



**Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***Aproveitamento do Glicerol em uma Célula a Combustível Microbiológica***

*João Bruno Costa Santos*

***Orientador: Prof. José Joaquín Linares León***

**Brasília, 2016.**



**Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***Aproveitamento do Glicerol em uma Célula a Combustível Microbiológica***

*João Bruno Costa Santos*

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de Brasília como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do Título de  
Mestre em Química.*

***Orientador: Prof. José Joaquín Linares León***

**Brasília, 2016.**



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **João Bruno Costa Santos**, matrícula nº **14/0106146**, intitulada **“Aproveitamento do Glicerol em uma célula a combustível microbiológica”**, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 22 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. José Joaquín Linares León  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Flávio Colmati Junior  
Membro Titular (IQ/UFG)

Profª Drª Marly Eiko Osugi  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 22 de fevereiro de 2016.

*A meu pai Mauro R. S. Santos, a meus irmãos Thiago C. Santos, Júlia da Camino e Larissa de Jesus C. Santos, a meus avós João da Cruz de Jesus Costa, Maria de L. Costa e Teresa de Jesus S. Santos e a minha namorada Kamila B. Paiva por serem alicerces de minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

*A DEUS, primeiramente, por ter me acompanhado todos os anos da minha vida e permitir a grande oportunidade de cursar este mestrado.*

*A meu pai Mauro R. S. Santos, e meus irmãos Thiago C. Santos, Júlia da Camino e Larissa de Jesus C. Santos, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões, estando comigo em todos os momentos.*

*A meus avós maternos João da Cruz de Jesus Costa e Maria de Lourdes Costa por todo amor e carinho que sempre tiveram comigo, sempre estando com as portas da casa abertas para mim.*

*A minha namorada Kamila B. Paiva, por toda cumplicidade e companheirismo.*

*Ao meu orientador José J. Linares, pra mim um exemplo de pessoa, sempre disposto a orientar com total atenção e paciência.*

*Ao grupo do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília, representado por Rudy Crisafulli, Suzana M. L de O. Marcionilio, Elcio F. Frota Júnior, Brenda R. da S. Araújo, Vanine V. S. de Barros e Caroline L. Matos por permitirem que o ambiente do laboratório seja sempre o melhor possível, sempre incentivando um ao outro.*

*Ao meu ex-orientador Wendell K. T. Coltro, pela ajuda em dar os primeiros passos na ciência Química.*

*A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.*

## RESUMO

O glicerol é um subproduto obtido na produção de biodiesel e demanda vias de aproveitamento que consigam dar utilidade às grandes quantidades produzidas e não mais absorvidas pelas indústrias que convencionalmente o utilizavam como matéria-prima. Uma possível alternativa são as células a combustível, as quais, além de trata-lo, conseguem produzir de forma simultânea energia elétrica. Neste sentido, são de interesse a célula a combustível microbiológica, dada a natureza biodegradável do glicerol, no qual foi o foco deste trabalho de mestrado.

Os estudos com as células a combustível microbiológicas alimentadas com glicerol começaram já com os primeiros resultados obtidos pela aluna de iniciação científica Amanda Queiroz Guimarães, sendo possível estabelecer a concentração ótima de substrato. Com base neste dado, o presente trabalho continuou estudando a influência de outras variáveis de operação, como o tempo de retenção hidráulico e o volume de lodos purgados, levando em consideração que são dois parâmetros de importância no controle dos sistemas microbiológicos.

O primeiro estudo focou na otimização do tempo de retenção hidráulico, abrangendo um leque de valores que vão desde longos tempos, suficiente para os microrganismos biodegradarem o glicerol (24 dias), até tempos mais curtos (4,8 dias) onde se promove mais a atividade biológica. Os resultados obtidos evidenciaram a presença de um ótimo para um tempo de 7,5 dias onde se combinam o melhor desempenho eletroquímico em termos de densidade de corrente e máximo de potência da célula, junto com uma alta remoção de matéria orgânica e nutrientes da célula.

A seguir, estudou-se a influência do volume purgado de lodos do ânodo da célula. Analisou-se volumes que foram desde 10 até 25 mL. Os resultados obtidos demonstraram a necessidade de controlar este parâmetro, já que valores acima de 20 mL apresentaram prejudiciais para a performance eletroquímica, apesar do sistema ainda possuir uma excelente capacidade de degradação de matéria orgânica e, de fato, um grande desenvolvimento de microrganismos (neste caso, não geradores de eletricidade). Recomenda-se, portanto, o uso de um volume de purga de lodos pequeno, ao redor de 10 mL, onde a população de microrganismos é suficiente, e favoreceu o desenvolvimento das colônias eletrogênicas, com uma aparente lenta cinética de crescimento, junto com excelentes capacidades de remoção de matéria orgânica e nutrientes.

Uma vez otimizados os dois parâmetros anteriores, avaliou-se a utilização de diferentes eletrodos no ânodo visando melhorar ainda mais o desempenho eletroquímico. Optou-se pelo uso de materiais mais porosos, tais como espuma de grafite, espuma de carbono reticulado vítreo e tecido de carbono. Em função dos resultados, a utilização de materiais mais porosos foi benéfica em termos de densidade de corrente e potência da célula, já que estas estruturas, ao possuir uma maior área superficial comparado ao bastão de grafite padrão usado nos estudos anteriores, permitiram uma maior colonização do eletrodo por parte dos microrganismos. Especialmente benéfico resulta o uso da espuma de carbono reticulado vítreo, com a melhor performance eletroquímica e de degradação biológica.

Com o melhor eletrodo e as melhores condições operativas, realizou-se um seguimento do processo de degradação do glicerol com o apoio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. A detecção e quantificação de produtos demonstraram a simultaneidade das rotas de degradação oxidativa e fermentativa existente no ânodo da célula sendo gerados produtos pela primeira via tais como o ácido fórmico, maioritário, o ácido acético e o ácido pirúvico. Já os ácidos propiônico e butírico são evidências da existência da rota fermentativa.

Estes resultados são a base e ponto de partida desta linha de pesquisa e servirão como referência para futuros trabalhos com este tipo de células.

**Palavras-chave:** MFC, TRH, microrganismos exoeletrogênicos, purga de lodos, anodo, glicerol.

## **ABSTRACT**

*Glycerol is a by-product obtained in the biodiesel synthesis, demanding of utilization routes that turn valuable the large amounts produced and no more absorbed by the conventional industries that formerly used it as raw matter. One possible way is the fuel cells, which, aside for treating it, allow producing electricity simultaneously. In this way, Microbial Fuel Cells are of interest given the biodegradable nature of glycerol, and indeed, this type of fuel cells is the scope of this master project.*

*The studies with glycerol-fed microbial fuel cells already began with the first results obtained by the scientific initiation student Amanda Queiroz Guimarães, fixing the most adequate substrate concentration. Based on them, the present work continues on studying the influence of other operating variable, such as the hydraulic retention time and the sludge purged volume, taking into account that are two key parameters in the control of biological systems.*

*The first study focused on the optimization of the hydraulic retention time, from large retention times that guaranteed the complete glycerol biodegradation by the microorganisms (24 days) to shorter times (4,8 hours) where the biological activity is promoted (4,8 days). The results evidence the presence of an optimum for 7,5 days, where the best electrochemical performance, in terms of current density and maximum power, and a large organic matter and nutrients degradation are achieved.*

*The next studied variable was the sludge purged volume from the cell anode. Volumes from 10 to 25 mL were analyzed. The obtained results demonstrated the necessity of controlling this parameter, since values above 20 mL showed very detrimental effects on the electrochemical performance, despite the system still presents a large capacity for degrading organic matter and for microorganisms growth (in this case, non-exoelectrogenous bacteria). It is suggested then the use of a small sludge purged volume, around 10 mL, where the microorganism population is sufficient, it is favored the growth of exoelectrogenous colonies, with an apparent slow growth kinetics, along with excellent capacities for nutrients and organic matter removal.*

*Once optimized the two previous parameters, it was assessed the use of different electrodes in the anode, looking at further improving the electrochemical performance. More porous materials were evaluated, such as graphite foam, reticulated vitreous carbon foam and carbon cloth. According to the results, the utilization of porous materials is beneficial in terms of current density and power output, since these structures, with a larger surface area compared to the graphite rod used in the previous studies, allows a larger electrode colonization of the microorganisms. The use of the reticulated vitreous foam is especially successful, with the best electrochemical performance and biological degradation.*

*With the best electrode and operating conditions, it was monitored of the glycerol degradation process with the aid of the high performance liquid chromatography. The detection and quantification of the products demonstrated the simultaneity of the oxidation and fermentative degradation routes existing in the cell anode, appearing formic acid, the main product, and acetic and pyruvic acid as evidences of the first route, and propionic and butyric acid as evidences of the second route.*

*These results are the basis and kick-off point for this research line and will be used as reference for future studies with this type of fuel cells.*

**Keywords:** MFC, HRT, exoelectrogenous microorganisms, drain sludge, anode, glycerol.

## ÍNDICE

LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1. A PROBLEMÁTICA DO GLICEROL.....	6
2.2. VALORIZAÇÃO BIOLÓGICA DO GLICEROL .....	8
2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICAS .....	9
2.3.1. Componentes de uma célula a combustível microbiológicas .....	10
2.3.2. Arquitetura das células a combustível microbiológicas .....	12
2.3.3. Processos de oxidação bioeletroquímica no ânodo .....	14
2.3.4. Desempenho eletroquímico das células a combustível microbiológicas.....	15
2.3.5. Eficiência das células a combustível microbiológicas .....	18
2.3.6. Projeto e operação das células a combustível microbiológicas.....	19
2.4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICAS ALIMENTADAS COM GLICEROL.....	20
2.5. ESTADO DA ARTE SOBRE A INFLUÊNCIA DE PARAMETROS OPERACIONAIS NAS MFC .....	23
2.5.1. Estudos sobre a influência do tempo de retenção hidráulico .....	23
2.5.2. Estudos sobre a influência do processo de purga de lodos .....	25
2.5.3. Estudos sobre o material usado no ânodo.....	26

3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO .....	31
3.1. EXPERIMENTAL .....	31
3.1.1. Purificação e quantificação do glicerol .....	31
3.1.1.1. Sequência de purificação .....	31
3.1.1.2. Quantificação do glicerol e possíveis interferentes .....	33
3.1.2. Estudos da influência do tempo de retenção hidráulico .....	34
3.1.2.1. Unidade experimental de célula a combustível microbiológica .	34
3.1.2.2. Preparo da solução anódica para a MFC .....	34
3.1.2.3. Preparo da solução catódica para a MFC .....	35
3.1.3. Operação da célula a combustível microbiológica .....	35
3.1.3.1. Estágio de aclimação .....	36
3.1.3.2. Estudos da influência do TRH .....	36
3.1.3.3. Parâmetros químicos e eletroquímicos avaliados na MFC .....	37
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.2.1. Processo de purificação do glicerol .....	40
3.2.2. Período de aclimação da MFC .....	43
3.2.3. Influência do tempo de retenção hidráulica no desempenho da MFC	
.....	45
3.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	52
4. INFLUÊNCIA DA PURGA DE LODOS .....	54
4.1. EXPERIMENTAL .....	54
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.2.1. Evolução da voltagem de célula, DQO, SST e nutrientes com o	
volume de purga de lodos.....	55

4.2.2. Desempenho eletroquímico. Curvas de polarização, anódicas e catódicas e eficiência da célula.....	58
4.2.3. Cinética de degradação do glicerol.....	61
4.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	62
5. ESTUDOS DE DIFERENTES ELETRODOS PARA O ÂNODO.....	64
5.1. EXPERIMENTAL.....	64
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.2.1. Evolução da voltagem de célula, DQO, SST e nutrientes com os diferentes ânodos.....	64
5.2.2. Desempenho eletroquímico. Curvas de polarização, anódicas e catódicas e eficiência da célula.....	67
5.2.3. Cinética de degradação do glicerol.....	69
5.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	70
6. ESTUDO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO GLICEROL.....	72
6.1. EXPERIMENTAL.....	72
6.1.1. Padrões cromatográficos.....	72
6.1.2. Experimento de detecção de intermediários.....	72
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
6.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	74
7. CONCLUSÕES GERAIS.....	76
8. RECOMENDAÇÕES.....	79

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
------------------------------------	----

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reagentes usados na purificação do glicerol procedente da síntese do biodiesel. ....	32
<b>Tabela 2.</b> Produtos usados na preparação da solução alimentos aos microrganismos. ....	35
<b>Tabela 3.</b> Compostos e concentrações utilizadas para preparar a solução alimento ao ânodo da MFC.....	35
<b>Tabela 4.</b> Produtos usados na preparação da solução tampão catódica.....	35
<b>Tabela 5.</b> TRH analisados no presente trabalho.....	36
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros monitorados durante a operação da MFC e método utilizado para medida.....	37
<b>Tabela 7.</b> Análise quantitativa de metais, por ICP-OES, presentes na solução de glicerol antes e depois da etapa de purificação com resina de troca iônica. ....	42
<b>Tabela 8.</b> Volumes de purga de lodo submetidos a estudo.....	55
<b>Tabela 9.</b> Diferentes materiais utilizados no ânodo (dados obtidos dos catálogos dos fabricantes).....	64
<b>Tabela 10.</b> Produtos usados na preparação da solução alimentos aos microrganismos .....	72
<b>Tabela 11.</b> Padrões injetados no HPLC, detector utilizado e tempos de eluição correspondentes. ....	73

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Incremento na emissão global de CO <sub>2</sub> desde 1980 (fonte: <i>International Energy Agency</i> ) .....	6
<b>Figura 2.</b> (a) Evolução da produção nacional de biodiesel na década 2005-2014 (fonte: Agência Nacional do Petróleo, ANP); (b) Mapa de distribuição das usinas de biodiesel registradas pela ANP (fonte: dados obtidos através do Google Map).....	7
<b>Figura 3.</b> Representação do processo de transesterificação de um triglicerídeo.....	8
<b>Figura 4.</b> Catabolismo fermentativo do glicerol. Adaptado de Yazdani e Gonzalez (YAZDANI e GONZALEZ, 2007).....	8
<b>Figura 5.</b> Rota alternativa oxidativa no catabolismo fermentativo (DHAF: dihidroxiacetonafofato; FEP: fosfoenolpiruvato; PIR: piruvato) . Adaptado de Yazdani e Gonzalez (YAZDANI e GONZALEZ, 2007).....	9
<b>Figura 6.</b> Esquema básico de uma célula a combustível microbiológica. Adaptado de Logan (LOGAN, 2008a).....	10
<b>Figura 7.</b> Evolução dos materiais utilizados como ânodos nas células a combustível microbiológicas, adaptado de (KUMAR <i>et al.</i> , 2013).....	11
<b>Figura 8.</b> a) Composição, e b) Estrutura aproximadas das membranas Nafion® .....	12
<b>Figura 9.</b> Imagens de diferentes tipos de MFC para estudo: A) Bicompartimentada com conexão por ponte salina; B) Bicompartimentada com conexão por membrana catiônica (conjunto de 4 células); C) Bicompartimentada de cátodo de difusão de gases com membrana catiônica; D) MFC fotoheterotrófica; E) Monocompartimentada com cátodo de difusão de gases; F) Célula bicompartimentada com forma de H e membrana de troca catiônica. Adaptado de (LOGAN <i>et al.</i> , 2006).....	13
<b>Figura 10.</b> Esquema básico de uma célula a combustível microbiológica de geometria “H”. ....	13
<b>Figura 11.</b> Forma habitual das curvas de polarização (em vermelho) e de potência (pontilhada em verde) em células a combustível .....	15
<b>Figura 12.</b> Célula MFC usadas por: a) Zuo e col., e b) Clauwaert e col. para produção de energia a partir do glicerol em uma MFC.....	21
<b>Figura 13.</b> Representação esquemática do transporte de elétrons dentro da bactéria <i>E. Coli</i> promovida pela ação do mediador externo azul de metileno. Adaptada de (STURM-RICHTER <i>et al.</i> , 2015).....	22
<b>Figura 14.</b> Esquema do sistema de lodos ativados .....	26
<b>Figura 15.</b> Materiais típicos utilizados como ânodo nas MFC (adaptado de (WEI <i>et al.</i> , 2011))27	27
<b>Figura 16.</b> Desenho Esquemático de uma MFC em configuração “H”. .....	34
<b>Figura 17.</b> a) Curva potencial-tempo típico de uma voltametria de varredura linear; b) Exemplo de voltamograma obtido após aplicação do perfil de um perfil de potencial de varredura linear. ....	39
<b>Figura 18.</b> Evolução temporal da condutividade durante o processo de remoção de fosfatos pela resina de troca aniônica.....	41

<b>Figura 19.</b> Curva de calibração obtida para calibração do glicerol após purificação. Recolhe-se no quadro a correspondente equação resultante da calibração. ....	42
<b>Figura 20.</b> a) Evolução temporal da voltagem durante o processo de aclimação em diferentes dias; b) Voltagens após 22 horas de operação, e c) DQO e SST durante os dias a estudo considerados. ....	44
<b>Figura 21.</b> a) Evolução da voltagem da célula, e b) da DQO e os SST com os dias de operação para os diferentes TRH. ....	45
<b>Figura 22.</b> a) Voltagem da célula, b) DQO no efluente (DQO do afluente de aproximadamente 1180 mg L <sup>-1</sup> ), e c) SST para os diferentes TRH medidos. ....	46
<b>Figura 23.</b> a) Amônia, b) Nitratos, c) Sulfetos, e d) Fosfatos no efluente medidos para os diferentes TRH medidos.....	47
<b>Figura 24.</b> Curvas de polarização (símbolo cheio) e de potência (oco) para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias). ....	48
<b>Figura 25.</b> Curvas de anódicas (símbolo cheio) e catódicas (oco) frente ao eletrodo de referência de Ag/AgCl para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias). ....	49
<b>Figura 26.</b> Queda ôhmica da MFC para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias). ....	49
<b>Figura 27.</b> Eficiência coulômbica da MFC em função do TRH.....	50
<b>Figura 28.</b> Evolução da concentração de glicerol com o tempo para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias). ....	51
<b>Figura 29.</b> Esquema do processo de remoção de lodo e sobrenadante (x: volume de sobrenadante retirado; y: volume de mistura de lodo retirado).....	54
<b>Figura 30.</b> a) Voltagem da célula, b) DQO no efluente (DQO do afluente de aproximadamente 1180 mg L <sup>-1</sup> ), e c) SST para os diferentes volumes de lodos purgados.....	56
<b>Figura 31.</b> a) Amônia, b) Nitratos, c) Sulfetos, e d) Fosfatos no efluente medidos para os diferentes TRH medidos.....	57
<b>Figura 32.</b> Curvas de polarização (símbolo cheio) e de potência (oco) para os diferentes volumes de purga de lodo (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL; ▼: 25 mL).....	58
<b>Figura 33.</b> Curvas de anódicas (símbolo cheio) e catódicas (oco) frente ao eletrodo de referência de Ag/AgCl para os diferentes volumes de purga de lodo (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL; ▼: 25 mL).....	59
<b>Figura 34.</b> Queda ôhmica da MFC para as os diferentes volumes de purga de lodos (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL; ▼: 25 mL).....	60
<b>Figura 35.</b> Evolução da eficiência coulômbica para os diferentes volumes de lodos purgados	60
<b>Figura 36.</b> Evolução da concentração de glicerol com o tempo para os diferentes volumes de purga de lodos (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL).....	61
<b>Figura 37.</b> a) Voltagem da célula, b) DQO no efluente (DQO do afluente de aproximadamente 1180 mg L <sup>-1</sup> ), e c) SST para os diferentes materiais usados como ânodos.....	65
<b>Figura 38.</b> a) Amônia, b) Nitratos, c) Sulfetos, e d) Fosfatos no efluente medidos para os diferentes materiais usados como ânodos.....	66

<b>Figura 39.</b> Curvas de polarização para os diferentes materiais usados como ânodos (■: ECRV; ●: EG; ▲: TC; ▼: BG).....	67
<b>Figura 40.</b> Curvas de polarização para os diferentes materiais usados como ânodos (■: ECRV; ●: EG; ▲: TC; ▼: BG).....	68
<b>Figura 41.</b> Eficiência coulômbica para os diferentes tipos de materiais usados no ânodo.....	69
<b>Figura 42.</b> Cinética de degradação do glicerol para os diferentes materiais usados como ânodos (■: ECRV; ●: EG; ▲: TC; ▼: BG).....	69
<b>Figura 43.</b> Evolução com o tempo de intermediários formados durante a biodegradação do glicerol dentro do ânodo de uma MFC (■: ácido fórmico; ●: ácido pirúvico; ▲: ácido acético; ▼: ácido propiônico; ◆: ácido butírico). <i>A linha em vermelho escuro representa a concentração de glicerol (eixo à direita)</i> .....	74

## **CAPÍTULO 1**

### **Introdução e Objetivos**

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No século XXI, a política governamental brasileira tem incentivado o desenvolvimento dos biocombustíveis com o objetivo de diminuir a dependência do país em relação ao petróleo e ainda diminuir impactos ambientais, cumprindo acordos ambientais globais. Esta atitude faz com que o Brasil se torne menos vulnerável as crises energéticas provenientes de conflitos sócio-políticos que acontecem com elevada frequência nos principais países produtores de petróleo e ainda diminua significativamente a quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) emitida por fontes não renováveis.

Bioetanol e biodiesel são os principais biocombustíveis usados no território nacional. Especialmente evidente é o caso do biodiesel, o qual vem tendo um crescimento quase exponencial desde 2005 e prevê-se que este crescimento se mantenha em função das políticas de inserção deste na formulação do combustível diesel para automóveis.

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. No Brasil, são produzidos a partir de diferentes espécies oleaginosas como a mamona, o dendê, a canola, o girassol, o amendoim, a soja e o algodão além de matérias-primas de origem animal como o sebo bovino e a gordura suína. Essas matérias-primas são reagidas com um álcool de cadeia curta, sendo no Brasil geralmente utilizado o metanol devido a seu maior rendimento e custo comparado ao etanol anidro, apesar deste ser mais atrativo do ponto de vista ambiental (ANDRÉ CREMONEZ *et al.*, 2015). Esta reação é denominada reação de esterificação e tem como principal produto o éster do álcool (biodiesel) e glicerol como principal subproduto.

O desenvolvimento desta “nova indústria” acarretou também em alguns ônus, como a enorme quantidade de subprodutos gerados no próprio processo de síntese. O incremento na quantidade de biodiesel produzido vem acompanhado de um aumento concomitante na quantidade de glicerol como subproduto, o qual requer um adequado processo de gerenciamento. O aproveitamento deste glicerol, gerado pela indústria do biodiesel, se realizava tradicionalmente pelas indústrias agroalimentares, cosméticas e farmacêuticas. Porém, este acelerado crescimento não veio acompanhado de um aumento na capacidade de absorção dessas indústrias, gerando, portanto, um alto volume de resíduo, sendo necessário seu tratamento.

Dentre as vias de aproveitamento do glicerol se encontram as rotas microbiológicas, especialmente a via fermentativa para obtenção de produtos de valor agregado, tal como o propano-1,3-diol, matéria prima para a indústria de produção de polímeros, junto com a via oxidativa para obtenção de alguns ácidos orgânicos que servem de matéria prima para produção de medicamentos. Com base na última rota de valorização, nos últimos anos têm sido desenvolvidas as células a combustível de glicerol direto onde, além da oxidação deste, é possível a obtenção de eletricidade como mais-valia. Uma alternativa inovadora que combina as duas rotas anteriores são as células a combustível microbiológicas (MFC), onde os microrganismos, além de biodegradar o substrato, no caso o glicerol, produzem produtos de

maior valor agregado junto com energia elétrica de forma simples e, a princípio, econômica. Neste sentido, o laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília já obteve resultados promissores no desenvolvimento de uma MFC operando com glicerol, tendo otimizado a concentração de glicerol alimento à célula para maximizar a produção de energia elétrica com uma alta taxa de eliminação de matéria orgânica (GUIMARÃES e LINARES, 2014).

Em palavras simples, uma célula microbiológica a combustível é um reator eletroquímico na qual microrganismos específicos, chamados exoeletrogênicos, irão oxidar um substrato biodegradável. Os elétrons provenientes desta oxidação serão doados a superfície de um eletrodo e através do fluxo destes será produzida a energia elétrica. Como tal, seus componentes fundamentais são os eletrodos e os microrganismos sendo que este processo é dependente destas variáveis, dentre outras.

Continuando a linha de trabalho marcada pelo trabalho inicial apresentado em 2014 por Guimarães e Linares, o objetivo principal deste trabalho foi o estudo e a consequente otimização de parâmetros operacionais e de desenho de uma célula a combustível microbiológica operada com glicerol como substrato, visando assim maximizar a produção de eletricidade junto com o tratamento do glicerol. Para atingir este objetivo geral, o trabalho se dividiu nos objetivos específicos que se enumeram a seguir:

- Desenvolvimento de um processo de pré-tratamento do glicerol recebido do processo de transesterificação de ácidos graxos para remoção do metanol, restos de biodiesel e o álcool utilizado como catalisador.
- Estudo do processo de aclimação dos microrganismos ao novo substrato.
- Otimização do tempo de retenção hidráulico e taxa de purga de lodos como variáveis de operação e diferentes materiais de suporte para o anodo como parâmetro de desenho com objetivo de obter uma produção eficiente de eletricidade combinado com a máxima remoção de matéria orgânica e nutrientes.
- Identificação de produtos de oxidação microbiológica do glicerol e a taxa com que o substrato é consumido.

Finalmente, para alcançar estes objetivos específicos acima citados, são necessários os seguintes estudos que constituem o trabalho experimental deste projeto de mestrado.

- Estabelecimento de uma rota de purificação do glicerol mediante uso de rotoevaporador, coagulação e resina de troca aniônica.
- Monitoramento da voltagem da célula em circuito fechado até obter resposta cronopotenciométrica estável com acompanhamento diário de parâmetros químicos e biológicos.

- Realização das curvas de polarização, curvas catódicas e anódicas com seguimento dos parâmetros químicos e biológicos, assim como análises de HPLC que permitam monitorar a taxa de biodegradação do glicerol e identificar os produtos de oxidação formados.

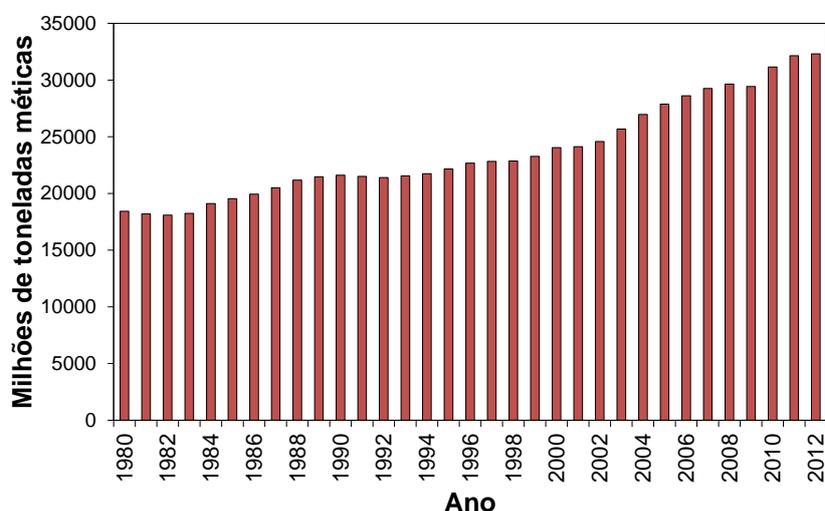
## **CAPÍTULO 2**

### **Revisão Bibliográfica**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A PROBLEMÁTICA DO GLICEROL

No atual cenário energético mundial, é fundamental reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Os motivos que sustentam tal decisão são, por um lado, estratégicos, já que o principal combustível fóssil, o petróleo, é extraído em regiões que apresentam uma elevada instabilidade sócio-política, o que ocasiona significativas oscilações no preço final dos combustíveis, com os correspondentes impactos negativos na economia dos países consumidores (DIFIGLIO, 2014); por outro lado, a redução nas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, provenientes da queima desses combustíveis (CHOOKAEW *et al.*, 2014). A Figura 1 ilustra o significativo aumento na emissão de CO<sub>2</sub> nos últimos 30 anos.

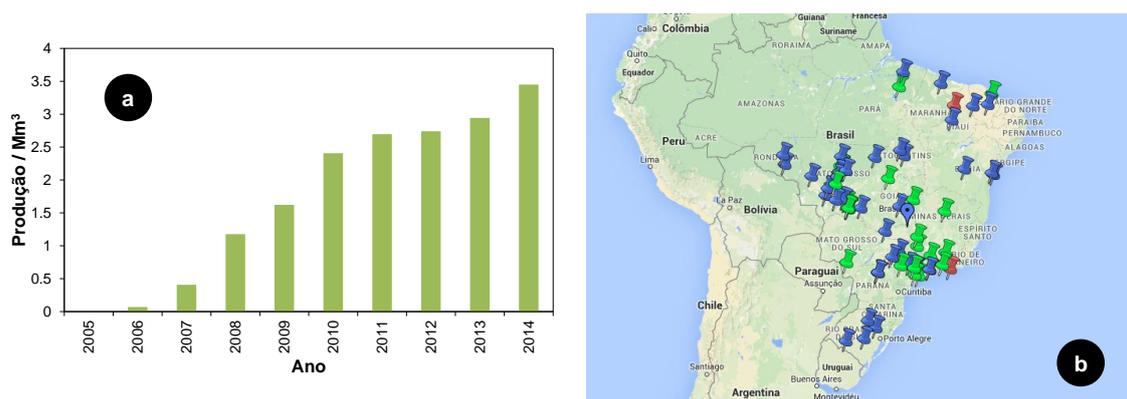


**Figura 1.** Incremento na emissão global de CO<sub>2</sub> desde 1980 (fonte: *International Energy Agency*)

Tal cenário faz imperativo o desenvolvimento de uma matriz energética com uma menor dependência dos combustíveis fósseis, especialmente no caso do combustível líquido por excelência, o petróleo. Para isto, desenvolveram-se, especialmente no último século, os biocombustíveis, cujos principais expoentes são o bioetanol e o biodiesel. O primeiro deles vem substituir a gasolina no motor a explosão, enquanto o segundo ocuparia a posição do diesel do petróleo. A estratégia de progressiva implementação dos biocombustíveis tem sido aplicada em diferentes regiões do mundo, especialmente na Europa, nos Estados Unidos e na América Latina. No entanto, apenas nas duas últimas regiões existem mercados consolidados, devido à falta de matéria-prima na Europa para desenvolvê-la. No caso particular da América Latina, o Brasil se apresenta como o líder na produção de bioetanol e de biodiesel, com produções

crecentes nos últimos anos suportadas com incentivos governamentais para promover a entrada no mercado.

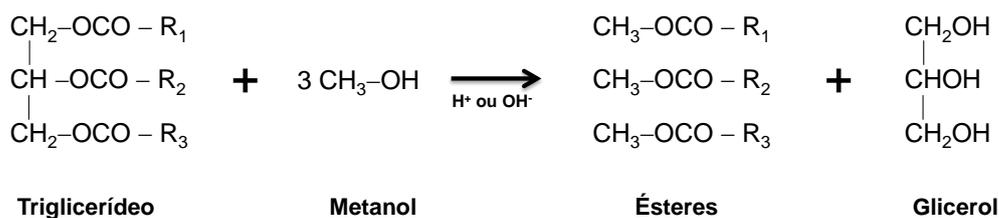
Focando-nos no biodiesel, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, o setor vem experimentando um crescimento continuado, tal como mostrado na Figura 2a onde é apresentada a produção nacional nos últimos 10 anos. Isto é associado à expansão cada vez maior deste setor com a conseguinte abertura de mais unidades produtoras no país. Contudo, as regiões centro-oeste e sudeste se destacam como as principais regiões de produção de biodiesel tal como pode ser comprovado na Figura 2b.



**Figura 2.** (a) Evolução da produção nacional de biodiesel na década 2005-2014 (fonte: Agência Nacional do Petróleo, ANP); (b) Mapa de distribuição das usinas de biodiesel registradas pela ANP (fonte: dados obtidos através do Google Map)

O biodiesel é principalmente formado por ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos fundamentalmente através da reação de transesterificação entre um triglicerídeo e metanol, sendo obtidos os ésteres metílicos correspondentes e o glicerol como subproduto através do processo representado na Figura 3.

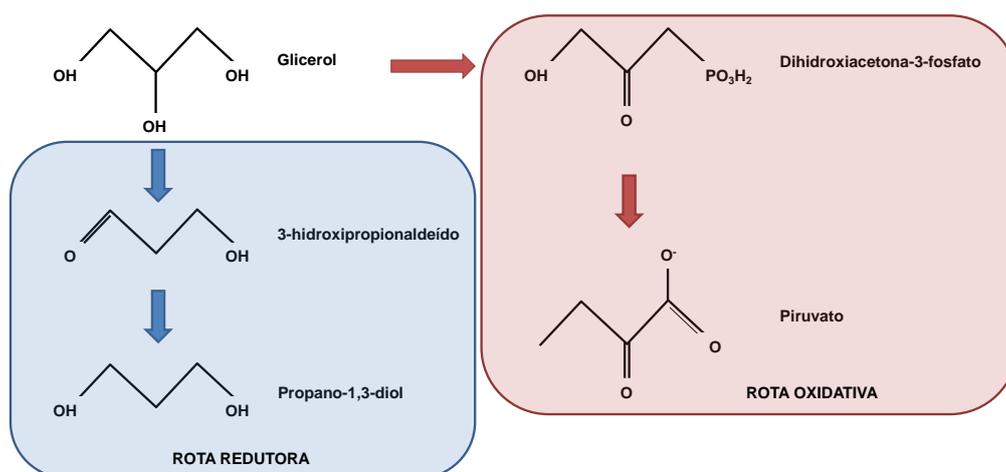
O significativo incremento experimentado pela indústria do biodiesel traz consigo também o aumento concomitante na quantidade do glicerol como subproduto. Concretamente, é produzido 1 kg de glicerol por cada 10 kg de biodiesel (KISS e IGNAT, 2012), de forma que com esta regra de conversão pode ser facilmente estimável a dimensão do aumento da geração de glicerol. Como consequência deste crescimento, as indústrias convencionais que absorviam este insumo como cosmética, de higiene pessoal, alimentícia, e farmacêutica (UMPIERRE e MACHADO, 2013), encontram-se saturadas, não conseguindo gerenciar a grande quantidade de glicerol excedente (ALBARELLI *et al.*, 2011). Sendo assim, tornou-se fundamental o desenvolvimento de rotas alternativas de aproveitamento do glicerol, surgindo, dentre elas, as oxidativas, tal como recentemente revisado (BELTRÁN-PRÍETO *et al.*, 2013), como a oxidação biocatalítica, catalítica heterogênea, catalítica homogênea e eletroquímica.



**Figura 3.** Representação do processo de transesterificação de um triglicerídeo

## 2.2. VALORIZAÇÃO BIOLÓGICA DO GLICEROL

Uma via interessante de aproveitamento do glicerol é a microbiológica. O desenvolvimento desta se baseia na biodegradabilidade do glicerol, o que permite que possa ser processado pelos microrganismos por vias oxidativas ou fermentativas, tal como mostrado na literatura (REICHE, 2012). A partir destas rotas fermentativas, é possível obter produtos tais como os mostrados na Figura 4.

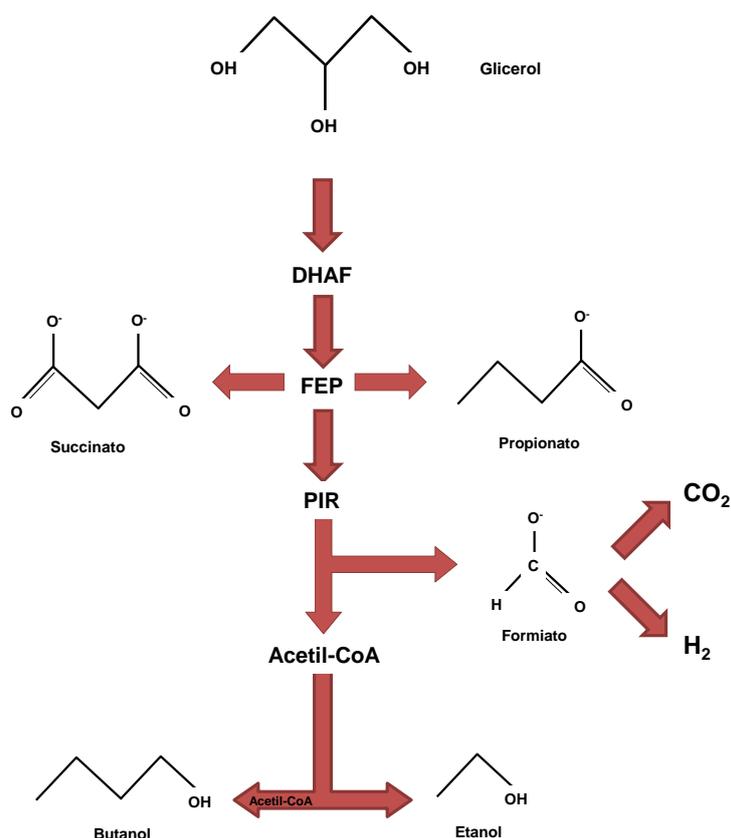


**Figura 4.** Catabolismo fermentativo do glicerol. Adaptado de Yazdani e Gonzalez (YAZDANI e GONZALEZ, 2007)

Produtos tão interessantes quanto o propano-1,3-diol e o piruvato podem ser obtidos através da rota fermentativa mediante a ação de microrganismos tais como *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, e *Bacillus*. Outras bactérias tais como *Propionibacterium*, *Escherichia*, e *Anaerobiospirillum* geram ainda uma variedade maior de produtos de interesse na rota oxidativa do catabolismo fermentativo do glicerol, tal como mostrado na Figura 5.

Todos estes resultados confirmam a possibilidade de biodegradar o glicerol junto com a possibilidade de obter produtos de maior valor agregado, o que tem despertado muito o

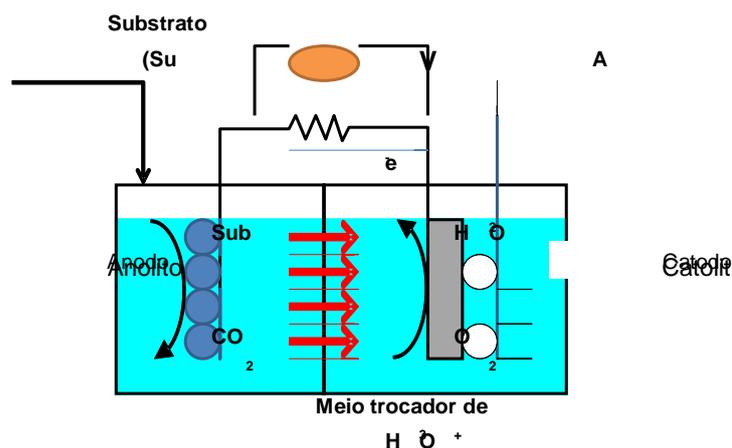
interesse no desenvolvimento e estudos das rotas fermentativas na busca de geração de produtos tais como o próprio propano-1,3-diol, álcoois como o etanol e 1-butanol e ácidos orgânicos de cadeia curta. Aliás, esta característica abre a possibilidade do seu uso em sistemas bioeletroquímicos, em especial os voltados para o aproveitamento energético do glicerol. Neste sentido, são de especial interesse as células a combustível microbiológicas (em inglês, *Microbial Fuel Cells*, MFC), cuja tecnologia será descrita no tópico seguinte.



**Figura 5.** Rota alternativa oxidativa no catabolismo fermentativo (DHAF: dihidroxiacetonafofato; FEP: fosfoenolpiruvato; PIR: piruvato) . Adaptado de Yazdani e Gonzalez (YAZDANI e GONZALEZ, 2007)

### 2.3. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICAS

Uma MFC se define como um reator eletroquímico em que a energia química contida em um combustível biodegradável é oxidada pela ação de micro-organismos que possuem a capacidade de doar os elétrons gerados neste processo à superfície de um eletrodo, por onde circularão até o cátodo (sumidouro de elétrons) onde ocorrerá um processo de redução eletroquímica, convencionalmente a redução de oxigênio. O esquema básico de uma MFC é apresentado na Figura 6.



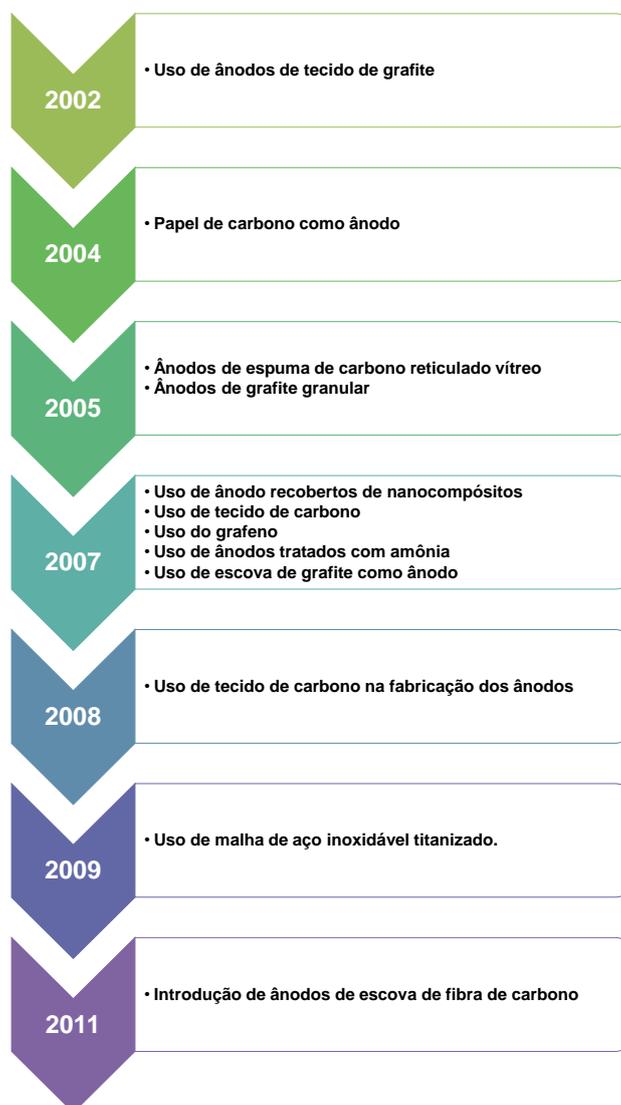
**Figura 6.** Esquema básico de uma célula a combustível microbiana. Adaptado de Logan (LOGAN, 2008a)

### 2.3.1. Componentes de uma célula a combustível microbiana

Como pode ser observado na Fig. 6, as MFC são constituídas por duas unidades básicas: o compartimento anódico, onde se encontram os microrganismos vivos responsáveis pela atividade bioeletroquímica de oxidação da matéria orgânica, submersos em um meio com condições adequadas para garantir a sobrevivência destes em termos de temperatura, pH, força iônica e alimento necessário (fonte de C, N, P e oligoelementos); e o compartimento catódico, onde ocorrerá o processo de redução eletroquímica do comburente. Os requisitos que devem cumprir os materiais usados como eletrodos no ânodo são uma elevada condutividade elétrica, resistência ao entorno biológico, e estabilidade mecânica. Geralmente são utilizados materiais baseado em carvão, grafite, e nos últimos anos grafeno (KUMAR *et al.*, 2013). A Figura 7 mostra, de maneira esquemática, a evolução experimentada nos últimos anos no desenvolvimento dos materiais utilizados como eletrodos anódicos.

Como comentado, o comburente mais corriqueiramente utilizado é o oxigênio procedente do ar, também sendo usado outros cátodos abióticos como permanganato, ferricianato, cobre(II), ferro(III), ou bactérias com atividade redutora, sendo chamado de biocátodos (ex. bactérias desnitrificantes) (SONG *et al.*, 2015). Focando a atenção no uso do oxigênio, existe a possibilidade de usar este dissolvido em um meio líquido, geralmente uma solução tampão com pH próximo a 7,0 que permita controlar este parâmetro e evitar qualquer desequilíbrio, o que requer o emprego de um difusor de ar que permita de forma rápida e eficiente solubilizar a maior quantidade possível de oxigênio no meio líquido. Outra alternativa é o uso de cátodos de difusão de gases, onde neste caso será o próprio oxigênio do ar que será utilizado como comburente para o processo de redução eletroquímica (YOU *et al.*, 2011). Recentemente têm sido desenvolvidas as células a combustível em que são utilizadas algas por fornecer o oxigênio necessário ao cátodo (LOBATO *et al.*, 2013). Contudo, a lentidão do

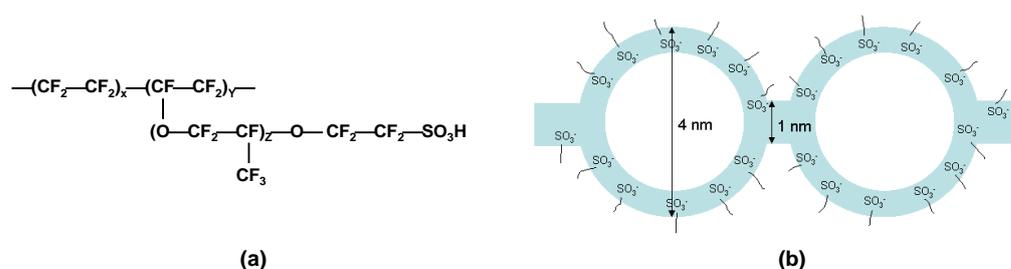
processo de redução de oxigênio exige o uso de um catalisador no cátodo, sendo geralmente empregada a platina como material de referência, sendo também estudados materiais mais econômicos tais como Ag (AN *et al.*, 2011), MnO<sub>2</sub> (HAORAN *et al.*, 2014), óxidos de grafeno (WEN *et al.*, 2014), dentre outros materiais.



**Figura 7.** Evolução dos materiais utilizados como ânodos nas células a combustível microbiológicas, adaptado de (KUMAR *et al.*, 2013)

Entre os dois compartimentos, habitualmente é usado um meio separador que consiga “isolar” os ambientes. No compartimento anódico são necessárias condições anóxicas para evitar a oxidação direta do substrato, enquanto no cátodo, caso for usado oxigênio como comburente, as condições são óxicas. Este meio separador deve impreterivelmente permitir o trânsito dos íons gerados/consumidos nas reações eletroquímicas, sendo utilizadas três tipos

de estratégias (LOGAN, 2008b): a) membranas de troca iônica, tanto catiônica quanto aniônica, b) meios de separação físicos, normalmente membranas de ultrafiltração, e c) sistemas sem separação física entre os dois meios, sendo necessário a existência de um gradiente de concentração de oxigênio dissolvido desde o cátodo até o ânodo anaeróbio que geralmente fica no fundo do reator, apresentando como principal limitação a presença de oxigênio no meio consequentemente diminuindo a eficiência coulômbica do sistema (FAN *et al.*, 2007; WEN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2014). Os meios separadores mais habitualmente utilizados são as membranas de troca catiônica, especialmente as membranas Nafion<sup>®</sup>, material perfluorosulfonado consistente em um esqueleto perfluorocarbonado com cadeias laterais contendo grupos éter com grupos terminais sulfônicos que proporcionam o caráter hidrofílico ao material e permitem, de fato, o transporte dos prótons, como mostra a Figura 8 em uma representação esquemática da estrutura. Aliás, este material é seletivo à passagem destes íons frente a outros como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (OJI *et al.*, 2012) e apresenta uma elevada resistência ao ambiente das MFC (estabilidade oxidativa e robustez mecânica).

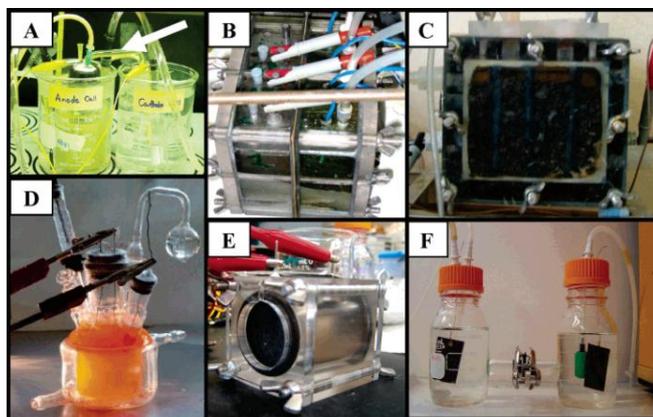


**Figura 8.** a) Composição, e b) Estrutura aproximadas das membranas Nafion<sup>®</sup>

### 2.3.2. Arquitetura das células a combustível microbiológicas

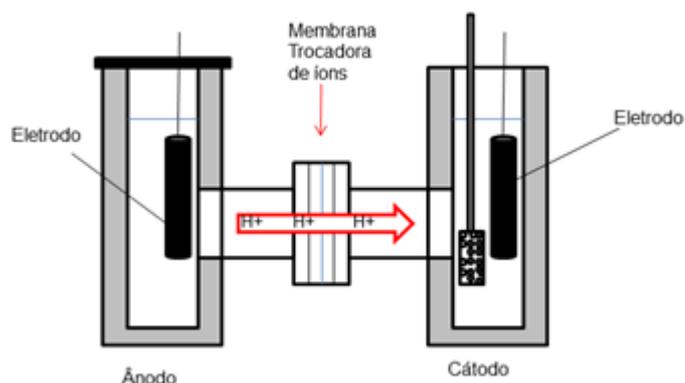
Com base nas descrições feitas dos diferentes elementos que formam uma MFC, existem diferentes formas de montagem do sistema, tal como apresentado na literatura (LOGAN *et al.*, 2006; JANICEK *et al.*, 2014). Na Figura 9 são mostrados esquemas básicos de dispositivos utilizados para estudos com foco nas configurações de uma MFC. Como pode ser observado, em geral são sistemas compactos onde existe separação entre o ânodo e o cátodo, geralmente através das membranas de troca iônica (caso B, C e F) ou na condição mais simples (caso A), através de uma ponte salina. Existe a possibilidade de operar com cátodos de difusão de gases (casos C e E), ou mediante a areação do cátodos com ajuda de difusores para conseguir maximizar o oxigênio dissolvido (casos A, B e F). Quanto à separação de compartimentos, as MFC projetadas para estudos operam com reatores bicompartimentados para permitir estudar separadamente os processos anódicos e catódicos e que estes não interajam na medida do possível (casos A, B, C e F). No entanto, também existem desenhos monocompartimentados (caso E). Finalmente, o caso D é um desenho especial de célula

monocompartimentada de três eletrodos para sistemas fotoheterotróficos onde é necessária a irradiação de uma fonte de luz para ativar o processo bioeletroquímico (caso D).



**Figura 9.** Imagens de diferentes tipos de MFC para estudo: A) Bicompartmentada com conexão por ponte salina; B) Bicompartmentada com conexão por membrana catiônica (conjunto de 4 células); C) Bicompartmentada de cátodo de difusão de gases com membrana catiônica; D) MFC fotoheterotrófica; E) Monocompartimentada com cátodo de difusão de gases; F) Célula bicompartmentada com forma de H e membrana de troca catiônica. Adaptado de (LOGAN *et al.*, 2006)

A geometria mais habitual usada nos estudos mais fundamentais é a chamada célula em forma de “H” ou de duas câmaras [caso F da Fig. 9 (CI *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2012)]. Um esquema básico deste tipo de células é mostrado na Figura 10, com os dois compartimentos, ânodo e cátodo separados por uma membrana de troca iônica. Os materiais mais convencionais de construção são vidros ou plásticos, com a suficiente resistência a possíveis ataques biológicos (corrosão biológica) além de robustez mecânica.



**Figura 10.** Esquema básico de uma célula a combustível microbiana de geometria “H”.

### 2.3.3. Processos de oxidação bioeletroquímica no ânodo

Os processos de oxidação bioeletroquímica que ocorrem no ânodo de uma célula a combustível microbiológica requerem da ação dos chamados microrganismos exoeletrogênicos. Estes possuem a característica particular de transferir os elétrons gerados na fração catabólica do metabolismo à superfície de um eletrodo (RODRIGO *et al.*, 2009). O mecanismo pelo qual este processo ocorre não tem sido completamente elucidado até o momento, mas conhecem-se quatro mecanismos de transferência dos elétrons desde os microrganismos até a superfície do eletrodo (WANG *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013):

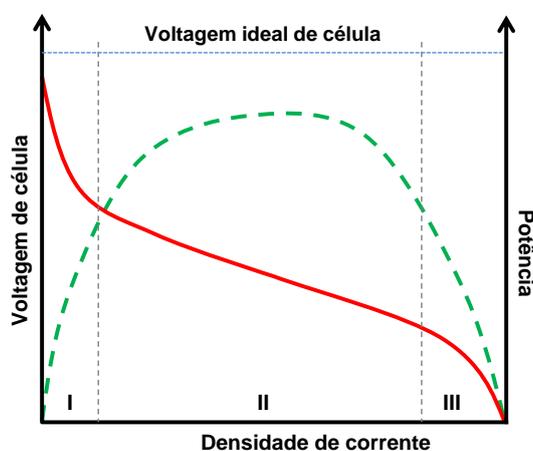
- Adição de mediadores externos, tais como o tionina, azul de metileno, antraquinona-2,6-dissulfonato, Fe(III) EDTA, etc (DU *et al.*, 2007). Seu principal objetivo é facilitar a passagem de elétrons dos microrganismos até o eletrodo anódico, já que alguns não são capazes de fazer essa transferência. O principal problema destes é a toxicidade e em geral a baixa estabilidade, o que limita significativamente seu uso (OSMAN *et al.*, 2011).
- Os próprios microrganismos geram os mediadores necessários para o transporte dos elétrons desde as células até a superfície dos eletrodos, como no caso da piocianina (DANTAS *et al.*, 2013). Algumas espécies que geram seus próprios mediadores são *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Streptococcus lactis* e *Pseudomonas aeruginosa*.
- Nanofios. Embora a origem destes nanofios ainda não esteja completamente esclarecida, algumas bactérias podem produzi-los permitindo o transporte direto dos elétrons desde os microrganismos até a superfície do eletrodo. A espécie *Geobacter sulfurreducens* tem a capacidade de produzir este tipo de flagelo condutor.
- Transferência direta dos elétrons desde a membrana externa dos microrganismos até a superfície anódica mediante a formação de um biofilme sobre a superfície deste. Alguns exemplos deste tipo de bactérias são *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens*, *G. metallireducens* and *Rhodoferrax ferrireducens* (LOVLEY, 2008). Este mecanismo apresenta os maiores valores de eficiência coulômbica. Cultivos de *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens*, *G. metallireducens* and *Rhodoferrax ferrireducens* possuem a capacidade de formação de biofilmes.

Nas MFC podem ser utilizados cultivos bacterianos puros de algumas das espécies anteriormente citados. Porém, do ponto de vista prático, torna-se mais atrativo a utilização de cultivos mistos, onde convivem de forma simbiótica microrganismos de diferentes tipos. Estes podem ser obtidos de forma fácil e econômica a partir de sedimentos marinhos, de lagos, processos de lodos ativados de estações de tratamento de esgoto (ETE), fermentadores anaeróbios, solos, águas residuais de suinoculturas, etc. Outras vantagens são a alta resistência sobre quaisquer alterações que possa haver no processo, pequena especificidade na oxidação de substratos e um maior desempenho na MFC com relação aos cultivos puros (SUN *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2010). Ainda assim são necessários estudos que mostrem quais microrganismos estão presentes nestas culturas mistas. Os microrganismos exoeletrogênicos

conseguem degradar diferentes tipos de substratos tais como o acetato, glicose, piruvato, benzoato, frutose, glicerol, formiato e águas residuais sintéticas ou naturais de diferentes composições e origens (PANT *et al.*, 2010)

#### 2.3.4. Desempenho eletroquímico das células a combustível microbiológicas

Apesar do carácter marcadamente bioquímico das MFC, estas não deixam de ser avaliadas como as células a combustível convencionais em função do seu desempenho eletroquímico. Em geral este é avaliado a partir de curvas onde é plotado a voltagem frente à densidade de corrente, chamadas de curvas de polarização. A forma convencional das curvas de polarização é a apresentada na Figura 11.



**Figura 11.** Forma habitual das curvas de polarização (em vermelho) e de potência (pontilhada em verde) em células a combustível

Como pode ser observado, existem várias contribuições que irão definir o desempenho do sistema (CARRETTE *et al.*, 2001; LOGAN, 2008c):

- Voltagem ideal de célula ( $E_{fem}$ ): definido pelos pares redox envolvidos na MFC através da equação 1.

$$E_{fem} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{produtos}]^p}{[\text{reativos}]^r} \right) \quad (1)$$

onde  $E^0$  é a força eletromotriz em condições padrão definida pelas semirreações,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta do sistema,  $n$  o número de elétrons transferidos e  $F$  a constante de Faraday. A expressão entre parêntese é o quociente de reação definidos em função das atividades dos produtos e reagentes de

reação. Os valores padrão para algumas reações de interesse envolvidas em sistemas MFC podem ser encontrados na literatura (LOGAN, 2008c). De forma equivalente, a força eletromotriz da célula pode ser expressa em função da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) mediante a equação de Nersnt (equação 2).

$$E_{\text{fem}} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2)$$

Contudo, é observado como a voltagem da célula ( $E$ ) se afasta do valor ideal ao aumentar a densidade de corrente ( $i$ ), o que se quantifica por meio dos sobrepotenciais ( $\eta$ ), definidos pela equação 3, e que podem ter as seguintes contribuições dominantes em função da região de densidade de corrente:

$$\eta = E_{\text{fem}} - E \quad (3)$$

- Região I (cinética eletroquímica, sobrepotencial de ativação,  $\eta_{\text{act}}$ ): a baixas densidades de corrente existe uma queda brusca na voltagem da célula com a densidade de corrente. Isto é devido à velocidade limitada das reações eletroquímicas, as quais se encontram na fase de ativação do catalisador. Geralmente esta região obedece bem à equação de Tafel (equação 4), a qual surge de uma simplificação da equação fundamental da cinética eletroquímica de Butler-Volmer para sobrepotenciais acima de 50-100 mV, e onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga para a reação considerada e  $i_0$  é a densidade de corrente de troca, a qual representa o valor absoluto da densidade de corrente anódica e catódica no equilíbrio para a reação eletroquímica considerada, e diretamente correlacionada à constante de velocidade do processo eletroquímico no eletrodo.

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (4)$$

Em várias ocasiões a equação 4 se simplifica à equação 5, onde o logaritmo é desenvolvido e agrupados em duas constantes,  $a$ , que depende da densidade de corrente de troca, e  $b$ , a inclinação de Tafel.

$$\eta_{\text{act}} = a + b \cdot \ln i \quad (5)$$

- Região II (resistência ôhmica, sobrepotencial ôhmico,  $\eta_{\text{ohm}}$ ): aos valores intermediários de densidade de corrente as perdas observadas são vinculadas à resistências dos diferentes elementos da célula. Neste caso, existe uma relação linear entre a voltagem e a densidade de corrente obedecendo à lei de Ohm (equação 6), onde  $R$  representa a perda ôhmica total do sistema.

$$\eta_{ohm} = R \cdot i \quad (6)$$

- Região III (transferência de massa, sobrepotencial de concentração,  $\eta_{conc}$ ). Às densidades de correntes mais elevadas, existe uma queda na voltagem associada à falta de reagente atingindo a superfície eletroativa, originando uma perda significativa no desempenho do sistema tal como evidenciado na Fig. 11. Nelas pode ser observada a presença de uma densidade de corrente terminal chamada de densidade de corrente limite,  $i_L$ , a partir da qual é possível quantificar a contribuição da polarização por concentração mediante a equação 7.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (7)$$

Todos os sobrepotenciais anteriormente descritos são associados a cada uma das reações envolvidas na célula, de forma que estes podem ser divididos na contribuição procedente da reação anódica (equação 8,  $\eta_{i,a}$  na forma de sobrepotencial ou  $E_{\text{ânodo}}$  na forma de potencial do ânodo) e a correspondente à reação catódica (equação 9,  $\eta_{i,c}$  na forma de sobrepotencial ou  $E_{\text{cátodo}}$  na forma de potencial do cátodo), para junto com as perdas ôhmicas, completar a equação que representa a voltagem de célula em função da densidade de corrente (equação 10).

$$\eta_{\text{ânodo}} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (8)$$

$$\eta_{\text{cátodo}} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad (9)$$

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} = E_0 - |\eta_{\text{ânodo}}| - |\eta_{\text{cátodo}}| - i \cdot R \quad (10)$$

A forma ideal de uma curva de polarização apresentada na Fig. 11 não é sempre respeitada nas MFC. Tal comportamento é fundamentalmente devido à complexidade dos processos bioeletroquímicos envolvidos no ânodo, especialmente no caso de culturas mistas em que podem coexistir diferentes microrganismos exoeletrogênicos juntamente com os microrganismos fermentativos, além de diferentes rotas bioeletroquímicas de degradação que podem envolver diferentes espécies, podendo dar lugar a um potencial de mistura no ânodo dificilmente previsível. No entanto, a quantificação da contribuição de cada um dos processos limitantes para cada eletrodo é de fundamental importância para poder entender com mais detalhe o que ocorre na MFC, ajudando a identificar os possíveis processos limitadores e sugerir alternativas de melhora.

Associado às curvas E-i de polarização se encontram as curvas de potência (P). Estas se avaliam pelo produto entre a voltagem da célula e a densidade de corrente avaliada ( $P = E \cdot i$ ). Um dos objetivos no projeto e operação de uma MFC será maximizar este valor, para o que poderemos atuar sobre a força eletromotriz, que será definida pelos microrganismos e substratos escolhidos, ou, se estes já se encontram definidos, tentar minimizar cada um dos

sobrepotenciais. Logan (LOGAN, 2008c) chegou a uma simples expressão matemática (equação 11) que permite correlacionar a potência máxima da célula com as resistências externas ( $R_{ext}$  usadas para polarizar o sistema) e a resistência interna ( $R_{int}$ , que recolhe a contribuição de todos os processos limitantes).

$$P_{m\acute{a}xima} = \frac{OCV^2 R_{ext}}{(R_{ext} + R_{int})^2} \quad (11)$$

onde a força eletromotriz do sistema é substituída pela voltagem de circuito aberto (OCV) que é o parâmetro medido na MFC nessas condições.

### 2.3.5. Eficiência das células a combustível microbiológicas

Um parâmetro importante que caracteriza o desempenho de qualquer sistema de produção de energia eletroquímico é a eficiência. A definição convencional no caso das células a combustível compara a energia da reação química ( $-\Delta H$ ) que será utilizada de fato para a produção de energia elétrica ( $W_e$ ), a qual pode ser equiparada à energia livre de Gibbs ( $-\Delta G$ ). A energia livre e a voltagem de célula se encontram correlacionadas mediante a equação de Nernst (eq. 2), de forma que a eficiência teórica ( $\epsilon_t$ ) do sistema pode ser expressa mediante a equação 12.

$$\epsilon_t = \frac{W_e}{(-\Delta H)} = \frac{(-\Delta G)}{(-\Delta H)} = \frac{nFE_{fem}}{(-\Delta H)} \quad (12)$$

Porém, em condições de operação real, a voltagem da célula será inferior ao valor predito termodinamicamente, sendo quantificado isto mediante a eficiência eletroquímica ( $\epsilon_v$ ), quantificada mediante a equação 13.

$$\epsilon_v = \frac{E}{E_0} = 1 - \frac{(|\eta_a| + |\eta_c| + R \cdot i)}{E_0} \quad (13)$$

O produto de ambas as eficiências define a eficiência termodinâmica ( $\epsilon_{td}$ ) da célula eletroquímica (equação 14).

$$\epsilon_{td} = \epsilon_t \times \epsilon_v = \frac{nFE}{(-\Delta H)} \quad (14)$$

Uma eficiência alternativa comumente usada nas MFC é a chamada eficiência energética ( $\epsilon_E$ ), que quantifica a fração de energia que é aproveitada para produção de energia elétrica em um intervalo de tempo  $t$  da energia total contida no substrato adicionado nesse mesmo período de tempo ( $m_{add}$ ). O cálculo desta se realiza mediante a equação 15.

$$\epsilon_E = \frac{\int_0^t E \cdot i \cdot dt}{m_{\text{add}}(-\Delta H)} \quad (15)$$

O cálculo desta eficiência é relativamente acessível quando são utilizados substratos de composição conhecida onde o valor de  $(-\Delta H)$  pode ser estimado. Porém, a quantificação para o caso de efluentes reais resulta em cálculos mais complexos ao envolverem uma mistura de diferentes espécies químicas que atuam como substratos. Valores típicos desta eficiência se encontram entre 2 e 50%, em função da biodegradabilidade do substrato (quanto mais biodegradável, mais eficiente se torna o sistema). Sirva como valor de referência o valor de eficiência de produção de eletricidade em turbinas de gás metano de 40% (CARRETTE *et al.*, 2001; LOGAN *et al.*, 2006).

Finalmente, um cálculo que resulta de muita utilidade nas MFC é a eficiência coulômbica ( $\epsilon_C$ ). Este parâmetro quantifica a quantidade de eletricidade (expressa em função da carga medida) produzida pelo sistema frente à carga total disponível em função da quantidade de substrato degradado. Um parâmetro muito utilizado nos sistemas microbiológicos para quantificar a quantidade de matéria orgânica disponível é a Demanda Química de Oxigênio (DQO, definida na seção de procedimentos experimentais), de forma que a variação detectada neste parâmetro durante a operação da MFC permite a estimação da carga total que esteve disponível durante o processo de degradação da MFC. A eficiência coulômbica pode ser estimada a partir da equação 16, onde o número 8 procede do quociente entre a massa molar do oxigênio (32 g/mol) dividido pelo número de elétrons trocados na redução desta molécula (4 e<sup>-</sup>/mol O<sub>2</sub>) e Q é a vazão volumétrica de alimentação.

$$\epsilon_C = \frac{8 \int_0^t I(t) \cdot dt}{Q \cdot F \cdot \Delta(DQO)} \quad (16)$$

A eficiência coulômbica é determinada para um determinado intervalo de tempo t onde é monitorada uma determinada intensidade de corrente I(t). Esta eficiência é uma medida direta de avaliar o desempenho dos microrganismos eletrogênicos na degradação da matéria orgânica. Desta forma, um valor reduzido indicaria que a matéria orgânica não está sendo degradada pela ação deste tipo de colônias geradoras de eletricidade e sim por outras comunidades microbianas, muito provavelmente de origem fermentativa em função das condições de operação do anólito (KATURI *et al.*, 2011).

### 2.3.6. Projeto e operação das células a combustível microbiológicas

Pela singularidade das MFC, tratando-se de um sistema microbiológico que pode ser aplicado simultaneamente ao tratamento de um efluente com produção concomitante de energia, o número de parâmetros operacionais que influenciam no desempenho do sistema é

relativamente amplo. De fato, tais variáveis se estendem desde as clássicas dos sistemas de tratamento de águas até aquelas que afetam aos sistemas eletroquímicos.

Atendendo a cada um dos componentes que formam uma MFC, no compartimento anódico, a primeira eleição que deve ser feita é o tipo de inóculo a selecionar, os quais vão desde cultivos puros em que podem ser utilizadas alguma das espécies acima citadas até cultivos mistos de diferentes procedências, como lodo ativado de estação de tratamento de esgoto, cultivos de biodigestores, sedimentos marinhos ou lacustres, etc.. Dependendo disto poderá haver o favorecimento de algumas espécies no ânodo da MFC. O segundo elemento será a eleição do eletrodo suporte no que se refere ao material, tamanho, forma e, se necessário, pré-tratamentos para ativação, por exemplo mediante tratamento com  $\text{NH}_3$  (CHENG e LOGAN, 2007), com ácido fórmico (LIU *et al.*, 2014c), etc. da superfície com as conseguintes melhoras no desempenho. Finalmente, o último elemento no projeto da MFC será o substrato a utilizar, podendo ir desde substratos sintéticos formados por compostos orgânicos puros ou misturas em proporções conhecidas com a adição de nutrientes (N, P, Fe, Ca, Mg, Na e oligoelementos) ou efluentes reais procedentes das próprias estações de tratamento de esgoto ou indústrias agroalimentares.

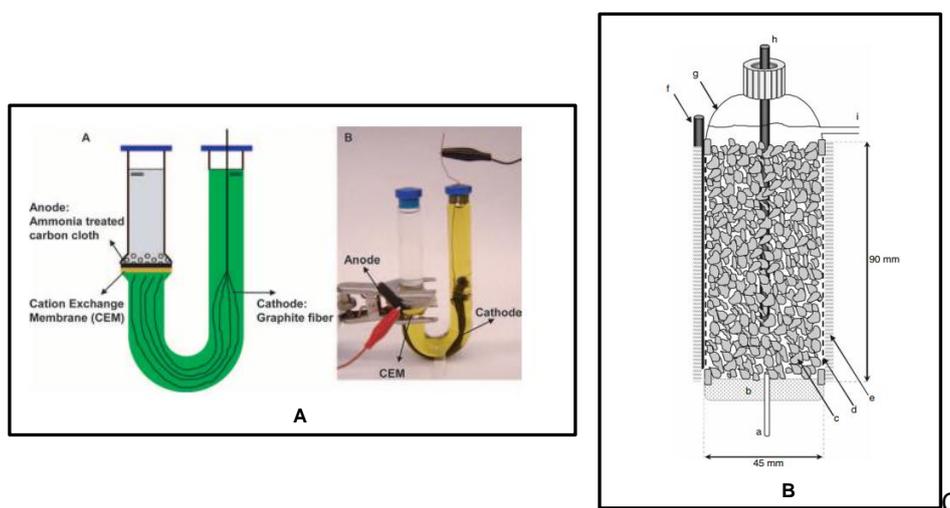
Escolhidos estes elementos já é possível começar a operar o ânodo da célula. Durante a operação existem vários parâmetros operacionais que irão influenciar significativamente no desempenho do sistema, e que deverão ser otimizados para maximizar o desempenho do sistema (FRANKS e NEVIN, 2010).

- Do ponto de vista eletroquímico a variável de operação mais importante é a resistência externa, a qual influi de forma direta na potência da MFC tal como evidenciado na equação 11. No entanto, o valor ainda possui um impacto ainda mais relevante já que irá promover o crescimento de comunidades fermentativas frente às exoeletrogênicas em função do valor (geralmente resistências externas elevadas favorecem o desenvolvimento de comunidades bacterianas fermentativas) (RISMANI-YAZDI *et al.*, 2011).
- Do ponto de vista biológico são importantes as seguintes variáveis: pH (JADHAV e GHANGREKAR, 2009; ZHANG *et al.*, 2012), temperatura (LARROSA-GUERRERO *et al.*, 2010), regime de alimentação (batelada ou contínuo) (ZHU *et al.*, 2011), concentração de substrato (GUIMARÃES e LINARES, 2014), tempo de retenção hidráulica (AKMAN *et al.*, 2013; JAYASHREE *et al.*, 2014), taxa de purga do lodo e a concentração de nutrientes.

#### **2.4. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICAS ALIMENTADAS COM GLICEROL**

A utilização do glicerol como substrato em uma célula a combustível microbiana não é novo e se remonta ao ano de 2008, onde pela primeira vez Zuo e col. (ZUO *et al.*, 2008) e

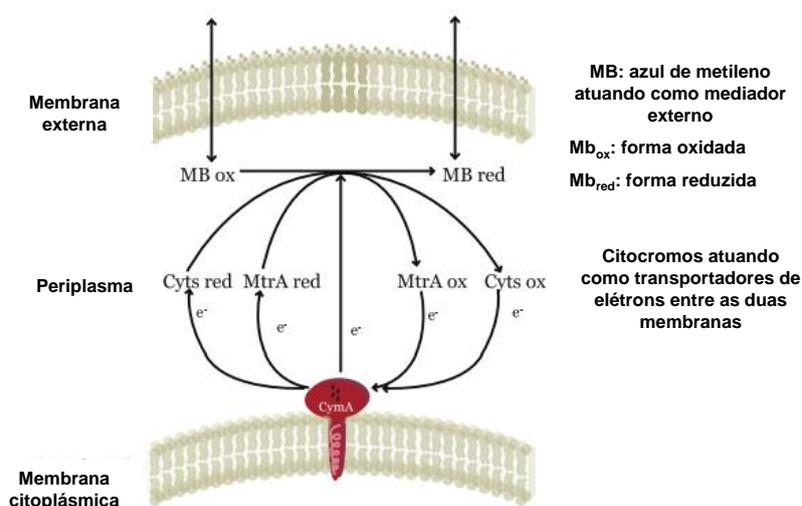
Clauwaert e col. (CLAUWAERT *et al.*, 2008) o usaram como fonte de carbono para os microrganismos exoeletrogênicos. No primeiro trabalho, foi apresentado um máximo de densidade de corrente de aproximadamente  $350 \text{ mA/m}^2$  usando o reator em U apresentado na Figura 12a. No segundo trabalho o máximo de potência volumétrica obtida foi de  $23 \text{ W/m}^3$  de reator (Figura 12b). Estes resultados foram os pioneiros nesta linha de trabalho e abriram o campo para os estudos seguintes. Em ambos os casos foram utilizados cultivos de microrganismos mistos procedentes de sistemas de tratamento de esgoto convencionais.



**Figura 12.** Célula MFC usadas por: a) Zuo e col., e b) Clauwaert e col. para produção de energia a partir do glicerol em uma MFC.

Os seguintes a apresentarem resultados neste tipo de sistemas foram Fedorovich e col. (FEDOROVICH *et al.*, 2009) no qual foi utilizado um reator bioeletroquímico de fluxo empistonado com ânodos de pranchas de grafite poroso impregnadas com paládio e cátodos contendo ftalocianato ferroso como catalisadores. Na operação com glicerol foi obtido um máximo de potência volumétrica de  $43 \text{ W/m}^3$ , o que põe em evidência as melhoras no projeto do sistema. Os seguintes trabalhos datam de 2011, quando Nimje e col. (NIMJE *et al.*, 2011) utilizaram um célula a combustível microbiológica monocompartimentada e um cultivo puro de *Bacillus subtilis*, com um máximo de potência de  $60 \text{ mW/m}^2$ . Gomes e col. (GOMES *et al.*, 2011) utilizaram um cultivo puro de *Pseudomonas Aeruginosa*, bactéria capaz de produzir o próprio mediador eletroquímico (piocianina), obtendo um máximo de corrente de  $153 \text{ mA/m}^2$ . Feng e col. (FENG *et al.*, 2011) utilizaram pela primeira vez o glicerol procedente de uma usina de biodiesel junto com um inóculo microbiano procedente de estação de tratamento de esgoto em uma célula monocompartimentada. Eles conseguiram atingir um máximo de potência muito significativo de  $2.110 \text{ mW/m}^2$ . Reiche e Kirkwood (REICHE, 2012; REICHE e KIRKWOOD, 2012) apresentaram um valor de  $11,7 \text{ mW/cm}^2$  para uma MFC em que foi utilizado um inóculo procedente de uma estação de tratamento de esgoto. Neste trabalho foi utilizada uma célula com geometria em forma de “H”.

Trabalhos mais recentes são os apresentados por Dantas e col. (DANTAS *et al.*, 2013), onde foi melhorado o sistema apresentado por Gomes e col. em 2011, chegando um máximo de corrente de 350 mW/m<sup>2</sup>. Em 2014, este mesmo grupo de pesquisa desenvolveu uma célula a combustível em que o cátodo metálico foi substituído por algas, permitindo, além da bioeletrodegradação do glicerol no ânodo, a captura simultânea de CO<sub>2</sub> no cátodo. Ainda mais impactante foi o máximo de potência apresentado no trabalho correspondente a um valor de 650 mW.cm<sup>-2</sup> com uma eficiência coulômbica próxima ao 72%. Um estudo muito interessante apresentado por Chookaew e col. (CHOOKAEW *et al.*, 2014) mostra como é possível acoplar os processos de fermentação “dark” do glicerol com o aproveitamento dos produtos de fermentação como alimento para uma MFC, gerando eletricidade, reduzindo a quantidade de matéria orgânica, e ainda gerando H<sub>2</sub> como produto da fermentação. Finalmente, o mais recente trabalho apresentado com relação ao uso do glicerol em MFC é o publicado por Sturm-Richter e col. (STURM-RICHTER *et al.*, 2015), onde é mostrada a possibilidade de “reprogramação” da bactéria *Escherichia Coli* mediante modificação genética inserindo citocromos-c (transportadores eletrônicos intra-intermembranais) procedentes de *Shewanella Oneidensis*, promovendo a atividade oxidativa da bactéria frente à fermentativa na presença de glicerol. A única limitação desta alternativa é a necessidade da adição de um mediador externo como é o caso do azul de metileno. O artigo apresenta de forma didática como ocorre o processo de transporte de elétrons dentro do microrganismo, como mostra a Figura 13.



**Figura 13.** Representação esquemática do transporte de elétrons dentro da bactéria *E. Coli* promovida pela ação do mediador externo azul de metileno. Adaptada de (STURM-RICHTER *et al.*, 2015)

## 2.5. ESTADO DA ARTE SOBRE A INFLUÊNCIA DE PARAMETROS OPERACIONAIS NAS MFC

Antes de abordar detalhadamente o estado da arte, serão definidos dois dos parâmetros submetidos a estudo no presente trabalho:

- Tempo de retenção hidráulico (TRH). Define-se como o tempo médio que permanece dentro de um reator um elemento de fluido. Estima-se em função do volume do reator ( $V_{MFC}$ ) e a vazão utilizada ( $Q_{MFC}$ ), tal como apresentado na Equação 17.

$$TRH = \frac{V_{MFC}}{Q_{MFC}} \quad (17)$$

Este parâmetro é típico dos processos em fluxo contínuo, no entanto, também pode ser utilizado nos processos em batelada com alimentação cíclica, sendo o  $V_{MFC}$  o volume da célula e  $Q_{MFC}$  a vazão purgada/reposta (ambas devem ser iguais para manter o volume da MFC constante) do compartimento anódico da célula onde se encontram os microrganismos.

- Taxa de purga de lodos (PL). Define-se como o volume de lodos retirados durante a extração do efluente do compartimento anódico. Este parâmetro viria ser equivalente a purga de lodo realizado nos sistemas microbiológicos, sendo fundamental para manter uma flora bacteriana controlada (METCALF *et al.*, 2004). O valor máximo que pode alcançar a taxa de purga é o correspondente a  $Q_{MFC}$ .

### 2.5.1. Estudos sobre a influência do tempo de retenção hidráulico

Como comentado, o tempo de retenção hidráulica é um parâmetro mais amplamente utilizado para os sistemas em fluxo contínuo, tratando-se de uma variável operacional importante para maximizar o desempenho eletroquímico das MFC. Já nos primeiros estudos realizados pelo grupo do Prof. Logan (LIU *et al.*, 2004; MIN e LOGAN, 2004) se enfatizava a importância deste parâmetro, mostrando a existência de um tempo ótimo no qual é possível obter o máximo de potência da célula assim como a remoção de matéria orgânica mensurada pela Demanda Química de Oxigênio (DQO). Nestes primeiros dois trabalhos foram obtidos TRH ótimos diferentes, um caso na faixa de minutos, e no segundo caso na faixa das horas, devido ao diferente desenho da célula em cada um dos trabalhos, o que introduz outro fator importante a ser considerado quando analisada a influência do TRH nos sistemas.

Li e col. (LI *et al.*, 2008) propõem um projeto mais avançado de célula a combustível microbiológica que inclui um stack destas. Igualmente aos estudos do grupo do Prof. Logan, em 2004, foi realizada uma varredura da influência das variáveis operativas sobre o desempenho do sistema, chegando neste caso a um TRH ótimo de 15,5 horas. É importante

frisar que neste trabalho foi utilizado um sistema monocompartimentado onde ânodo e cátodo não se encontram separados por uma membrana polimérica. Liu e col. (LIU *et al.*, 2008) realizaram um estudo de aumento de escala, onde, operando em fluxo contínuo, chegaram a um TRH otimizado de 11,3 horas, além de analisar a influência de outros parâmetros físico-químicos do sistema.

Huang e col. (HUANG e LOGAN, 2008) realizaram um estudo mais amplo sobre a influência do TRH no desempenho da MFC. Seu estudo incluiu não só os parâmetros eletroquímicos, mas também a remoção de DQO e a eficiência coulômbica do sistema, assim como a evolução que seguiram os intermediários formados. Os autores descobriram a existência de um TRH ótimo de 20 horas onde se maximiza a produção de energia elétrica, com um máximo de potência de  $20 \text{ W m}^{-3}$  com uma remoção de DQO de 66% e uma eficiência coulômbica de 41%. No entanto, o resultado mais importante é que observaram como o TRH afeta à remoção de DQO e à eficiência coulômbica.

He e col. (HE *et al.*, 2009) apresentaram um trabalho de produção de energia elétrica a partir da oxidação de amônia. O próprio fato de produzir energia elétrica a partir de compostos nitrogenados já é uma novidade, e neste estudo, amplia-se a análise ao estudo da influência do TRH à remoção de amônia, presença de nitrito e nitrato junto com a produção de energia elétrica.

Wen e col. (WEN *et al.*, 2010) realizaram um estudo similar aos apresentados anteriormente, com a novidade de avaliar, além do desempenho eletroquímico e a remoção de DQO, a estabilidade para longos tempos de operação. Os autores chegaram a um valor ótimo de 14,7 h. Sharma e Li (SHARMA e LI, 2010) estudaram a influência do tempo de retenção hidráulica junto com a DQO efluente combinadas na chamada velocidade de carga orgânica, observando a presença de um valor otimizado em termos de desempenho eletroquímico e remoção de matéria orgânica. You e col. (YOU *et al.*, 2010) inovaram no tratamento de águas salinas utilizadas em criadouros de crustáceos em sistemas que alternam condições óxicas e anóxicas no ânodo. Estes autores observaram uma influência muito importante do TRH sobre o desempenho do sistema.

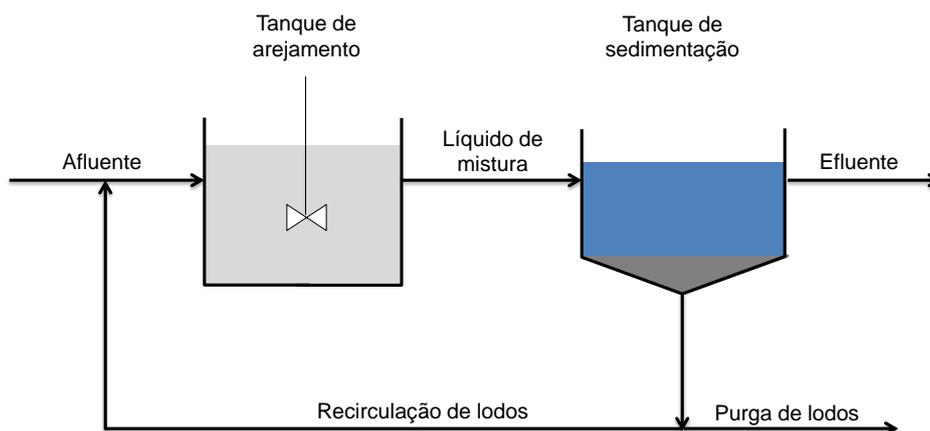
A partir de 2010 se intensificam os estudos com sistemas em fluxo contínuo onde se evidencia a importância do tempo de retenção hidráulica como parâmetro operacional. Apesar da ampla variedade de trabalhos, a essência continua sendo a mesma, buscando o melhor TRH com o intuito de maximizar o desempenho eletroquímico do sistema, a remoção da matéria orgânica a ser tratada, e com estudos mais amplos que envolvem as rotas metabólicas e tipos de microrganismos favorecidos em função dos diferentes TRH (LEFEBVRE *et al.*, 2011; SUKKASEM *et al.*, 2011; AHN e LOGAN, 2012; JANA *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2012; AHN e LOGAN, 2013; CAPODAGLIO *et al.*, 2013; ÖZKAYA *et al.*, 2013; LEE e OA, 2014; REN *et al.*, 2014; SEKOAI e GUEGUIM KANA, 2014; JAYASHREE *et al.*, 2015; ABBASI *et al.*, 2016).

No entanto, pelo levantamento bibliográfico feito em estudos puros em batelada com alimentação cíclica apenas tem-se encontrado um trabalho realizado por Jayashree e col. (JAYASHREE *et al.*, 2014), onde estudaram a influência do tempo de retenção hidráulica sobre diferentes parâmetros característicos das MFC. Como resultados mais importantes detectaram como a remoção de DQO decai com a diminuição no TRH, o que justificaram a partir do menor tempo de contato entre o efluente e os microrganismos para permitir a degradação da matéria orgânica. Observaram também a presença de um ótimo no consumo de DQO em função da voltagem de célula em circuito fechado para um TRH de 20 dias, assim como no desempenho eletroquímico (máximo de densidade de potência). Finalmente, os autores observaram como a remoção de sólidos no sistema permaneceu constante com independência do TRH enquanto houve uma redução da eficiência coulômbica com a queda no TRH. Estes resultados foram justificados em função da menor “disponibilidade” da matéria orgânica para os TRH mais reduzidos junto com a saturação dos microrganismos produtores de eletricidade. Todo este levantamento bibliográfico foi feito utilizando a fonte de dados SCOPUS e Periódico Capes utilizando as palavras-chave MFC e *HRT* (TRH em português) em 10 de janeiro de 2016.

### 2.5.2. Estudos sobre a influência do processo de purga de lodos

A origem deste processo de purga de lodos se baseia no controle do crescimento dos microrganismos dentro dos sistemas microbiológicos. A purga dos lodos é realizada para manter constante a população de microrganismos dentro dos reatores biológicos, como os usados nos processos de lodos ativados das estações de tratamento de esgoto. Nestas, após os reatores, colocam-se sedimentadores/clarificadores que separam a água tratada que pode passar ao seguinte tratamento ou ao despejo ao corpo hídrico do lodo. Parte deste é devolvida ao reator biológico, enquanto outra fração é extraída e enviada à linha de tratamento de lodos (METCALF *et al.*, 2004), tal como apresentado na Figura 14. A existência desta variável operacional dos sistemas microbiológicos define o tempo de retenção dos sólidos (TRS) ou idade do lodo, parâmetro importante que define o tipo de microrganismos que crescem no reator biológico e que, por extensão, afetará à eficiência do processo de tratamento.

Para as MFC, até onde tem sido levantado nas frequentes revisões bibliográficas, não foi encontrado trabalho em literatura que estude a influência deste parâmetro no desempenho. Uma possível razão disto é o próprio estado em que se encontram as pesquisas com MFC, as quais são realizadas a pequena escala e com tempos operacionais relativamente curtos, o que torna esta variável pouco relevante. No entanto, é esperado que na operação real de uma MFC esta variável se torne importante para o bom funcionamento do sistema. Todo este levantamento bibliográfico foi feito utilizando a fonte de dados SCOPUS e Periódico Capes utilizando as palavras-chave MFC e *drain sludge* (purga de lodos em português) em 10 de janeiro de 2016.



**Figura 14.** Esquema do sistema de lodos ativados

### 2.5.3. Estudos sobre o material usado no ânodo

Outro elemento fundamental no desempenho das MFC é o material escolhido no ânodo. Isto se fundamenta no fato de que este material é o receptor dos elétrons produzidos pelos microrganismos durante o processo de eletrobiodegradação da matéria orgânica e onde aqueles se fixam. De acordo com Gnana Kumar e colaboradores (KUMAR *et al.*, 2013), os requisitos necessários para um bom material anódico de uma MFC são:

- Porosidade e área superficial. É fundamental que os eletrodos possuam uma elevada porosidade e, por extensão, área superficial onde os microrganismos possam se fixar para desenvolver a atividade bioeletroquímica. Em geral, materiais com maior área superficial apresentarão melhores desempenhos eletroquímicos devido à fixação de colônias bacterianas mais numerosas sobre a superfície anódica.
- Baixa tendência ao fenômeno de formação de depósitos. No item anterior foi mencionada a necessidade de maximizar a porosidade para facilitar a colonização massiva dos microrganismos sobre o eletrodo. No entanto, na operação durante tempos prolongados da célula pode levar à oclusão dos poros pelo crescimento massivo das colônias bacterianas junto com a difícil remoção destas, o que acaba por desativar parte da área superficial disponível. É por isto que a análise da porosidade deve ser realizada com cautela, requerendo de um desenho avançado dos eletrodos para facilitar o desprendimento e saída das grandes colônias de microrganismos dos poros do eletrodo.
- Condutividade eletrônica. É necessária uma alta condutividade elétrica dos materiais anódicos para facilitar a transferência de elétrons desde os microrganismos ao eletrodo e posterior saída destes ao circuito externo. Os materiais candidatos devem apresentar a máxima possível condutividade eletrônica.
- Biocompatibilidade. Os materiais utilizados como ânodos devem ser biocompatíveis com os microrganismos já que de outra forma gerariam grandes perdas no desempenho

eletroquímico devido à impossibilidade de deposição daqueles sobre a superfície do eletrodo.

- Estabilidade e durabilidade. O ânodo em operação em uma MFC se encontra em meio aquático na presença de microrganismos e substratos que possibilitam afetar a estabilidade do material. Problemas associados à corrosão além da formação de colônias volumosas de microrganismos podem acabar destruindo a estrutura dos eletrodos. Em geral, aquelas que favorecem maior deposição das bactérias (geralmente mais porosas e rugosas) acabam se tornando menos resistentes, de forma que é necessário alcançar uma relação entre porosidade e estabilidade para aplicações reais.
- Preço e disponibilidade. Para atingir a meta final da comercialização das MFC é necessário que o preço dos materiais de construção do sistema seja acessível. Uma das grandes vantagens deste sistema frente às células a combustível convencionais é, em geral, a ausência de metais nobres no ânodo, o que reduz significativamente os custos. Além disso, a disponibilidade dos materiais carbonáceos é maior que a dos metais preciosos como a platina, ouro ou paládio. Entretanto, qualquer análise de aumento de escala destes sistemas deve levar em consideração a disponibilidade dos materiais e o preço destes nos estudos de mercado e econômicos.

Os materiais mais utilizados no ânodo são de natureza carbonosa (WEI *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2011). A Figura 15 apresenta uma imagem dos diferentes tipos de materiais utilizados.



**Figura 15.** Materiais típicos utilizados como ânodo nas MFC (adaptado de (WEI *et al.*, 2011))

Os materiais carbonosos se ajustam bem aos requisitos de um material anódico, já que apresentam uma boa biocompatibilidade, estabilidade química, alta condutividade e um custo acessível. De acordo com Wei e col. os materiais carbonosos podem ser agrupados em três tipos:

a) *Estruturas sólidas de grafite*. Dentro destas se englobam o papel de carbono, as placas e cartuchos de grafite e tecido como os materiais mais comuns. O papel de carbono é fino, apesar do qual é relativamente rígido embora frágil. As placas ou cartuchos de grafite são estruturas mais rígidas e têm apresentado bons desempenhos após os tratamentos adequados para aumentar a rugosidade da superfície do grafite. O problema destes materiais é a baixa área superficial e o custo relativamente elevado, o que limita sua aplicabilidade. Como alternativa surge o tecido de carbono, mais flexível e muito mais poroso, apresentando bons desempenhos nas MFC (LIU *et al.*, 2014a). Outra alternativa é o uso de malhas de carbono, as quais também apresentam bons desempenhos quando utilizados como eletrodos no ânodo (SHARMA *et al.*, 2013). Finalmente, dentro deste bloco de estruturas planas existe também a possibilidade utilizar feltros de carbono. Este material possui uma estrutura mais solta que permite um crescimento mais eficiente dos microrganismos. Porém, o desempenho pode estar limitado por problemas de transferência de massa associados ao acesso dos reagentes e saída dos produtos.

Ainda dentro deste grupo se incluem as espumas de grafite, utilizadas pela primeira vez por Chaudhuri e Lovley (CHAUDHURI e LOVLEY, 2003). Eles observaram um incremento de 2,7 vezes no máximo de potência quando comparado à barra de grafite. Outra alternativa desta natureza é a espuma de carbono reticulado vítreo, que apresenta também bons desempenhos quando utilizada como ânodo suporte nas MFC (SCOTT *et al.*, 2008; LEPAGE *et al.*, 2014). Em geral, a melhora no desempenho destes sistemas se associa ao aumento da área superficial dos materiais para um mesmo volume, o que permite a fixação de uma maior quantidade de microrganismos comparada aos materiais sólidos.

b) *Estruturas empacotadas*. Neste caso, usam-se materiais granulares (casos E e F da Fig. 15) os quais são empacotados dentro do compartimento anódico. Uma limitação deste tipo de sistemas é que, caso o empacotamento não seja montado adequadamente, podem existir regiões com uma pobre interconexão elétrica entre os grânulos de grafite, conduzindo a quedas no desempenho do sistema. Isto obriga a um empacotamento intenso do leito, reduzindo, em consequência, a porosidade deste, sendo consequentemente prejudicial para a operação com tempos de operação prolongados devido à possibilidade de oclusão de parte do leito pelo crescimento incontrolável de microrganismos. Resultados satisfatórios têm sido apresentados tanto com grânulos de grafite (RABAEY *et al.*, 2005; DI LORENZO *et al.*, 2010; LENIN BABU e VENKATA MOHAN, 2012) como com carvão ativado (JIANG e LI, 2009; LI e JIANG, 2010; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014b).

c) *Estrutura de escova*. Considerado como o eletrodo ideal já que possui uma elevada área superficial, porosidade e um eficiente coletor de corrente. O primeiro uso foi realizado por Logan e col. (LOGAN *et al.*, 2007) e já evidenciou a grande vantagem do uso da escova, alcançando um máximo de potência de  $2400 \text{ mW m}^{-2}$  e uma eficiência coulômbica de 60%, valor pioneiro em 2007. Depois disto, outros trabalhos tem buscado a melhor constante no desempenho da escova de grafite mediante tratamento químico, térmico ou uma combinação destes, tal como demonstrado por Feng e col. (FENG *et al.*, 2010; PISCIOTTA *et al.*, 2012) e finalmente pode destacar-se um trabalho apresentado por Lanas e Logan (LANAS e LOGAN, 2013) montando um sistema em que são utilizadas várias escovas de grafite em série em uma MFC. Na literatura podem ser encontrados outros estudos focados na melhora da disposição das MFC utilizando escovas de grafite (HUTCHINSON *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013; LANAS *et al.*, 2014; LIAO *et al.*, 2015).

Todo este levantamento bibliográfico foi feito utilizando a fonte de dados SCOPUS e Periódicos Capes utilizando as palavras-chave MFC e anode (anodo em português) em 11 de janeiro de 2016.

## **CAPÍTULO 3**

### **Influência do tempo de retenção hidráulico**

#### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

O foco principal deste capítulo foi a análise da influência do tempo de retenção hidráulico sobre o desempenho de uma célula a combustível microbiológica alimentada com glicerol, com o intuito de encontrar o tempo que conduza ao melhor desempenho eletroquímico do sistema.

##### 3.1. EXPERIMENTAL

Antes de entrar na descrição experimental dos experimentos para o estudo da influência do tempo de retenção hidráulico sobre o desempenho da MFC, foi necessária uma etapa prévia de purificação do glicerol. A seção 3.1.1. será dedicada a parte experimental deste processo.

##### 3.1.1. Purificação e quantificação do glicerol

Como matéria prima para a célula a combustível microbiológica, foram recebidos dois frascos de aproximadamente um litro de uma solução contendo glicerol obtido do processo de síntese de biodiesel a partir de óleo de soja com metanol catalisado com hidróxido de potássio. Este glicerol procedeu do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da Universidade de Brasília coordenado pelo Prof. Paulo Anselmo Ziani Suárez. Pela origem do glicerol, suspeitou-se da presença de metais, especialmente o potássio procedente do catalisador, além de ácidos graxos e metanol não reagidos, e restos de biodiesel, tornando-se necessário realizar um pré-tratamento de purificação desta solução.

##### 3.1.1.1. Sequência de purificação

A sequência purificação escolhida consistiu em um processo de evaporação a vácuo para remoção dos componentes mais voláteis, em especial o metanol, seguido de um tratamento de remoção dos ácidos graxos e biodiesel mediante coagulação por acidificação do meio com ácido fosfórico e posterior ajuste na quantidade de fósforo mediante o uso de uma resina de troca aniônica.

O processo de evaporação a vácuo foi realizado em um rotoevaporador (Fisotom, modelo 801) a 80 °C durante duas horas e trinta minutos a uma velocidade de rotação de 40 RPM. Devido à capacidade do sistema foi necessário realizar o processo em bateladas de 200 mL. A evaporação dos resíduos voláteis ficou evidente a partir do momento em que já não era mais recolhido volume algum no recipiente de condensado do rotoevaporador. O aspecto visual da solução de partida de glicerol, relativamente fluída, tornou-se evidentemente viscosa.

O processo de remoção de ácidos graxos e biodiesel foi realizado mediante a adição de ácido fosfórico sob agitação constante até acidificação do meio a pH de aproximadamente 2 (ISAHAK *et al.*, 2010; NANDA *et al.*, 2014). A solução resultante foi colocada em repouso por

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

12 horas, sendo observada a formação de três fases. A fase superior correspondeu aos ácidos graxos e biodiesel não reagido. Já a fase intermediária, mais transparente e com uma tonalidade amarela tênue, foi identificada como a fase glicerol. Finalmente, no fundo do recipiente, foi detectada a formação de cristais com forma de agulha de fosfato de potássio. A retirada da fase superior orgânica foi realizada com ajuda de pipeta Pasteur sendo posteriormente usado um funil de decantação para separação da parte que não foi possível ser retirada com a pipeta. Já no caso da fase sólida do fundo, para melhor separação foi utilizada uma centrífuga (CELM, Mod. COMBATE) a 3.500 RPM. Após a separação das fases, para refino final foi feita uma filtração a vácuo na solução de glicerol resultante e estocada posteriormente em frascos âmbar.

A última etapa do processo de purificação consistiu no uso da resina de troca aniônica com o intuito da remoção do excesso de fosfatos adicionados ao meio. Esta remoção é fundamental já que a adição de um excesso de fósforo à MFC poderia gerar desequilíbrios na operação desta e uma possível proliferação de microrganismos não desejados. Desta forma, foram adicionados lentamente 8 g de resina para cada 200 mL de solução de glicerol, em regime de batelada, monitorando sua condutividade elétrica com o auxílio de um condutivímetro (Adamo, mCA 150). Após 24 horas sob agitação constante, a solução foi filtrada a vácuo e novamente armazenada em frasco âmbar. Os produtos utilizados para a purificação do glicerol procedente do processo de síntese de biodiesel se encontram recolhidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Reagentes usados na purificação do glicerol procedente da síntese do biodiesel.

Produto	Função	Origem	Pureza
Ácido fosfórico	Remoção dos ácidos graxos	Vetec	85 % P.A.
Resina de troca aniônica Dowex-1	Remoção do excesso de ácidos fosfórico adicionado	Sigma Chemical Co.	Capacidade de 0,7 mg/mL de leite úmido

Os dois parâmetros fundamentais que definiram a qualidade do processo de purificação do glicerol foram a concentração final de glicerol e a concentração de metais e ametais, em especial o fósforo, antes e depois do tratamento completo. No primeiro caso, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (em inglês, *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC), enquanto que a concentração de metais foi mesurada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (em inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES). Detalhes da técnica analítica de HPLC e ICP-OES estarão presentes na próxima seção.

#### 3.1.1.2. Quantificação do glicerol e possíveis interferentes

##### a) *Determinação da concentração de glicerol*

A quantificação do glicerol foi realizada mediante a aplicação da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC em inglês). Nesta técnica analítica, uma alíquota de amostra é colocada em fluxo com uma fase móvel que circula pelo cromatógrafo e que deverá passar através de uma coluna que contém a fase estacionária, um leito fixo de partículas de diferentes naturezas (inorgânicas ou poliméricas). A interação do soluto com a fase estacionária, em maior ou menor intensidade, determinará o tempo de eluição do soluto da coluna, sendo este quantificado a seguir com ajuda de detectores. Os detectores geralmente utilizados são UV-Vis, índice de refração, fluorescência ou espectrômetro de massas.

O equipamento empregado foi um cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Flexar LC. A coluna de separação utilizada foi a Polypore-H (do tipo troca iônica) de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, com um tamanho de partículas poliméricas de poliestireno/divinilbenzeno sulfonado. A fase móvel usada foi ácido sulfúrico  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , com vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Previamente à análise de HPLC foram preparadas soluções padrão de glicerol com concentrações de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , as quais foram injetadas para construir a curva de calibração. O tempo de retenção do glicerol, detectado mediante índice de refração, foi de aproximadamente 4,2 minutos. Para inserir a concentração do glicerol purificado dentro da faixa de calibração foi necessária realizar uma diluição 1:200. Foram preparadas e quantificadas três amostras de glicerol.

##### b) *Determinação da concentração de metais por ICP-OES*

O fundamento desta técnica analítica é a atomização da amostra a qual será excitada por plasma de argônio com a consequente emissão de radiação em comprimentos na faixa de 125 a 950 nm característicos dos elementos presentes, e cuja intensidade também depende da concentração destes (STEFÁNSSON *et al.*, 2007).

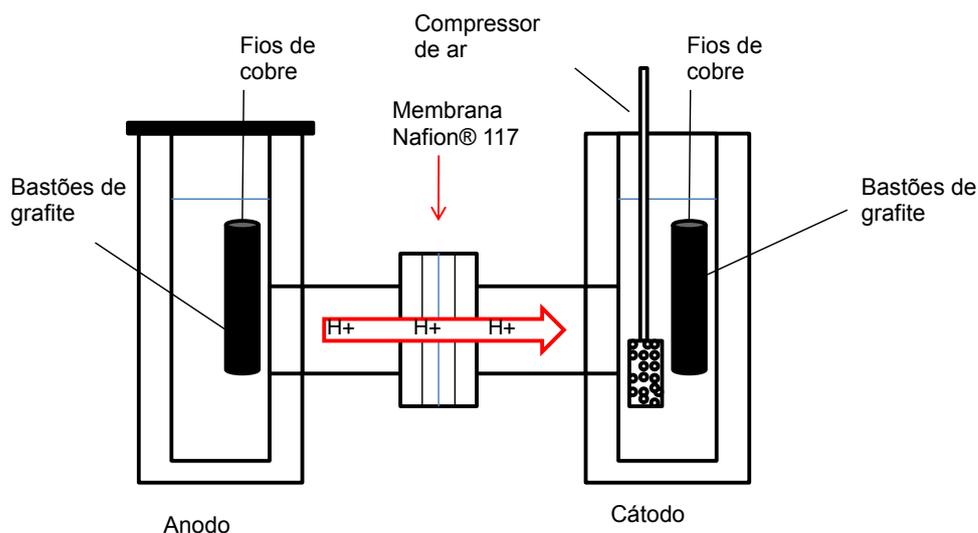
O equipamento utilizado foi um espectrômetro Thermo Fisher Scientific modelo ICAP 6000 series com detector na posição radial. Para as medidas de ICP-OES foram realizadas seis medidas de amostras diluídas na proporção de 1:20, sendo utilizado o teste t-student com o intervalo de confiança de 95% para tratar os dados.

### 3.1.2. Estudos da influência do tempo de retenção hidráulico

A seguir se descrevem as unidades experimentais, procedimentos operativos e produtos utilizados no estudo da influência do tempo de retenção hidráulico no desempenho da célula a combustível microbiológica.

#### 3.1.2.1. Unidade experimental de célula a combustível microbiológica

A instalação experimental de MFC utilizada neste estudo consistiu em uma célula bicompartimentada com configuração em “H”. O material de construção foi policloreto de vinila (PVC) com uma capacidade aproximada de 240 mL cada um dos compartimentos. Estes foram separados mediante uma membrana de troca de prótons comercial, Nafion® 211 (25  $\mu\text{m}$ ). Os eletrodos inicialmente utilizados foram de bastão de grafite com uma área superficial aproximada de 27,75  $\text{cm}^2$  cada um deles. Para o fornecimento do oxigênio necessário à câmara catódica foi utilizado um compressor de ar de aquário. As conexões elétricas foram feitas por fios de cobre isolados e cujo contato com o eletrodo foi isolado com resina epóxi para evitar qualquer tipo de interferência associada à exposição do Cu ao meio biológico. Um esquema da instalação experimental é apresentado na Figura 16.



Figura

**Figura 16.** Desenho Esquemático de uma MFC em configuração “H”.

#### 3.1.2.2. Preparo da solução anódica para a MFC

Para o preparo da solução alimento ao ânodo foram utilizados os reagentes listados na Tabela 2. A solução anódica inicial foi formada a partir de 140 mL de uma água residuária sintética cuja composição é mostrada na Tabela 3 e 100 mL de lodo ativado proveniente de um reator biológico aeróbio gentilmente doado pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal – CAESB. Para favorecer o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios, o

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

recipiente contendo o lodo ativado permaneceu fechado por sete dias, após o qual foi preparada a solução anódica.

**Tabela 2.** Produtos usados na preparação da solução alimentos aos microrganismos.

Produto	Função	Origem	Pureza	
Cloreto de magnésio hexahidratado	Alimento à MFC	Impex	P.A.	
Cloreto de cálcio dihidratado		Merck	P.A.	
Sulfato de amônio		Fisher Chemicals	Puro	
Sulfato ferroso amoniacal		Vetec	99 %	
Fosfato diácido de potássio		Fisher Chemicals	99 % min.	
Bicarbonato de sódio		Fisher Chemicals	99,7-100,3 %	
Glicerol procedente do processo de purificação				

**Tabela 3.** Compostos e concentrações utilizadas para preparar a solução alimento ao ânodo da MFC.

Compostos	Concentração / mg L <sup>-1</sup>
Glicerol*	1080
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74,2
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	44,5
NaHCO <sub>3</sub>	111,0
MgCl <sub>2</sub>	37,1
CaCl <sub>2</sub>	30,7
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,1

\*A quantidade de glicerol foi mensurada a partir da determinação deste após o processo de purificação.

#### 3.1.2.3. Preparo da solução catódica para a MFC

Os reagentes usados na preparação da solução tampão do cátodo se encontram listados na Tabela 4. A solução catódica foi constituída de tampão fosfato, com concentração de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> igual a 3,67g.L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> igual a 2,75g.L<sup>-1</sup>, a fim de manter o pH desta solução sempre em torno de 7,0 e evitar a aparição de um gradiente de pH entre o ânodo e o cátodo que pudesse ser prejudicial para o funcionamento da MFC (HOSSEINPOUR *et al.*, 2014).

**Tabela 4.** Produtos usados na preparação da solução tampão catódica.

Produto	Função	Origem	Pureza
Fosfato monoácido de sódio dihidratado	Tampão do cátodo	Carlo Erba	PRS
Fosfato diácido de sódio monohidratado		Merck	P.A.

#### 3.1.3. Operação da célula a combustível microbiológica

Após a montagem da célula com as soluções descritas, começou-se a operar a unidade em regime de batelada com ciclos operacionais de 24 horas. No final de cada ciclo, foi

retirado um volume de 10 mL previamente homogeneizado do ânodo, sendo posteriormente adicionado o mesmo volume de solução alimento correspondente a água residuária sintética inicialmente preparada, de acordo com as concentrações mostradas na Tabela 3.

#### 3.1.3.1. Estágio de aclimação

O estágio de aclimação é de fundamental importância para qualquer MFC, pois é nesse estágio que os microrganismos se adaptam ao novo ambiente. Isto se reflete em uma melhora no desempenho eletroquímico da célula conseqüentemente diminuindo a carga orgânica.

Este estágio foi baseado no desempenho eletroquímico da MFC. Sendo assim, monitorou-se a voltagem da célula com ajuda do potenciostato/galvanostato em circuito fechado por um resistor de 100  $\Omega$ . Estas medidas foram repetidas diariamente, em cada ciclo operacional sob as condições inicialmente descritas, até obter uma resposta cronopotenciométrica estável.

Além do desempenho eletroquímico, também foram acompanhados os desempenhos químicos e biológicos através de medidas de demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST). Detalhes da técnica utilizada para monitoramento destes parâmetros constam na seção 3.1.3.3.

#### 3.1.3.2. Estudos da influência do TRH

Considerando o volume total do compartimento anódico, e mediante a aplicação da equação 17, a Tabela apresenta os TRH estudados no presente trabalho. O TRH utilizado inicialmente foi de 24 dias.

**Tabela 5.** TRH analisados no presente trabalho.

<b>Tempo de retenção hidráulica / dias</b>	<b>Volume diário de alimentação / mL</b>
24	10
9,6	25
7,5	32
6,4	37,5
4,8	50

Quando reduzido o tempo de retenção hidráulica, cabe frisar que foi retirado inicialmente o volume do sobrenadante resultante de subtração do volume diário de alimentação menos 10 mL. Esses últimos 10 mL corresponderam ao volume de “purga de lodos”, sendo retirado após homogeneização da solução que restou dentro do compartimento anódico. A sequência operativa foi realizada em ordem crescente de volumes de alimentação (decrecente de TRH) mantendo constantes os parâmetros restantes.

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

Para acompanhamento dos parâmetros eletroquímicos, ao final de sete dias e após a estabilização do sistema, foram feitas curvas de polarização, curvas catódicas e curvas anódicas. Após a coleta de dados eletroquímicos, foram feitas análises da cinética de oxidação do glicerol em HPLC, com a intenção de avaliar a velocidade de degradação deste substrato pelos microrganismos. Os parâmetros químicos acompanhados em todas as otimizações na MFC foram DQO e concentração de nutrientes como nitrato, amônia, sulfeto e ortofosfato. Os parâmetros biológicos acompanhados foram sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), sendo os parâmetros químicos e biológicos acompanhados diariamente. Detalhes de todas as técnicas utilizadas para acompanhamento dos parâmetros citados constam na próxima seção.

#### 3.1.3.3. Parâmetros químicos e eletroquímicos avaliados na MFC

##### a) Parâmetros químicos e biológicos

O desempenho da MFC em termos de remoção de matéria orgânica e nutrientes foi quantificado mediante o monitoramento de parâmetros característicos de tratamento de águas, tais como a Demanda Química de Oxigênio (DQO), correlacionada à quantidade de matéria orgânica contida na água, concentração de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), nitratos ( $\text{N-NO}_3^-$ ), ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), nutrientes cuja remoção é fundamental para evitar processos indesejáveis de eutrofização, e sulfetos responsáveis por maus odores. Para determinação destes foram utilizados kits comerciais da empresa Alfakit (SC) baseados em normas padrão internacionais, detalhadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros monitorados durante a operação da MFC e método utilizado para medida.

Parâmetro	Método	Norma
DQO	Método de digestão ácida com dicromato de potássio e catalisado com sulfato de prata. Medida espectrofotométrica	NBR 10357
$\text{N-NH}_4^+$	Determinação por formação de complexo com azul de indofenol. Medida espectrofotométrica.	Adaptado do Standard Methods 21ª ed.
$\text{N-NO}_3^-$	Determinação pelo método do N-(1-naftil)-etilenodiamina (NTD). Medida espectrofotométrica.	Adaptado do Standard Methods 21ª ed.
$\text{S}^{2-}$	Determinação por formação de complexo colorido com azul de metileno. Medida espectrofotométrica	Adaptado do Standard Methods 21ª ed.
$\text{PO}_4^{3-}$	Determinação pelo método de Ácido Ascórbico. Medida espectrofotométrica	Adaptado do Standard Methods 21ª ed.

Todos os métodos citados se baseiam em medidas colorimétricas que requerem de um fotocolorímetro para poder quantificar as correspondentes concentrações. Neste sentido, foi

utilizado um Fotocolorímetro AT 10P II Microprocessado da empresa Alfakit que já possuía as curvas de calibração inseridas pelo fabricante.

A concentração de microrganismos se correlacionou com a medida de Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV). Para isto, seguiu-se as norma ASTM para SST e SSV (ASTM D5907-13, 2013). Este método se baseia em mesurar a variação experimentada no peso de um papel de filtro quando filtrada um volume determinado de amostra e posterior tratamento térmico em forno entre 103 e 105 °C durante duas horas como mínimo, permitindo determinar os SST (equação 18). Para determinar os SSV, a amostra já tratada deve passar por um novo tratamento térmico a 550 °C durante duas horas (equação 19). A diferença de peso entre um e outro determinará a quantidade de sólidos suspensos voláteis, onde  $m_0$  (mg) é a massa inicial do papel de filtro,  $m_{104^\circ\text{C}}$  (mg) é a massa após filtragem de um volume  $V$  (L) de amostra e tratamento térmico a 103-105 °C e  $m_{550^\circ\text{C}}$  é a mesma massa após calcinação a 550 °C.

$$\text{SST} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_{104^\circ\text{C}} - m_0}{V} \quad (18)$$

$$\text{SSV} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_{104^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{V} \quad (19)$$

Para realizar a análise dos parâmetros químicos e biológicos citados, em primeiro lugar foi realizada a filtragem do volume recolhido proveniente da purga de lodo extraídos do compartimento anódico. A partir disso foi possível determinar os SST e os SSV. Com o sobrenadante, foram realizadas as medidas de DQO,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{S}^{2-}$ . Em algumas ocasiões, como medida de controle, foram coletados 10 mL de amostra do compartimento anódico e realizadas as mesmas medidas citadas exceto as correspondentes aos sólidos.

#### b) *Parâmetros eletroquímicos*

A técnica eletroquímica utilizada neste projeto de mestrado foi a voltametria de varredura linear. Trata-se de uma técnica potenciodinâmica em que o potencial de um eletrodo de trabalho varia de forma linear com relação a um eletrodo de referência tal como é apresentado na Figura 17a desde um valor inicial  $E_0$  até o valor final  $E_f$ . A inclinação da variação do potencial com o tempo é chamada velocidade de varredura, geralmente constante ao longo do experimento.

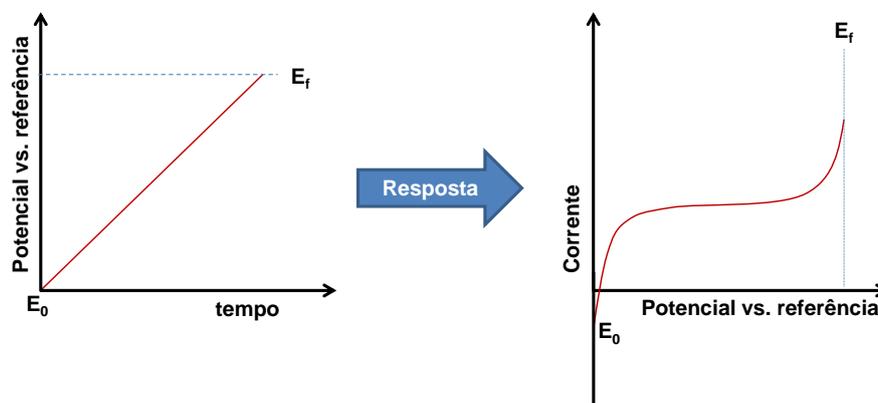
A varredura pode ser realizada em qualquer sentido, tanto para potenciais maiores (anódicos) quanto inferiores (catódicos), podendo ser repetida tantas vezes quanto necessário. Durante este processo é monitorada a corrente elétrica frente a um contra-eletrodo cuja função é fechar o circuito elétrico. Como resultado final será representado a corrente elétrica

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

registrada frente ao potencial do eletrodo de trabalho nos chamados “voltamogramas” (Figura 17b).

Os processos de oxi-redução são detectados pelo aumento na corrente ou aparição de picos nestes. Aliás, a corrente pode ser diretamente relacionada à velocidade das reações de oxido-redução, e inclusive a aparição de limitações de transporte de matéria pela aparição de correntes limites.

Uma forma alternativa de realizar este tipo de medidas é a modificação e monitoramento das variáveis invertidas, ou seja, controlar a variação da corrente monitorando a potencial frente ao eletrodo de referência. Neste caso, a corrente é variada de forma controlada seguindo um perfil similar ao apresentado na Figura 17a no caso do potencial. Como acima mencionado, a corrente é variada entre o eletrodo de trabalho e, neste caso, o contra-eletrodo. É geralmente utilizada para elucidar mecanismos adsortivos (HEINEMAN e KISSINGER, 1996). Finalmente, foi também utilizada a técnica de cronopotenciometria de corrente constante, a mais habitual de todas, consistente em fixar a corrente em um valor determinado e monitorar a evolução com o tempo do potencial do sistema frente a um eletrodo de referência. Estes estudos são muito utilizados nas células a combustível microbiológicas para avaliar a estabilidade (ZHAO *et al.*, 2009). O equipamento utilizado para realizar todas as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvanostato  $\mu$ AUTOLAB III (Metrohm Autolab BV, Holanda).



**Figura 17.** a) Curva potencial-tempo típico de uma voltametria de varredura linear; b) Exemplo de voltamograma obtido após aplicação do perfil de um perfil de potencial de varredura linear.

Após observação de uma resposta estável em termos de voltagem em circuito fechado com uma resistência de  $100 \Omega$ , foram feitas por três dias consecutivos as curvas de polarização, curvas do ânodo e curvas do cátodo com ajuda do potenciostato/galvanostato. Prévio à realização das medidas, o sistema foi deixado em circuito aberto, esperando-se até estabilização da voltagem de circuito aberto (VCA, normalmente duas horas foram suficientes até VCA estável). Atingido um VCA constante, foram realizadas as curvas de polarização (em

triplicata) mediante voltametria de varredura linear com uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . A voltagem foi variada desde VCA até uma voltagem de zero.

A seguinte etapa foram as medidas das curvas de polarização do ânodo e do cátodo. Para isto, aguardou-se por aproximadamente 20 minutos ou até obter um potencial estável e realizou-se, a seguir, uma medida de cronopotenciometria de corrente controlada. As medidas foram realizadas utilizando-se como eletrodo de referencia um eletrodo de Ag/AgCl (potencial de  $0,198 \text{ V vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio}$ ). O correspondente contra-eletrodo foi o outro eletrodo do sistema. A corrente foi variada no caso das curvas de polarização anódicas desde corrente zero até o máximo de corrente registrado na curva de polarização, fixando a velocidade de varredura em um valor tal que o tempo da medida coincida com o registrado na voltametria de varredura linear.

#### c) *Cinética do processo de oxidação do glicerol*

Finalizada a etapa anterior, foram realizados os estudos de cinética de oxidação do glicerol durante dois dias alternados. O experimento começou com o processo de alimentação da célula, após o qual foram coletadas 13 amostras em intervalos de tempo diferentes durante 24 horas até culminar um ciclo operacional tradicional. O volume de amostra coletado foi de  $2 \text{ mL}$ , filtrado com filtro de Nylon de  $25 \text{ mm}$  de diâmetro e  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  de poro. Para a detecção do glicerol foi utilizada o mesmo protocolo e técnica que a especificada na seção de purificação do glicerol.

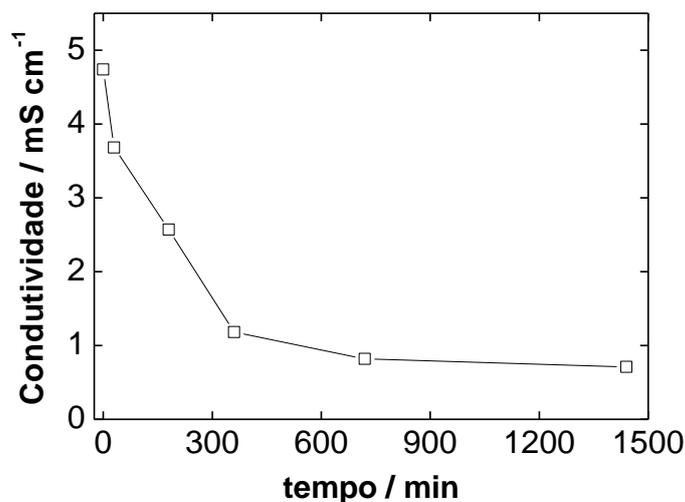
## 3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1. Processo de purificação do glicerol

Como comentado na seção 3.1.1, o processo de purificação do glicerol foi realizado em bateladas de  $200 \text{ mL}$  do resíduo de fase glicerol procedente da síntese do biodiesel com KOH como catalisador. Destes  $200 \text{ mL}$ , foram retirados  $113 \text{ mL}$  de metanol em excesso, os quais poderiam ser reutilizados como insumo para o processo de produção de biodiesel reduzindo o consumo desta matéria prima. Com os  $87 \text{ mL}$  de fase viscosa contendo glicerol, juntamente com restos de biodiesel, KOH e carboxilatos dos ácidos graxos não reagidos, foram adicionados  $15 \text{ mL}$  de ácido fosfórico  $85\%$  até pH de aproximadamente 2, surgindo uma fase superior constituída pelo biodiesel e ácidos graxos não reagidos, com um volume aproximado de  $5 \text{ mL}$ . A fração restante, incluindo glicerol e sais fosfáticas de potássio, foi centrifugada para promover a separação sólido-líquido, sendo obtido finalmente um volume aproximado de  $50 \text{ mL}$  de fase glicerol e aproximadamente  $7 \text{ g}$  de sólido. A fração glicerol foi filtrada para remover os últimos traços de sólido. Como descrito na seção de procedimentos experimentais, foram medidas as concentrações de metais após esta etapa de purificação do glicerol.

Alguns elementos foram encontrados em concentração superior a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  após o primeiro processo de tratamento da glicerina bruta. Dentre eles, destacam-se o alumínio (Al), o

boro (B), o potássio (K), o fósforo (P) e o enxofre (S). A presença de potássio e fósforo é esperada, já que o primeiro é utilizado como catalisador no processo de síntese do glicerol, e o segundo é adicionado durante o processo de purificação. É possível que os elementos B, Al e S procedam da matéria prima, óleo de soja, utilizada para preparar o biodiesel. Especialmente significativa é a concentração de fósforo, com um valor de  $503,8 \text{ g L}^{-1}$ , o que torna necessário um tratamento extra. Com o intuito de remover os fosfatos, foi escolhida uma resina de troca aniônica, sendo trocados estes por  $\text{OH}^-$  que, aliás, ajudarão a ajustar o pH da solução final. Para monitorar o processo de tratamento de troca iônica, mediu-se a mudança da condutividade com o tempo, cujos resultados são apresentados na Figura 18.



**Figura 18.** Evolução temporal da condutividade durante o processo de remoção de fosfatos pela resina de troca aniônica.

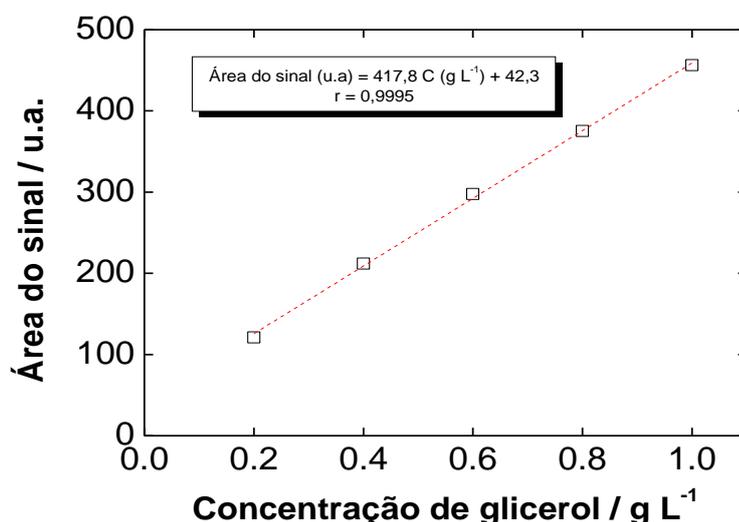
Como pode ser observado, a remoção dos íons foi relativamente lenta e precisou de aproximadamente 12 horas para obter uma relativa estabilidade na condutividade. Após o processo de tratamento com a resina de troca aniônica, foi repetida a determinação de metais, cujos resultados antes e depois deste processo de purificação estão apresentados na Figura 18. Como pode ser observado, existe uma remoção significativa de todos os metais, especialmente evidentes no caso do S, Al e B, que desaparecem do meio, e no caso do P que viu reduzida sua concentração em 16 vezes, e no caso do K, cuja concentração decaiu à quarta parte do valor inicial, aproximadamente. Estes resultados confirmam a eficiência do processo de retirada de íons do glicerol procedente da etapa de remoção de ácidos graxos e biodiesel mediante a adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Esses resultados foram obtidos a partir de seis amostras de glicerol, com respostas em duplicata, sendo estas submetidas a uma análise t-student com 95% de certeza.

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

**Tabela 7.** Análise quantitativa de metais, por ICP-OES, presentes na solução de glicerol antes e depois da etapa de purificação com resina de troca iônica.

Metal	Concentração / mg L <sup>-1</sup>		Metal	Concentração / mg L <sup>-1</sup>	
	Antes	Depois		Antes	Depois
Al	598,6 ± 17,1	0	Mg	11,6 ± 0,13	2,79 ± 0,83
B	112,3 ± 1,0	0	Mn	0,41 ± 0,003	0
Ba	0,47 ± 0,05	0,2 ± 0,002	P	503.811 ± 717	2.939,3 ± 24,9
Be	0,05 ± 0,001	0	Pb	0,14 ± 0,01	0
Cd	0,12 ± 0,006	0	S	271,0 ± 3,7	0
Co	0,1 ± 0,002	0	Si	1,7 ± 0,02	0
Cr	0,7 ± 0,02	0	Sn	0,9 ± 0,01	0,01±0,11
Cu	0,2 ± 0,01	0	Ti	2,6 ± 0,04	0
Fe	5,7 ± 0,06	0	Zn	4,0 ± 0,02	0
K	631,2 ± 53,7	194,9 ± 44,6	Zr	0,4 ± 0,007	0

Completado o processo de troca iônica, foram recuperados 50 mL de glicerol purificado. A última etapa realizada foi a quantificação da concentração de glicerol neste produto, para o que foi utilizada a cromatografia líquida. Na Figura 19 é apresentada a curva de calibração utilizada para avaliação da concentração de glicerol após o processo de purificação deste. O valor obtido após as pertinentes correções para enquadrar os dados dentro da curva de calibração foi de 852 g L<sup>-1</sup>. Desta forma, para um volume de 50 mL, a quantidade de glicerol presente foi de 42,6 g, dando lugar a uma recuperação de 21,3 g de glicerol/100 mL de fase glicerol bruta saída da síntese. Com base nesta concentração preparou-se a solução alimento, com prévia realização das diluições para melhor manuseio dos volumes necessários.



**Figura 19.** Curva de calibração obtida para calibração do glicerol após purificação. Recolhe-se no quadro a correspondente equação resultante da calibração.

#### 3.2.2. Período de aclimação da MFC

O estágio de aclimação é de fundamental importância para qualquer MFC, pois é nesse estágio que os microrganismos se adaptam ao novo ambiente. Isto se reflete em uma melhora no desempenho eletroquímico da célula, conseqüentemente, diminuindo a carga orgânica. A Figura 20 mostra a evolução da voltagem nos ciclos de 24 horas, da voltagem da célula em circuito fechado com um resistor em paralelo de 100  $\Omega$  na hora 22, da demanda química de oxigênio e dos sólidos suspensos totais durante o processo de aclimação em sete dias alternados.

Como pode ser observado, o desempenho da célula em termos de voltagem (Figuras 20a e 20b) aumentou com o decorrer dos dias, indicativo do progressivo desenvolvimento e aclimação dos microrganismos exoeletrogênicos até obter uma voltagem estável no final do processo de aclimação, cuja duração nessa primeira etapa requereu de aproximadamente 40 dias. Para o ponto (48,14) na figura 20b, referente ao 48º dia de monitoramento da voltagem e uma média de 14mV, é possível perceber uma queda no potencial em relação a tendência geral. Este fator é atribuído a variação no pH, que também é uma variável de controle no sistema, e sua variação provoca mudanças significativas na voltagem.

O processo adaptativo também foi verificado em termos da redução da DQO e na variação na quantidade de SST (Fig. 20c). A DQO se reduz com o transcorrer dos dias como consequência da atividade biológica dos microrganismos. Como comentado, estes vão progressivamente adaptando-se ao novo substrato e proporção de nutrientes alimentados até atuarem de forma eficiente na degradação do glicerol alimentado, sendo que para atingir este nível de performance foram necessários aproximadamente 20 dias. No caso dos SST, observou-se como tendência geral também uma queda até um valor final oscilante entre 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. Associando os SST à quantidade total de microrganismos presentes (verificou-se pela prática coincidência entre os SST e SSV), pode ser observada uma queda significativa na quantidade destes. Novamente, o processo de adaptação dos microrganismos ao novo substrato, como única fonte de carbono, pode ser responsável por esta queda em comparação ao esgoto utilizado como alimento na ETE.

Um comportamento interessante da MFC nos ciclos operativos de 24 horas (Fig. 20a) é a tendência geral que apresentam as curvas com um crescimento inicial até atingir uma voltagem máxima, com uma queda subsequente mais gradativa. Nos tempos iniciais em que a célula acabou de ser realimentada, a disponibilidade do glicerol substrato é máximo, resultando na ativação dos microrganismos exoeletrogênicos até atingir um valor máximo, após o qual, devido à menor disponibilidade de substrato, seguirá um período de queda gradual da voltagem até completar o ciclo das 24 horas.

Este período de aclimação não só ocorre nos dias iniciais de operação da célula, mas também em cada uma das mudanças realizadas nos tempos de retenção hidráulicos. Na

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

Figura 21 são apresentados os valores da voltagem (hora 22 do ciclo operativos) junto com os valores da DQO e SST medidos.

Como pode ser observado, apesar das oscilações existentes na voltagem e na DQO e os SST, existem tendências evidentes que mostram a influencia do TRH sobre todos eles. Além do mais é observado, de acordo com a Figura 21, especialmente no caso da voltagem e da DQO, que as respostas destes dois parâmetros chegavam a apresentar relativa estabilidade para os diferentes TRH poucos dias depois da mudança (2-4 dias), com a exceção já mencionada do primeiro TRH onde os microrganismos passaram pelo período adaptativo ao novo meio. No caso dos SST, apesar de existir uma tendência geral, os valores obtidos foram mais oscilantes, o que pode ser devido à própria coleta de um volume pequeno de sólidos cuja representatividade unitária aparentemente não é muito significativa, porém, no conjunto de dados fica evidente a influência do TRH.

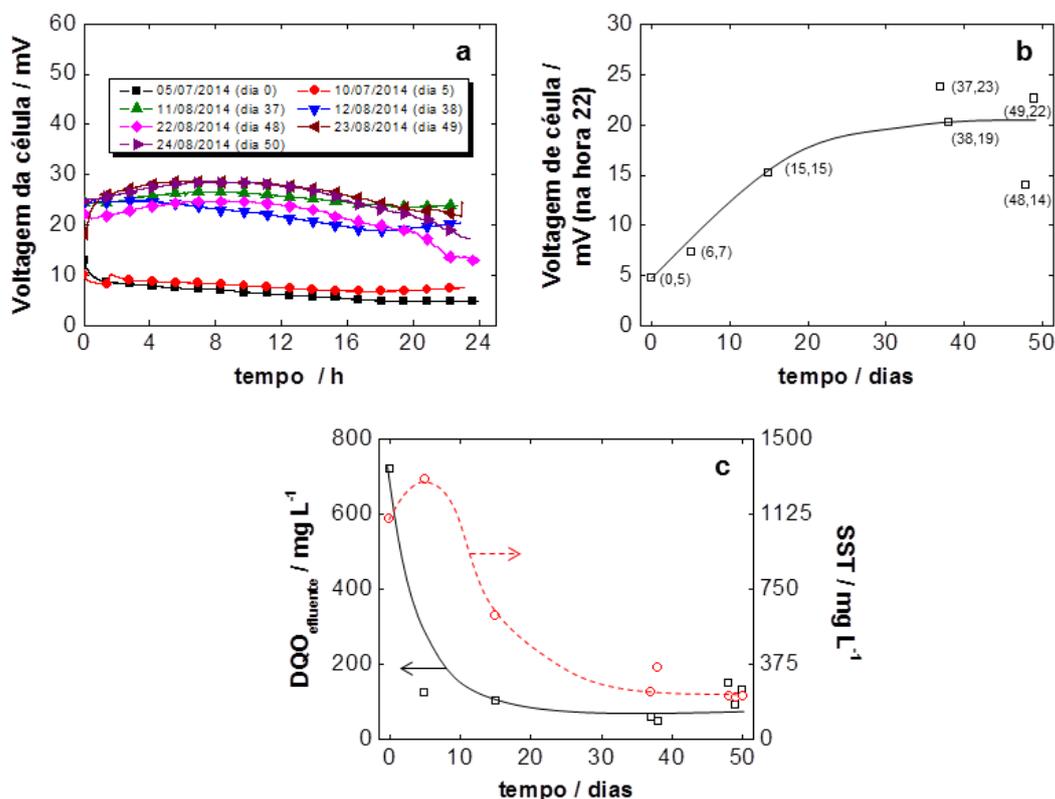
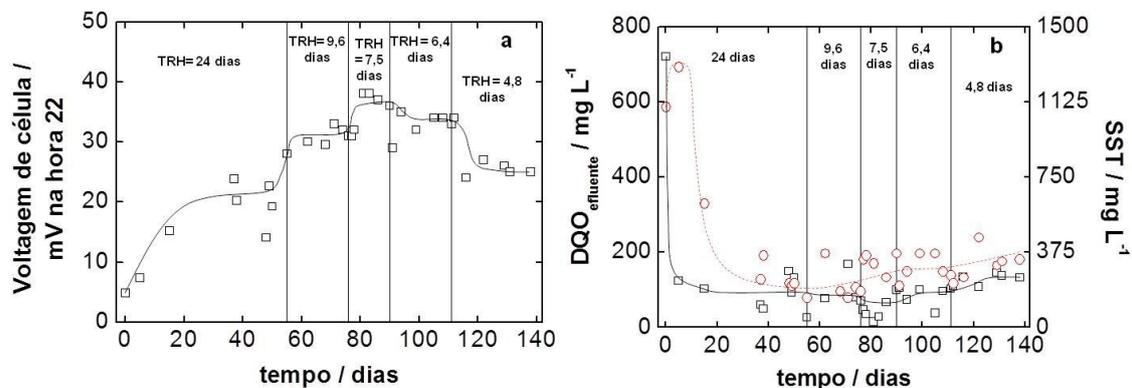


Figura 20. a) Evolução temporal da voltagem durante o processo de aclimação em diferentes dias; b) Voltagens após 22 horas de operação (entre parêntese valores dos eixos de abscissas e ordenadas), e c) DQO e SST durante os dias a estudo considerados.

Desta forma, estes resultados refletem a capacidade que a MFC possui para adaptar-se às mudanças nas condições operativas. Exceto na etapa inicial em que é previsível a

necessidade de um maior número de dias pela adaptação ao novo substrato, nos outros TRH os microrganismos reagem rapidamente a qualquer mudança (WANG *et al.*, 2011). Os efeitos destas serão discutidos nas seguintes seções. Finalmente, cabe frisar que as condições estacionárias da MFC serão avaliadas em função do momento em que a voltagem da célula se estabiliza em circuito fechado (resistência de 100  $\Omega$ ).



**Figura 21.** a) Evolução da voltagem da célula, e b) da DQO e os SST com os dias de operação para os diferentes TRH.

### 3.2.3. Influência do tempo de retenção hidráulica no desempenho da MFC

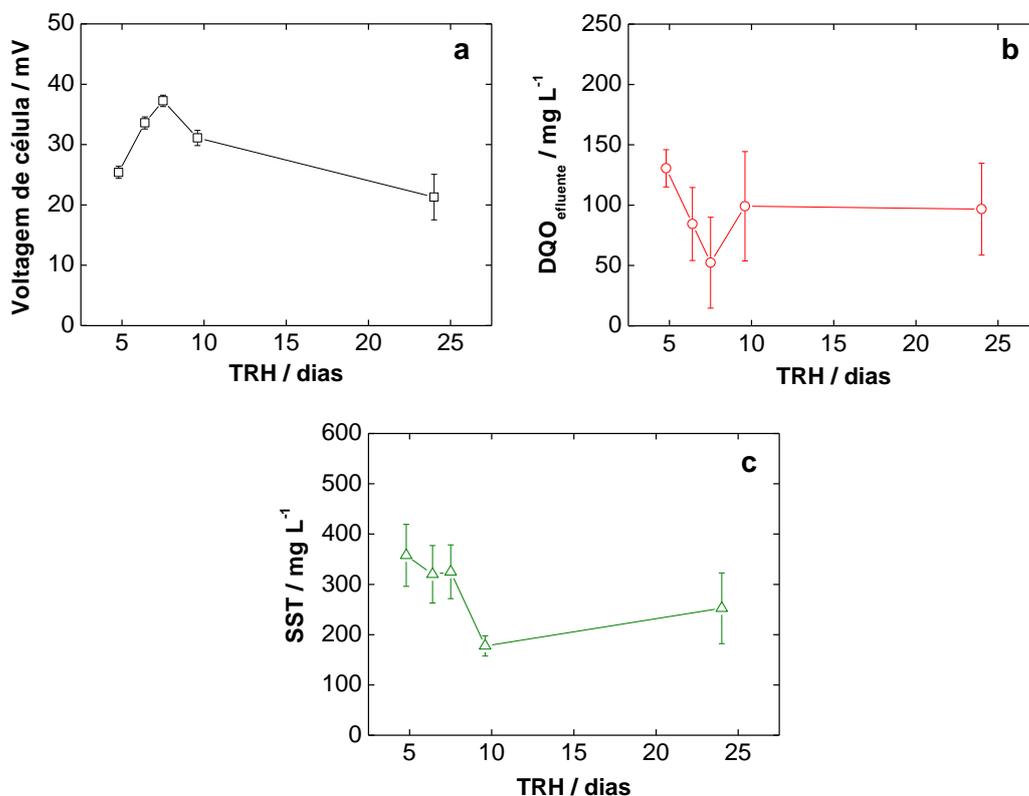
a) *Operação estável em circuito fechado. Voltagem da célula, DQO, SST e nutrientes.*

A Figura 22 apresenta os valores da voltagem de estado estacionário atingida após os correspondentes processos de adaptação para cada TRH. Para ajudar na interpretação dos resultados, a Fig. 22 inclui também os valores dos SST e da DQO efluente.

Como pode ser observado, o tempo de retenção hidráulica possui o valor ótimo correspondente a 7,5 dias. Quando usados TRH maiores, o volume de alimento introduzido no sistema pode ser insuficiente, o que reduz a eficiência dos microrganismos exoeletrogênicos com a conseguinte queda na eletricidade produzida pela célula que aumenta ao diminuir os tempos de retenção hidráulica até atingir o valor máximo já mencionado. Nesse valor, a DQO no efluente é mínima, indicativo da máxima eficiência dos microrganismos em degradarem a matéria orgânica e apresentam um valor de SST mais alto que a TRH maiores. Finalmente, em TRH menores, a voltagem da célula decresce apesar do aumento nos SST. Considerando que a comunidade microbiana exoeletrogênica é apenas uma fração do total, o comportamento observado pode ser devido ao desenvolvimento de outras colônias de microrganismos diferentes das exoeletrogênicas devido ao maior volume e, portanto, da quantidade de alimento fornecida. É bastante provável que microrganismos fermentativos se desenvolvam nestas condições entrando em competição com os produtores de eletricidade, diminuindo a eficiência destes. A presença de um ótimo no TRH já foi detectada em outros trabalhos apresentados na

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

literatura para outros substratos (HUANG e LOGAN, 2008; RAHIMNEJAD *et al.*, 2011; AKMAN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013; JAYASHREE *et al.*, 2014).



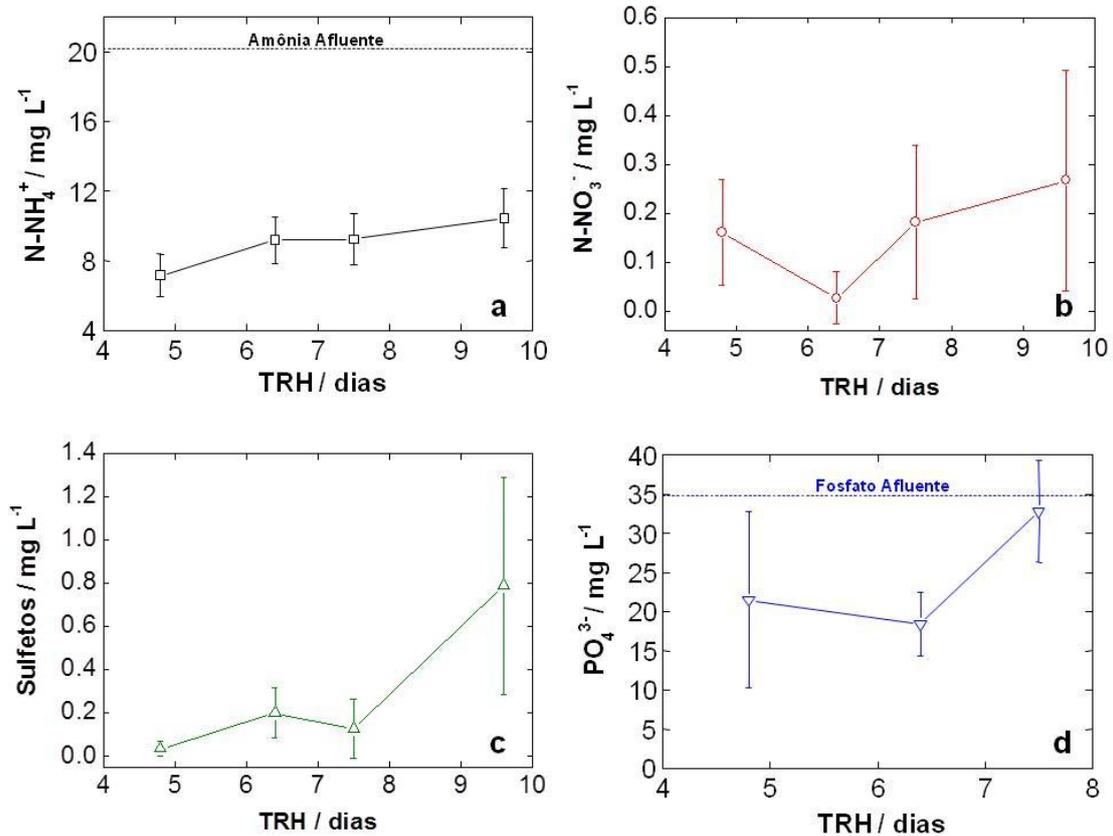
**Figura 22.** a) Voltagem da célula, b) DQO no efluente (DQO do afluente de aproximadamente 1180 mg L<sup>-1</sup>), e c) SST para os diferentes TRH medidos.

Além da remoção da matéria orgânica (do glicerol), também é importante analisar a atividade da MFC na remoção dos nutrientes, especialmente amônia e fosfatos alimentados ao sistema. Também é de interesse estudar a possível formação de sulfetos, os quais podem estar associados à presença de bactérias redutoras de sulfatos e a presença de nitratos, associados à presença de comunidades nitrificantes. A Figura 23 apresenta os valores da concentração de amônia, nitrato, sulfetos e fósforo. Cabe salientar que os resultados não são apresentados para todos os TRH de trabalho, pois estes parâmetros começaram a ser medidos durante o transcurso deste estudo.

Como pode ser observada na Figura 23a, a MFC se mostra eficiente na remoção de amônia, conseguindo atingir valores entre 48 % para o TRH de 9,6 dias até 65% para o TRH de 4,8 dias, associado à atividade metabólica dos microrganismos. A maior remoção para TRH menores pode ser associado à maior concentração de microrganismos presentes na célula. No caso dos nitratos (Figura 23b), é detectada a presença destes na célula. A formação destes se deve à ação de bactérias nitrificantes, autótrofas que usam como fonte de carbono o bicarbonato e a amônia como fonte de N. Além disto, só atuam na presença de oxigênio (METCALF *et al.*, 2004). Este resultado relativamente inesperado pode ser devido a certo

### 3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

cruzamento do oxigênio dissolvido presente na solução catódica através da membrana. A maior concentração detectada ao menor TRH pode ser devida à maior disponibilidade do substrato  $\text{HCO}_3^-$  devido ao maior volume de alimento. Aos menores TRH, a menor concentração de microrganismos pode favorecer o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, as quais encontrarão menos competição para desenvolverem sua atividade.



**Figura 23.** a) Amônia, b) Nitratos, c) Sulfetos, e d) Fosfatos no efluente medidos para os diferentes TRH medidos.

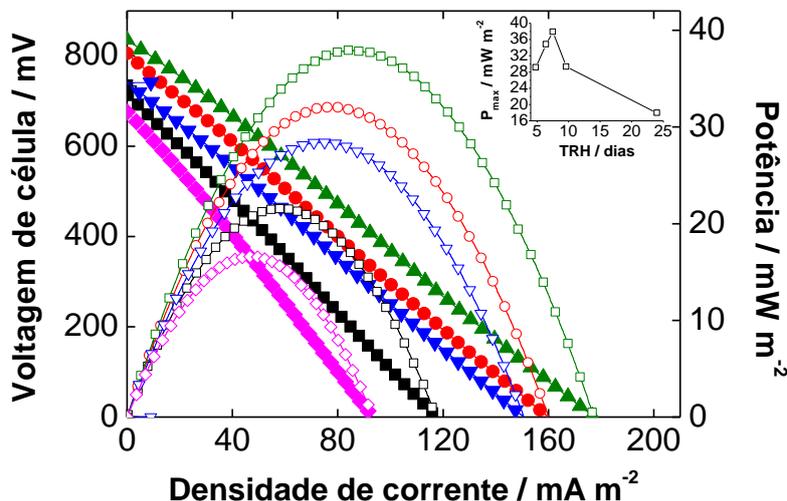
No caso dos sulfetos (Fig. 23c), é detectada sua presença, especialmente para TRH maiores. Estes são associados à presença de bactérias redutoras de sulfetos, as quais podem atuar aceitando elétrons procedentes da oxidação do glicerol substrato. A proveniência destas pode ser explicada devido a natureza mista dos microrganismos, cuja origem é um reator de lodo ativado de um processo de tratamento de esgoto. A presença destes sulfatos também pode ser responsável pelo leve mau odor detectado no compartimento anódico da MFC. Finalmente, os fosfatos (Fig. 23d) também apresentaram remoção na MFC, associado, como no caso da amônia, à atividade metabólica dos microrganismos. Nas melhores condições, foi conseguida uma remoção aproximada de 50 % para o TRH de 6,4 dias. Apesar dos poucos dados disponíveis, para maiores tempos de retenção hidráulico, a capacidade de remoção de

fósforo é maior devido à maior quantidade de microrganismos presentes, dentre os quais poderiam ser encontrados aqueles acumuladores de fósforo.

Estes resultados põem em evidência a capacidade e eficiência da célula de degradar a matéria orgânica (glicerol) alimentada ao sistema, produzir energia elétrica e remover nutrientes. Por outro lado, os resultados mostram a necessidade de otimizar os parâmetros operacionais do sistema, dentro os quais aparece o TRH, com um valor ótimo de 7,5 dias para a operação em batelada com ciclos de 24 horas.

b) *Desempenho eletroquímico. Curvas de polarização, anódicas e catódicas e eficiência da célula.*

A forma fundamental de avaliar o desempenho de uma MFC é através das curvas de polarização. A Figura 24 apresenta as correspondentes curvas para cada um dos TRH junto com as curvas de potência.

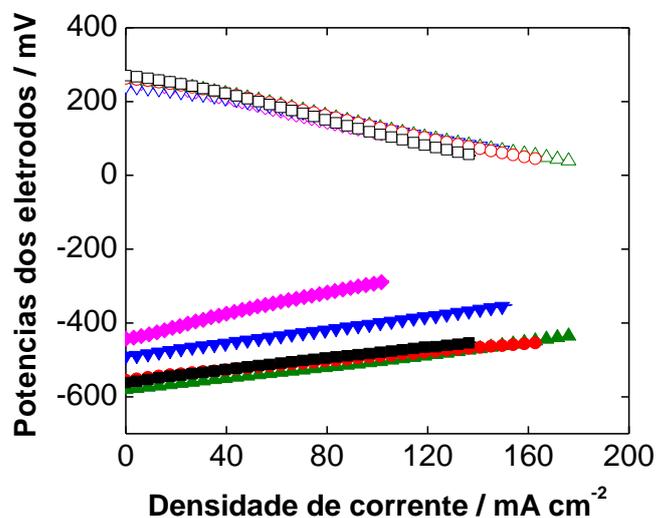


**Figura 24.** Curvas de polarização (símbolo cheio) e de potência (oco) para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias).

Como no caso da voltagem em circuito fechado, as curvas de polarização também apresentam o melhor desempenho em termos de densidade de corrente e de potência para o TRH de 7,5 dias, onde os microrganismos eletrogênicos maximizam sua atividade tal como comentado na seção anterior. Desta forma, é possível obter um máximo de potência de 37,9 mW m<sup>-2</sup> (ver *inset* na Figura 24) e a maior voltagem de circuito aberto da célula com um valor de 840 mV frente aos valores inferiores dos outros TRH analisados. Para confirmar estes resultados, a Figura 25 apresenta as curvas anódicas e catódicas da célula.

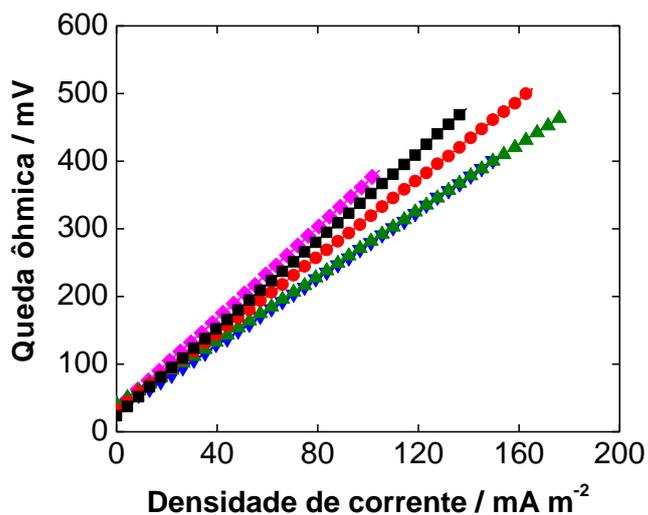
Como pode ser observado, as curvas anódicas evidenciam a desvantagem da operação a TRH mais elevados devido à baixa disponibilidade de substrato frente aos TRH menores. O menor potencial anódico foi registrado para o TRH de 7,5 dias, sendo observadas

pequenas diferenças para os menores TRH. Como para este caso as curva catódicas não apresentaram diferenças, a contribuição para a curva de polarização e ao potencial da célula é todo atribuído às curvas anódicas.



**Figura 25.** Curvas de anódicas (símbolo cheio) e catódicas (oco) frente ao eletrodo de referência de Ag/AgCl para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias).

Aproveitando as análises das curvas catódicas modificando a posição do eletrodo de referência, é possível avaliar a contribuição ôhmica às curvas de polarização. Os resultados correspondentes são apresentados na Figura 26.

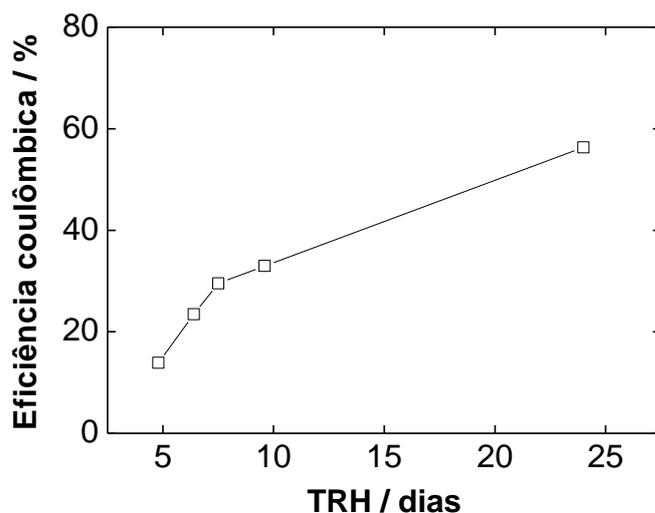


**Figura 26.** Queda ôhmica da MFC para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias).

Como pode ser observada, a diferença nos TRH é potencializada pela maior queda ôhmica que apresenta a MFC para os menores TRH. Devido à maior concentração de microrganismos, é possível que o biofilme que habitualmente se cria perto da membrana da MFC e que contribui ao “sujamento da membrana” com a conseguinte diminuição do desempenho (CHOI *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2012) tal como evidenciado nas curvas de polarização. Portanto, além da performance mais limitada dos microrganismos exoeletrogênicos, o aumento na resistência ôhmica por possível bio-sujamento da membrana poderia também ser responsável pelo menor desempenho nos menores TRH.

Finalmente, o último parâmetro de interesse que foi avaliado do ponto de vista eletroquímico foi a eficiência coulômbica do processo de degradação, onde é avaliado a proporção da matéria orgânica degradada que é especificamente utilizada para a produção de energia elétrica. Na Figura 27 são apresentados os valores correspondentes para os diferentes TRH. Para realizar os cálculos, foi aplicado um fator de correção correspondente à proporção de matéria orgânica degradada que será utilizado para produção de energia elétrica.

Como pode ser observado, a eficiência coulômbica apresenta valores maiores para TRH maiores. Este resultado pode ser entendido em função do maior tempo disponível para degradar eletroquimicamente o substrato pela ação dos microrganismos exoeletrogênicos, aumentando, portanto, a eficiência coulômbica. Apesar deste resultado ser relativamente inesperado, tendências similares têm sido mostradas na literatura (HUANG e LOGAN, 2008) e justificados nestes termos. No entanto, é recomendado operar a célula para TRH menores em que as potências obtidas da célula são maiores. Especialmente significativa resulta a queda experimentada para os menores TRH, onde a queda na eficiência coulômbica se torna mais pronunciada.

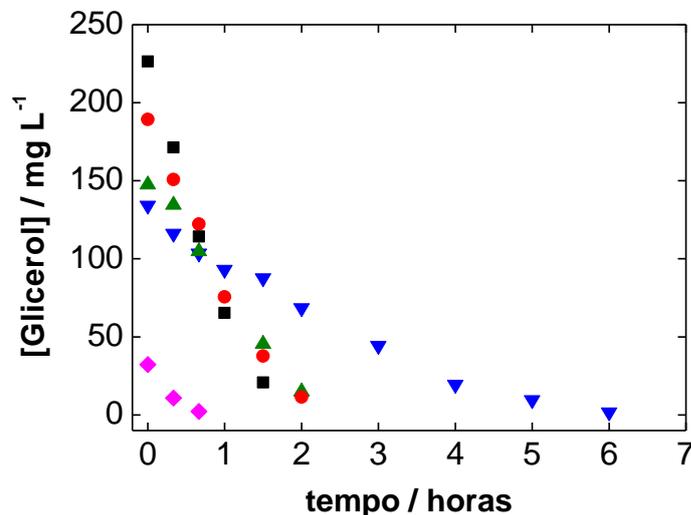


**Figura 27.** Eficiência coulômbica da MFC em função do TRH.

c) *Cinética de degradação do glicerol*

Até o momento foi utilizado como parâmetro de avaliação da degradação do substrato a DQO, a qual é uma medida indireta da quantidade de matéria orgânica contida em um efluente. No entanto, o processo da MFC visou, além de gerar eletricidade, degradar o glicerol alimentado. Para analisar este processo, a Figura 28 apresenta a evolução da concentração de glicerol durante os ciclos operativos de 24 horas para os diferentes TRH.

Como pode ser observado, o TRH influencia ao processo de biodegradação do glicerol, sendo observado que nos tempos de retenção hidráulico menores, apesar da maior concentração inicial do glicerol, este acaba sendo degradado mais rapidamente. Isto pode ser explicado pela maior concentração e atividade dos microrganismos, o que os tornam mais eficientes para degradar o glicerol. No entanto, em função dos valores da eficiência coulômbica, a maior proporção de degradação deste não derivou na produção de energia elétrica e sendo assim, a degradação foi realizada por rotas de degradação fermentativas. Para o TRH de 24 dias foi observada um rápido consumo do glicerol devido à baixa disponibilidade deste. É bastante provável que os microrganismos, depois de consumido este e os possíveis metabolitos gerados, possam entrar em metabolismo endógeno (THURSTON *et al.*, 1985; CHANG *et al.*, 2004; PICIOREANU *et al.*, 2010), sendo utilizados os próprios microrganismos como fonte de alimento por aqueles mais resistentes. Nos TRH menores, é bastante provável que sejam usados os metabolitos gerados na degradação do glicerol como alimento para continuar produzindo energia elétrica.



**Figura 28.** Evolução da concentração de glicerol com o tempo para os diferentes TRH (■: 4,8 dias; ●: 6,4 dias; ▲: 7,5 dias; ▼: 9,6 dias; ◆: 24 dias).

#### 3.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados apresentados no capítulo mostram a influência que apresenta o TRH sobre o desempenho da MFC. Por um lado, aos TRH mais elevados, a voltagem da célula e a potência máxima da célula se distanciam do valor ótimo devido ao fato da baixa quantidade de substrato disponibilizada aos microrganismos geradores de eletricidade. No entanto, é para estes TRH que a MFC apresenta a maior eficiência coulômbica, evidenciando que as colônias exoeletrogênicas são as responsáveis pela remoção de uma fração importante da DQO. O uso de TRH menores aumenta a performance eletroquímica, o que pode ser justificado pela maior disponibilidade de substrato. Contudo, observa-se um decréscimo na eficiência coulômbica, indicativo do desenvolvimento de colônias, muito provavelmente, fermentativas que não produzem eletricidade. Assim, chega-se a um TRH ótimo em termos eletroquímicos de 7,5 dias, o qual também coincide com a maior capacidade de remoção de DQO dos microrganismos. Reduções subsequentes do TRH não são benéficas já que, nestas condições, se favorece o crescimento de colônias fermentativas de microrganismos, além de limitar a capacidade de remoção de DQO por não disporem de tempo suficiente para degradar a matéria orgânica. Finalmente, é também destacável a capacidade de remoção de nutrientes da MFC, eliminando amônia e fósforo, assim como a detecção de pequenas quantidades de nitratos e sulfetos, sinalizadores da presença de alguns microrganismos nitrificantes e bactérias redutoras de sulfato.

## **Capítulo 4**

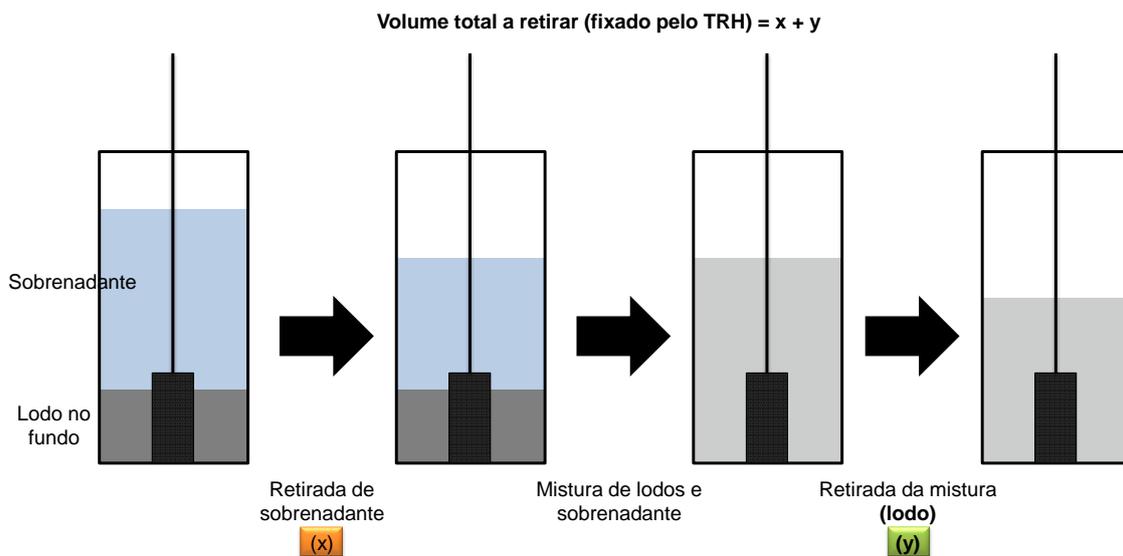
### **Influência da purga de lodos**

#### 4. INFLUÊNCIA DA PURGA DE LODOS

O presente capítulo trata sobre a influência que apresenta o volume de lodos purgados à MFC sobre o desempenho da MFC alimentada com glicerol. Analisa-se o impacto que este parâmetro tem sobre a voltagem e potência máxima da célula, sobre a capacidade de remoção de matéria orgânica e os nutrientes e a cinética de degradação do glicerol. O intuito, assim como no capítulo anterior, será maximizar a performance eletroquímica do sistema. Baseado nos resultados do capítulo anterior, todos os experimentos foram realizados para um TRH de 7,5 dias.

##### 4.1. EXPERIMENTAL

Todos os procedimentos experimentais, reagentes e técnicas utilizadas neste capítulo são similares aos descritos na seção experimental do capítulo 3. Neste caso, a diferença é o volume de lodo extraído do sistema. Antes de citar os volumes de lodo estudado, é interessante descrever como é o processo de extração. Para entender melhor este procedimento, a Figura 29 apresenta como se realiza este de forma esquemática.



**Figura 29.** Esquema do processo de remoção de lodo e sobrenadante (x: volume de sobrenadante retirado; y: volume de mistura de lodo retirado).

Fixado um TRH de 7,5 dias, o volume diário extraído e posteriormente alimentado do compartimento anódico da MFC é de 32 mL. Este compartimento, após a operação durante 24 horas, é “dividido” nas duas seções apresentadas na Fig. 29. Por um lado, o sobrenadante onde ficará a água mais clara e o fundo com o acúmulo de lodos sedimentados onde também está localizado o eletrodo. A retirada do volume total do compartimento anódico se faz em duas partes. Em primeiro lugar, extrai-se o volume de sobrenadante (x) calculado através da subtração do volume total, que é fixado pelo TRH e em todos os casos igual a 32 mL, em

relação ao volume correspondente a purga de lodos. Há a necessidade de cuidado ao retirar este volume, evitando uma mistura de lodos. A seguir, agita-se de forma suave o compartimento anódico com ajuda do material usado como eletrodo com o intuito de homogeneizar e se retirar, a seguir, o volume de lodo (y) previamente estabelecido. A soma de x+y é igual ao volume que foi retirado do anodo e que será posteriormente alimentado o mesmo volume. Os volumes de lodo que serão objeto de estudo são recolhidos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Volumes de purga de lodo submetidos a estudo.

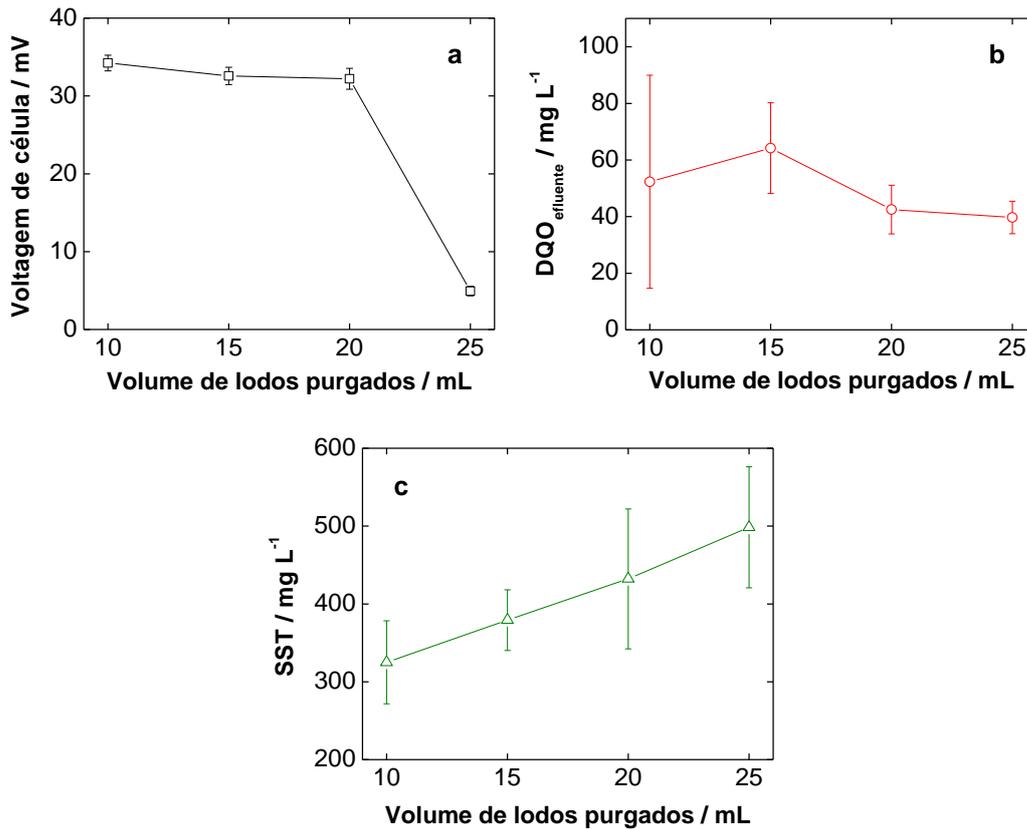
TRH / dias	Volume de Purga de Lodo / mL
7,5	10
	15
	20
	25

## 4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.2.1. Evolução da voltagem de célula, DQO, SST e nutrientes com o volume de purga de lodos

A Figura 30 apresenta os valores da voltagem de célula estabilizada, a DQO de oxigênio no efluente e os SST para os diferentes volumes de purga de lodos. Como pode ser observado na Fig. 30a, os três menores volumes de purga de lodos tem comportamento muito parecido em circuito fechado. Já para a maior quantidade de lodo purgado o efeito negativo é bastante acentuado. Uma purga maior de lodos está diretamente relacionado com o tempo que os microrganismos permanecem dentro do reator, ou seja, o tempo de retenção de sólidos. Aparentemente, os microrganismos eletrogênicos requerem de tempos de retenção elevados para poderem desenvolver sua atividade, o que, com um simples balanço de microrganismos, e assumindo que a concentração destes permanece constante durante os ciclos operativos a diferentes volumes de lodo, *a priori* indica que a velocidade de crescimento destes é lenta.

A DQO no efluente (Fig. 30b) apresenta um comportamento em que se mantém aproximadamente constante, o que indica que a capacidade de degradação de matéria orgânica dos microrganismos não se altera pela quantidade de lodo que é extraída do sistema. No entanto, o resultado mais interessante é apresentado na Fig. 30c. Com o aumento no volume de lodo purgado se incrementa também a quantidade de sólidos dentro da MFC. Isto indica que é estimulada a produção de microrganismos dentro do ânodo da MFC com a retirada de um maior volume de lodos. Este resultado, de certa forma, se contrapõe ao da Fig. 30a, onde a performance eletroquímica foi seriamente prejudicada pelos maiores volumes de purga de lodos. A combinação destes resultados indicam que a cinética de crescimento do cultivo misto presente no ânodo da MFC é muito variada, apresentando os eletrogênicos uma cinética muito mais lenta que os não eletrogênicos (provavelmente fermentativos).

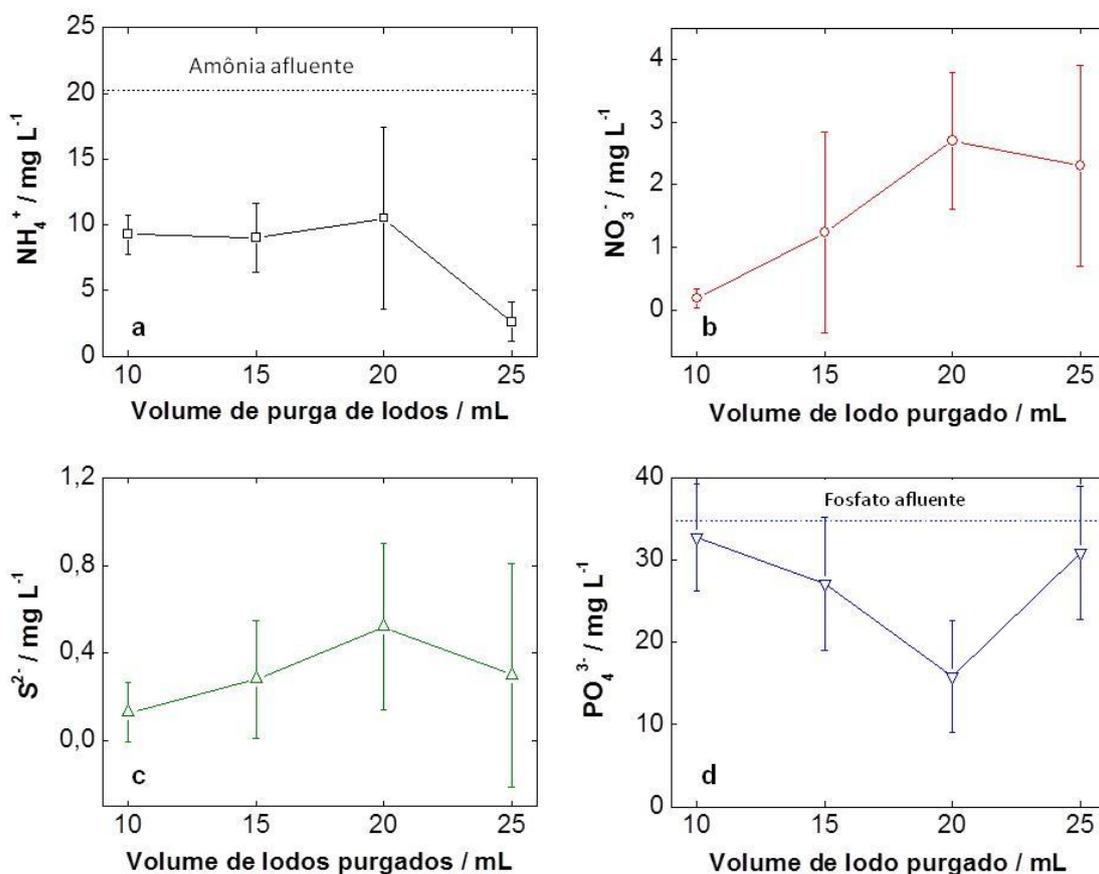


**Figura 30.** a) Voltagem da célula, b) DQO no efluente (DQO do afluente de aproximadamente  $1180 \text{ mg L}^{-1}$ ), e c) SST para os diferentes volumes de lodos purgados

A Figura 31 apresenta a evolução da concentração de nutrientes dentro do ânodo da MFC. Como pode ser observado na Fig. 31a, a capacidade de remoção de amônia pelos microrganismos permanece constante até um volume de purga de lodos de 20 mL. No entanto, quando o volume de purga aumenta a 25 mL a capacidade de assimilação de amônia por parte das bactérias aumenta consideravelmente, o que se vê ainda mais favorecido pela maior concentração de microrganismos presentes no meio.

No caso dos nitratos (Fig. 31b) existe um incremento na concentração destes conforme o volume de lodo purgado exceto para um volume de purga de 25 mL. O aumento que se produz na concentração de nitratos dentro da MFC pode ser associado ao aumento na quantidade de bactérias nitrificantes dentro do compartimento anódico (Fig. 30c dos SST). Por outro lado, além das colônias nitrificantes, é possível que para o volume de purga de lodos maior se favoreça o crescimento de bactérias desnitrificantes que utilizem ao nitrato como acceptor final de elétrons (LI *et al.*, 2015) dentro da maior quantidade de microrganismos presentes.

Os sulfetos (Fig. 31c) estão presentes no ânodo da MFC em pequenas quantidades, responsáveis pelo leve mau odor do ânodo da célula. A proliferação de microrganismos para os maiores volumes de lodo purgado pode ser responsável pelo aumento na concentração de sulfetos associado ao crescimento de bactérias redutoras de sulfato. No entanto, quando o volume purgado de lodos se eleva a 25 mL, existe uma ligeira queda na concentração de sulfetos, o que pode ser devido à maior competitividade das bactérias redutoras de sulfato com outras aceptoras de elétrons como as desnitrificantes, o que poderia reduzir a atividade daquelas. Aliás, não é descartável que as bactérias redutoras de sulfatos se desenvolvam com uma cinética mais lenta comparada às outras colônias, produzindo o fenômeno de lavagem destas do ânodo da MFC.



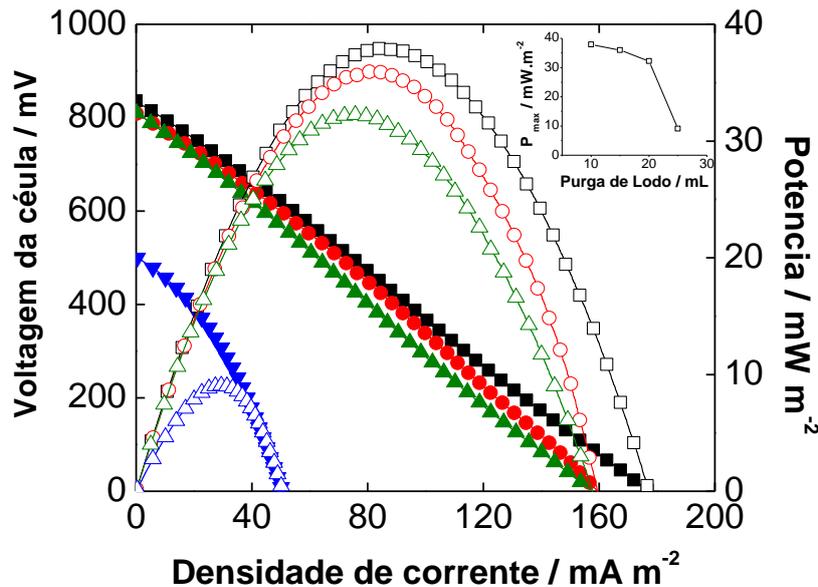
**Figura 31.** a) Amônia, b) Nitratos, c) Sulfetos, e d) Fosfatos no efluente medidos para os diferentes TRH medidos.

Finalmente, a concentração de fosfatos dentro do reator se reduz significativamente com o volume de purga de lodos. Embora este resultado, mais uma vez, possa parecer controverso, é justificável levando em consideração que valores maiores daquele parâmetro podem estimular o crescimento de bactérias acumuladoras de fósforo em consonância com o aumento na população bacteriana. O decréscimo observado para o volume de purga de 25 mL

pode ser entendido pela lavagem das bactérias acumuladoras de fósforo quando o volume de lodos retirado é muito grande.

#### 4.2.2. Desempenho eletroquímico. Curvas de polarização, anódicas e catódicas e eficiência da célula.

A Figura 32 apresenta as curvas de polarização e de potência para os diferentes volumes de purga de lodos.

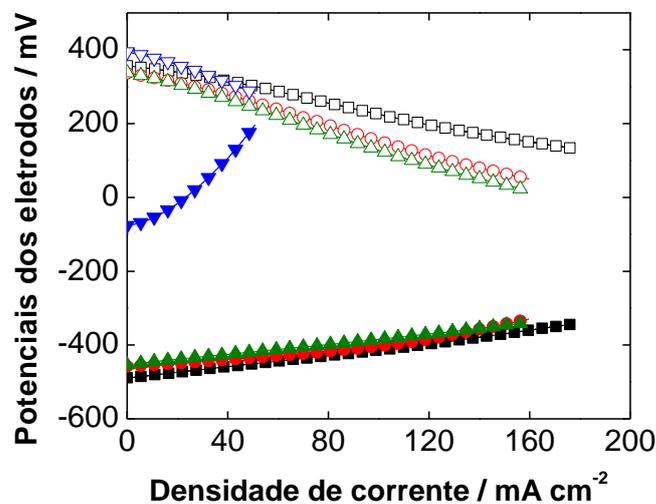


**Figura 32.** Curvas de polarização (símbolo cheio) e de potência (oco) para os diferentes volumes de purga de lodo (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL; ▼: 25 mL)

Como pode ser observado, e em consonância com os resultados apresentados na Fig. 30a, o melhor desempenho da célula se apresenta para o volume de lodos purgados de 10 mL. Qualquer aumento no volume de lodos purgados não possui efeito benéfico sobre a performance eletroquímica do sistema. Para os volumes de purga de lodo de 10 a 20 mL a voltagem de circuito aberto permanece praticamente constante, enquanto a densidade de corrente (para uma mesma voltagem de célula) cai levemente com o aumento do volume de purga de lodos na faixa citada. Especialmente dramático resulta a purga de 25 mL de lodos, o qual reduz a voltagem de circuito aberto, a corrente extraída da célula e conduz a um máximo de potência a  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  frente aos  $30\text{-}35 \text{ mW cm}^{-2}$  obtidos para os restantes volumes de lodo purgado. O gráfico *inset* na figura 32 mostra os valores máximos obtidos para cada curva de polarização para a respectiva purga de lodos

Para compreender melhor estes resultados, a Figura 33 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas para cada volume de lodos. Em primeiro lugar, é de relevante interesse a análise das curvas de potencial anódica. Como podem ser observadas, as curvas

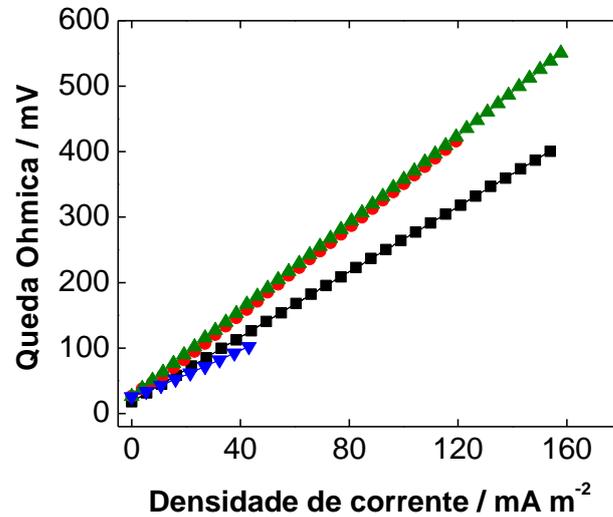
para os volumes de purga de 10, 15 e 20 mL se sobrepõem, indicativo de que nesta faixa de variação de volumes de purga de lodo a performance do ânodo não é afetada pela remoção de uma maior ou menor quantidade de purga de lodos. Apenas para um volume de lodos purgado de 25 mL existe um aumento dramático no potencial do ânodo indicativo de um pobre desempenho dos microrganismos eletrogênicos. No caso da curva de potencial catódica, é um resultado interessante a ligeira melhora no desempenho do volume de purga de 10 mL. Apesar de não existir uma justificativa clara para este comportamento, a concentração de nitratos para o volume de purga de lodos de 10 mL é significativamente menor comparado com os outros. Para os outros volumes, é possível que parte do nitrato cruze através da membrana e chegue ao cátodo atuando como aceptores de elétrons frente ao oxigênio, além da presença de microrganismos no cátodo que enfraqueçam o desempenho deste.



**Figura 33.** Curvas de anódicas (símbolo cheio) e catódicas (oco) frente ao eletrodo de referência de Ag/AgCl para os diferentes volumes de purga de lodo (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL; ▼: 25 mL)

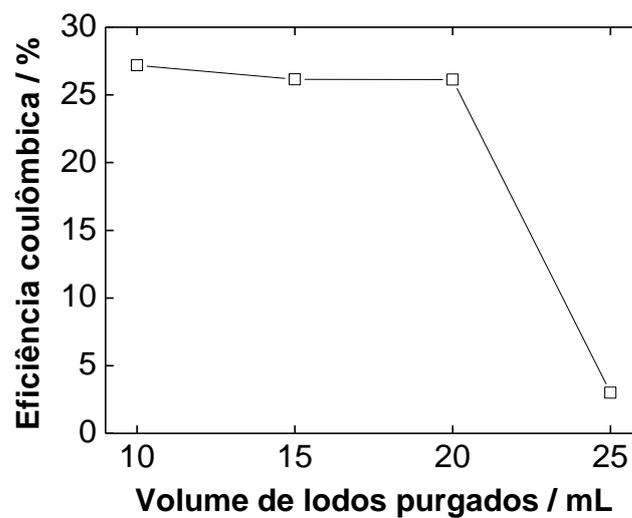
A Figura 34 apresenta as retas correspondentes à resistência ôhmica da célula para os diferentes volumes de purga. Como pode ser observado, existe um aumento no volume de lodos desde 10 mL para 15 e 20 mL implica um incremento na queda ôhmica. Isto pode ser explicado pelo aumento na população bacteriana, o que provavelmente favorece o crescimento de um biofilme sobre a superfície da membrana que dificulta o trânsito de prótons como citado para o TRH anteriormente. Finalmente, para o volume de purga de lodo de 25 mL pode intuir-se uma queda na resistência ôhmica. Embora não exista uma explicação clara para isto, é possível que o tempo de retenção de sólidos menor permita uma renovação mais frequente dos lodos, reduzindo a espessura do biofilme que se forma sobre a membrana e,

consequentemente, obtendo uma menor queda ôhmica comparado com os outros volumes de purga de lodos.



**Figura 34.** Queda ôhmica da MFC para as os diferentes volumes de purga de lodos (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL; ▼: 25 mL)

O último parâmetro de interesse eletroquímico é a avaliação da eficiência coulômbica da MFC para os diferentes volumes de lodo purgados. A Figura 35 apresenta os correspondentes resultados.

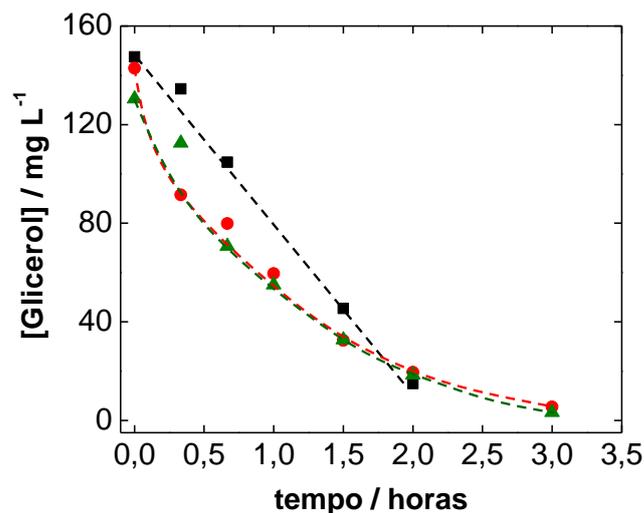


**Figura 35.** Evolução da eficiência coulômbica para os diferentes volumes de lodos purgados

Como nos casos anteriores, uma variação no volume de lodos purgados na faixa de 10 a 20 mL não tem um impacto muito significativo na eficiência coulômbica, com apenas uma leve queda devido à promoção de colônias biológicas fermentativas frente às eletrogênicas. No entanto, para o volume de purga de lodos de 25 mL existe uma queda importante da eficiência, o que reforça claramente a ideia de lavagem dos microrganismos eletrogênicos frente aos volumes de retirada de lodos inferiores.

#### 4.2.3. Cinética de degradação do glicerol

O último parâmetro de interesse é a cinética de degradação do glicerol para os diferentes volumes de purga de lodos. A Figura 36 apresenta os resultados correspondentes. Em primeiro lugar, cabe indicar que não foi realizado ensaio de durabilidade para o volume de purga de lodos de 25 mL devido a grande deterioração experimentada pela célula no desempenho eletroquímico.



**Figura 36.** Evolução da concentração de glicerol com o tempo para os diferentes volumes de purga de lodos (■: 10 mL; ●: 15 mL; ▲: 20 mL)

Analisando os resultados, é evidente uma mudança no comportamento da cinética de degradação do glicerol. Para o volume de purga de lodos de 10 mL, o decréscimo na concentração de glicerol parece ajustar-se mais a uma cinética de ordem aparente zero, enquanto para os volumes de purga maiores a cinética para ajustar-se melhor a uma cinética de primeira ordem. Esta diferença é muito significativa e pode ser mais um indicativo das diferentes colônias de microrganismos que estão degradando o glicerol. A partir dos resultados eletroquímicos, pela pequena variação no desempenho, pode ser entendido que a comunidade eletrogênica sofre pequenas mudanças no que respeita ao número de indivíduos.

No entanto, pelos resultados apresentados na Fig. 30c, há um crescimento continuado no número destes com o volume de lodo purgado.

### 4.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados apresentados no capítulo mostram a importância que possui outro parâmetro operacional das MFC, o volume de lodo purgado. Com o aumento no volume de lodos purgados se experimentam alterações nas populações de microrganismos que convivem dentro do ânodo da MFC. Aparentemente, a colônia eletrogênica não sofre mudanças significativas quando o volume de lodos purgados aumenta desde os 10 mL purgados inicialmente até 20 mL, o que se reflete pelas pequenas variações vistas na performance eletroquímica em termos de voltagem em circuito fechado, curvas de polarização e de potência, potenciais dos eletrodos e queda ôhmica. No entanto, existe um aumento na quantidade de microrganismos presentes, o que implica o crescimento de colônias provavelmente fermentativas, além de bactérias nitrificantes, desnitrificantes, acumuladoras de fósforo e redutoras de sulfato como evidencia a evolução na concentração de nitratos, sulfetos e fosfatos, o que por outro lado altera a cinética de degradação do glicerol passando desde uma ordem zero aparente até uma primeira ordem. Um incremento do volume de purga até 25 mL tem um efeito dramático na performance eletroquímica, reduzindo-se a valores mínimos indicativos da lavagem das colônias eletrogênicas do ânodo. Assim, o controle do volume de purga de lodos em uma MFC se torna também fundamental para regular a atividade desta, especialmente se a purga é excessiva o que levará à lavagem dos microrganismos eletrogênicos com a consequente perda no desempenho eletroquímico.

## **Capítulo 5**

### **Estudo de diferentes eletrodos para o ânodo**

## 5. ESTUDOS DE DIFERENTES ELETRODOS PARA O ÂNODO

O presente capítulo se foca no estudo de diferentes eletrodos utilizados no ânodo. Serão objeto de estudo a barra grafite estudada até o momento, espuma de grafite, espuma de carbono reticulado vítreo e tecido de carbono.

### 5.1. EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais utilizados neste capítulo são os mesmos que os descritos no capítulo 3. Neste caso, modifica-se o material utilizado como ânodo de acordo com a Tabela 9, incluindo as características físicas mais interessantes.

**Tabela 9.** Diferentes materiais utilizados no ânodo (dados obtidos dos catálogos dos fabricantes)

<b>Eletrodo</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Porosidade</b>	<b>Área superficial / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>
Bastão de grafite	BG	-	-	-
Espuma de grafite	EG	Pocographite	95 %	4
Espuma de Carbono Reticulado Vítreo	ECRV	ERG Aerospace Corp.	97 %	≈ 0,2
Tecido de Carbono	TC	AvCarb Material Solutions	80 %	0,62

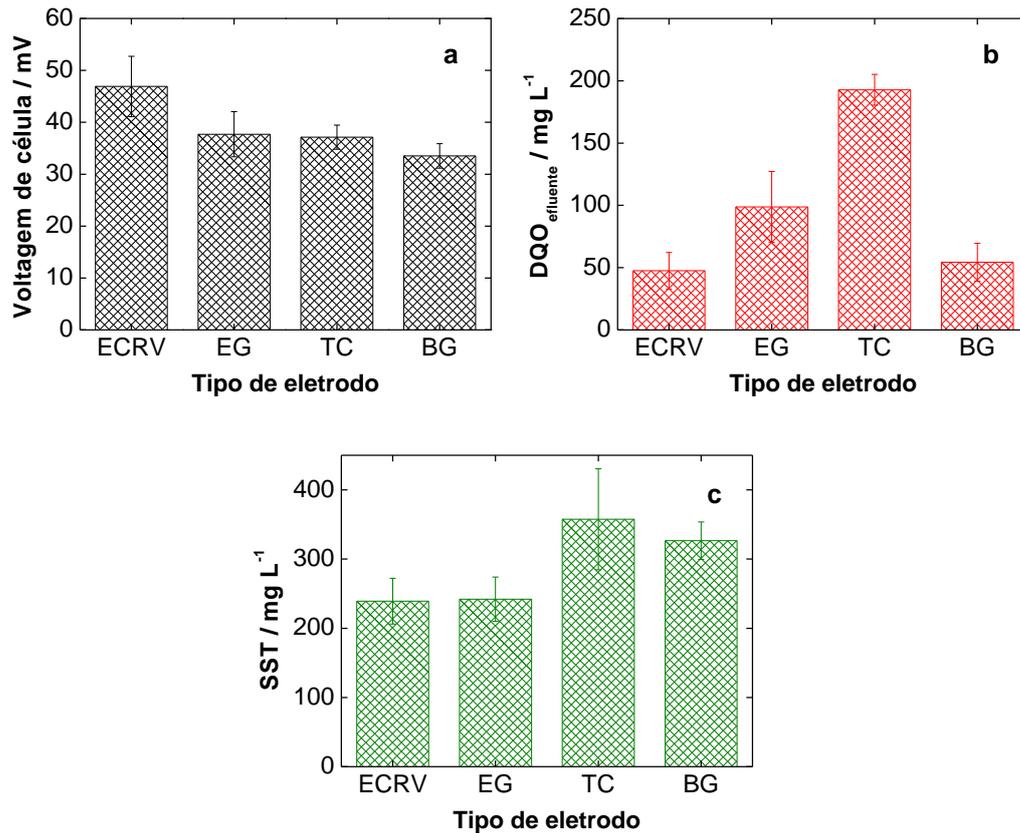
Como pode ser observado, o material que apresenta a maior porosidade é a espuma de carbono reticulado vítreo (espuma CRV) e a maior área superficial é apresentada pela espuma de grafite devido à estrutura mais densa desta. Não se possuem dados sobre o bastão de grafite em termos de fabricante, porosidade e área superficial. No entanto, pela natureza maciça do material, são esperados valores de porosidade muito pequenos de porosidade e área superficial comparado aos outros materiais utilizados.

Todos os experimentos foram realizados para um TRH de 7,5 dias, correspondentes a um volume de alimentação e retirada diário do ânodo de 32 mL, sendo 10 mL de lodo purgado.

## 5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.2.1. Evolução da voltagem de célula, DQO, SST e nutrientes com os diferentes ânodos

A Figura 37 apresenta os resultados correspondentes à voltagem estabilizada de célula com a resistência de 100 ohms, a DQO efluente e a concentração de sólidos suspensos totais para cada tipo de eletrodo utilizado.

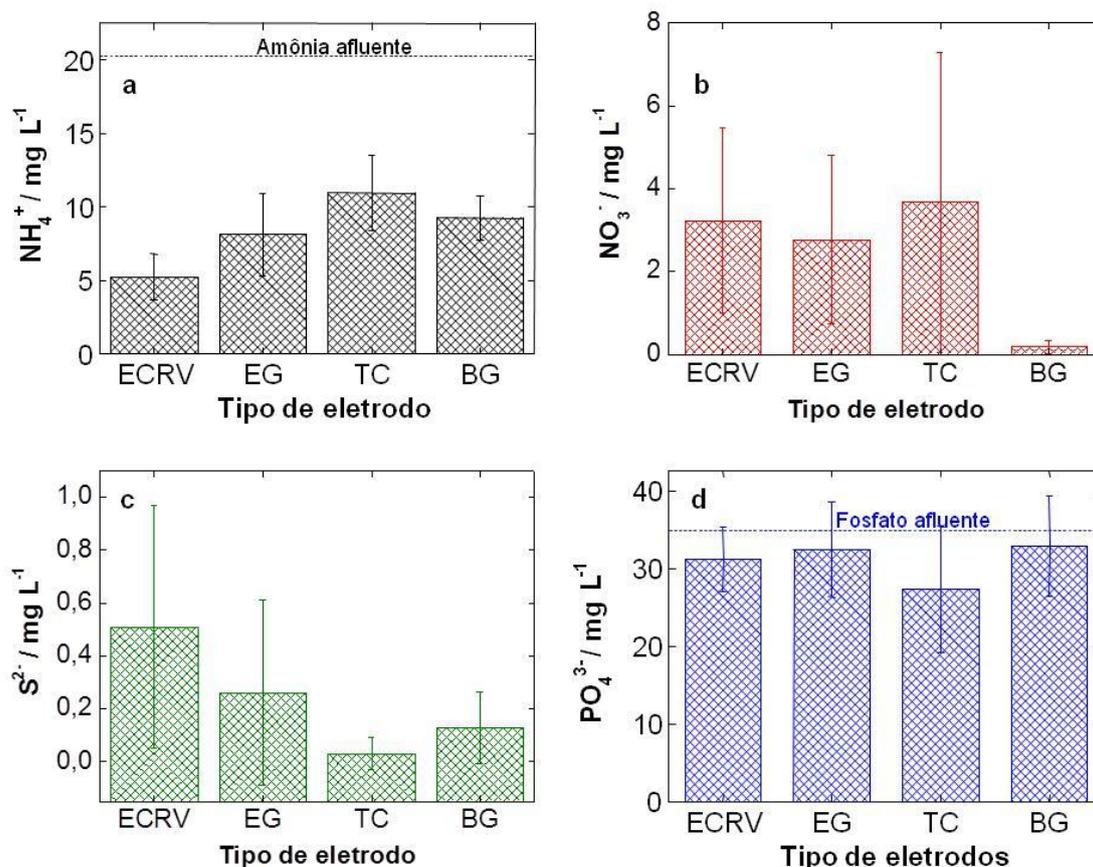


**Figura 37.** a) Voltagem da célula, b) DQO no efluente (DQO do afluente de aproximadamente  $1180 \text{ mg L}^{-1}$ ), e c) SST para os diferentes materiais usados como ânodos

Como pode ser observado, a voltagem de célula (Fig. 37a) varia em função do tipo de eletrodo utilizado no ânodo. Com a utilização dos eletrodos mais porosos, produz-se um aumento na corrente em circuito fechado da célula, especialmente visível para a estrutura mais aberta, correspondente à espuma carbono reticulado vítreo, com uma voltagem média de 46,8 mV comparado aos 37,8 mV da espuma de grafite, 37,2 mV do tecido de carbono e 33,5 mV, com aumento na voltagem de 1,4 vezes. Estes valores são inferiores às apresentadas na literatura, onde Chaudhuri e Lovley (CHAUDHURI e LOVLEY, 2003) apresentaram uma melhor de 2,7 vezes na densidade de corrente quando utilizada uma espuma de grafite comparado com o aumento muito inferior apresentado neste trabalho. No caso do carbono reticulado vítreo, não existe como tal uma comparação com os outros materiais, porém, uma visão geral deixa entrever melhoras muito maiores que o valor de 1,4 apresentado (HE *et al.*, 2005; LEPAGE *et al.*, 2012; LEPAGE *et al.*, 2014). Embora os sistemas não sejam comparáveis de forma alguma, já que os substratos, célula e inóculo utilizado são diferentes, cabe especular com o fato de que as colônias bacterianas não consigam se aderir com suficiente firmeza e não penetrar dentro da estrutura porosa. Neste sentido, poderiam ser propostas alternativas de

tratamento dos eletrodos para assim favorecer a aderência dos microrganismos estendendo a colonização além da superfície (MUSTAKEEM, 2015).

Em termos de DQO efluente (Fig. 37b), pode observar-se como o eletrodo de carbono reticulado vítreo é o mais eficiente para degradar a matéria orgânica com uma performance similar à apresentada pelo bastão de grafite, o que indica que os microrganismos crescidos sobre estes são eficiente para a degradação do glicerol e posteriores metabolitos que surjam. Já no caso do ânodo de espuma de grafite e de tecido de carbono, os microrganismos não se apresentaram tão eficientes para a degradação da matéria, apesar da maior concentração destes presentes na célula (Fig. 37c), o que torna este sistema menos eficiente.



**Figura 38.** a) Amônia, b) Nitratos, c) Sulfetos, e d) Fosfatos no efluente medidos para os diferentes materiais usados como ânodos

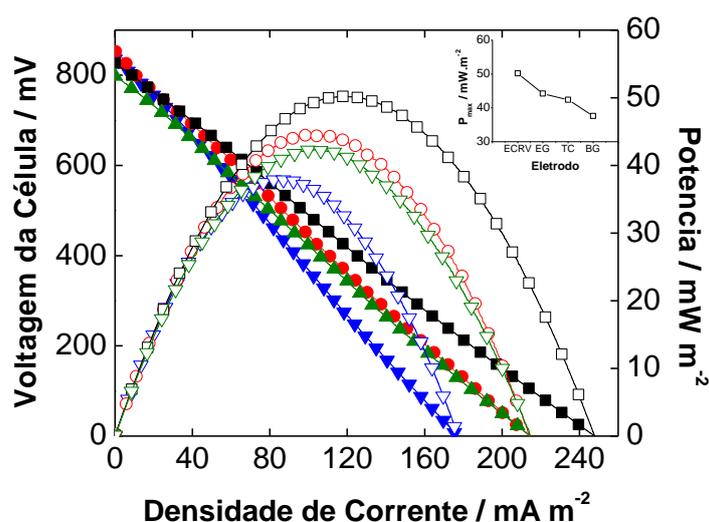
A Figura 38 apresenta os gráficos correspondentes à concentração de amônia, nitrato, sulfeto e fosfato em função dos diferentes materiais utilizados como eletrodos. Como pode ser observado na Fig. 38a, a menor concentração de amônia está presente no ânodo de espuma de carbono reticulado vítreo, indicativo de que neste caso os microrganismos presentes no sistema favorecem a remoção deste composto através do metabolismo bacteriano, enquanto nos outros eletrodos as colônias bacterianas desenvolvidas apresentam uma menor capacidade de metabolização da amônia. Já no caso dos nitratos (Fig. 38b), é destacável o

aumento na concentração quando utilizados os eletrodos alternativos ao bastão de grafite, o que pode indicar que a presença desses materiais alternativos mais porosos poderia favorecer, de certa forma, o crescimento de bactérias nitrificantes.

Para os sulfetos, cujas concentrações são apresentadas na Fig. 38c, podem ser observadas concentrações muito baixas com independência do material utilizado como ânodo, com uma leve desvantagem para o eletrodo de espuma de carbono reticulado vítreo já que, ao que parece, desenvolveu-se uma maior quantidade de bactérias redutoras de sulfato. Finalmente, a concentração de fosfatos (Fig. 38d) apenas parece apresentar variações significativas com independência do material utilizado no ânodo, indicando que as colônias acumuladoras de fósforo não se veem alteradas pelos diferentes candidatos a materiais anódicos. No entanto, existe uma pequena redução na quantidade de fósforo quando utilizado o tecido de carbono.

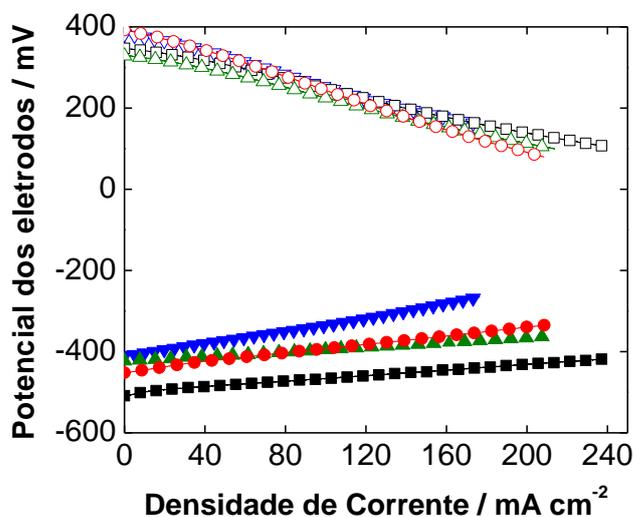
### 5.2.2. Desempenho eletroquímico. Curvas de polarização, anódicas e catódicas e eficiência da célula

A Figura 39 apresenta as curvas de polarização obtidas para os diferentes materiais propostos para ânodo. Como pode ser observado, existe uma melhora no desempenho eletroquímico em termos de potência máxima e densidade de corrente quando utilizado como eletrodo a espuma de carbono reticulado vítreo, chegando-se a aproximadamente  $50 \text{ mW cm}^{-2}$ . Quando utilizados materiais menos porosos, observa-se que a melhora no desempenho, comparada ao bastão de grafite, é inferior, apesar de que estes materiais ainda apresentam melhoras. Estes resultados vêm corroborar àqueles apresentados na Fig. 37a.



**Figura 39.** Curvas de polarização para os diferentes materiais usados como ânodos (■: ECRV; ●: EG; ▲: TC; ▼: BG)

Para entender melhor as curvas de polarização, a Figura 40 apresenta as correspondentes curvas de polarização para cada um dos materiais utilizados como ânodos.



**Figura 40.** Curvas de polarização para os diferentes materiais usados como ânodos (■: ECRV; ●: EG; ▲: TC; ▼: BG)

A Figura 40 evidencia em primeiro lugar a influência direta que apresenta o material utilizado como ânodo sobre o potencial deste eletrodo sem influenciar de forma significativa à performance do cátodo. O eletrodo de espuma de carbono reticulado vítreo apresenta o menor potencial anódico como consequência da maior colonização por parte dos microrganismos eletrogênicos do eletrodo ao apresentar uma combinação ótima de porosidade e área superficial que permite o desenvolvimento destes. Os eletrodos de espuma de grafite e tecido de carbono também melhoram o desempenho com relação ao bastão de grafite, se bem o fazem e menor medida que a espuma de carbono reticulado vítreo. Estes resultados dão suporte às curvas de polarização.

A Figura 41 apresenta os valores da eficiência coulômbica para os diferentes materiais utilizados como ânodos. Como pode ser observado, o eletrodo de espuma de carbono reticulado vítreo apresenta a melhor eficiência coulômbica, o que vem vinculado à maior corrente gerada pela célula na degradação da matéria orgânica. Valores também melhorados da eficiência são obtidos para os eletrodos de espuma de grafite e tecido de carbono, o que indica que sobre estas superfícies também se desenvolvem mais favoravelmente colônias eletrogênicas dentro da estrutura porosa dos eletrodos comparados ao bastão de grafite padrão, resultado que, uma vez mais, postula ao ECRV como um candidato interessante a ser utilizado como ânodo nas MFC alimentadas com glicerol.

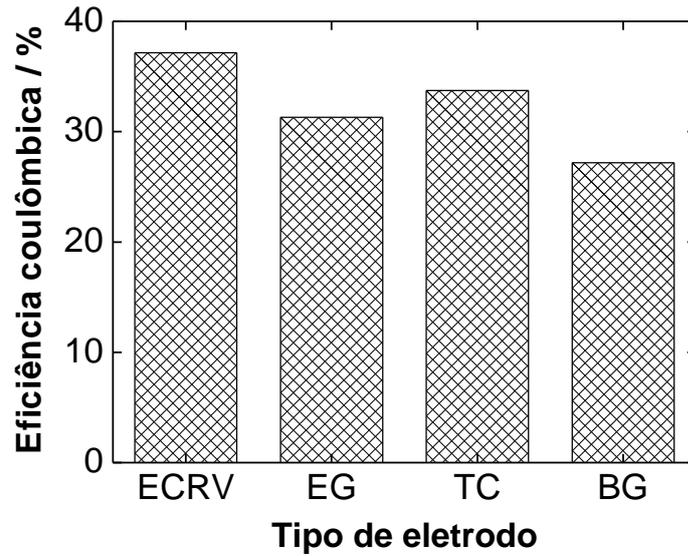


Figura 41. Eficiência coulômbica para os diferentes tipos de materiais usados no ânodo

### 5.2.3. Cinética de degradação do glicerol

O último estudo realizado com os diferentes materiais utilizados como ânodos é o estudo da cinética de oxidação do glicerol, cujos resultados se apresentam na Figura 42.

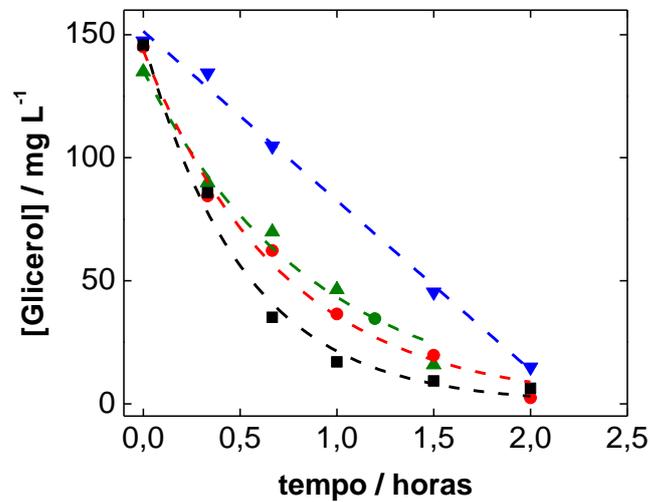


Figura 42. Cinética de degradação do glicerol para os diferentes materiais usados como ânodos (■: ECRV; ●: EG; ▲: TC; ▼: BG)

A cinética de degradação mostra como resultados interessantes a degradação mais rápida e eficiente quando são utilizados os materiais mais porosos frente ao bastão de grafite. A colonização mais extensa da superfície do eletrodo que pode ser alcançada quando

utilizados materiais porosos permite que o glicerol seja degradado mais rapidamente, especialmente no caso dos microrganismos que entrarão na estrutura porosa. No entanto, o consumo de glicerol, tal como pode ser observado, desacelera-se para as concentrações mais baixas do substrato, o que poderia ser devido à menor disponibilidade de substrato. Isto se deve ao caminho mais tortuoso que deve seguir o glicerol até chegar aos pontos mais internos da estrutura de carbono. Finalmente, o material que apresentou a maior porosidade, neste caso a espuma de carbono reticulado vítreo, foi a que degradou mais rapidamente o glicerol.

### 5.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados apresentados neste capítulo evidenciam a importância na seleção do material anódico. É desejável que esta apresente uma porosidade elevada, assim como uma área superficial grande para favorecer uma maior colonização da área superficial disponível. Isto se traduz em uma melhora no desempenho eletroquímico da MFC, tal como observado para a espuma de carbono reticulado vítreo, a qual se postula como o material mais adequado de todos. Contudo, ainda existem limitações associadas a prováveis impedimentos no acesso do substrato e dos próprios microrganismos através de estruturas mais porosas, o que faz com que as melhoras na performance eletroquímica, ainda que presente, seja limitada.

## **Capítulo 6**

### **Estudo cromatográfico do processo de degradação do glicerol**

## 6. ESTUDO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO GLICEROL

O último estudo realizado neste sistema foi o seguimento dos produtos formados na biodegradação do glicerol com o intuito de poder estabelecer a rota de transformação biológica deste no seio da MFC.

### 6.1. EXPERIMENTAL

#### 6.1.1. Padrões cromatográficos

Para a quantificação dos produtos foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência, sendo utilizada a mesma coluna e protocolo que no caso da quantificação do glicerol purificado. A lista de compostos utilizados se apresenta na Tabela . Estes compostos foram escolhidos em função dos picos que apareceram nos cromatogramas das amostras recolhidas durante a operação da MFC. As amostras foram injetadas no cromatógrafo líquido sob as condições descritas anteriormente, sendo escolhido o detector (UV-Vis ou índice de refração de acordo com a sensibilidade do sinal observado).

**Tabela 10.** Produtos usados na preparação da solução alimentos aos microrganismos

Produto	Função	Origem	Pureza
Ácido sulfúrico	Fase móvel	Vetec	96 %
Glicerol		Vetec	P.A.
Ácido fórmico		Dinâmica	85 % P.A.
Ácido acético		Vetec	> 99,9 %
Ácido propiônico		Sigma-Aldrich	> 99,5 %
Ácido butírico	Padrões	Aldrich	> 99 %
Ácido láctico		Vetec	USP, 88-92 %
Ácido pirúvico		Merck	≥ 98,0 %
Succinato dissódico hexahidratado		Merck	≥ 99,0 %
Etanol		Synth	99,8% anidro P.A.

#### 6.1.2. Experimento de detecção de intermediários

Para realizar este experimento se utilizaram as melhores condições fixadas nos experimentos anteriores. Assim, fixou-se um tempo de retenção hidráulico de 7,5 dias (volume total de alimentação e retirada do compartimento anódico de 32 mL), com um volume de purga de lodos de 10 mL, sendo utilizada a espuma de carbono reticulado vítreo como ânodo. A sequência das amostras recolhidas é igual à utilizada nos estudos da cinética de degradação do glicerol, assim como os protocolos seguidos prévios às injeções. Neste caso, os cromatogramas analisados se correspondem com os sinais dos detectores de UV-Vis e índice de refração, identificando os compostos em função dos tempos de eluição especificados na Tabela 11.

## 6. ESTUDO CROMATOGRÁFICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO GLICEROL

**Tabela 11.** Padrões injetados no HPLC, detector utilizado e tempos de eluição correspondentes.

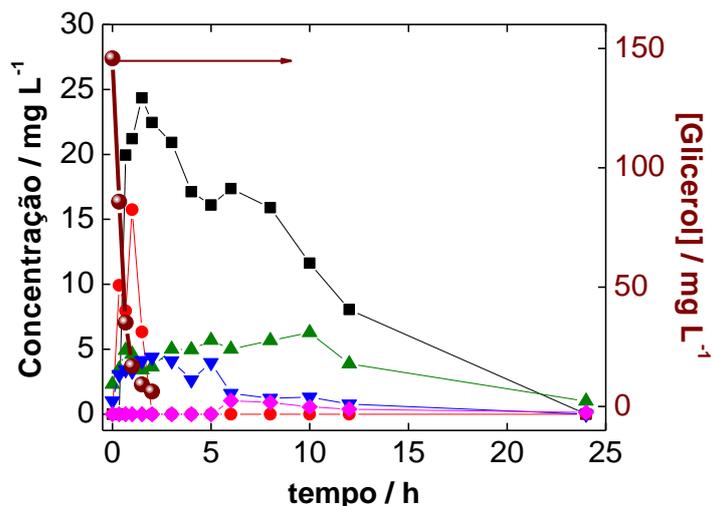
Padrão	Detector	Tempo de eluição / min
Ácido fórmico	UV-Vis a 190 nm	4,5
Ácido acético		4,9
Ácido propiônico		5,9-6,0
Ácido butírico		8,0
Ácido láctico		4,2
Ácido pirúvico		3,5
Succinato dissódico hexahidratado		4,4
Etanol	Índice de refração	6,3

### 6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 43 apresenta os resultados correspondentes aos intermediários detectados durante o processo de biodegradação do glicerol. Como pode ser observado, a medida que a concentração de glicerol é reduzida bruscamente, a concentração de outras espécies dentro do reator aumenta. Assim, é possível detectar o ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e ácido pirúvico dentre os compostos cuja presença é certa no meio. Resulta significativa a presença maioritária do ácido fórmico frente aos outros intermediários reacionais, encontrando-se em menor medida o ácido acético, o ácido propiônico e o ácido butírico, além do ácido pirúvico, gerado em importantes quantidades no começo do processo degradativo do glicerol.

A presença do ácido pirúvico é associado à rota de oxidação biológica do glicerol, tal como mostrado por Yazdani e Gonzalez (YAZDANI e GONZALEZ, 2007). Também é possível a geração de ácido fórmico e de ácido acético durante a degradação oxidativa do glicerol (MURARKA *et al.*, 2008; SUHAIMI *et al.*, 2012), justamente provenientes da oxidação continuada da molécula de ácido pirúvico e que implica a ruptura, com a conseguinte geração de elétrons, de ligações C-C. Já os produtos ácido propiônico e ácido butírico são ligados à fase acidogênica da atividade fermentativa dos microrganismos presentes, confirmando a existência desta via dentro da MFC.

Outro detalhe interessante dos apresentados na Fig. 43 é o fato das concentrações apresentarem valores elevados para a primeira metade de horas, em consonância com os tempos em que a célula mostra os valores máximos de voltagem, para, a seguir, caírem a valores praticamente nulos no final do ciclo de 24 horas. Isto poderia indicar que, nesses instantes finais de operação da célula, se entre em fase de metabolismo endogênico. No entanto, isto deve ser estudado com mais cautela já que é possível que existam outros intermediários que não puderam ser detectados mediante HPLC, especialmente compostos orgânicos diferentes dos ácidos.



**Figura 43.** Evolução com o tempo de intermediários formados durante a biodegradação do glicerol dentro do ânodo de uma MFC (■: ácido fórmico; ●: ácido pirúvico; ▲: ácido acético; ▼: ácido propiônico; ◆: ácido butírico). A linha em vermelho escuro representa a concentração de glicerol (eixo à direita)

Finalmente, cabe salientar a redução total dos compostos seguidos durante o ciclo de operação da célula. Todos os compostos praticamente zeraram sua concentração após 24 horas, o que demonstra que a célula é efetiva na remoção da matéria orgânica, tal como demonstrado ao longo dos capítulos anteriores deste trabalho.

### 6.3. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados apresentados no presente capítulo têm mostrado os produtos que são gerados durante o processo de degradação do glicerol dentro de uma MFC. Durante este processo, detectam-se produtos tais como o ácido pirúvico, ácido fórmico e ácido acético, vinculados à degradação oxidativa do glicerol. Também são encontrados outros ácidos como o ácido propiônico e o ácido butírico, relacionados à atividade acidogênica durante processos fermentativos. Isto indica que os dois tipos de processos convivem dentro do ânodo da MFC durante a biodegradação do glicerol, e funcionam de forma eficiente para conseguir eliminar, primeiramente, o glicerol, e depois todos os intermediários formados no processo.

**Capítulo 7**  
**Conclusões gerais**

## 7. CONCLUSÕES GERAIS

Do presente trabalho, focado na otimização do desempenho eletroquímico de uma célula a combustível microbiológica alimentada com glicerol, através do estudo da influência de dois parâmetros operacionais, o tempo de retenção hidráulico e o volume de purga de lodos, e o tipo de material no ânodo, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- O glicerol pode ser utilizado como alimento para a célula a combustível microbiológica, sendo procedente do processo de síntese de biodiesel. Neste caso, antes de colocar o substrato em operação é necessário um processo de pré-tratamento que remova possíveis interferentes à MFC como o metanol, o álcali utilizado como catalisador e os restos de ácidos graxos. Recomenda-se realizar uma evaporação a vácuo para remoção do metanol, acidificação com  $H_3PO_4$  do glicerol restante, e extração da fase intermediária o glicerol. Por último, sugere-se um refinamento final com uma resina de troca aniônica para remoção do excesso de fosfatos com o objetivo de purificar o glicerol.
- O início da operação da MFC é marcado pelo estágio de aclimação dos microrganismos ao novo substrato. Esse período é marcado pelo aumento gradual do desempenho eletroquímico da célula até atingir um valor estável onde também é possível perceber a estabilização da degradação de matéria orgânica assim como a de microrganismos.
- O tempo de retenção hidráulica apresenta uma influência significativa no sistema operacional. A maximização do desempenho eletroquímico foi obtida no TRH de 7,5 dias, obtendo maior porcentagem de remoção de matéria orgânica e nutrientes. Este resultado pode ser atribuído à maior atividade de microrganismos exoeletrogênicos, em comparação a TRH maiores, já que a quantidade de substrato alimentado é insuficiente, ou TRH menores, onde outros microrganismos diferentes dos exoeletrogênicos se desenvolvem mais eficientemente. Este último resultado percebe-se um favorecimento de rotas fermentativas frente à produção de eletricidade, sendo observada claramente pela degradação mais rápida do glicerol. A presença destas colônias alternativas às exoeletrogênicas se torna evidente pela presença de bactérias nitrificantes e redutoras de sulfato.
- A purga de lodos apresenta diferença já que influencia diretamente no tempo de residência dos microrganismos dentro do reator. Especialmente significativo foi o resultado negativo obtido para a purga de lodos de 25 mL em relação aos demais (10 mL, 15 mL e 20 mL), com leve vantagem para o de 10 mL. Este resultado é explicado pela menor velocidade de crescimento dos microrganismos eletrogênicos frente aos fermentativos, sendo que estes últimos levam vantagem em purgas de lodos de maior volume.
- O tipo de eletrodo utilizado apresentou influencia significativa, com especial destaque para o eletrodo de carbono reticulado vítreo. O fato de apresentar porosidade elevada e alta área superficial contribuiu para uma maior colonização do eletrodo, fazendo com que apresentasse os melhores resultados eletroquímicos e de remoção de matéria orgânica, parâmetros de maior interesse.

- No processo de degradação do glicerol foram identificados produtos da oxidação deste substrato como o ácido fórmico, pirúvico, acético, propiônico e butírico como consequência da ação dos microrganismos, sendo produtos da atividade de degradação oxidativa e fermentativa, demonstrando que ambas as vias convivem dentro do ânodo de uma célula MFC alimentada com glicerol.

**Capítulo 8**  
**Recomendações**

### 8. RECOMENDAÇÕES

Com o intuito de continuar o presente trabalho, sugerem-se as recomendações de pontos que podem ser objeto de estudo para melhorar ainda mais o desempenho do sistema:

- Durante a operação da célula a combustível, é recomendável sempre checar o bom estado do sistema, tal como a manutenção das conexões elétricas isoladas, conferir de forma constante a estabilidade do pH, sem possibilidade a deixar que hajam alterações bruscas fora da faixa de neutralidade (6-8), cuidar dos pré-tratamentos a serem realizados ao sistema.
- Com a intenção de diminuir a resistência interna do sistema associada a presença de lodo na membrana de troca iônica, recomenda-se a programação de limpezas periódicas sem que seja necessário reiniciar todo o sistema novamente e exigir um novo período de aclimação. Isso pode ser feito desde que a configuração da MFC possibilite tal procedimento, sendo necessário que esse fator esteja no planejamento para montagem da célula.
- Estudar a possibilidade de utilizar outros substratos biodegradáveis, especialmente resíduos reais procedentes de indústria agroalimentares.
- Avaliar a possibilidade de co-alimentar, junto aos substratos biodegradáveis, compostos mais refratários e avaliar a degradação destes últimos.
- Trocar o modo de operação para contínuo e reproduzir os estudos correspondentes de otimização dos parâmetros operacionais.
- Possibilidade de incorporação de um sistema MFC na própria indústria de biodiesel, após pesquisas mais aprofundadas e teste piloto. Neste sistema é encontrada uma ampla aplicação para o glicerol, atualmente sem valor agregado, produzindo energia para a própria indústria, acarretando na diminuição de custos de produção do biodiesel, além de haver produtos de oxidação do substrato com ampla aplicabilidade mercadológica.

## **Capítulo 9**

### **Referências bibliográficas**

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, U. et al. Anaerobic microbial fuel cell treating combined industrial wastewater: Correlation of electricity generation with pollutants. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 1-7, 2016. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84944406899&partnerID=40&md5=b72a60fcd72e99d5b7398c8f3df56cc1> >.
- AHN, Y.; LOGAN, B. E. A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 5, p. 2241-2248, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84857918290&partnerID=40&md5=ec4d1164954579a072404932da3be97b> >.
- AHN, Y.; LOGAN, B. E. Domestic wastewater treatment using multi-electrode continuous flow MFCs with a separator electrode assembly design. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 1, p. 409-416, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84872349429&partnerID=40&md5=db5c025a1ff1f4373eedb9be954357c1> >.
- AKMAN, D. et al. Bioelectricity generation in continuously-fed microbial fuel cell: Effects of anode electrode material and hydraulic retention time. **Bioresource Technology**, v. 149, n. 0, p. 459-464, 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413015344> >.
- ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691-698, 2011. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-82455166857&partnerID=40&md5=03bf04e7e7d1a99e4e697975eb5d2b9c> >.
- AN, J. et al. Bifunctional Silver Nanoparticle Cathode in Microbial Fuel Cells for Microbial Growth Inhibition with Comparable Oxygen Reduction Reaction Activity. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 12, p. 5441-5446, 2011/06/15 2011. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es2000326> >.
- ANDRÉ CREMONEZ, P. et al. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415-428, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114008211> >.
- ASTM D5907-13, R. **Standard Test Methods for Filterable Matter (Total Dissolved Solids) and Nonfilterable Matter (Total Suspended Solids) in Water**. West Conshohocken: ASTM International. ASTM D5907-13 2013.
- BELTRÁN-PRIETO, J. C.; KOLOMAZNÍK, K.; PECHA, J. A Review of Catalytic Systems for Glycerol Oxidation: Alternatives for Waste Valorization. **Australian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 511-521, 2013. Disponível em: < <http://www.publish.csiro.au/paper/CH12514> >.
- CAPODAGLIO, A. G. et al. Microbial fuel cells for direct electrical energy recovery from urban wastewaters. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013. Disponível em: <

- <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84893873967&partnerID=40&md5=5fba848485c36ba4a783e56a60eebf0c> >.
- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001. ISSN 1615-6854. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G) >.
  - CI, S. et al. Decorating anode with bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes for microbial fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 14, n. 1, p. 71-74, 2012. ISSN 1388-2481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248111004589> >.
  - CLAUWAERT, P.; VAN DER HA, D.; VERSTRAETE, W. Energy recovery from energy rich vegetable products with microbial fuel cells. **Biotechnology Letters**, v. 30, n. 11, p. 1947-1951, 2008/11/01 2008. ISSN 0141-5492. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10529-008-9778-2> >.
  - CHANG, I. S. et al. Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, n. 6, p. 607-613, 2004. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566303002720> >.
  - CHAUDHURI, S. K.; LOVLEY, D. R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. **Nat Biotech**, v. 21, n. 10, p. 1229-1232, 2003. ISSN 1087-0156. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nbt867> >.
  - CHENG, S.; LOGAN, B. E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 3, p. 492-496, 2007. ISSN 1388-2481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138824810600467X> >.
  - CHOI, M.-J. et al. Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 298-303, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410011326> >.
  - CHOOKAEW, T.; PRASERTSAN, P.; REN, Z. J. Two-stage conversion of crude glycerol to energy using dark fermentation linked with microbial fuel cell or microbial electrolysis cell. **New Biotechnology**, v. 31, n. 2, p. 179-184, 2014. ISSN 1871-6784. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1871678413001672> >.
  - DANTAS, P. V. et al. Utilization of Raw Glycerol for Pyocyanin Production from *Pseudomonas Aeruginosa* in Half-Microbial Fuel Cells: Evaluation of Two Electrochemical Approaches. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. G142-G148, January 1, 2013 2013. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/160/10/G142.abstract> >.
  - DI LORENZO, M. et al. Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p.

- 40-48, 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006743> >.
- DIFIGLIO, C. Oil, economic growth and strategic petroleum stocks. **Energy Strategy Reviews**, v. 5, n. 0, p. 48-58, 2014. ISSN 2211-467X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211467X14000443> >.
  - DU, Z.; LI, H.; GU, T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 5, p. 464-482, 2007. ISSN 0734-9750. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975007000547> >. Acesso em: 2007/10//.
  - FAN, Y.; HU, H.; LIU, H. Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 348-354, 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307013419> >.
  - FEDOROVICH, V. et al. **Multi-electrode microbial fuel cell with horizontal liquid flow**. *Water Science and Technology*. 60: 347-355 p. 2009.
  - FENG, Y. et al. Treatment of biodiesel production wastes with simultaneous electricity generation using a single-chamber microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 411-415, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410009168> >.
  - FENG, Y. et al. Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 1841-1844, 2010. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309018321> >.
  - FRANKS, A. E.; NEVIN, K. P. Microbial Fuel Cells, A Current Review. **Energies**, v. 3, n. 5, p. 899-919, 2010. ISSN 1996-1073. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/1996-1073/3/5/899> >.
  - GOMES, A. S. et al. Evaluation of Current Output in Pseudomonas Aeruginosa Microbial Fuel Cells Using Glycerol as Substrate and Nafion 117 as Proton Exchange Membrane. **ECS Transactions**, v. 41, n. 1, p. 2011-2017, October 4, 2011 2011. Disponível em: < <http://ecst.ecsdl.org/content/41/1/2011.abstract> >.
  - GUIMARÃES, A. Q.; LINARES, J. J. Glycerol Utilization in Microbial Fuel Cells: Conditioning Stage and Influence of the Glycerol Concentration. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 1, p. F125-F132, January 1, 2014 2014. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/161/1/F125.abstract> >.
  - HAN, J.-L. et al. Exploring power generation of single-chamber microbial fuel cell using mixed and pure cultures. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 5, p. 606-611, 2010. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107009001722> >.

- HAORAN, Y. et al. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Manganese Oxide as Cathodic Catalyst in a Microbial Fuel Cell Fed with Leachate. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 6, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2014/791672> >.
- HE, Z. et al. Electricity Production Coupled to Ammonium in a Microbial Fuel Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3391-3397, 2009/05/01 2009. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es803492c> >.
- HE, Z.; MINTEER, S. D.; ANGENENT, L. T. Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 14, p. 5262-5267, 2005/07/01 2005. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es0502876> >.
- HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. Large-Amplitude Controlled-Current Techniques. In: KISSINGER, P. e HEINEMAN, W. R. (Ed.). **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. New York: CRC Press, 1996. cap. 4, p.127-139.
- HOSSEINPOUR, M.; VOSSOUGH, M.; ALEMZADEH, I. An efficient approach to cathode operational parameters optimization for microbial fuel cell using response surface methodology. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 33, 2014. ISSN 2052-336X. Disponível em: < <http://www.ijehse.com/content/12/1/33> >.
- HUANG, L.; LOGAN, B. Electricity production from xylose in fed-batch and continuous-flow microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 80, n. 4, p. 655-664, 2008/09/01 2008. ISSN 0175-7598. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-008-1588-x> >.
- HUTCHINSON, A. J.; TOKASH, J. C.; LOGAN, B. E. Analysis of carbon fiber brush loading in anodes on startup and performance of microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9213-9219, 2011. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311013784> >.
- ISAHAK, W. et al. Purification of crude glycerol from transesterification RBD palm oil over homogeneous and heterogeneous catalysts for the biolubricant preparation. 2010.
- JADHAV, G. S.; GHANGREKAR, M. M. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 717-723, 2009. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408006494> >.
- JANA, P. S.; BEHERA, M.; GHANGREKAR, M. M. Effect of organic loading rates and proton exchange membrane surface area on the performance of an up-flow cylindrical microbial fuel cell. **Journal of environmental science & engineering**, v. 54, n. 1, p. 1-9, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84880139813&partnerID=40&md5=fcd6f68536761a148f08d79aafcd734> >.
- JANICEK, A.; FAN, Y.; LIU, H. Design of microbial fuel cells for practical application: a review and analysis of scale-up studies. **Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 79-92, 2014/01/01 2014.

ISSN 1759-7269. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.4155/bfs.13.69> >. Acesso em: 2015/05/19.

- JAYASHREE, C. et al. Bioelectricity generation from coconut husk retting wastewater in fed batch operating microbial fuel cell by phenol degrading microorganism. **Biomass and Bioenergy**, v. 69, n. 0, p. 249-254, 2014. ISSN 0961-9534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953414003651> >.
- JAYASHREE, C. et al. Electricity generation from retting wastewater consisting of recalcitrant compounds using continuous upflow microbial fuel cell. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 20, n. 4, p. 753-759, 2015. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84942526212&partnerID=40&md5=fdc20cf3970d6c2b329ad6d20b409108> >.
- JIANG, D.; LI, B. Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, n. 1-3, p. 31-37, 2009. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-69349103099&partnerID=40&md5=9b264735f9d319c653f5b45ff81f6e6b> >.
- KATURI, K. P. et al. Microbial fuel cells meet with external resistance. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2758-2766, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410018560> >.
- KISS, A. A.; IGNAT, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. **Applied Energy**, v. 99, n. 0, p. 146-153, 2012. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912003054> >.
- KUMAR, G. G.; SARATHI, V. G. S.; NAHM, K. S. Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 43, n. 0, p. 461-475, 2013. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566312009049> >.
- LANAS, V.; AHN, Y.; LOGAN, B. E. Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 228-234, 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313014602> >.
- LANAS, V.; LOGAN, B. E. Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 379-385, 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413014120> >.
- LARROSA-GUERRERO, A. et al. Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3985-3994, 2010. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110003078> >.

- LEE, Y.; OA, S. W. High speed municipal sewage treatment in microbial fuel cell integrated with anaerobic membrane filtration system. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 12, p. 2548-2553, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84904015431&partnerID=40&md5=5b3e112ff949f0e7e6766bbc1bd0bde9> >.
- LEFEBVRE, O. et al. Conception and optimization of a membrane electrode assembly microbial fuel cell (MEA-MFC) for treatment of domestic wastewater. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 7, p. 1527-1532, 2011-10-01 00:00:00 2011. Disponível em: < <http://wst.iwaponline.com/ppiwawst/64/7/1527.full.pdf> >.
- LENIN BABU, M.; VENKATA MOHAN, S. Influence of graphite flake addition to sediment on electrogenesis in a sediment-type fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 206-213, 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412000703> >.
- LEPAGE, G. et al. Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 199-207, 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412011145> >.
- LEPAGE, G. et al. First steps towards a constructal Microbial Fuel Cell. **Bioresource Technology**, v. 162, p. 123-128, 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414004441> >.
- LI, B.; JIANG, D. Multi-anode/cathode granular activated carbon microbial fuel cells (MAC-GACMFC): A costeffective design for high power generation from wastewater treatment. ACS National Meeting Book of Abstracts, 2010.
- LI, C. et al. Study on anaerobic ammonium oxidation process coupled with denitrification microbial fuel cells (MFCs) and its microbial community analysis. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 545-552, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414015880> >.
- LI, J.; GE, Z.; HE, Z. A fluidized bed membrane bioelectrochemical reactor for energy-efficient wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 310-315, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84903717183&partnerID=40&md5=d3ac11f15e9863a59873787843b0ce3c> >.
- LI, X. et al. Electricity generation during wastewater treatment by a microbial fuel cell coupled with constructed wetland. **Journal of Southeast University (English Edition)**, v. 28, n. 2, p. 175-178, 2012. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84865411695&partnerID=40&md5=2649d2676f2cff68770929c665731d90> >.
- LI, X. et al. Animal carcass wastewater treatment and bioelectricity generation in up-flow tubular microbial fuel cells: Effects of HRT and non-precious metallic catalyst. **Bioresource Technology**, v. 128, n. 0, p. 454-460, 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412015556> >.

- LI, Z. et al. Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1650-1655, 2008. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407003094> >.
- LIAO, Q. et al. Increased performance of a tubular microbial fuel cell with a rotating carbon-brush anode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, p. 558-561, 2015. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566314006022> >.
- LIU, C. et al. Effects of brush lengths and fiber loadings on the performance of microbial fuel cells using graphite fiber brush anodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15646-15652, 2013. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913008227> >.
- LIU, H. et al. Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 179, n. 1, p. 274-279, 2008. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308000256> >.
- LIU, H.; RAMNARAYANAN, R.; LOGAN, B. E. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 7, p. 2281-2285, 2004/04/01 2004. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es034923g> >.
- LIU, J. et al. Enhanced electricity generation for microbial fuel cell by using electrochemical oxidation to modify carbon cloth anode. **Journal of Power Sources**, v. 265, p. 391-396, 2014a. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314004935> >.
- LIU, J. et al. Intermittent contact of fluidized anode particles containing exoelectrogenic biofilms for continuous power generation in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 278-284, 2014b. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84898468193&partnerID=40&md5=0caf2a9a687a52d62def0913164852ce> >.
- LIU, W.; CHENG, S.; GUO, J. Anode modification with formic acid: A simple and effective method to improve the power generation of microbial fuel cells. **Applied Surface Science**, v. 320, n. 0, p. 281-286, 2014c. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214020790> >.
- LOBATO, J. et al. Lagooning microbial fuel cells: A first approach by coupling electricity-producing microorganisms and algae. **Applied Energy**, v. 110, n. 0, p. 220-226, 2013. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913003048> >.
- LOGAN, B. et al. Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 9, p. 3341-3346, 2007/05/01 2007. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es062644y> >.

- LOGAN, B. E. Introduction. In: (Ed.). **Microbial Fuel Cells**: John Wiley & Sons, Inc., 2008a. p.1-11. ISBN 9780470258590.
- LOGAN, B. E. Materials. In: (Ed.). **Microbial Fuel Cells**: John Wiley & Sons, Inc., 2008b. p.61-84. ISBN 9780470258590.
- LOGAN, B. E. Voltage Generation. In: (Ed.). **Microbial Fuel Cells**: John Wiley & Sons, Inc., 2008c. p.29-43. ISBN 9780470258590.
- LOGAN, B. E. et al. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology†. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 17, p. 5181-5192, 2006/09/01 2006. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es0605016> >.
- LOVLEY, D. R. The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 19, n. 6, p. 564-571, 2008. ISSN 0958-1669. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958166908001341> >.
- METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse**. New York, USA: McGraw-Hill, 2004. ISBN 007124140X.
- MIN, B.; LOGAN, B. E. Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 21, p. 5809-5814, 2004/11/01 2004. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es0491026> >.
- MURARKA, A. et al. Fermentative Utilization of Glycerol by Escherichia coli and Its Implications for the Production of Fuels and Chemicals. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 4, p. 1124-1135, 2008. ISSN 0099-2240
- 1098-5336. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2258577/> >.
- MUSTAKEEM. Electrode materials for microbial fuel cells: nanomaterial approach. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 4, n. 4, p. 1-11, 2015. ISSN 2194-1467. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s40243-015-0063-8> >.
- NANDA, M. et al. Purification of crude glycerol using acidification: effects of acid types and product characterization. **Austin J Chem Eng**, v. 1, n. 1, p. 1-7, 2014.
- NIMJE, V. R. et al. Glycerol degradation in single-chamber microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2629-2634, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410017189> >.
- OJI, A.; OPARA, C. C.; ODUOLA, M. K. Fundamentals and Field Application of Microbial Fuel cells (MFCs) **European Journal of Applied Engineering and Scientific Research**, v. 1, n. 4, p. 185-189, 2012. Disponível em: < <http://scholarsresearchlibrary.com/EJAESR-vol1-iss4/EJAESR-2012-1-4-185-189.pdf> >.

- OLIVEIRA, V. B. et al. Overview on the developments of microbial fuel cells. **Biochemical Engineering Journal**, v. 73, n. 0, p. 53-64, 2013. ISSN 1369-703X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X13000235> >.
- OSMAN, M. H.; SHAH, A. A.; WALSH, F. C. Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part I: Enzymatic cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 7, p. 3087-3102, 2011. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566311000273> >.
- ÖZKAYA, B. et al. Electricity generation from young landfill leachate in a microbial fuel cell with a new electrode material. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2013. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84880135310&partnerID=40&md5=d8aae92714709f10ee2b40d2cc66a9f8> >.
- PANT, D. et al. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1533-1543, 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409013595> >.
- PICIOREANU, C. et al. Modelling microbial fuel cells with suspended cells and added electron transfer mediator. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 1, p. 151-162, 2010/01/01 2010. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-009-9991-2> >.
- PISCIOTTA, J. M. et al. Enrichment of Microbial Electrolysis Cell Biocathodes from Sediment Microbial Fuel Cell Bioanodes. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 78, n. 15, p. 5212-5219, August 1, 2012 2012. Disponível em: < <http://aem.asm.org/content/78/15/5212.abstract> >.
- RABAEY, K. et al. **Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity**. *Water Science and Technology*. 52: 515-523 p. 2005.
- RAHIMNEJAD, M. et al. Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3999-4004, 2011. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191100239X> >.
- REICHE, A. **Biocatalyst Selection for a Glycerol-Oxidizing Microbial Fuel Cell**. 2012. (Master of Applied Science in Chemical Engineering). Department of Chemical and Biological Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Canada.
- REICHE, A.; KIRKWOOD, K. M. Comparison of Escherichia coli and anaerobic consortia derived from compost as anodic biocatalysts in a glycerol-oxidizing microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 123, n. 0, p. 318-323, 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412010450> >.
- REN, L.; AHN, Y.; LOGAN, B. E. A two-stage microbial fuel cell and anaerobic fluidized bed membrane bioreactor (MFC-AFMBR) system for effective domestic wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 7, p. 4199-4206, 2014.

- Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84897565391&partnerID=40&md5=9b4191eb64db25c87fc8158cae9c5b2> >.
- RISMANI-YAZDI, H. et al. Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 278-283, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410008230> >.
  - RODRIGO, M. A. et al. Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4704-4710, 2009. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240900491X> >.
  - SCOTT, K. et al. Power from marine sediment fuel cells: the influence of anode material. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1313-1319, 2008. ISSN 1572-8838. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-008-9561-z> >.
  - SEKOAI, P. T.; GUEGUIM KANA, E. B. Semi-pilot scale production of hydrogen from Organic Fraction of Solid Municipal Waste and electricity generation from process effluents. **Biomass and Bioenergy**, v. 60, p. 156-163, 2014. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84891373297&partnerID=40&md5=82aebea781b459c9e30fc837f56c7e2d> >.
  - SHARMA, M. et al. Enhanced performance of sulfate reducing bacteria based biocathode using stainless steel mesh on activated carbon fabric electrode. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 172-180, 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413015010> >.
  - SHARMA, Y.; LI, B. Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3789-3797, 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910001138> >.
  - SONG, H.-L.; ZHU, Y.; LI, J. Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. no prelo, 2015. ISSN 1878-5352. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521500026X> >.
  - STEFÁNSSON, A.; GUNNARSSON, I.; GIROUD, N. New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free™ Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, n. 1, p. 69-74, 2007. ISSN 0003-2670. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006018393> >.
  - STURM-RICHTER, K. et al. Unbalanced fermentation of glycerol in Escherichia coli via heterologous production of an electron transport chain and electrode interaction in microbial electrochemical cells. **Bioresource Technology**, v. 186, n. 0, p. 89-96, 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415003077> >.

- SUHAIMI, S. N. et al. Bioconversion of glycerol for bioethanol production using isolated *Escherichia coli* SS1. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, p. 506-516, 2012. ISSN 1517-8382. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-83822012000200011&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-83822012000200011&nrm=iso) >.
- SUKKASEM, C. et al. Upflow bio-filter circuit (UBFC): Biocatalyst microbial fuel cell (MFC) configuration and application to biodiesel wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10363-10370, 2011. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80054830761&partnerID=40&md5=ba229d1166a22ec42b2446bd949c450a> >.
- SUN, J. et al. Improved performance of air-cathode single-chamber microbial fuel cell for wastewater treatment using microfiltration membranes and multiple sludge inoculation. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 471-479, 2009. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308021496> >.
- THURSTON, C. F. et al. Glucose Metabolism in a Microbial Fuel Cell. Stoichiometry of Product Formation in a Thionine-mediated *Proteus vulgaris* Fuel Cell and its Relation to Coulombic Yields. **Journal of General Microbiology**, v. 131, n. 6, p. 1393-1401, June 1, 1985. Disponível em: < <http://mic.sgmjournals.org/content/131/6/1393.abstract> >.
- UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Glicerocímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013. ISSN 1984-6835. Disponível em: < <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/368/286> >.
- WANG, X. L. et al. Acclimation stage on the performance of microbial fuel cells subjected to variation in COD, temperature, and electron acceptor. **Advanced Materials Research**, v. 183, p. 2346-2350, 2011. ISSN 3037850221.
- WANG, Y.-P. et al. Improving electricity generation and substrate removal of a MFC–SBR system through optimization of COD loading distribution. **Biochemical Engineering Journal**, v. 85, n. 0, p. 15-20, 2014. ISSN 1369-703X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X14000187> >.
- WANG, Z. et al. Recent Advances in Microbial Fuel Cells Integrated with Sludge Treatment. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 10, p. 1733-1743, 2012. ISSN 1521-4125. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201200132> >.
- WEI, J.; LIANG, P.; HUANG, X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9335-9344, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241100945X> >.
- WEI, L. et al. Study on electricity-generation characteristic of two-chambered microbial fuel cell in continuous flow mode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 1067-1073, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911005234> >.

- WEN, Q. et al. Porous nitrogen-doped carbon nanosheet on graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 95, n. 0, p. 23-28, 2014. ISSN 1567-5394. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539413001084> >.
- WEN, Q. et al. Electricity generation and brewery wastewater treatment from sequential anode-cathode microbial fuel cell. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, v. 11, n. 2, p. 87-93, 2010. ISSN 1862-1783. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1631/jzus.B0900272> >.
- XIAO, L. et al. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 208, n. 0, p. 187-192, 2012. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312003965> >.
- XU, J. et al. Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1817-1824, 2012. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411008542> >.
- YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213-219, 2007. ISSN 0958-1669. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958166907000584> >.
- YOU, S.-J. et al. Fabrication of stainless steel mesh gas diffusion electrode for power generation in microbial fuel cell. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 2142-2146, 2011. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566310006378> >.
- YOU, S.-J. et al. Development of microbial fuel cell with anoxic/oxic design for treatment of saline seafood wastewater and biological electricity generation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 8, p. 1077-1083, 2010. ISSN 1097-4660. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2400> >.
- ZHANG, E. R.; LIU, L.; CUI, Y. Y. Effect of PH on the Performance of the Anode in Microbial Fuel Cells. **Advanced Materials Research**, v. 608-609, p. 884-888, 2012.
- ZHANG, X. et al. Scalable air cathode microbial fuel cells using glass fiber separators, plastic mesh supporters, and graphite fiber brush anodes. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 372-375, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241000948X> >.
- 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**, v. 38, n. 7, p. 1926-1939, 2009. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B819866G> >.
- ZHOU, M. et al. An overview of electrode materials in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4427-4435, 2011. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531100084X> >.

- ZHU, F. et al. Electricity generation in a membrane-less microbial fuel cell with down-flow feeding onto the cathode. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 15, p. 7324-7328, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411005761> >.
- ZUO, Y. et al. Isolation of the Exoelectrogenic Bacterium *Ochrobactrum anthropi* YZ-1 by Using a U-Tube Microbial Fuel Cell. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 10, p. 3130-3137, May 15, 2008 2008. Disponível em: < <http://aem.asm.org/content/74/10/3130.abstract> >.