ideal para seu crescimento e para realizarem o seu desenvolvimento. Sendo assim, ao selecionar as bactérias e microrganismos a temperatura, o TDH e o pH influenciam diretamente na oxidação da matéria orgânica e consequentemente na liberação de elétrons para o meio.

A dificuldade de operação de uma CCM, bem como os diversos fatores que podem afetar o desempenho da mesma foi verificada pela parte experimental do trabalho. Foi possível observar que mesmo trabalhando sob as mesmas condições e em um mesmo reator, com modificações apenas na carga orgânica do substrato o sistema se comporta diferente e os resultados são muitas vezes diferentes do esperado.

A parte experimental permite aferir que apesar do sistema anaeróbio funcionar melhor para altas cargas aplicadas, a CCM possui um desempenho melhor em cargas

menores, o que as torna uma boa opção para tratamento de esgoto sanitário, já que essa água residuária apresenta uma carga orgânica próxima a $1,2\text{kgDQO/m}^{-3}\text{dia}^1$.

A CCM mostra-se, portanto, uma potencial alternativa ao tratamento de efluentes e geração concomitante de energia elétrica. No entanto, ainda não é uma tecnologia consolidada e é necessário que sejam feitas pesquisas para que se aperfeioe a geração de corrente elétrica bem como reduza os custos das mesmas, tornando-as acessíveis e viáveis para aplicação em escala real.

6. CONCLUSÃO

Conclui-se, portanto, que o uso de substratos simples é importante para a determinação dos parâmetros de funcionamento de novas configurações de CCM, já o uso de substratos complexos, como esgoto sanitário, mostra que a CCM apresenta potencial para aplicação em estações de tratamento de esgoto.

A aplicação CCM vai além da simples geração de energia elétrica, ela pode, por exemplo, servir como biossensor de DBO em ETEs.

A configuração com eletrodo exposto ao ar é melhor adaptável às atuais estações, por isso muitos pesquisadores preferem essa configuração. A maioria dos trabalhos concentra-se na utilização de eletrodos de carbono.

O biofilme exerce influência na eficiência da CCM, ele interfere diretamente na condutividade do meio, outros fatores que também influenciam no funcionamento da CCM são: temperatura, TDH e pH.

A tecnologia ainda é recente e não está madura, portanto, torna-se necessário que sejam feitas pesquisas que visem reduzir os custos e aumentar a eficiência das CCMs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREVAYAA, X. C., SACCOB, N. J., BONETTOB, M. C., HILDING-OHLSSONB, A., CORTÓN, E. *Analytical applications of microbial fuel cells. part I: Biochemical oxygen demand.* Biosensors and Bioelectronics, S0956-5663(14)00301-7. 2014.
- AELTERMAN P.; RABAEG K.; PHAN H. T.; BOON N.; VERSTRAEDE W. *Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells.* Environmental Science Technology (2006); 40:3388-3394.
- AHN Y., HATZELL M.C., ZHANG F., LOGAN B. E., *Different electrode configurations to optimize performance of multielectrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater* Journal of Power Sources 249 (2014) 440e445
- ALLEN R.M.; BENNETTO H. P. *Microbial fuel-cells-electricity production from carbohydrates.* Biochemistry Biotechnology(1993);39-40:27-40.
- ALVAREZ R., VILLCAS., LIDÉN G., *Biogas production from llama and cow manure at high altitude.* Biomass and Bioenergy 2006;30(1):66-75
- AN J.; KIM B.; JANG J. K.; LEE H-S.; CHANG I. S. *New architecture for modularization of membraneless and single-chambered microbial fuel cell using a bipolar plate-electrode assembly (BEA).* Biosensors and Bioelectronics (2014); 59:28–34.
- BEHERA, M., PARTHA S. JANA P.S., MORE T. T., GHANGREKAR M.M. *Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH.* Bioelectrochemistry (2010);79:228-233.
- BOHN I., BJARNSSON L., MATTISON B. *Effect of temperature decrease on the microbial population and process performance of a mesophilic anaerobic bioreactor.* Environ Technology 2007; 28(8):943-53

CAI, J.; ZHENG, P.; ZHANG, J.; XIE, Z.; LI, W.; SUN, P.; *Simultaneous anaerobic sulfide and nitrate removal coupled with electricity generation in Microbial Fuel Cell*. Bioresource Technology (2013); 129:224-228.

CAMPO A. G.; PEREZ J. F.; CAÑIZARES P.; RODRIGO M. A.; FERNANDEZ F. J.; LOBATO J. *Study of a photosynthetic MFC for energy recovery from synthetic industrial fruit juice wastewater*. International journal of hydrogen energy xxx (2014) I-9.

CARVALHO T.J.L., Estudo da Produção de Energia Elétrica a Partir de ma Célula de Combustível Microbiana. 2010. 65p. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto. 2010.

CHAE K., CHOU M., LEE J., KIM K. *Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells*. Bioresource Technology (2009); 100:3518-3525.

CHANG K., JANG. J. K., GIL G., KIM M., KIM H. J., CHO B. W., KIM B. H. *Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor*. Biosensor and bioelectronics (2004); 19:607-613.

CHARACKLIS, W. G., NEVIMONS, M. J., PICOLOGLOU, B. F. *Influence of Fouling Biofilms on Heat Transfer*. Heat Transfer Engineering (1981);3: 23-37.

CUI D., WANG Y. Q., XING L. D., LI W. S. *Which determines power generation of microbial fuel cell based on carbon anode, surface morphology or oxygen-containing group?*. International journal of hydrogen energy (2014); 39:15081-15087.

CUI D., WANG Y.Q., XING L.D., LI W.S. *Which determines power generation of microbial fuel cell based on carbon anode, surface morphology or oxygen-containing group?* International Journal of Hydrogen Energy (2014); 39:15081-15087

DEWAN A., BEYENAL H., LEWANDOWSKI Z. *Scaling up Microbial Fuel Cells*. Environmental Science Technology (2008); 42:7643-7648.

DU, Z., LI, H., GU, T., *A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotech. Adv., 25 (2007), pp. 464–482

DUMAS, C.; MOLLICA, A.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; ETCHEVERRY, L.; BERGEL, A.; *Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials*. Electrochemical Acta (2007); 53:468-473.

ERABLE B.; ETCHEVERRY L.; BERGEL A. *Increased power from a two-chamber microbial fuel cell with a low-pH air-cathode compartment*. Electrochemical Community (2009);11:619-22.

FAN Y, SHARBROUGH E, LIU H. *Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells*. Environmental Science & Technology (2008); 42:8101–7.

FRANKS A. E., NEVIN K. P. *Microbial fuel cells, a current review*. Energies (2010); 3:899-919.

GAO W. J., LEUNG K. T., QIN W. S., LIAO B. Q. *Effects of temperature and temperature shock on the performance and microbial community structure of a submerged membrane bioreactor*. Bioresource technology (2011); 102:8733-8740.

GHANGREKAR M. M.; SHINDE V. B. *Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production*. Bioresource Technology, v. 98, n. 15, p. 2879-2885, Novembro 2007.

GIL G-C., CHANG I-S., KIM B. H., KIM M., JANG J-K., PARK H.S., KIM H.J. *Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell*. Biosensors and Bioelectronics 18 (2003)327-334

HAYS S.,ZHANG F., LOGAN B.E. *Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater* Journal of Power Sources 196 (2011) 8293– 8300

HE Z.; HUANG Y.L.; MANOHAR A.K.; MANSFELD F. *Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell.* Bioelectrochemistry (2008);74:78-82.

HUANG, L., ZENG, R.J., ANGELIDAKI, I. *Electricity production from xylose using a mediator-less microbial fuel cell.* Bioresource Technology (2008);99:4178–4184.

IEROPOULOS I., WINFIELD J., GREENMAN J. *Effects of flow-rate and time on the internal resistance of microbial fuel cells.* Bioresource Technology 101(2010)3520-3525

JADHAV G.S.; GHANGREKAR M.M; *Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration.* Bioresource Technology (2009);100:717-23.

JANA, P.S., BEHERA, M., GHANGREKAR, M.M. *Performance evaluation of low cost microbial fuel cell fabricated using earthen pot with biotic and abiotic cathode.* Bioresource Technology (2010);101:1183–1189.

JANG J. K.; PHAMA T. H.; CHANG I. S.; KANG K. H.; MOONA H.; CHOB K. S.; KIM B. H. *Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell.* Process Biochemistry, v. 39, n. 8, p. 1007-101230, Abril 2004.

JIA Q.; WEI L.; HAM H.; SHEN J. *Factors that influence the performance of two-chamber microbial fuel cell.* International Journal of Hydrogen Energy (2014);39:13687-13693.

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.

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

Karube, I., Ikemoto, H., Kajiwara, K., Tamiya, E., Matsuok, H., Photochemical energy conversion using immobilized blue-green algae. *Journal of BioTechnology* (1986); 4: 73-80.

KIM, J., CHENG, S.A., OH, S., LOGAN, B.E. *Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells.* Environmental Science and Technology (2007); 41: 1004-1009.

KRAMER, J.; SOUKIAZIAN, S.; MAHONEY, S.; HICKS-GARNER, J. *Microbial fuel cell biofilm characterization with thermo gravimetric analysis on bare and polyethylene mine surface modified carbon foam anodes.* Journal of Power Sources (2012); 210:122-128.

KUMLANGHAN A.; LIU J.; THA VARUNGKUL P.; KANATHARANA P.; MATTASSON B. *Microbial fuel cell-based biosensor for fast analyses of biodegradable organic matter.* Biosensors and bioelectronics. V22, n.12, p 2939-2944. Junho 2007.

LARROSA-GUERRERO A., SCOTT K., HEAD I.M., MATEO F., GINESTA A., GODINEZ C. *Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells.* Fuel 89 (2010) 3985-3994

LEONG J. X., RAMLI W., DAUD W., GHASEMI D., LIEWA K. B., ISMAIL M. *Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews (2013); 28:575-587.

LI, Z.L., YAO, L., KONG, L.C., LIU, H. *Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking.* Bioresource Technology (2008);99:1650–1655.

LIU H., LOGAN B. E. *Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane.* Environmental Science Technology (2004), 38 (14), pp 4040–4046

LIU H.; CHENG S.; LOGAN B. E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. Environmental Science Technology (2005); 14:5488-5493.

LIU H.; R. RAMNARAYANAN.; LOGAN B. *Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell.* Environ. Sci. Technol., v.38, n.7, p. 2281-2285, 2004.

LIU J, QIAO Y, GUO CX, LIM S, SONG H, LI CM. *Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells.* Bioresource Technology (2012); 114:275-80.

LIU Z. D.; LI H. R. *Effects of bio- and bio-factors on electricity production in a mediatorless microbial fuel cell.* Biochemical Engineering (2007);36:209-14.

LIU, Y., HARNISCH, F., FRICKE, K., SIETMANN, R., SCHRODER, U. *Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure.* Biosensor Bioelectronic (2008);24:1006–1011.

LOGAN, B. E.; *Microbial Fuel Cells*, Wiley: New York, 2003.

LOGAN,B.E., Microbial Fuel Cells, ed. Willey; New York, 2008.

LORENZO, M.; CURTIS, T. P.; HEAD. I. M.; SCOTT K. *A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters.* Water Research. V. 43 n. 13 p 3145-3154. Junho 2000.

LOVLEY, D. R.. *Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches.* Biotechnology (2006); 17:327–332.

LUO H.; XU P.; ROANE T. M.; JENKINS P. E.; REN Z. *Microbial desalination cells for improved performance in wastewater treatment, electricity production, and desalination.* Bioresource Technology (2012); 105:60–66.

MALVANKAR N. S.; TUOMINEN M. T.; LOVLEY D. R. *Biofilm conductivity is a variable for high-current-density Geobacter sulfurreducens microbial fuel cell.* Energy Environmental Science (2012);5:5790-5797.

MARCON, L. R. C. *Potencialidade da célula combustível microbiana para geração de energia elétrica a partir de esgoto sanitário.* 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MARCON, L. R. C. ; MARQUES, A. F. ; DANIEL, L. A. . Emprego de Células Combustíveis Microbianas na Geração de Energia Elétrica. In: III Forum Brasileiro de Energia, 2012. III Forum Brasileiro de Energia, 2012. Foz do Iguaçu

MOHAN Y.; KUMAR S. M. M.; DAS D. *Electricity generation using microbial fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 1, p. 423-426, Janeiro 2008.

OH S.T., J.R KIM., PREMIER G.C., LEE T.H., KIM C., SLOAN W.T. *Sustainable wastewater treatment: how might microbial fuel cells contribute*. Biotechnol Adv, 28 (2010), pp. 871–881

OH S-E.; LOGAN B. E. *Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation*. Journal of power source (2007); 167:11-17.

PANDIT S, GHOSH S, GHANGREKAR MM, DAS D. *Performance of an anion exchange membrane in association with cathodic parameters in a dual chamber microbial fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy (2012) ;37:9383–92.

PANT D.; BOGAERT G. Van.; DIELS L.; VANBROEKHOVEN K. *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology, v. 101, n. 6, p. 1533-1543, Março 2010.

PINTO, C. P., *Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável*. 1999. 145p Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

RABAEY K., VERSTRAETE W. *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation*. Trends en Biotechnology (2005); 23:292-298

RACHINSKI, SILVIO, CARUBELLI, ADEMIR, MANGONI, ANA PAULA, & MANGRICH, ANTONIO S. Pilhas de combustíveis microbianas utilizadas na produção de eletricidade a partir de rejeitos orgânicos: uma perspectiva de futuro. *Química Nova*, (2010) 33(8), 1773-1778

RAMKUMAR J. *Nafion Perfluorosulphonate membrane: unique properties and various applications*. Functional Materials (2012). Pages 549-577.

REN, L., AHN, Y., HOU, H., ZHANG, F., LOGAN, B. E. *Electrochemical Study Of Multi-Electrode Microbial Fuel Cells Under Fed-Batch And Continuous Flow Conditions*. Journal of Power Sources 257 (2014) 454e460. 2014.

RITTMANN B. E. *Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms*. Biotechnology and bioengineering. V. 100, n 2, pag 203-212, Junho 2008.

ROHRBACK, G. H.; SCOTT, W. R.; CANFIELD, J. H.; *Proceedings of the 16th Annual Power Sources Conference*, Fort Monmouth, USA, 1962.

SHAHGALDI S.; GHASEMI M.; DAUD W. R. W.; YAAKOB Z.; SEDIGHI M.; ALAM J.; ISMAIL A. F. *Performance enhancement of microbial fuel cell by PVDF/Nafion nanofibre composite proton exchange membrane*. Fuel processing technology (2014); 124:290-295.

STRIK D., HAMELERS H., SNEL J., BUISMAN C. *Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell*. International Journal of Energy Research (2008).

TORRES P. *Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário sob Diferentes Condições de Operação*. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. (1994). *Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente*, Epgraf, Campina Grande, 240 p.

WANG X., FENG Y.J., LEE H. *Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell*. Water Science & Technology 2008. 57.7

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

WILLIAMS, K. R.; *An Introduction to Fuel Cells*, Elsevier: Amsterdam, 1966.

WINFIELD J., CHAMBERS L. D., ROSSITER J., IEROPOULOS I. *Comparing the short and long term stability of biodegradable, ceramic and cation exchange membranes in microbial fuel cells.* Bioresource Technology (2013b);148:480-486.

WINFIELD, J., IEROPOULOS, I., ROSSITER, J., GREENMAN, J., PATTON, D., *Biodegradation and proton exchange using natural rubber in microbial fuel cells.* Biodegradation (2013a);24:733-739

XU J., SHENG G-P., LUO A-W., LI W-W., WANG L-F., YU H-Q. *Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell.* Water Research (2012); 46:1817-1824.

ZENG Y.; CHOO Y. F.; KIM B-H.; WU P. *Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell.* Journal of power source (2010); 195:79-89.

ZHANG, X., SHI, J., LIANG, P. WEI, J., HUANG, X., ZHANG, C., LOGAN, B. E., *Power Generation by Packed-bed Air-cathode Microbial Fuel Cells.* Bioresource Technology 142 (2013) 109–114.

ZHANG, Y.; SUN, J.; HU, Y.; LI, S.; XU, Q. *Bio-cathode evaluations in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials.* International Journal of Hydrogen Energy (2012); 37:16935-16942.

ZHAO F., SLADE R. C. T., VARCOE J.R. *Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective.* Chemical Society Reviews (2009); 38:1926-1939.

ZHAO Y.; LI P.; WANG X-B.; SUN Y-P. *Influence of initial biofilm growth on electrochemical behavior in dual-chambered mediator microbial fuel cell.* Journal of fuel chemistry and technology (2012);40(8):967-972.

ZHU F, WANG W, ZHANG X, TAO G. *Electricity generation in a membrane-less microbial fuel cell with down-flow feeding onto the cathode.* Bioresource Technology (2011);102:7324–8.

