

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA – UniFOA

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

ENGENHARIA AMBIENTAL

Nível Superior – Graduação

Autores:

Diogo Moraes de Souza

Mateus Peixoto Oliveira

Orientadora:

Cirlene Fourquet Bandeira

Coorientadores:

Denise Celeste Godoy de Andrade Rodrigues

Gilmar Clemente Silva

Avaliadores (Banca):

Amarildo de Oliveira Ferraz

Bruno Chaboli Gambarato

Resumo

As células a combustível microbianas (CCMs) são pequenos reatores biológicos que têm a função de converter a energia contida nas substâncias químicas em energia elétrica. Uma das aplicações promissoras destes dispositivos é o processo de tratamento do esgoto sanitário associado à recuperação da energia armazenada nas ligações das substâncias. Neste contexto, este trabalho buscou avaliar a geração de energia elétrica em uma célula combustível microbiana do tipo “H”, que possui dupla câmara com compartimentos de 150 mL separadas por uma membrana trocadora de prótons. A fonte de carbono e o inóculo utilizados foram o esgoto sanitário e o lodo anaeróbico do tanque UASB da estação da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal, situada na cidade de Volta Redonda – RJ. Os experimentos foram feitos ao longo de 23 dias, por meio dos métodos de polarização e impedância eletroquímica e análise de DQO ao final do processo. No 14º dia de experimento foi adicionado um inóculo da bactéria *Shewanella oneidensis* para avaliar a influência de uma cepa conhecidamente eletrogeradora. Foram obtidos módulos de densidades de corrente e potência máximas de 0,693 mA/cm² e de 1,412 mW/cm², respectivamente, quando a CCM foi inoculada somente com o lodo anaeróbico. Entretanto, com o acréscimo da *S. oneidensis*, os módulos de densidade de potência máxima foi de 0,707 mW/cm² e de densidade de corrente máxima foi de 0,352 mA/cm². Além disso, foi obtida a eficiência de 71% de remoção de DQO, ou seja, um bom desempenho no tratamento do efluente.

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

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia e sua demanda no mundo têm aumentado significativamente. Segundo os dados da Agência Internacional de Energia (2018 *apud* EPE, s.d.), atualmente a matriz energética mundial é baseada em fontes não renováveis como o carvão mineral (27,1%), petróleo e derivados (31,9%), gás natural (22,1%) e nuclear (4,9%) enquanto que as matrizes renováveis como as hidrelétricas, biomassa e outros, somadas representam apenas 14% do total.

Entretanto, no âmbito das energias renováveis, as provenientes dos processos de degradação de resíduos e efluentes vêm sendo aproveitadas de maneira progressiva, já que é possível utilizar efluentes sanitários urbanos para a produção de energia ao mesmo tempo que o trata, por meio da reação bioeletroquímica de oxidação por microrganismos (JOHN & LOPES, 2013).

A energia desse processo pode ser utilizada por meio de dispositivos montados para essa finalidade, sendo um deles a célula combustível microbiana (CCM), que se baseia na utilização de um compartimento catódico (aeróbio) e um anódico (anaeróbio), um separador e um sistema por onde são transferidos os elétrons, que por sua vez, geram uma corrente elétrica mensurável, sendo as reações catalisadas pela ação de microrganismos que transformam a energia química em energia elétrica (LOMONACO, 2015).

Em virtude do que foi mostrado, este trabalho apresenta potencial para contribuir com estudos relacionados a dispositivos para degradar substâncias e gerar energia elétrica simultaneamente, como a CCM, uma vez que as estações de tratamento exigem grandes quantidades de energia em seus equipamentos das etapas de tratamento secundário e terciário que, conseqüentemente, geram gastos maiores.

Embora já existam pesquisas sobre as células combustíveis microbianas no Brasil, ainda são poucos os estudos que trabalham com esgoto sanitário e geração de energia a partir dele, portanto a presente pesquisa buscou colaborar nesse aspecto. Outro fator limitante existente reside na ausência de dados sobre a possível utilização do esgoto sanitário da cidade de Volta Redonda no que se refere ao seu potencial para gerar energia elétrica.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foram avaliar a geração de energia elétrica em uma célula combustível microbiana montada em laboratório por meio da degradação biológica do

esgoto sanitário bruto, inoculado com lodo anaeróbico do reator UASB (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente) proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal, localizada na cidade de Volta Redonda/RJ.

Além disto, o trabalho objetivou caracterizar o biofilme formado na célula, utilizando o método de impedância eletroquímica, analisar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) de forma a quantificar a redução da carga poluidora e determinar a produção de corrente elétrica e potência do sistema pelo método de polarização eletroquímica, com o efluente *in natura* e acrescido de inóculo de *Shewanella oneidensis*.

3. JUSTIFICATIVA

A relevância do projeto está contida no fato de possuir um potencial de geração de energia elétrica com redução de custos, uma vez que ela é produzida a partir de um substrato (resíduo líquido – esgoto sanitário) reinserido no processo produtivo. Ademais, o estudo colabora com aspectos ambientais como a mitigação dos impactos negativos advindos da poluição provocada por outras fontes de geração de energia elétrica e pela alta concentração de carga orgânica no esgoto sanitário. Além disso, as pesquisas nesta área no Brasil são pouco abrangentes no tocante a estudos que utilizem águas residuárias e/ou fauna microbiana variáveis para geração de energia elétrica, o que torna este trabalho um precursor neste âmbito no país. Outro ponto positivo se revela no fato desta tecnologia promover o tratamento de efluentes e a geração de energia simultaneamente, agregando valor operacional ao processo.

4. METODOLOGIA

4.1. Material

O afluente (esgoto sanitário bruto) e o lodo anaeróbico utilizados, foram provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto Gil Portugal localizada na cidade de Volta Redonda/RJ.

Este esgoto apresenta pH próximo ao neutro (7,2), temperatura em torno de 23 °C, sólidos suspensos totais, materiais sedimentáveis e DQO dentro do esperado (Tabela 1).

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos do esgoto sanitário bruto efetuados logo após a coleta.

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

Fonte: ETE Gil Portugal, 2019.

4.2. Montagem e Manuseio da Célula Combustível Microbiana

Os reatores deste projeto (anodo e catodo da CCM), isto é, o protótipo da célula (tipo dupla câmara no formato “H”) consiste em dois cilindros de vidro (150 mL cada) de 7,6 cm de altura útil e 4,5 cm de diâmetro útil, além da conexão cilíndrica entre eles, com 3,2 cm de diâmetro útil e 7,5 cm de comprimento, dividida ao meio.

Em relação a Membrana Trocadora de Prótons (MTP), foi usada uma membrana sulfônica Nafion™ NR212 CS.

Os eletrodos corresponderam a 2 (duas) unidades de camadas de carbono para difusão de gases, sendo que para o anodo da célula, foi sintetizada pelo fornecedor uma camada de carbono em 120 mg de Nafion™. Além do mais, o catodo, além de possuir estas mesmas características, dispõe também de uma carga de catalisador de platina (0,5 mg) sobre a base de carbono.

Foram empregados fios de carbono do tipo *Plain Weave* utilizados na fabricação de tecido aeroespacial da empresa *Hexcel Composites*, com espessura de 0,2 mm composto por 3000 monofilamentos de fibra de carbono por cabo com diâmetro médio de 7,5 µm por filamento e gramatura por área de 196 g/m² (BANDEIRA, 2015), conectados nos eletrodos para a realização das medições respectivas.

Foi deixado, na tampa do anodo, um orifício para escapamento dos gases gerados na respiração anaeróbica. Esta união dos compartimentos foi intermediada pelo arranjo MTP e eletrodos. A montagem do sistema consistiu na interligação dos compartimentos anódico e catódico e fechamento das partes superiores com tampa própria, como pode ser visto na figura 1, que exhibe montagem finalizada da CCM.



Figura 1 – Montagem da CCM.

4.3. Eletrólise para Ativação da MTP

Com a finalidade de melhorar a condutividade da membrana e otimizar o processo conforme as condições reais do período de incubação, foi realizado um processo de eletrólise na CCM.

Inicialmente, foram aplicados 120 mL de ácido sulfúrico PA no compartimento anódico e 100 mL de peróxido de hidrogênio 3% (H_2O_2) no compartimento catódico.

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

4.4. Coleta, Preparação do Substrato e Inoculação para Incubação da CCM

Coletou-se uma amostra de 2,5 litros do afluente na entrada da ETE (Estação de Tratamento de Esgoto), que abrange a contribuição dos bairros Vila Santa Cecília, Sessenta, parte do Monte Castelo, Bela Vista, Rústico, Laranjal, Jardim Esperança, Siderópolis, Casa de Pedra, Tiradentes, Village Sul, parte do Vila Rica, Jardim Belvedere e Cidade Nova, da cidade de Volta Redonda/RJ. Para o inóculo, foi coletado 1 litro de lodo anaeróbico do 8º (oitavo) e último nível de profundidade do tanque UASB. Ambas as amostras foram armazenadas em

frascos de polietileno de alta densidade que foram mantidos resfriados a temperatura aproximada de 4 °C, por cerca de 1 dia.

O compartimento anódico, que se assemelha a dinâmica do reator UASB, ou seja, o lodo anaeróbico se mantém decantado enquanto o efluente tratado encaminha-se para a superfície do compartimento, foi preenchido com 25 mL de lodo anaeróbico puro e 75 mL de esgoto sanitário bruto, enquanto que o compartimento catódico foi submerso na mesma solução de peróxido de hidrogênio 3%.

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

Antes de submeter a CCM à incubadora, os contatos do anodo e catodo foram conectados com um resistor externo de 1000 Ω visando reduzir a passagem de corrente enquanto os microrganismos degradavam a matéria orgânica.

Para início da incubação, todo o sistema da CCM posicionada em cima do agitador magnético foi introduzido em estufa de DBO (marca *Caltech*), a 20 °C para as primeiras 144h e 25 °C para o restante do experimento, sendo a alimentação da CCM única, ou seja, composta apenas por uma batelada.

4.5. Inoculação com *Shewanella oneidensis*

Após o acompanhamento do comportamento do sistema durante as 4 (quatro) primeiras polarizações, foi realizada a inoculação com bactérias específicas e já comprovadamente eletrogênicas, objetivando aumentar a eficiência de geração de energia elétrica de forma significativa caso estes microrganismos se adaptassem ao meio.

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

A quantidade de inóculo de *Shewanella oneidensis* foi calculada a partir da curva de absorvância (densidade óptica DO600) desta espécie. Dessa forma, a quantidade final de inóculo a ser utilizada foi de 0,1 DO600 para o experimento, ou seja, aplicou-se 2 mL do inóculo utilizando-se de uma seringa de 3 mL de capacidade. Este material foi introduzido no fundo do compartimento anódico, buscando a região mais anóxica do reator.

4.6. Ensaios de Impedância Eletroquímica da CCM

A espectroscopia de impedância eletroquímica serviu como um meio de obter informações sobre a cinética do processo do eletrodo, além de permitir avaliar a interface eletroquímica da CCM.

A técnica de impedância foi realizada sujeitando a CCM uma excitação de determinada amplitude causando uma pequena perturbação no sistema. Devido a essa perturbação foi possível analisar a relaxação por meio da resposta da corrente que foi aplicada (SILVA, 2000).

A impedância (resistência total do sistema) foi determinada através do equipamento potenciostato Solartron Modulab (ModuLab XM ECS), aliado ao *software* Zplot/Zview versão 4.0. Os ensaios foram executados a cada ciclo de operação (6 dias), totalizando 4 medições no decorrer dos 23 dias. Cada medição gerou o chamado diagrama de *Nyquist*, que relaciona a impedância real e a impedância imaginária do sistema. Posteriormente, foram trabalhados os dados, neste mesmo *software* de forma a se obter o circuito equivalente de cada impedância.

4.7. Ensaios de Polarização Eletroquímica

Em geral, os sistemas bioeletroquímicos (BES) das CCM são avaliados quanto a conversão elétrica da matéria orgânica. O produto deste processo, conhecido como bioeletricidade é medido através da polarização eletroquímica pela utilização da tensão elétrica (E), a densidade de potência (p) e a densidade de corrente elétrica (i) (MARASSI, 2016).

Os experimentos compreenderam um total de 7 polarizações ao longo dos 23 dias de incubação que foram avaliados utilizando-se, para leitura das variáveis, o potenciostato FC da marca *Kikusui*, modelo KFM2005.

Inicialmente, a cada polarização, removeu-se a célula da incubadora e retirou-se o resistor do dispositivo. Deixou-se a mesma em repouso por 30 minutos. As medições foram feitas a cada 72h nas primeiras quatro polarizações e as demais em períodos variáveis.

A cada medição, a tensão elétrica (E) e corrente elétrica (I) foram primeiramente lidas em circuito aberto (OCV) diretamente no equipamento. Em seguida, foi aplicada corrente elétrica do equipamento na CCM em circuito fechado (CCV), para coleta de dados e posterior definição da potência do sistema. Tal inserção de energia no sistema foi sendo gradativamente aumentada em 0,0001 A a cada 2 segundos até que a corrente de leitura fosse zerada.

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

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

A densidade de potência (p) do sistema foi calculada seguindo as equações que seguem.

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

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

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

4.8. Análise de DQO após a Incubação para Determinação da Redução da Carga Poluidora

O diagnóstico de DQO foi efetuado antes e depois do tratamento, para determinação da eficiência do processo de degradação biológica. Esta análise teve como objetivo determinar a eficiência do tratamento no experimento, definindo a porcentagem de redução da matéria orgânica biodegradável e não biodegradável existente. É importante esclarecer que não foi realizada a análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pois o esgoto sanitário de uma estação municipal abrange resíduos líquidos provenientes de inúmeras origens, englobando substâncias tóxicas, poluentes, compostos inorgânicos, surfactantes, nitrogenados, fosforados, matéria orgânica, entre outros. Isto é, a DQO se mostra um parâmetro mais expressivo, visto que contempla a fração total de substâncias oxidáveis (BAIRD; CANN, 2011).

As análises de (DQO) desta pesquisa seguiram os critérios e procedimentos descritos na metodologia 5220D, da base científica *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (SMEWW - 23rd edition).

As análises prévia e posterior das amostras foram realizadas, em triplicata, para amostras filtradas e não filtradas, utilizando-se um espectrofotômetro da marca Hach e modelo DR 3900. Para determinar a DQO final, foram efetuadas média aritmética dos resultados obtidos.

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

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

5. RESULTADOS

5.1. Avaliação da Geração de Bioeletricidade pelo Processo de Polarização

Com o objetivo de avaliar os níveis de geração de bioeletricidade, foram medidas a tensão e a corrente elétrica sob uma resistência externa (polarização eletroquímica). Por meio da tabela 2, é mostrado cada valor aferido logo após os 30 minutos de descanso de cada polarização.

Tabela 2 - Valores medidos de tensão e corrente elétricas durante o tempo de operação da CCM para circuito aberto (OCP).

Períodos de Operação (h)	Voltagem (V)
72	0,0134
144	0,0087
216	-0,0027
288	-0,0016
360	0,0120
480	-0,0016
504	-0,0033

Fonte: Os autores, 2019.

A partir desses dados é possível observar que os únicos valores positivos de tensão elétrica mostrados pelo equipamento de carga eletrônica são referentes aos períodos de 72 h, 144 h e 360 h.

No período de 72 horas após a incubação, o valor encontrado foi de 0,0134 V e pode ter sido possibilitado pelo fato da estrutura anódica da célula encontrar-se num momento de estabilização eletroquímica e início formação do biofilme eletroativo. À medida que se passavam os dias, a bioeletroatividade pode ter aumentado, porém a quantidade de material

orgânico disponível foi diminuindo, explicando assim a queda dos valores de voltagem medidos.

Em contrapartida, verifica-se o aumento súbito da tensão elétrica no período de 360h, que se deve, provavelmente, à ação do inóculo de *Shewanella oneidensis*, realizado 48h antes da medição. Os microrganismos desta espécie, por serem naturalmente eletroativos, alcançaram uma região próxima à face do eletrodo ou conseguiram se aderir ao mesmo. Dessa maneira, consumiram o material biologicamente oxidável componente do substrato e transferiram uma parcela da energia contida das moléculas desta matriz aos eletrodos.

Os gráficos 1 e 2 demonstram o comportamento da CCM em relação à produção de energia elétrica ao longo do período analisado somente com o lodo anaeróbico inoculado. O gráfico 1 caracteriza a densidade de corrente elétrica (i) nos 4 primeiros períodos de ensaio de polarização eletroquímica. O gráfico 2 apresenta o comportamento da densidade de potência do sistema, também nos 4 primeiros períodos de ensaio.

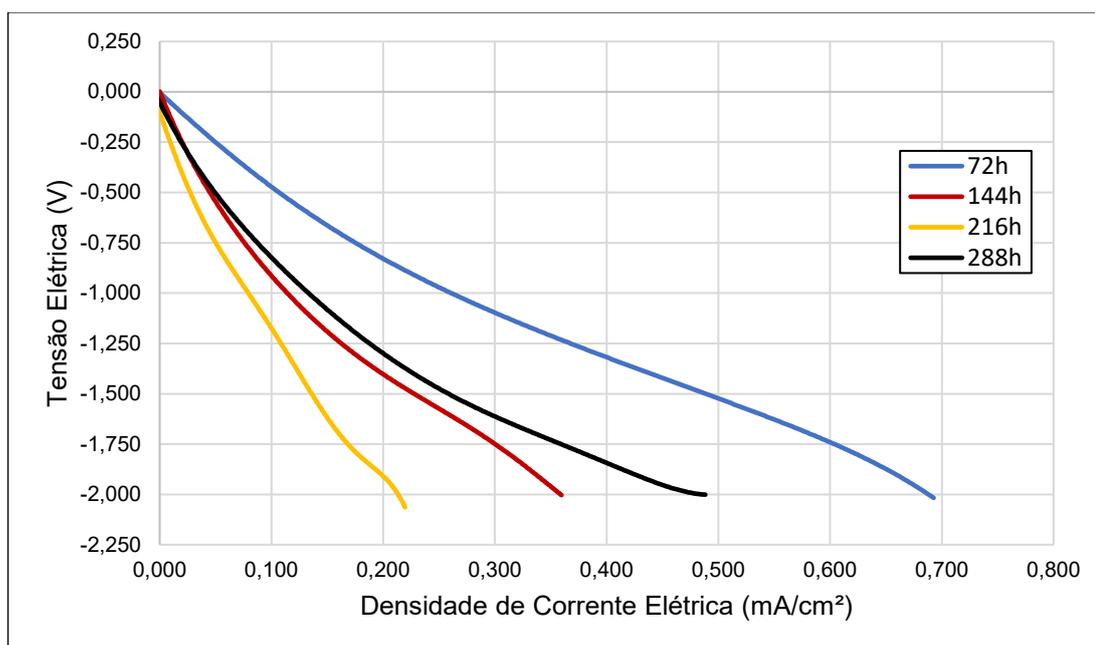


Gráfico 1 - Curvas de polarização eletroquímica durante os quatro períodos iniciais de experimento sem *Shewanella oneidensis* - Densidade de Corrente Elétrica (i).

Analisando o gráfico 1 é possível observar que os maiores valores de densidade de corrente ocorreram no período de 72h após o início do experimento, atingindo um módulo máximo de 0,693 mA/cm². As demais polarizações atingiram módulos de 0,360 mA/cm², 0,220 mA/cm² e 0,488 mA/cm² para os períodos de 144 h, 216 h e 288 h, respectivamente. Nota-se que houve uma diminuição gradual nos valores referentes aos três primeiros períodos de análise. Isso pode estar relacionado ao ajuste da temperatura escolhido (20°C), na qual os

microrganismos não se adaptaram de forma a gerarem maiores quantidades de bioeletricidade. Além disso, outra conclusão plausível é que a oferta de matéria orgânica no início do experimento era maior, e foi reduzindo sua quantidade ao passar do tempo e com isso, alterando o desempenho da densidade de corrente.

Em relação ao período de 288 h, a densidade de corrente máxima encontrada (0,488 mA/cm²) aproximou-se mais do pico registrado em 72 h de incubação (0,693 mA/cm²). Pode-se dizer que o comportamento deste resultado se deu após o desligamento do agitador magnético.

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

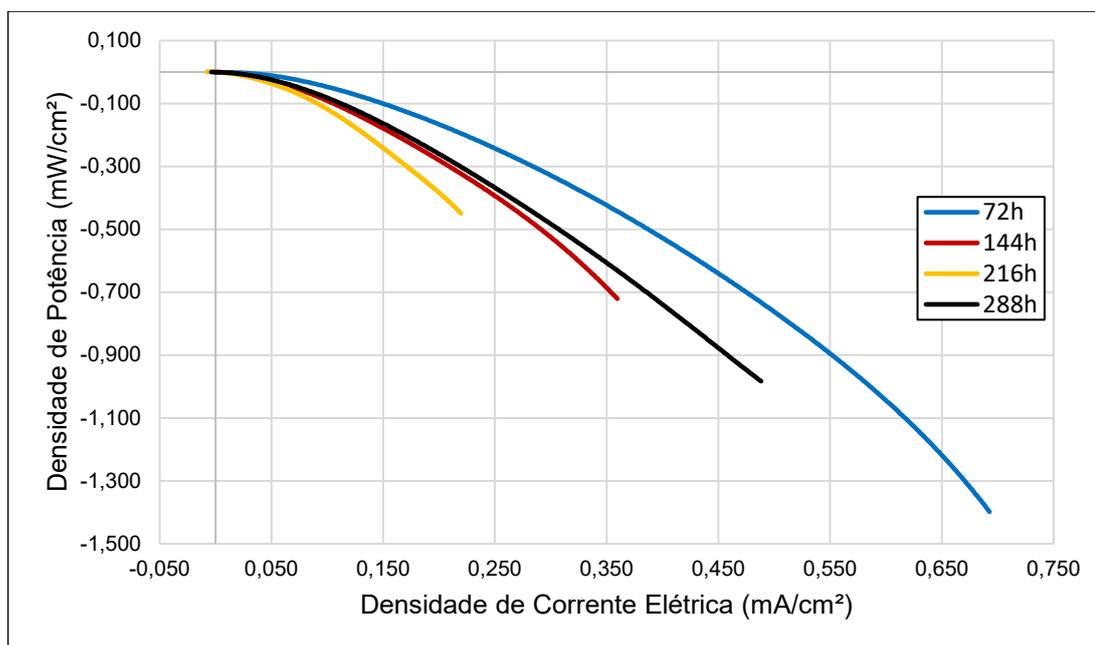


Gráfico 2 - Curvas de potência durante os quatro períodos iniciais de experimento sem *Shewanella oneidensis* - Densidade de Potência do Sistema (p).

Os valores de densidade de potência gerados foram módulos de 1,412 mW/cm², 0,724 mW/cm², 0,447 mW/cm² e 0,984 mW/cm², para os períodos de operação de 72 h, 144 h, 216 h e 288 h, respectivamente. Estes resultados mostraram-se satisfatórios, visto que as dimensões da célula são pequenas.

Uma vez realizada a inoculação da CCM com a espécie bacteriana *Shewanella oneidensis*, no período de 312 h após o início, o comportamento do sistema como um todo variou consideravelmente. Os gráficos 3 e 4 representam as curvas de polarização eletroquímica e potência durante os três últimos períodos de ensaio, para densidade de corrente elétrica e densidade de potência do sistema, respectivamente, após a inoculação do microrganismo *Shewanella oneidensis*.

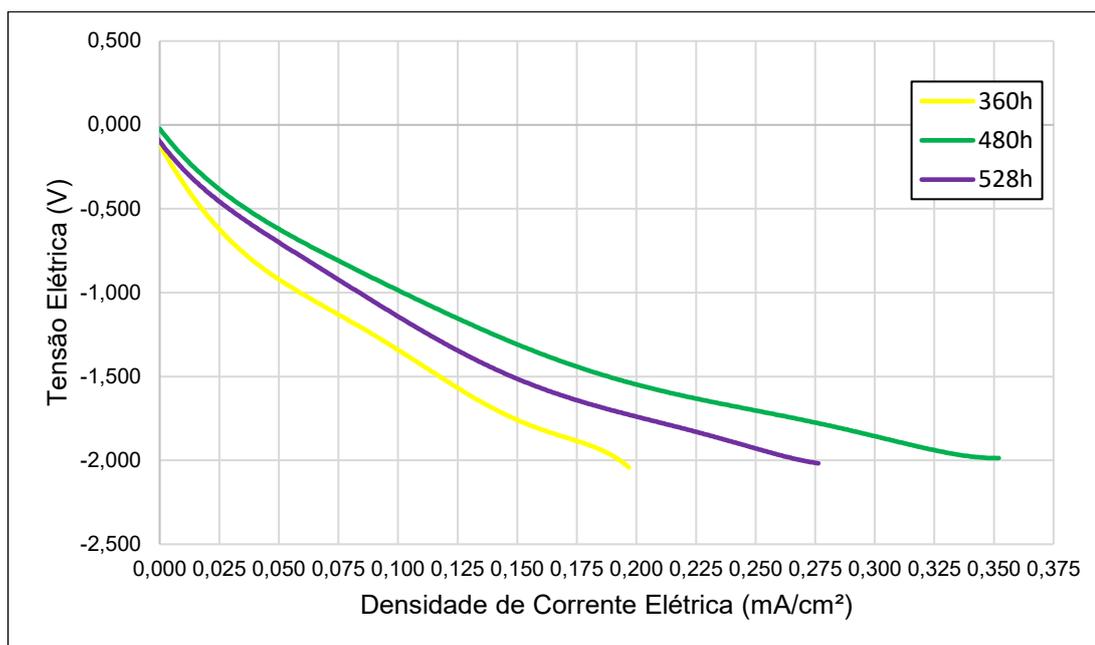


Gráfico 3 - Curvas de polarização eletroquímica durante os três últimos períodos de experimento com *Shewanella oneidensis* - Densidade de Corrente Elétrica (i).

Nas medições mostradas no gráfico 3 foram obtidos os valores de 0,196 mA/cm², 0,352 mA/cm² e 0,276 mA/cm² para os períodos de 360 h, 480 h e 528 h, respectivamente. Ao analisar estes valores observa-se que durante a segunda medição ocorreu um aumento significativo da densidade de corrente se comparado com a primeira medição, e uma redução em relação à terceira. Isto pode ter ocorrido graças ao tempo que se passou entre essas medições, que não foi de 72 h como recomendado, e sim de 120h. A partir disto, é possível cogitar que o tempo excedente afeta diretamente nos valores de densidade de corrente elétrica.

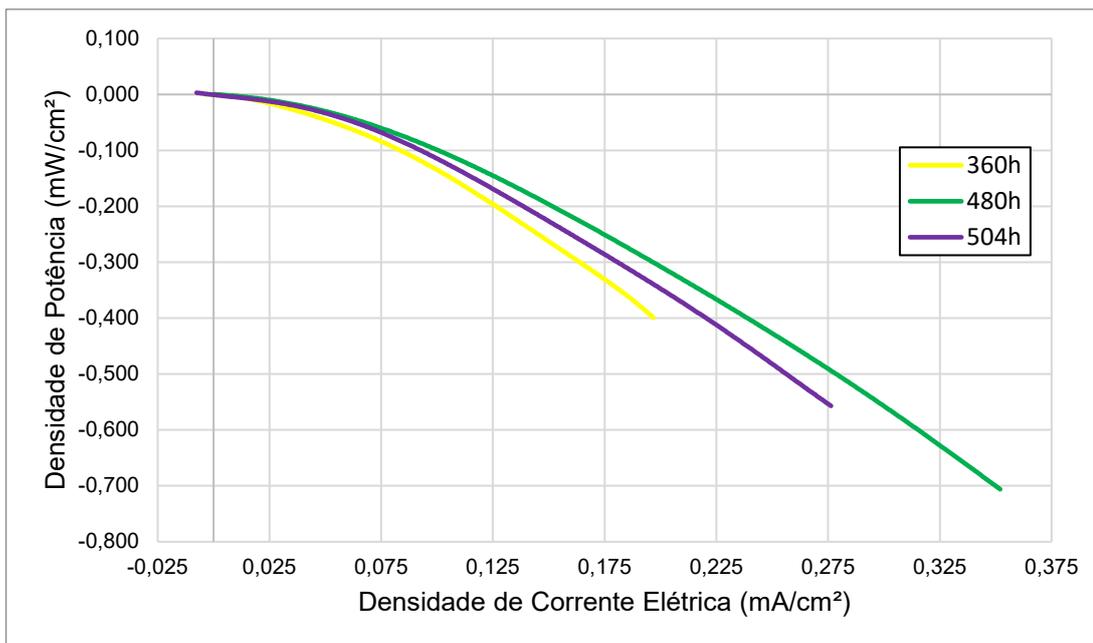


Gráfico 4 - Curvas de potência eletroquímica durante os três últimos períodos de experimento com *Shewanella oneidensis* - Densidade de Potência do Sistema (i).

O gráfico 4 mostra que a densidade de potência da célula é inversamente proporcional à densidade de corrente elétrica, devido a sua constante queda em consequência do aumento da corrente. Os valores em módulos obtidos em cada medição foram de 0,399 mW/cm², 0,707 mW/cm² e 0,578 mW/cm² nos períodos de 360 h, 480 h e 528 h, respectivamente.

Ao se comparar os gráficos 1 e 3 é possível perceber que, nos primeiros dias, a densidade de corrente na CCM, somente com o lodo da estação de tratamento, é bem mais alta que as obtidas com a inoculação da bactéria *Shewanella oneidensis*. Isso pode ter ocorrido devido a maior disponibilidade de matéria orgânica no início do processo, já que o mesmo não consistiu em alimentação contínua.

A ausência do processo de *start up*, pode ter sido um fator limitante no desempenho da CCM e afetando o resultado final do experimento, visto que esse processo tem o objetivo de dar início à formação do biofilme no eletrodo ou membrana trocadora de prótons e melhorando o potencial elétrico gerado pela célula. Sem uma estratégia de colonização adequada, o crescimento do biofilme pode demorar um longo período de tempo, existindo relatos para o tempo de inicialização de CCM podendo variar de alguns segundos até meses, dependendo da arquitetura do reator, inoculação, material do ânodo, cátodo e das condições operacionais. (LIU, 2011; BUITRÓN et al., 2017).

5.2. Caracterização do Biofilme pelo Método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um método de investigação mais detalhada das propriedades eletroquímicas de determinado material ou equipamento, portanto, neste caso, a impedância pôde oferecer as características do biofilme formado no eletrodo anódico da CCM (BAUMAN, 2019). Para isto, foram gerados diagramas de *Nyquist* conforme mostram os gráficos 5, 7, 8 e 9. A partir deles, foi possível obter os circuitos equivalentes do sistema, por meio da utilização do software Zplot/Zview.

Os gráficos 5, 7 e 8 representam as curvas de impedância referentes às medições realizadas apenas com o lodo anaeróbico da estação de tratamento. O gráfico 5 mostra a impedância realizada o primeiro dia de experimento (0 h). Este resultado foi submetido ao tratamento de ajuste, de acordo com um circuito elétrico equivalente (gráfico 6). Os dados oriundos do ajuste são mostrados na figura 2. Primeiramente nota-se que o ajuste foi bem-sucedido, pois forneceu um valor de *Chi-Squared* (Qui-quadrado) baixo. Também se observa que o valor da resistência da membrana (27,98 Ω), está dentro da faixa encontrada na literatura. Por outro lado, o valor da resistência do anodo está relativamente alto, o que sugere baixa condutividade do substrato juntamente com o inóculo, enquanto a resistência do catodo, que ficou próxima de 1 K Ω , está dentro dos valores aceitáveis (DAUD *et al.*, 2018).

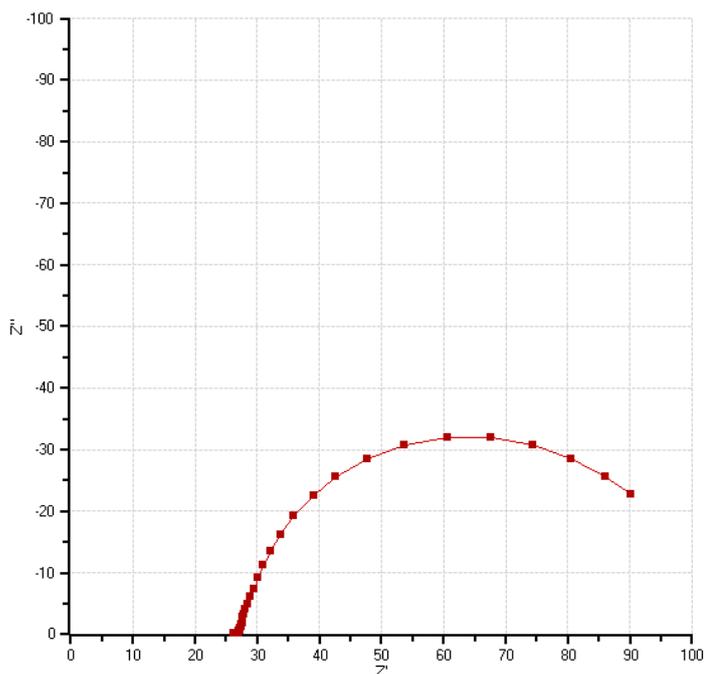


Gráfico 5 - Diagrama de *Nyquist* referente ao primeiro ensaio de impedância (0 h).

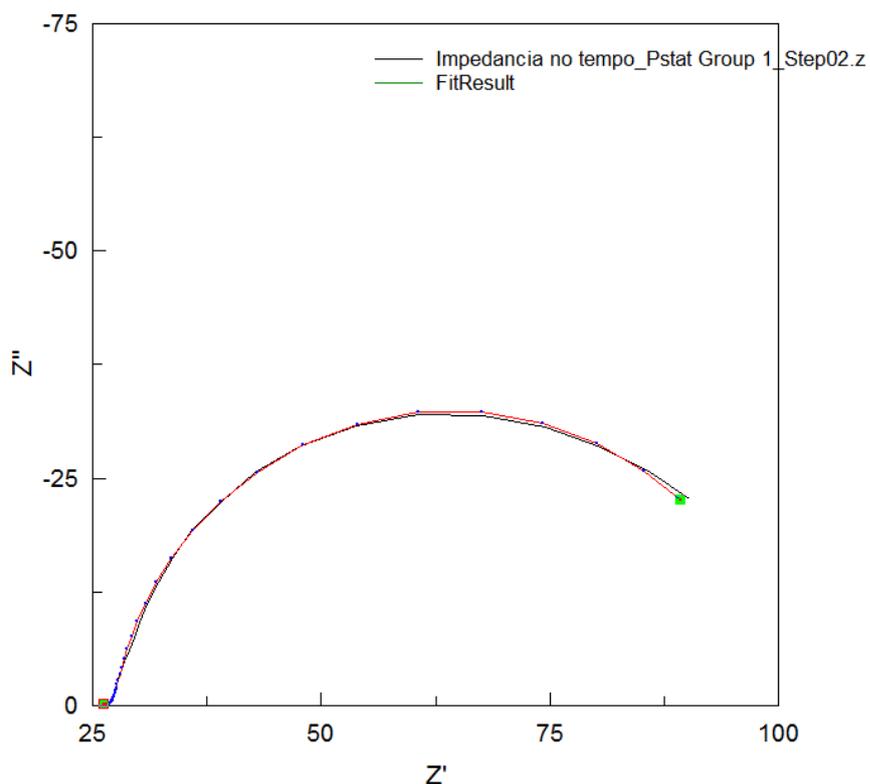


Gráfico 6 - Diagrama de Nyquist referente ao primeiro ensaio de impedância (0 h).

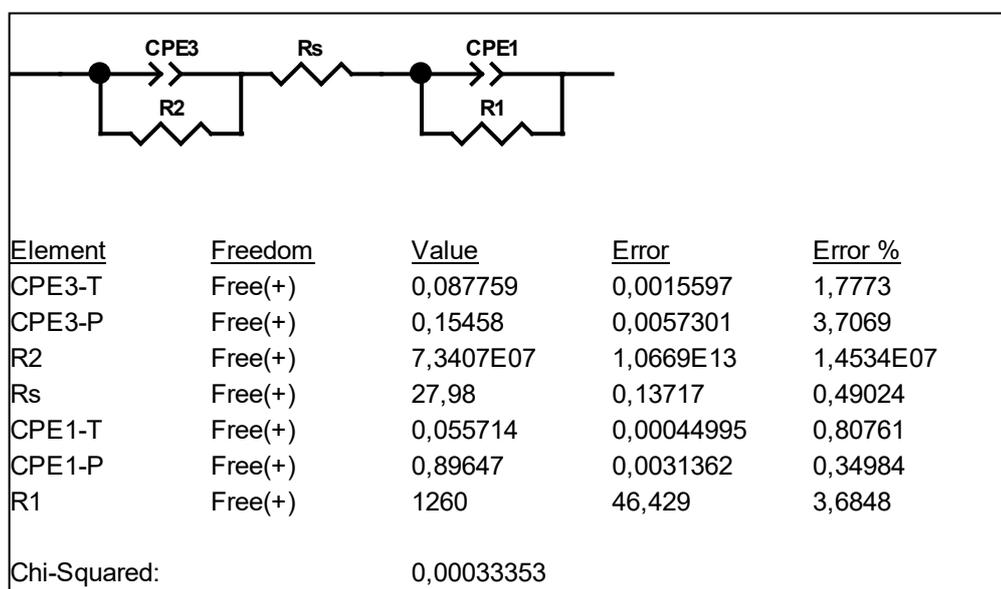


Figura 2 – Modelo de circuito elétrico equivalente e respectivos parâmetros, CPE é dado em F, R é dado em ohms, (0 h).

Os diagramas das impedâncias após 144 h e 288 h de inoculação, (gráficos 7 e 8) apresentam um perfil semelhante ao diagrama após a adição de inóculo com a *Shewanella oneidensis* (gráfico 9). Este último foi ajustado também a partir do modelo de circuito

equivalente (gráfico 10), sendo os valores dos elementos mostrados na figura 3. Como esperado, o valor da resistência da membrana alterou-se minimamente, mudando de 27,98 para 25,66 Ω . Entretanto, tanto a resistênica anódica como a catódica diminuíram significativamente, sugerindo que a bioeletroatividade da CCM aumentou durante o período de execução do experimento.

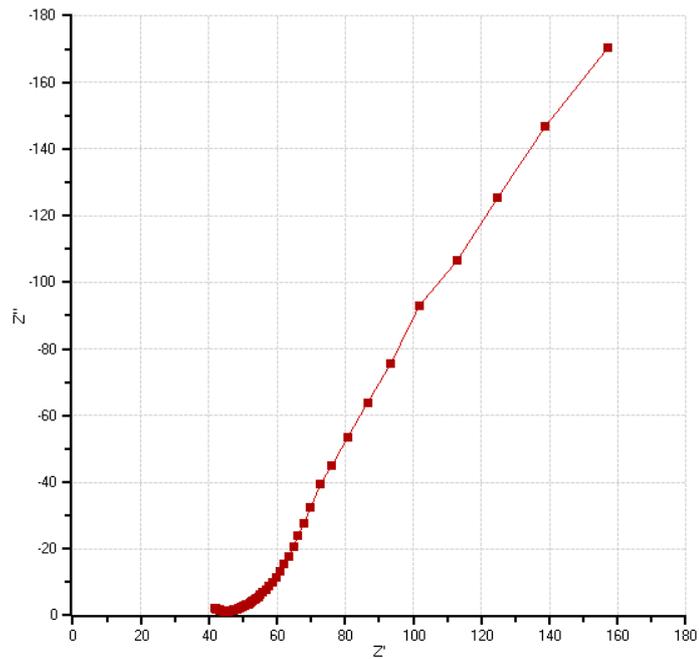


Gráfico 7 - Diagrama de *Nyquist* referente ao segundo ensaio de impedância (144 h).

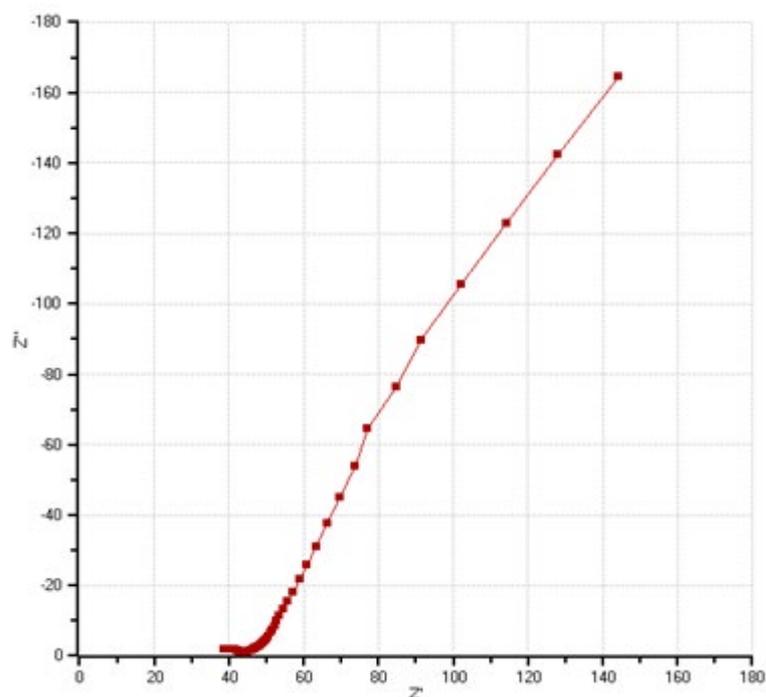


Gráfico 8 - Diagrama de *Nyquist* para o terceiro ensaio de impedância (288 h).

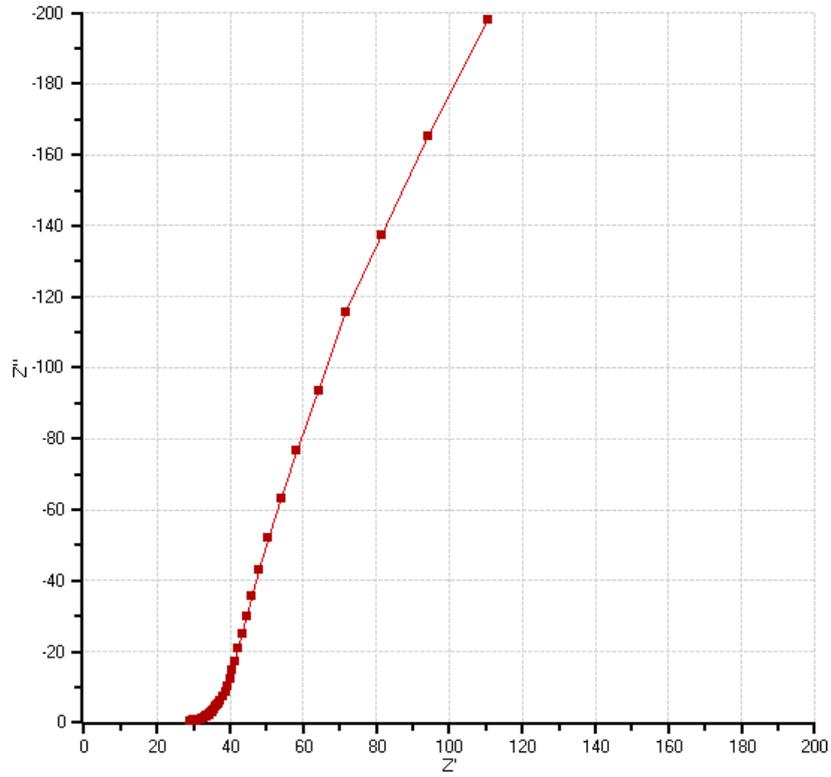


Gráfico 9 - Diagrama de *Nyquist* referente ao quarto ensaio de impedância (480 h).

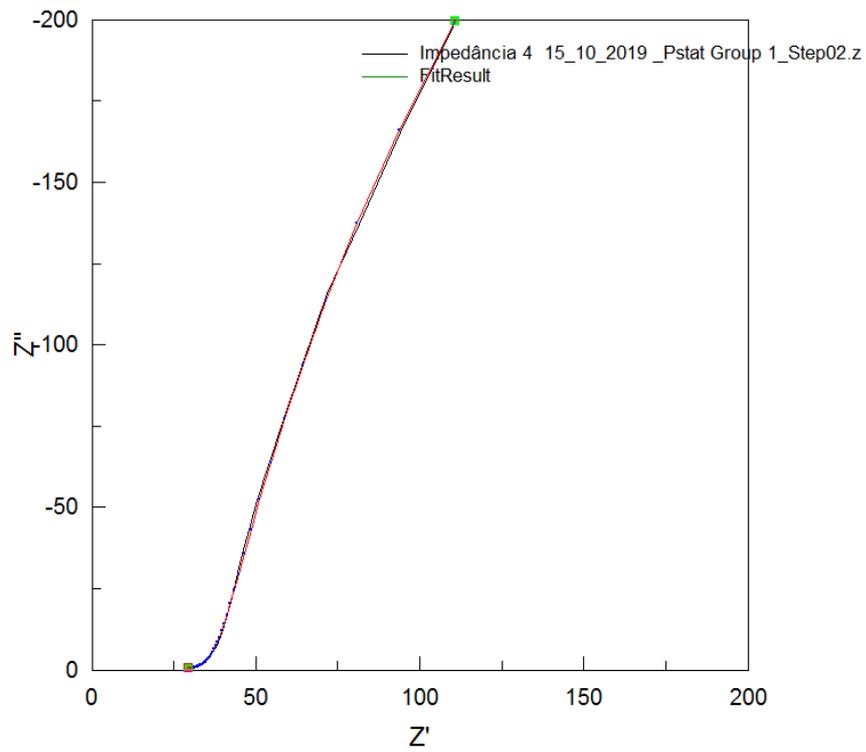


Gráfico 10 - Diagrama de *Nyquist* referente ao quarto ensaio de impedância (480 h).

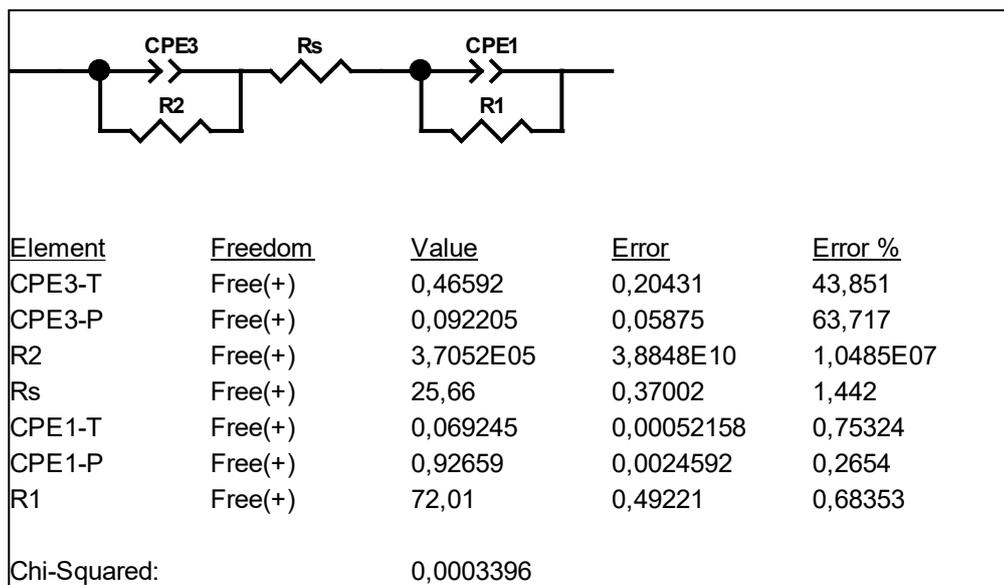


Figura 3 – Modelo de circuito elétrico equivalente e respectivos parâmetros, CPE é dado em F, R é dado em ohms, após adição de inóculo com *Shewanella oneidensis* (480 h).

Desta forma, nota-se que os circuitos equivalentes para os períodos de 144h, 288h e 432h são iguais entre si, uma vez que o comportamento do ensaio de impedância para estes dias apresentou características semelhantes.

5.3. Análise do Desempenho do Tratamento do Esgoto Sanitário pela Redução de DQO

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

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

Foi verificado que a eficiência do consumo de matéria orgânica em CCM pode alcançar níveis ainda mais altos. Uma pesquisa que empregou efluente doméstico de uma fossa séptica em um sistema construído com duas câmaras, presença de MTP e eletrodos de grafite, atingiu

valores superiores a 90% de DQO ao longo de 52 dias de operação (CANO; CANO; NOLASCO, 2017).

A análise de DQO deste trabalho, após o período de operação de 23 dias, resultou em uma média de 244,2 mgO₂/L. Conhecendo-se ambos os resultados (antes e depois do período de incubação) deste parâmetro, é possível determinar a eficiência do tratamento. A tabela 3 exibe os resultados das amostras filtradas e não filtradas e os dados estatísticos calculados.

Tabela 3 - Valores de DQO analisados pós-tratamento em amostras filtradas e não filtradas.

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

Fonte: Os autores, 2019.

Foi calculada a média das eficiências relativas às amostras filtradas e não filtradas, e obteve o resultado de aproximadamente 71% de remoção de DQO.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

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

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

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

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

7. REFERÊNCIAS

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

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

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. 2015. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

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

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

CANO, V.; CANO, J.; NOLASCO, M. A. Avaliação de célula a combustível microbiana no tratamento de efluente sintético visando remoção de matéria orgânica e geração de energia.

Trabalho apresentado ao 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 2017.

DAUD, S. M.; DAUD, W. R. W.; KIM, B. H.; SOMALU, M. R.; BAKAR, M. H. A.; MUCHTAR, A.; JAHIM, J. M.; LIM, S. S.; CHANG, I. S. Comparison of performance and ionic concentration gradient of two-chamber microbial fuel cell using ceramic membrane (CM) and cation exchange membrane (CEM) as separators. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 365–376, 2018.

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

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

JOHN, A.M.S.; LOPES, B.C.V. **Acompanhamento da geração de potencial elétrico por célula combustível microbiana**. 2013. 72p. Trabalho de Conclusão (Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba. 2013.

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

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

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

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

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

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER. **SMEWW 5220 D:** chemical oxygen demand (COD). U.S., 2018.