



**UNIVERSIDADE DO ALGARVE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**MONTAGEM DE UM SISTEMA LABORATORIAL DE CÉLULAS DE  
COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS**

**VITOR MANUEL LOPES MENDES**

**DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Trabalho efetuado sob a orientação de: PROF. RAÚL BARROS**

**2013**

**UNIVERSIDADE DO ALGARVE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**MONTAGEM DE UM SISTEMA LABORATORIAL DE CÉLULAS DE  
COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS**

**VITOR MANUEL LOPES MENDES**

**DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Trabalho efetuado sob a orientação de: PROF. RAÚL BARROS**

**2013**

# **MONTAGEM DE UM SISTEMA LABORATORIAL DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS**

Declaro ser o autor deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.

-----, -----, -----, -----

-----

A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## **Agradecimentos**

Uma tese é uma etapa da evolução contínua do conhecimento que deveria ser privilegiado por todos independentemente da área que estão ou querem ser inseridos mas, não deixa de ser uma etapa com uma participação conjunta que só é possível com a estreita e voluntária colaboração de que me posso considerar beneficiário.

Assim e correndo o risco de não mencionar alguém que não deixarei de considerar com tanto apreço como aos restantes quero agradecer:

Ao meu orientador, o Professor Raúl Barros, por ter acolhido a minha proposta de investigação algo “estranha” em face do pouco conhecimento científico que havia no nosso país e por, em todos os momentos se demonstrar disponível para ajudar estando eu até ciente que por vezes terá prejudicado a sua vida particular.

À Professora Emilia Costa e Professora Sara Raposo por me terem acolhido no laboratório 2.40 disponibilizando-me todos os meios necessários sem qualquer restrição para o desenvolvimento do meu trabalho.

À Professora Alexandra Cravo pela cedência de equipamento de ensaio que se revelou extremamente importante no desenrolar da investigação.

Aos meus colegas de outros cursos, Brígida, Fábio e Ana com quem compartilhei o espaço do laboratório e que se disponibilizaram para colaborar sempre que foi necessário para esclarecimento ou uso de materiais e equipamentos que necessitei.

À empresa ÁGUAS DO ALGARVE, S.A., pela disponibilização da “matéria-prima” para a realização dos testes.

À Exide Technologies Lda, por se ter disponibilizado através do Eng.º José Barreiros a fornecer materiais de separadores de baterias para realização de testes

À minha mulher e aos meus filhos pela compreensão que tiveram pelo tempo que dispendi nesta minha fase de evolução do conhecimento.

# MONTAGEM DE UM SISTEMA LABORATORIAL DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

## Resumo

O presente trabalho objetiva a montagem em escala laboratorial de um grupo de 6 protótipos de Células de Combustível Microbianas (CCM) de Câmara Simples pretendendo constituir um contributo de desenvolvimento de processos anaeróbios para tratamento de águas residuais em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) e produção simultânea de energia elétrica.

Em fase preliminar procede-se à montagem de um sistema laboratorial composto por 3 conjuntos de protótipos em duplicados com 3 granulometrias de carvão ativado granular (GAC).

Os princípios que fundamentam a seleção do protótipo tipo são uma câmara anódica tubular totalmente preenchida com GAC para facilitar a fixação de biofilmes e a diminuição do espaçamento entre elétrodos com a interposição de um separador para reduzir a resistência interna.

A experiência laboratorial inicia-se com uma fase de aclimação com **Água residual artificial** e sequencialmente com água residual recolhida na ETAR Faro-Noroeste. Na etapa final a carga orgânica da água residual é incrementada com adição de Acetato de sódio.

Os ensaios decorrem em modo de fluxo contínuo. São testados e comparados três tempos de contacto do afluente com o GAC (3, 10 e 30 horas), a combinação destes com dois separadores designados por Daramic HP 200 e GF/A e sem qualquer separador. Finalmente é efetuado um teste incrementando 6 a 8 vezes a carga orgânica do afluente.

O desempenho é aferido através do traçado de curvas de polarização, curvas de potência e da percentagem de remoção da Carência Química de Oxigénio (CQO).

Conclui que em alguns testes as eficiências de remoção de CQO são adequadas à legislação em vigor, que o aumento e tipo de carga orgânica do afluente e a operação sem separadores incrementam a diferença de potencial e reduzem a resistência interna e que as granulometrias do GAC testadas tiveram pouco efeito na avaliação dos parâmetros considerados.

Palavras chave: *Célula de Combustível Microbiana, biofilme, separador, energia*

# **ASSEMBLY OF A MICROBIAL FUEL CELLS LABORATORY SYSTEM FOR ENERGY RECOVERY AND DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT**

## **Abstract**

The present study aims to mount a group of six prototypes of Single Chamber Microbial Fuel Cells (SCMFC) in a laboratory scale intending to make a substantial contribution to the development of anaerobic processes for wastewater treatment in Wastewater Treatment Plants (WWTP) and simultaneous electricity production.

In the preliminary phase proceeds to the assembly of a laboratory system consisting of 3 sets of prototypes in duplicate with three granular activated carbon (GAC) granulometry.

The principles that underlying the selection of the prototype are a tubular anode chamber completely filled with granular activated carbon (GAC) to facilitate the establishment of biofilms and the decrease of the spacing between electrodes by interposing a separator to reduce the internal resistance.

The laboratory experience begins with an acclimatization phase using artificial Wastewater and sequentially with a wastewater collected in Faro-Northwest WWTP. In the final step the organic load of the wastewater is increased with the addition of sodium acetate.

The tests take place in continuous flow mode. Are tested and compared three contact times of the influent with the GAC (3, 10 and 30 hours), the combination of these with the use of two separators designated by Daramic HP 200 and GF/A, and without separators. Finally a test is performed increasing 6-8 times the organic load of the influent.

The performance is measured by tracing the polarization curves, power curves and the Chemical Oxygen Demand (COD) removal rate.

Concludes that in some tests COD removal efficiencies are appropriate to the existing legislation, that the increase and type of organic load of the influent and operation without separators increment the potential difference and lower the internal resistance and the GAC particle size tested had little effect on the evaluation of the considered parameters.

**Keywords:** *Microbial Fuel Cell, biofilm, separator, energy*

## Índice

AGRADECIMENTOS .....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT.....	IV
ÍNDICE.....	V
LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	XI
ABREVIATURAS.....	XIII
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1. INTRODUÇÃO .....	1
1.2. OBJECTIVOS .....	4
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	5
1.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
1.5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO ATUAL DE CONHECIMENTOS .....	12
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
2.1. MATERIAIS.....	29
2.1.1. Dispositivo de teste .....	30
2.1.2. Sistema laboratorial de teste.....	31
2.2. MÉTODOS .....	36
2.2.1. Modo de operação .....	36
2.2.2. Descrição das tarefas .....	38
2.2.3. Ensaios .....	40
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
3.1. RESULTADOS.....	44
3.1.1. Evolução da diferença de potencial.....	44
3.1.2. Carga orgânica do afluente.....	46
3.1.3. Gradientes de pH.....	47
3.1.4. Análise do desempenho dos protótipos nos ensaios.....	48
3.1.4.1. Teste DARAM .....	48
3.1.4.2. Teste GFA1 .....	51
3.1.4.3. Teste SS.....	54
3.1.4.4. Teste GFA2 .....	57

3.1.4.5. Teste GFA3 .....	60
3.1.5. Comparações e correlações das variações.....	64
3.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	82
3.2.1. Carga orgânica do afluente e diferença de potencial.....	82
3.2.2. Percentagem de remoção de CQO .....	85
3.2.3. Resistência interna.....	86
3.2.4. Densidade de potência.....	87
3.2.5. Eficiência coulômbica.....	89
<b>4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....</b>	<b>91</b>
4.1. CONCLUSÕES .....	91
4.2. RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	93
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>94</b>
ANEXO 1 .....	101
CURVAS DE POLARIZAÇÃO E DE POTÊNCIA.....	101
ANEXO 2 .....	115
VARIAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA DOS AFLUENTES E EFLUENTES EM TERMOS DE CQO .....	115

## Lista de figuras

- Figura 1.1** – Evolução em % de população portuguesa servida por sistemas públicos de abastecimento de água, sistemas de drenagem de águas residuais e ETARs entre 1991 e 2009. Fontes/Entidades: INE (até 2005); INAG/MAOT (a partir de 2006), PORDATA... 1
- Figura 1.2** - Balanço de Carbono e de Energia em tratamentos aeróbios e anaeróbios de águas residuais incluído em (Cheng 2009) depois de adaptado de Van Lier *et al.* (2008). ..... 3
- Figura 1.3** - Diagrama generalizado incluído em (Lovley 2006) de uma CCM de câmara simples com o cátodo em contacto com o ar. Todos os elementos representados podem variar em composição e geometria. .... 8
- Figura 1.4** - Curva de polarização geralmente dividida em três Zonas: (1) a partir da OCV com corrente zero, há uma diminuição acentuada da tensão inicial: nesta zona as perdas de ativação são dominantes, (2) a tensão cai mais lentamente e a queda de tensão é aproximadamente linear com a corrente: nesta zona as perdas óhmicas são dominantes, (3) existe uma queda rápida da tensão em correntes maiores: nesta zona as perdas concentradas (efeitos de transporte de massa) são dominantes (Rabaey *et al.*, 2005). ..... 11
- Figura 1.5** - Parâmetros importantes na formação de biofilmes em sistemas bioeletroquímicos. A área de sobreposição dos três tipos de parâmetros seria a zona fértil para atingir o desempenho ideal. Diagrama incluído em (Borole *et al.* 2011). ..... 22
- Figura 2.1** - Modelo de CCM utilizado em Jiang e Li (2009).  $R_{ext}$  – Resistência externa do circuito eléctrico. .... 31
- Figura 2.2** - Sistema laboratorial completo composto por três conjuntos de protótipos com características similares entre si (duplicados). ..... 33
- Figura 2.3** - Pormenores de elementos de construção dos protótipos. **A** - Construção do cátodo: aplicação de camada de PTFE; **B** – Face do cátodo em contacto com o ar e ligação flangeada para operação e manutenção da CCM; **C** – Câmara anódica preenchida com GAC e eléctrodo de grafite ligado a circuito eléctrico externo; **D e E** – Separador Daramic após período de operação (em fase de substituição); **F** - Câmara anódica totalmente preenchida com GAC e junta de vedação em EPDM; **G** - Fase de colocação de separador GF/A (filtro de fibra de vidro); **H** – Colocação de cátodo sobre separador GF/A; **I** - Separador GF/A após período de operação. .... 35

<b>Figura 2.4</b> - Plano de trabalhos com a evolução das tarefas. DARAM – separador Daramic HP 200; GF/A – separador de fibra de vidro GF/A; SS – sem separador .....	40
<b>Figura 2.5</b> - Curva de polarização típica de uma CCM. A OCV é a tensão máxima da célula obtida quando não há fluxo de corrente. A $R_{int}$ pode ser estimada pela inclinação da curva de polarização (cell voltage) e a curva de potência fornece a densidade de potência a um certo valor da densidade de corrente. Esquema e descrição apresentada em (Heijne 2010). .....	42
<b>Figura 2.6</b> - Curva de polarização e curva de densidade de potência para o protótipo P6 obtida em teste realizado em 5 de Dezembro de 2012. Os valores encontrados são: OCV = 187,5 mV; Densidade de Potência máxima = 16,01 mW/m <sup>2</sup> ; $R_{int}$ = 248 $\Omega$ .....	43
<b>Figura 3.1</b> - Evolução da diferença de potencial durante a totalidade do período experimental com identificação dos testes efetuados. <b>P1 a P6</b> – Protótipos.....	45
<b>Figura 3.2</b> - Variação da carga orgânica do afluente (CQO). AR – Água residual. ....	47
<b>Figura 3.3</b> - Teste <b>DARAM</b> . Evolução da diferença de potencial entre o 22.º e 60.º dia. <b>EBCT</b> - Tempo de contacto; <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	49
<b>Figura 3.4</b> - Teste <b>DARAM</b> . Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P2 (OCV = 173 mV, DP = 15,0 mW/m <sup>2</sup> , $R_{ext}$ = 250 $\Omega$ , EBCT = 3 horas).....	49
<b>Figura 3.5</b> - Teste <b>GFA1</b> . Evolução da diferença de potencial entre o 62.º e 71.º dia. <b>EBCT</b> - Tempo de contacto; <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	52
<b>Figura 3.6</b> - Teste <b>GFA1</b> . Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P2 (OCV = 235 mV, DP = 25,3 mW/m <sup>2</sup> , $R_{ext}$ = 250 $\Omega$ , EBCT = 30 horas).....	52
<b>Figura 3.7</b> - Teste <b>SS</b> . Evolução da diferença de potencial entre o 72.º e 82.º dia. <b>EBCT</b> - Tempo de contacto; <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	55
<b>Figura 3.8</b> - Teste <b>SS</b> . Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P6 (OCV = 285 mV, DP = 43,2 mW/m <sup>2</sup> , $R_{ext}$ = 200 $\Omega$ , EBCT = 3 Horas).....	55
<b>Figura 3.9</b> - Teste <b>GFA2</b> . Evolução da diferença de potencial entre o 102.º e 121.º dia. <b>EBCT</b> - Tempo de retenção; <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	58
<b>Figura 3.10</b> - Teste <b>GFA2</b> . Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P6 (OCV = 196 mV, DP = 17,1 mW/m <sup>2</sup> , $R_{ext}$ = 350 $\Omega$ , EBCT = 3 horas).....	58

<b>Figura 3.11</b> - Teste <b>GFA3</b> . Evolução da diferença de potencial entre o 122.º e 134.º dia. <b>EBCT</b> - Tempo de contacto; <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	61
<b>Figura 3.12</b> - Teste <b>GFA3</b> . Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P6 (OCV = 309 mV, DP = 112,7 mW/m <sup>2</sup> , R <sub>ext</sub> = 109 Ω, EBCT = 30 horas).....	62
<b>Figura 3.13</b> - Curvas de Potência correspondentes a todos os testes efetuados com o protótipo P6 (EBCT = 30 horas). <b>A</b> – Comparação entre o Teste GFA3 e os restantes. <b>B</b> – Pormenor das Curvas de Potência nos Testes DARAM, GFA1, SS e GFA2. ....	62
<b>Figura 3.14</b> - Variação da Percentagem de Remoção de CQO nos testes <b>A</b> – DARAM; <b>B</b> – GFA1; <b>C</b> – SS; <b>D</b> – GFA2; <b>E</b> – GFA3. ....	65
<b>Figura 3.15</b> - Variação da Resistência Interna nos testes <b>A</b> – DARAM; <b>B</b> – GFA1; <b>C</b> – SS; <b>D</b> – GFA2; <b>E</b> – GFA3.....	66
<b>Figura 3.16</b> - Variação da Densidade de Potência nos testes <b>A</b> – DARAM; <b>B</b> – GFA1; <b>C</b> – SS; <b>D</b> – GFA2; <b>E</b> – GFA3.....	67
<b>Figura 3.17</b> - Variação da Eficiência Coulômbica nos testes <b>A</b> – DARAM; <b>B</b> – GFA1; <b>C</b> – SS; <b>D</b> – GFA2; <b>E</b> – GFA3.....	68
<b>Figura 3.18</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. As variações com acrécimo (+) e redução (-) resultam da comparação entre o teste mais recente ( <b>GFA1</b> ) e o anterior ( <b>DARAM</b> ). ....	71
<b>Figura 3.19</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. As variações com acrécimo (+) e redução (-) resultam da comparação entre o teste mais recente ( <b>SS</b> ) e o anterior ( <b>GFA1</b> ). ....	73
<b>Figura 3.20</b> - Evolução das diferenças de potencial dos dois testes em comparação. <b>A</b> – teste <b>GFA1</b> , <b>B</b> – Teste <b>GFA2</b> . <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	76
<b>Figura 3.21</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. Os coeficientes resultam da relação <b>GFA2/GFA1</b> . ....	77
<b>Figura 3.22</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. As variações com acrécimo (+) e redução (-) resultam da comparação entre o teste mais recente ( <b>GFA3</b> ) e o anterior ( <b>GFA2</b> ). ....	79

<b>Figura 3.23</b> – Relação aproximada entre a a carga orgânica do afluente (CQO) e a evolução da diferença de potencial durante o período experimental. <b>P1 a P6</b> – Protótipos. ....	83
<b>Figura 3.24</b> – Taxa de carga orgânica (OLR) em todos os testes em função do EBCT (3, 10 e 30 horas). ....	88
<b>Figura A1.1</b> – Curvas de Polarização e de Potência no teste DARAM com EBCT = 10 horas (22-11-2012). <b>P1 a P6</b> – Protótipos.....	102

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.1</b> - Desafios para o desenvolvimento das CCMs.....	15
<b>Tabela 1.2</b> - Produção de Energia e Resistência Interna de CCMs (adaptado de Zhang <i>et al.</i> 2009).....	26
<b>Tabela 2.1</b> - Características do separador Daramic HP 200.....	33
<b>Tabela 2.2</b> - Características do separador GF/A.....	34
<b>Tabela 3.1</b> - Teste <b>DARAM</b> . Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho. 50	
<b>Tabela 3.2</b> - Teste <b>DARAM</b> . Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho. ....	51
<b>Tabela 3.3</b> - Teste <b>GFA1</b> . Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho. ....	53
<b>Tabela 3.4</b> - Teste <b>GFA1</b> . Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho. ....	54
<b>Tabela 3.5</b> - Teste <b>SS</b> . Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho. ....	56
<b>Tabela 3.6</b> - Teste <b>SS</b> . Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho. ....	57
<b>Tabela 3.7</b> - Teste <b>GFA2</b> . Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho. ....	59
<b>Tabela 3.8</b> - Teste <b>GFA2</b> . Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho. ....	60
<b>Tabela 3.9</b> - Teste <b>GFA3</b> .Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho. ....	63
<b>Tabela 3.10</b> - Teste <b>GFA3</b> . Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho. ....	63
<b>Tabela 3.11</b> - Classificação das correlações.....	69
<b>Tabela 3.12</b> - Correlação entre parâmetros de desempenho (+, correlação positiva, -, correlação negativa). ....	70
<b>Tabela 3.13</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho .....	71
<b>Tabela 3.14</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho .....	74
<b>Tabela 3.15</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho .....	77
<b>Tabela 3.16</b> - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho .....	79

**Tabela 3.17** - Comparação de diferenças de potencial obtidas com águas residuais com cargas orgânicas similares. HRT – Tempo de retenção; EBCT – Tempo de contacto..... 84

## Abreviaturas

**CCM** - Célula de Combustível Microbiana

**CQO** - Carência Química de Oxigênio

**CQO<sub>afluente</sub>** - Concentração da carga orgânica do afluente

**CQO<sub>afluente</sub> – CQO<sub>efluente</sub>** - Diferença entre a CQO do afluente e a CQO do efluente

**E** - Diferença de potencial

**EBCT** (Empty Bed Contact Time) – Tempo de contacto do afluente com o GAC na câmara anódica

**EP<sub>grCQOremovida</sub>** - Energia produzida por grama de CQO removida

**ETAR** - Estação de Tratamento de Águas Residuais

**GAC** - Carvão ativado granulado

**I** - Intensidade da Corrente

**OCV** (Open Circuit Voltage) – Tensão em circuito aberto ( $I = 0$ )

**OLR** (Organic Loading Rate) - Taxa de carga orgânica

**R<sub>ext</sub>** - Resistência Exterior

**R<sub>int</sub>** - Resistência Interna

**V<sub>RemoçãoCQO</sub>** - Velocidade de Remoção de CQO

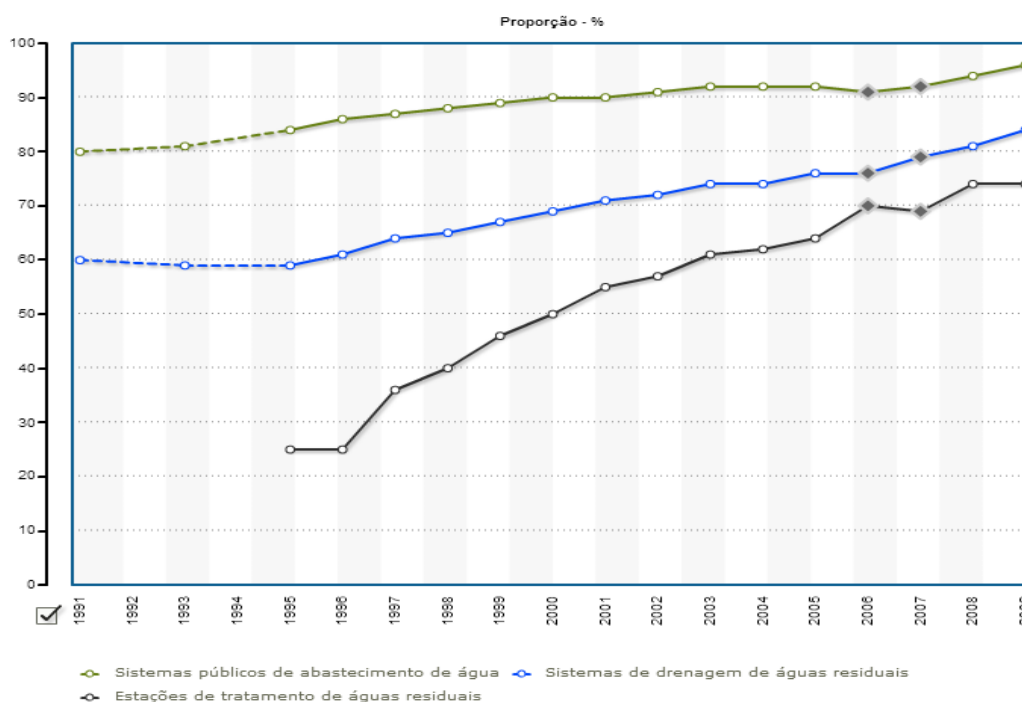
**$\Delta$ CQO** - Variação da CQO entre o afluente e o efluente

# 1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

## 1.1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) em termos de consumo de energia de elétrica, de que são grandes consumidoras, é um objetivo que já desde há muito tempo tem preocupado os governos e investigadores de todo mundo. O presente estudo tem como enquadramento a perceção real de que o tratamento de águas residuais representa aproximadamente 1,5% dos consumos totais de energia elétrica nos países desenvolvidos (Logan 2008) e tem aumentado significativamente para cumprimento da legislação.

A necessidade de tratamento e o volume de efluentes domésticos tem também sido sujeito a um crescimento muito acentuado decorrente da construção de infraestruturas de saneamento básico, novas ou remodeladas, contribuindo para que os caudais que são sujeitos a tratamento sejam muito superiores e conseqüentemente ocasionando a construção de um maior número de ETARs como representado na **Figura 1.1** que reproduz a evolução verificada em Portugal entre 1991 e 2009.



**Figura 1.1** – Evolução em % de população portuguesa servida por sistemas públicos de abastecimento de água, sistemas de drenagem de águas residuais e ETARs entre 1991 e 2009. Fontes/Entidades: INE (até 2005); INAG/MAOT (a partir de 2006), PORDATA.

Acompanhando a melhoria do nível de vida das populações, no que se refere à salubridade do ambiente em geral e das próprias áreas onde habitam e/ou trabalham têm sido construídas inúmeras ETARs de pequenas, médias e grandes dimensões. Salvaguardando casos pontuais de algumas que atingem dimensões e capacidades de tratamento mais elevadas, situadas junto dos pólos populacionais mais desenvolvidos, estas são, na generalidade de pequena ou média dimensão.

A falta de escala é um fator determinante relativamente ao tipo e fases de tratamento de águas residuais adotadas assim como para decisão sobre soluções que são passíveis de ser implementadas para recuperação de energia. Essa contribuição seria desejada para atingir a sustentabilidade do respetivo funcionamento ambicionando a anulação da pegada de carbono que lhes está associada mas, muitas ETARs não processam caudais compatíveis com as tecnologias mais correntes. Segundo Stillwell *et al.*(2010), com base em estudo efetuado nos Estados Unidos, é necessário um caudal superior a 18.900 m<sup>3</sup>/dia para que a produção de biogás se torne rentável. Em termos de enquadramento, refere-se que a ETAR de Vilamoura, que é uma das que provavelmente na presente data trata maiores volumes de águas residuais do Algarve, atingiu entre 2009 e 2011 um caudal médio diário máximo próximo dos 19.000 m<sup>3</sup> em Agosto de 2010 (o mês de Agosto habitualmente corresponde ao de maior concentração de residentes no concelho de Loulé) mas nos restantes meses este caudal tem sido muito reduzido, por exemplo, 10.000 m<sup>3</sup>/dia em Novembro de 2011 pelo que, em situações similares a investigação de tecnologias mais adequadas poderá ser adequada.

Na generalidade, as ETARs utilizam três etapas fundamentais com algumas variantes, que assentam em fases de tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento primário encontra-se dimensionado para uma separação física de sólidos suspensos sedimentáveis, o tratamento secundário para um tratamento biológico visando a degradação de matéria orgânica recorrendo a processos aeróbios e anaeróbios com intervenção de microrganismos e o tratamento terciário constitui-se como uma “afinação” das características finais compatibilizadas com o meio recetor.

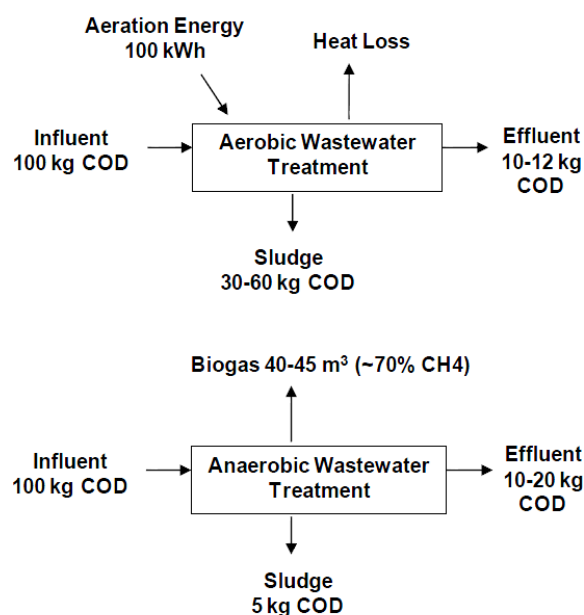
Em grande parte das ETARs têm sido implementadas etapas de tratamento de efluentes que incluem fases secundárias em que a tecnologia mais utilizada é a dos reatores de lamas ativadas.

Sendo a Carência Química de Oxigénio (CQO) um parâmetro que constitui um indicador do grau de poluição de um efluente que tem que ser reduzido para níveis compatíveis com a

legislação em vigor, tem-se verificado que os sistemas de lamas ativadas demonstram uma grande eficiência na respectiva redução atingindo valores próximos dos 100%.

No entanto, um sistema de lamas ativadas é um processo de tratamento de águas residuais aeróbio sendo um grande consumidor de energia elétrica devido às elevadas necessidades de arejamento e agitação, e origina subprodutos que têm que ser sujeitos a tratamentos complementares.

Os processos de tratamento anaeróbios têm sido alvo de investigação acentuada porque além de permitirem o aproveitamento de energia elétrica através da recuperação do biogás, apresentam vantagens relativamente aos processos aeróbios no que se refere à produção de lamas. Apenas cerca de 5% da CQO da água residual num processo anaeróbio é convertida em lamas, quando num processo de tratamento aeróbio essa conversão da CQO em lamas se pode situar entre 30 e 60% (Cheng 2009). Na **Figura 1.2** está representado o balanço de carbono e de energia comparado entre os dois tipos de processos de tratamento.



**Figura 1.2** - Balanço de Carbono e de Energia em tratamentos aeróbios e anaeróbios de águas residuais incluído em Cheng (2009) depois de adaptado de Van Lier *et al.* (2008).

O tratamento e eliminação de lamas de depuração de águas residuais representa cerca de metade, chegando a atingir 60%, do custo total do tratamento de águas residuais numa ETAR

(Wei *et al.* 2003), pelo que se justifica plenamente a adoção de alternativas mais económicas desde que a eficiência continue a ser garantida.

Uma das tecnologias que se tem assumido como promissora, atendendo à evolução registada nos últimos 20 anos, são as Células de Combustível Microbianas (CCM). Estas são uma potencial alternativa aos tratamentos secundários (Logan *et al.* 2006; Fornero *et al.* 2010), dado que podem potenciar a utilização de processos anaeróbios de tratamento de efluentes, substituindo parcialmente os aeróbios, o que permite a redução do volume de lamas produzidas nesta fase de processamento das águas residuais (Rabaey e Verstraete 2005).

Adicionalmente apresentam a vantagem de produzir energia eléctrica directamente a partir da matéria orgânica que é removida das águas residuais (Rabaey e Verstraete 2005; Logan *et al.* 2006; Lefebvre *et al.* 2011; Puig *et al.* 2011; Sutton *et al.* 2011).

Tendo, no entanto que competir com outras técnicas de produção de energia já implementadas em ETARs como é o caso da digestão anaeróbia, as CCMs terão como patamar mínimo de produção de energia eléctrica um valor de  $400 \text{ Wm}^{-3}$ , para justificar o respetivo desenvolvimento, constituindo assim uma verdadeira opção que pode ainda passar por representar uma complementaridade aos tratamentos já existentes (Pham *et al.* 2006).

No que se refere à remoção de poluentes, tendo como base de análise a percentagem de remoção de CQO, têm sido atingidos níveis de eficiência similares aos conseguidos nos sistemas de lamas ativadas (Liu *et al.* 2004b; You *et al.* 2006; Ghangrekar e Shinde 2008; Jiang e Li 2009; Hays *et al.* 2011).

## **1.2. OBJETIVOS**

Os objetivos da investigação realizada foram direccionados para a montagem de um sistema laboratorial de CCMs. Pretende ser um contributo para o desenvolvimento de uma tecnologia que se encontra ainda numa fase inicial de evolução mas que não poderá deixar de se considerar extremamente significativa atendendo ao interesse que tem suscitado na comunidade científica, em parte motivado pelos bons resultados obtidos nos últimos 20 anos.

O crescente aumento de rendimento e utilização de materiais menos dispendiosos apresentam perspectivas de, num futuro próximo, se afigurar como muito provável a viabilização da respetiva transposição para uma escala real (Rozendal *et al.* 2008).

No presente trabalho pretende-se aplicar o conhecimento atual ao desenvolvimento de uma tecnologia emergente cuja maior aplicação está focada para a substituição do tratamento secundário efetuado por sistemas de lamas ativadas.

Como estratégia inicial, foram estudados os procedimentos já utilizados em laboratório por outros investigadores numa tentativa de aferir as principais dificuldades que têm sido identificadas como entraves a uma maior evolução, assim como os que levaram a resultados com maior sucesso. Selecionaram-se os aspetos que se julgaram mais relevantes e acessíveis para implementação na experiência, em termos de desempenho e custos, nomeadamente, por terem originado rendimentos superiores, representarem um potencial de aumento de rendimento, ou ainda que, mesmo produzindo bons resultados em condições experimentais específicas, não foram testados com afluentes orgânicos compatíveis, ou similares aos encontrados em ETARs.

A aplicação laboratorial objeto dos testes teve então como ponto de partida os resultados obtidos em outros trabalhos já efetuados, os conhecimentos atuais da tecnologia e experiências em curso e pretende estabelecer uma base de conhecimento experimental com a aquisição de competências para o desenvolvimento desta tecnologia específica, motivar e mobilizar mais contributos para que a respetiva evolução tenha continuidade.

Para que tal se torne viável é imperativa a exploração da utilização de materiais de grande disponibilidade no contexto atual, de baixo custo, fácil manutenção, rendimentos máximos e exequibilidade de construção compatível com a interposição em sistemas já existentes.

Pretende-se obviar a necessidade de realizar investimentos avultados e aproximar as CCMs de um patamar de decisão que represente uma verdadeira alternativa económica aos sistemas existentes tendo como objetivo final o encontro de soluções que tornem as ETARs auto-sustentáveis em termos de consumos de energia elétrica, ou mesmo exportadoras deste recurso, por redução drástica dos gastos energéticos e/ou possibilidade de se tornarem produtoras.

### **1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE**

O âmbito e abrangência desta tese estão direcionados para fornecer um contributo para que as Células de Combustível Microbianas sejam consideradas como uma tecnologia em que é

importante investir meios técnicos e financeiros. Os potenciais benefícios obtidos poderão estar associados a significativas reduções dos custos totais de operação das ETARs.

A orientação da tese encontra-se focada para a montagem de um sistema laboratorial composto por seis protótipos comportando vários cenários de funcionamento e combinação de materiais. Pretende-se comprovar que existe a possibilidade de efetuar o tratamento de águas residuais por via anaeróbia e simultaneamente produzir energia elétrica transformada diretamente por microrganismos exoeletrogénicos presentes nas mesmas.

No **Capítulo 1** é feita uma introdução para o enquadramento das CCMs nos processos de tratamento de águas residuais e uma breve descrição dos objetivos que se pretendem com os testes estando estes concentrados ou com possibilidade de representarem uma perspetiva de futuramente constituírem uma alternativa aos sistemas de tratamento secundário ou outros dessas águas residuais urbanas.

Neste capítulo serão também descritos os fundamentos teóricos aplicáveis à tecnologia e métodos de análise de desempenho das CCMs que com comprovado sucesso, têm sido utilizados pelos departamentos de investigação mais marcantes no estudo da tecnologia e que têm conduzido a uma relativa normalização de procedimentos, bases de análise e comparação entre protótipos.

Adicionalmente é feita uma descrição da respetiva evolução até à fase de conhecimento atual, e uma revisão bibliográfica exaustiva para aferição do estado da arte desta tecnologia. Será dada maior relevância à documentação técnica mais relacionada com as CCMs de câmara simples e cátodo em contacto com o ar, em cujos procedimentos se encontrem incluídos materiais de baixo custo, fluxos contínuos e que utilizam afluentes orgânicos complexos como as águas residuais urbanas.

No **Capítulo 2** procede-se à descrição dos materiais, equipamentos e métodos utilizados nos testes efetuados assim como dos princípios e metas que justificaram a respetiva seleção para os objetivos pretendidos.

No **Capítulo 3** apresentam-se os resultados dos testes efetuados. Estes serão, sempre que possível, discutidos à luz dos fundamentos teóricos que previsivelmente lhes deram origem.

Serão efetuadas comparações resultantes da combinação da utilização de diferentes tipos de separadores, ou da respetiva ausência, três granulometrias de carvão ativado granulado (GAC) que preenche a câmara anódica e três tempos de retenção (Empty Bed Contact Time, EBCT) traduzidos numa variação do tempo de contato do afluyente orgânico com o GAC de 3, 10 e 30 horas.

No **Capítulo 4** apresentam-se as conclusões retiradas dos testes laboratoriais e propõe-se, em termos de recomendações, a implementação de ações futuras que poderão contribuir para o desenvolvimento das CCMs orientadas para a substituição a curto prazo de sistemas de tratamento secundário aeróbios por anaeróbios dado que permitirão reduzir significativamente os consumos energéticos e minimizar os custos e impactos ambientais associados ao tratamento de águas residuais no contexto atual dos tipos de tratamento mais generalizados.

#### **1.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

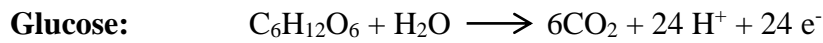
As CCMs são dispositivos que utilizam microrganismos para catalisar a conversão de energia química de compostos orgânicos em energia elétrica (Cheng e Logan 2011).

Assim, microrganismos anaeróbios oxidam o material orgânico na câmara do ânodo, produzindo dióxido de carbono, protões e eletrões.

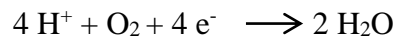
As CCMs têm grande potencial como tecnologia destinada à produção de bioenergia sustentável, dada a sua capacidade para produzir eletricidade enquanto simultaneamente tratam as águas residuais (Logan e Regan 2006; Cheng e Logan 2011).

Os eletrões são conduzidos através de um circuito externo a um cátodo e os protões “migram” através de uma membrana seletora, que impede a passagem de oxigénio para o interior da câmara anódica, para um cátodo que se encontra em contacto com o oxigénio contido no ar, borbulhado na câmara do cátodo ou em contacto direto com este. O oxigénio participa como aceitador de eletrões e, reagindo com os protões dá origem à formação de água. A reação global da CCM é a conversão do material orgânico biodegradável e de oxigénio a dióxido de carbono e água, gerando eletricidade no processo (Rachinski *et al.* 2010).

A título exemplificativo apresentam-se seguidamente as reações de oxidação que ocorrem na câmara anódica de dois afluentes orgânicos que têm sido utilizados em experiências com CCMs.

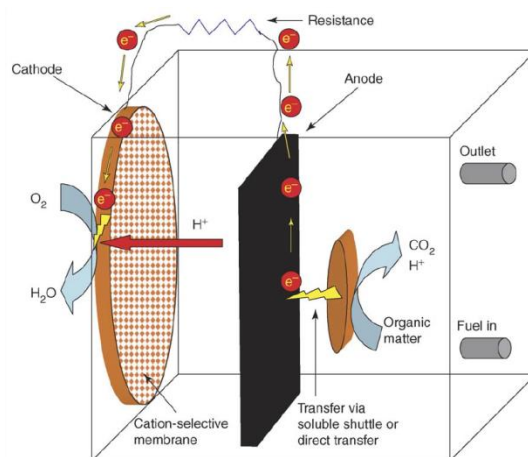


No cátodo a redução do oxigénio a água é efetuada de acordo com a seguinte reação:



Os eletrões que são conduzidos pelo circuito externo produzem uma diferença de potencial que pode representar uma fonte de energia adicional para ser utilizada em qualquer processo. Simultaneamente, na câmara anódica verifica-se a degradação da matéria orgânica com a conseqüente diminuição dos níveis de poluentes orgânicos presentes no afluente de entrada (Rachinski *et al.* 2010).

Na **Figura 1.3** apresenta-se um diagrama geral com o modo de funcionamento de uma CCM de câmara simples e cátodo em contacto com o ar.



**Figura 1.3** - Diagrama generalizado incluído em Lovley (2006) de uma CCM de câmara simples com o cátodo em contacto com o ar. Todos os elementos representados podem variar em composição e geometria.

Seguidamente apresentam-se os parâmetros de avaliação de desempenho principais mais correntemente utilizados para avaliação do desempenho das CCMs.

O desempenho geral de uma CCM é avaliado principalmente através da Potência e da Eficiência Coulômbica. A Potência, **P**, é calculada pela fórmula:

$$\mathbf{P} = \mathbf{IE} \quad (\text{W})$$

A diferença de potencial, **E**, é medida através de uma resistência exterior, **R<sub>ext</sub>**, fixada, e a Intensidade da corrente, **I**, é obtida através da Lei de Ohm:

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{R}_{\text{ext}}} \quad (\text{A})$$

Logo, a Potência é:

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{E}^2}{\mathbf{R}_{\text{ext}}} \quad (\text{W})$$

A Densidade de Potência, **DP**, geralmente é normalizada para uma característica dos protótipos e pode ser normalizada para a área projetada do ânodo, para a área projetada do cátodo, ou para o volume do reator (geralmente da câmara anódica).

$$\text{Área do ânodo (A}_{\text{An}}) \quad \mathbf{DP}_{\text{An}} = \frac{\mathbf{E}^2}{\mathbf{A}_{\text{An}} \mathbf{R}_{\text{ext}}} \quad (\text{W/m}^2)$$

$$\text{Área do cátodo (A}_{\text{Ac}}) \quad \mathbf{DP}_{\text{Ac}} = \frac{\mathbf{E}^2}{\mathbf{A}_{\text{Ac}} \mathbf{R}_{\text{ext}}} \quad (\text{W/m}^2)$$

$$\text{Volume (v)} \quad \mathbf{DP}_{\mathbf{v}} = \frac{\mathbf{E}^2}{\mathbf{v} \mathbf{R}_{\text{ext}}} \quad (\text{W/m}^3)$$

Em que **v** – é o volume do reator vazio

A Densidade da Corrente, **DC**, é a corrente normalizada para uma característica dos protótipos, apresentando-se seguidamente a correspondente à normalização para a área do cátodo, que foi efetivamente utilizada nos cálculos:

$$\text{Área do cátodo (A}_{\text{Ac}}) \quad \mathbf{DC}_{\text{Ac}} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{A}_{\text{Ac}} \mathbf{R}_{\text{ext}}} \quad (\text{A/m}^2)$$

A Eficiência Coulombica, **EC**, é definida como a razão do total de coulombs efetivamente transferidos ao ânodo a partir do afluente, e o máximo de Coulombs possível de transferir se toda a remoção de matéria orgânica do afluente produzisse corrente.

Quando é utilizado Acetato como afluente numa CCM a eficiência coulombica é uma medição direta da competição entre bactérias electrogénicas e metanogénicas (Sleutels *et al.* 2011).

Para um modo de alimentação do protótipo por fluxo contínuo a eficiência Coulômbica é calculada com base na corrente produzida em condições estacionárias através da seguinte fórmula (Logan *et al.* 2006):

$$EC = \frac{MI}{Fbq\Delta CQO}$$

em que: **EC** é a eficiência coulômbica (%), **M** é a massa molecular do oxigénio (32g O<sub>2</sub>/mol O<sub>2</sub>), **b** é o número de eletrões transferidos por mole de oxigénio (4), **ΔCQO** é a variação da CQO entre o afluente e o efluente (g O<sub>2</sub>/L), **q** é o caudal do afluente (L/s), **I** é a intensidade da corrente (A), **F** é a constante de Faraday (9.64853 x 10<sup>4</sup> C/mol).

A tensão em circuito aberto, geralmente designada na documentação especializada por **Open Circuit Voltage (OCV)** é a diferença de potencial que pode ser medida depois de algum tempo, na ausência de corrente. Esta diferença de potencial representa ainda o valor máximo que pode ser atingido numa CCM.

Numa CCM a tensão **E** (diferença de potencial) da célula medida é geralmente uma função linear da corrente e pode ser descrita através da seguinte fórmula:

$$E = OCV - IR_{int}$$

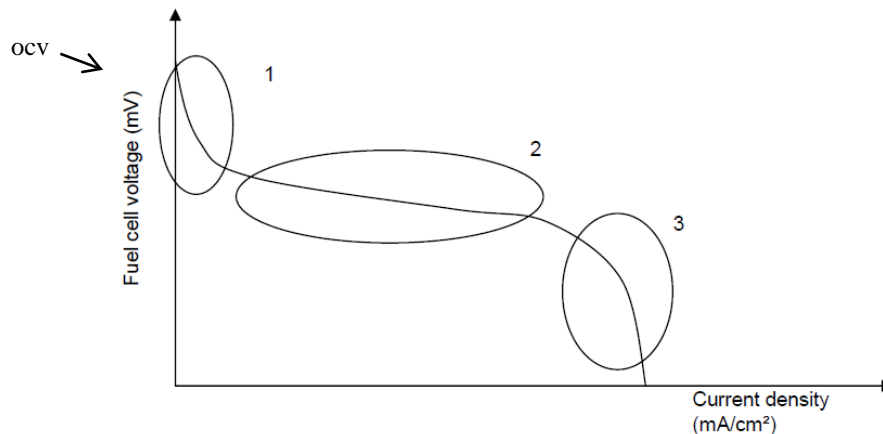
Em que: **IR<sub>int</sub>** é o somatório das perdas internas da CCM, que são proporcionais à corrente, **I**, produzida e á resistência interna do sistema, **R<sub>int</sub>**.

As perdas internas representam uma resistência à transferência de eletrões e estão diretamente relacionadas com a redução da diferença de potencial obtida e conseqüentemente, a eficiência energética.

Uma curva de polarização representa a diferença de potencial em função da densidade da corrente e é obtida através da variação da resistência exterior. Quando é utilizada uma resistência exterior variável para obter uma curva de polarização, a corrente e os valores de diferença de potencial devem ser obtidos somente quando as condições de estado pseudo-estacionário tiverem sido atingidas (Logan *et al.* 2006). Essas condições são variáveis para cada tipo de protótipo e devem ser confirmadas após o período de aclimação, ou seja, em fase

considerada como estável do funcionamento das CCMs. Em vários testes o tempo de estabilização após a alteração da resistência exterior situou-se entre 20 e 30 minutos.

Na **Figura 1.4** correspondente a uma curva de polarização estão representadas as reduções da diferença de potencial numa célula de combustível em função da variação da densidade da corrente.



**Figura 1.4** - Curva de polarização geralmente dividida em três Zonas: (1) a partir da OCV com corrente zero, há uma diminuição acentuada da tensão inicial: nesta zona as perdas de ativação são dominantes, (2) a tensão cai mais lentamente e a queda de tensão é aproximadamente linear com a corrente: nesta zona as perdas óhmicas são dominantes, (3) existe uma queda rápida da tensão em correntes maiores: nesta zona as perdas concentradas (efeitos de transporte de massa) são dominantes. Diagrama incluído em Rabaey *et al.* (2005).

As perdas ohmicas podem ser reduzidas recorrendo a várias estratégias entre as quais se destacam a diminuição do espaçamento entre os eléctrodos, a utilização de membranas com uma baixa resistividade, aumentando a condutividade do afluente até ao máximo tolerado pelas bactérias (Logan *et al.* 2006) ou mesmo retirando dos protótipos membranas e separadores.

### Velocidade de Remoção de CQO

$$V_{\text{RemoçãoCQO}} = \frac{\text{CQO afl.} - \text{CQO efl.}}{\text{EBCT}}$$

em que:  $V_{\text{RemoçãoCQO}}$  - Velocidade de Remoção de CQO (g O<sub>2</sub>/L.h); **CQO afl.** - carga orgânica do afluente (mg O<sub>2</sub>/ L); **CQO efl.** - carga orgânica do efluente (mg O<sub>2</sub>/ L); **EBCT** – Tempo de contacto do afluente com material da camara anódica (h).

### Taxa de carga orgânica (OLR)

A taxa de carga orgânica, mais correntemente identificada na documentação específica por Organic Loading Rate, (OLR) representa o efeito que a concentração do afluente e o caudal têm na produção de energia e na remoção de CQO e é calculada através da seguinte fórmula:

$$\text{OLR} = \frac{\text{CQO}_{\text{afl}} \times \text{Q}}{\text{V}}$$

em que: **OLR** – Taxa de carga orgânica (**Kg COD/m<sup>3</sup> dia**); **CQO<sub>afl</sub>** - carga orgânica do afluente (mg O<sub>2</sub>/ L); **Q** - Caudal diário expresso em m<sup>3</sup>/dia; **V** – volume da CCM (m<sup>3</sup>)

### Energia produzida por grama de CQO removido

$$\text{EPgrCQOremovida} = \frac{\frac{\text{E}^2}{\text{R}_{\text{ext}}}}{\text{CQO} \times \text{Q}}$$

Em que:

**EPgrCQOremovida** - Energia produzida por grama de CQO removida (Wh/gCQOremovida);  
**E** – Diferença de potencial (V); **R<sub>ext</sub>** – Resistência exterior (ohm); **CQO** – CQO removido (g/L);  
**Q** – Caudal através do sistema (L/h)

## 1.5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO ATUAL DE CONHECIMENTOS

Tem sido produzida a nível mundial, europeu e nacional, inúmera legislação relacionada com as cargas de matéria orgânica, nutrientes e outros poluentes que podem ser devolvidos ao ambiente no pressuposto de que estes se poderão considerar “admissíveis”.

Esses limites, por conhecimento mais aprofundado dos efeitos, ou conjugação de efeitos, adquiridos com base na investigação científica e experiência de funcionamento das ETARS já existentes, têm sido significativamente diminuídos e tornados mais abrangentes a substâncias sobre as quais se possuía pouca informação sobre as consequências que causavam. Assim, além de se registar um significativo aumento do número das ETARs construídas, nestas têm que se tratar volumes mais elevados de águas residuais e a eficiência tem que ser incrementada, com a conseqüente subida dos respetivos custos energéticos.

A investigação do presente estudo foi direcionada para um caso particular de afluente orgânico proveniente de uma ETAR situada em Faro, no Sul de Portugal, tendo-se considerado relevante a observação de condições específicas originadas pela maior concentração do efluente no Verão.

Apesar de se encontrarem inerentes vantagens competitivas em comparação com os sistemas atualmente existentes, porque podem induzir uma redução significativa do consumo de energia, diminuir o volume de lamas que serão sujeitas a tratamentos posteriores e ainda produzir energia elétrica que pode ser aproveitada diretamente, contribuindo para uma desejada sustentabilidade em termos energéticos das ETARs, a aplicação das CCMs à escala real ainda não foi concretizada.

A tecnologia encontra ainda alguns entraves à aplicação à escala real, motivada pelos baixos níveis de energia conseguidos, pela complexidade dos sistemas laboratoriais já testados e pelos custos elevados dos materiais necessários para a respetiva construção. Acrescem as dificuldades inerentes ao estabelecimento de relações de transposição de dimensões laboratoriais dos elementos constituintes das CCMs (Dewan *et al.* 2008; Rozendal *et al.* 2008; Logan 2010; Jeon *et al.* 2013).

Desde o princípio do século passado (Potter 1911), que a produção de eletricidade obtida através da decomposição de compostos orgânicos tem sido objeto de investigação, tendo o tema sido abordado pontualmente por Berk e Canfield (1964) e suscitado interesse em diversos períodos da história recente. Destaca-se o início da década de 90 do século passado, sendo esse interesse motivado por crises que têm afetado os preços ou as previsões de fornecimento de combustíveis fósseis a curto prazo e que tornaram ainda perceptível para a opinião pública que estes não são inesgotáveis, pelo que seria oportuno o encontro de alternativas mais sustentáveis.

Apesar de terem sido produzidos inúmeros artigos científicos baseados em experiências laboratoriais em variadas partes do mundo, os resultados obtidos são de muito difícil comparação dada a disparidade de configuração e constituição dos dispositivos desenvolvidos.

A dificuldade da análise é mais abrangente dado que tem sido utilizada uma grande diversidade de afluentes orgânicos cujas características e modos de preparação não permitem prever com fiabilidade a respetiva aplicação à escala real.

Em 2006 foi publicado por um grupo de investigadores que se encontravam então ligados a centros de investigação que desenvolviam a tecnologia das CCMs em universidades localizadas nos Estados Unidos da América, Holanda, Alemanha, Austrália e Bélgica, um dos documentos mais relevantes para o desenvolvimento da tecnologia (Logan *et al.* 2006). Este grupo elaborou uma revisão dos resultados mais importantes obtidos até essa data e direccionou-se concretamente para o estabelecimento e esclarecimento de conceitos fundamentais de dimensionamento e avaliação da eficiência ou rendimento das CCMs.

Os conceitos mais relevantes discriminados são o Potencial de Eléctrodo, a Densidade de Potência, a Eficiência Coulômbica, a Potência Volumétrica, a Resistência Ohmica, as Curvas de Polarização, as Curvas de Potência, a Eficiência de Tratamento, a Taxa de Crescimento (biomassa), o Balanço da Carência Química de Oxigénio, a Taxa de Alimentação e a Eficiência Energética.

Estes conceitos têm sido adotados na maior parte dos estudos efetuados posteriormente, o que tem permitido avaliar e comparar os resultados das experiências e consequentemente, os respetivos desempenhos com uma base científica de referência.

Os principais desafios colocados à investigação em CCMs e que foram tomados como orientação para opções e planeamento da investigação efetuada, são os que se descrevem na **Tabela 1.1** com indicação de algumas contribuições consideradas mais significativas para os ultrapassar.

**Tabela 1.1** - Desafios para o desenvolvimento das CCMs

<b>Desafios para o desenvolvimento das CCMs</b>	<b>Referências</b>
Aclimação	Liu <i>et al.</i> (2011); Kim <i>et al.</i> (2005)
Otimização da capacidade para tratamento de águas residuais e produção simultânea de energia	Rahimnejad <i>et al.</i> (2011); Rozendal <i>et al.</i> (2008) Puig <i>et al.</i> (2011)
Constituição do efluente na entrada dos dispositivos para evitar a colmatção dos materiais utilizados em separadores e eletrodos e ainda assim permitir a formação de biofilmes que favoreçam a transferência de eletrões para o ânodo	Cheng & Logan (2007); Hays <i>et al.</i> (2011)
Rendimento em função da concentração e composição dos efluentes	Jiang e Li (2009)
Tempos de retenção que otimizam os rendimentos	Liu <i>et al.</i> (2004a)
Redução da produção de biomassa	Rabaey & Verstraete (2005)
Durabilidade e estabilidade em funcionamento prolongado	Kiely <i>et al.</i> (2011); Kim <i>et al.</i> (2009); Zhang <i>et al.</i> (2011a)
Compatibilização das performances de ânodos e cátodos	Cheng e Logan (2011)
Efeitos da variação da Resistência exterior	Aelterman <i>et al.</i> (2008); Lyon <i>et al.</i> (2010); Katuri <i>et al.</i> (2011); Pinto <i>et al.</i> (2011)
Diminuição da resistência interna	Cheng <i>et al.</i> (2006b)
Efeito da variação do pH do afluente	He <i>et al.</i> (2008); Jadhav & Ghangrekar (2009); Puig <i>et al.</i> (2010)
Aumento da eficiência coulombica	Liu e Logan (2004); Fan <i>et al.</i> (2007)
Minimização da entrada de oxigénio na câmara anódica;	Cheng <i>et al.</i> (2006a)
Utilização de eletrodos e separadores com prestações elevadas recorrendo a materiais de baixo custo que constituam uma alternativa economicamente viável aos sistemas de tratamento existentes	Fan <i>et al.</i> (2007); Li <i>et al.</i> (2011b); Wei <i>et al.</i> (2011); Zhang <i>et al.</i> (2009); Zhou <i>et al.</i> (2011); Zhang <i>et al.</i> (2010)
Viabilidade de aplicação à escala real com interposição ou adaptação de órgãos existentes em ETARs	Cha <i>et al.</i> (2010); Jiang <i>et al.</i> (2011); Kim <i>et al.</i> (2009); Zhang <i>et al.</i> (2010)

Muito recentemente, em face da análise de uma quantidade significativa de artigos científicos, e tendo como base os procedimentos adotados e resultados obtidos, Bruce Logan, um dos investigadores que mais se tem destacado na investigação das CCMs, compilou os aspetos mais relevantes para a condução das experiências e apresentação dos resultados (Logan 2012).

Destacam-se os aspetos experimentais relacionados com a necessidade de constituir replicados, o estabelecimento de condições de equilíbrio estáveis e reprodutíveis, a caracterização correta dos afluentes, o tipo de católitos (aceitadores de eletrões no cátodo), a forma de apresentação dos resultados, quantificação das superfícies de referência para reportar os dados, medição da condutividade dos afluentes, metodologia de aferição do crescimento de biofilmes e metodologias para obtenção dos dados eletroquímicos, a que se adicionam perspectivas de considerar na conceção deste tipo de experiências, objetivos que se adequem à eventual possibilidade de aplicação a situações reais.

No seguimento das pesquisas, análise da evolução da tecnologia das CCMs e aspetos considerados mais importantes para o objeto específico da investigação concretizada, optou-se por indicar seguidamente os contributos julgados mais relevantes para que cada vez mais as CCMs se apresentem como uma alternativa viável num futuro próximo aos sistemas aeróbios de tratamento de águas residuais.

#### **1.4.1. Energia interna da água residual**

**Shizas & Bagley (2004)** aplicaram o método da bomba calorimétrica para determinar a energia interna de águas residuais brutas tendo sido confirmados valores de anteriores estudos e relacionando-os com o CQO. Assumindo que a energia mínima encontrada em águas residuais é muito variável, concluíram que será, no mínimo de 13-14 kJ/g CQO. Concluíram ainda com base no valor referido que o potencial de energia contida no efluente bruto excede 9,3 vezes as necessidades energéticas para operar a ETAR que foi objeto do estudo, ou 3,5 vezes se reportada à produção estimada de biogás.

**Heidrich *et al.* (2011)** questionaram a metodologia anteriormente proposta por Shizas & Bagley (2004) e apesar de considerarem que não há relação direta entre a energia e o CQO contidos nas águas residuais, preveem que essa energia deverá ser significativamente superior à mínima referida como o atestam os resultados obtidos neste estudo, entre 17,7 kJ/g CQO e 28,7 kJ/g CQO.

#### 1.4.2. Metodologia e tecnologia

**Logan *et al.* (2006)** estabeleceram a primeira base científica de referência para as CCMs. O artigo foi desenvolvido por um grupo de investigadores com a participação mais relevante até 2006 em universidades localizadas nos Estados Unidos da América, Holanda, Alemanha, Austrália e Bélgica que tinham departamentos vocacionados para o estudo das CCMs.

**Rozendal *et al.* (2008)** efetuaram um estudo exaustivo da tecnologia e problemas ainda existentes que terão que ser resolvidos nas CCMs perspetivando uma aplicação futura em sistemas de tratamento de águas residuais. A análise incide sobre desafios tecnológicos e económicos e são comparados processos de tratamento já implementados e outros em desenvolvimento como a digestão anaeróbia, lamas ativadas, célula microbiana de eletrólise e CCM, assim como a discriminação dos custos atuais dos elementos constituintes de uma CCM e a previsão futura desses custos decorrente da investigação que tem sido desenvolvida.

**Logan (2012)** compilou resultados e procedimentos constantes em artigos publicados sobre CCMs. Através de uma análise crítica forneceu sugestões para ultrapassar os conceitos, procedimentos ou forma de apresentação dos resultados e conclusões que o investigador considera menos corretas e/ou incompatíveis com a harmonização da avaliação do desempenho das CCMs.

#### 1.4.3. Afluente

**Liu *et al.* (2004b)** desenvolveram o primeiro estudo de desempenho de uma CCM de câmara simples com água residual como afluente identificando-o como sendo um dispositivo de aplicação mais viável em sistemas de tratamento de águas residuais de maiores dimensões com alimentação contínua. O protótipo produziu uma densidade de potência de  $26 \text{ mW m}^{-2}$  com um tempo de retenção de 6 horas. A taxa máxima de remoção de CQO foi superior a 80% com um tempo de retenção de 33 horas. Concluíram ainda que o período de aclimação, nas condições testadas, não foi necessário para produzir energia, mas optaram, ainda assim por usar as bactérias presentes no efluente em estudo para este efeito.

**Ishii et al. (2008)** comprovaram que a produção de energia elétrica numa CCM de câmara simples e cátodo em contacto com o ar atingiu níveis superiores com a promoção do desenvolvimento na câmara do ânodo de um consórcio de microrganismos provenientes das lamas de um digestor anaeróbio, quando comparados com os obtidos com uma cultura pura de bactérias *Geobacter sulfurreducens*. Esta experiência indicia que as CCMs poderão obter melhores rendimentos com águas residuais o que pode ser um incentivo para a respetiva evolução.

#### **1.4.4. Temperatura e modo de alimentação**

**Ahn e Logan (2010)** conduziram testes com alimentação de afluente em modo contínuo e em batch com duas temperaturas diferentes, 23 e 30°C, tendo concluído que os desempenhos foram superiores à temperatura de 30°C (ambiente mesofílico) em modo de alimentação por fluxo contínuo.

**Rahimnejad et al. (2011)** testaram condições de operação com modos de alimentação contínua e em batch e enumeraram as vantagens e desvantagens destes tipos de funcionamento das CCMs. A produção de energia é superior em batch, no entanto, os picos de redução e oxidação são similares em ambos quando o tempo de retenção na alimentação contínua é de 6,7 horas.

**Cheng et al. (2011b)** demonstraram que a produção de energia é muito influenciada pela variação de temperatura. Os testes foram conduzidos numa gama de temperaturas entre 4 e 30°C. Concluíram que com temperaturas acima de 15°C foram atingidos ciclos reprodutíveis de produção de energia, mas os tempos de aclimação aumentaram de 50 horas a uma temperatura de 30°C para 210 horas a 15°C.

Com temperaturas muito baixas, 4 a 10°C, a produção de energia na CCM foi pouco significativa, necessitando de uma aclimação prévia a 30°C para posteriormente poder ser operada a temperaturas baixas. Verificaram então que a produção de energia é muito influenciada pela temperatura variando proporcionalmente com esta e que se for demasiado baixa, pode interferir no período de aclimação, atrasando-o.

#### 1.4.5. Escala real

**Kim et al. (2009)** desenvolveram um tipo de CCM de forma tubular tendo em vista a eventual aplicação à escala real, recorrendo a materiais pouco dispendiosos e de elevada robustez. Esta CCM atingiu uma eficiência coulombica de 71% e manteve-se em funcionamento durante mais de 6 meses sem que se registassem variações significativas na produção de energia.

**Jiang e Li (2009)** desenvolveram um novo tipo de CCM de câmara simples sem membrana seletora de protões e com a câmara do ânodo parcialmente preenchida com carvão ativado granular (com possibilidades de aplicação à escala real por ocasionar uma significativa redução de custos) para testar vários parâmetros que afetam o desempenho das CCMs tais como a resistência interna, a distância entre os elétrodos, a quantidade de ânodos para transferência de eletrões e a concentração do afluente. Concluíram que numa comparação com dois protótipos com câmaras duplas e membranas seletoras de protões, o modelo testado apresenta um desempenho superior na produção de energia e um tem custo inferior. A diminuição da distância entre o ânodo e o cátodo teve uma influência muito significativa na produção de energia, tendo aumentado sete vezes quando a distância diminuiu de 7 cm para 2 cm, mas baixou, apesar da resistência interna continuar a diminuir, quando esta passou para 1 cm. A redução poderá ter sido ocasionada pelos efeitos causados pela difusão de oxigénio através do cátodo para o interior do ânodo. Adicionalmente concluíram que a quantidade de ânodos para transferência de eletrões não alterou a produção de energia e a resistência interna decresce com o aumento da concentração do afluente até 850 mg/L, mas depois estabiliza. Outras conclusões importantes foram obtidas, de entre as quais se destacam a eficiência de remoção de CQO de quase 90% para uma concentração do efluente de 1000 mg/L, independentemente da distância entre elétrodos, e a variação inversa da remoção do CQO com a eficiência coulombica.

**Cha et al. (2010)** simularam em laboratório, a submersão de CCMs de câmara simples num tanque de arejamento de um sistema de lamas ativadas e testaram quatro configurações de combinação de materiais de elétrodos constituídos por tecido de carbono e feltro de grafite. A combinação mais eficaz foi a composta por feltro de grafite em ambos os elétrodos comprovando que este material tem maior capacidade para fixar biofilmes no caso do ânodo. Mesmo sendo o material também eficaz para o cátodo, concluíram que o rendimento foi muito

afetado pela intensidade da mistura de ar. A experiência teve como objetivo demonstrar a possibilidade de integrar uma CCM numa estação de tratamento preexistente sem necessidade de remover ou substituir os órgãos de origem, dado que seria possível partilhar o oxigénio dissolvido no tanque de arejamento. Aproveitando as condições anaeróbias da câmara do ânodo poderia ser reduzida a quantidade de lamas produzidas quando comparada com a produzida num sistema com lamas ativadas sem a modificação proposta.

#### **1.4.6. Resistência Interna, Resistência externa e Espaçamento entre elétrodos**

**Cheng *et al.* (2006b)** focaram neste estudo a relação entre a resistência interna e o espaçamento entre os elétrodos para demonstrar que estes fatores podem afetar a produção de energia. Analisaram ainda o desempenho em modos de alimentação contínua e em batch, assim como as implicações na redução de CQO associadas aos tempos de retenção. Concluíram que numa CCM de câmara simples com cátodo em contacto com o ar, a produção de energia com alimentação em fluxo contínuo através do ânodo, na direção do cátodo pode ser aumentada diminuindo o espaçamento entre os elétrodos.

**Aelterman *et al.* (2008)** concluíram que uma CCM operando com uma resistência exterior próxima da resistência interna do protótipo, permite aumentar a carga orgânica do afluente e maximizar a produção de corrente.

#### **1.4.7. Aclimação, Biofilmes, Condutividade do afluente e pH**

**Kim *et al.* (2005)** concluíram que a aclimação de CCMs, testada no estudo efetuado com lama proveniente de uma ETAR, se trata de uma etapa essencial para atingir desempenhos superiores de produção de energia. O tempo de aclimação é comparado com outros estudos e situa-se em aproximadamente 50 h. Referem ainda que o processo mais eficaz para aumentar a produção de energia será a aplicação de um biofilme obtido no ânodo de uma CCM que já se encontre em funcionamento.

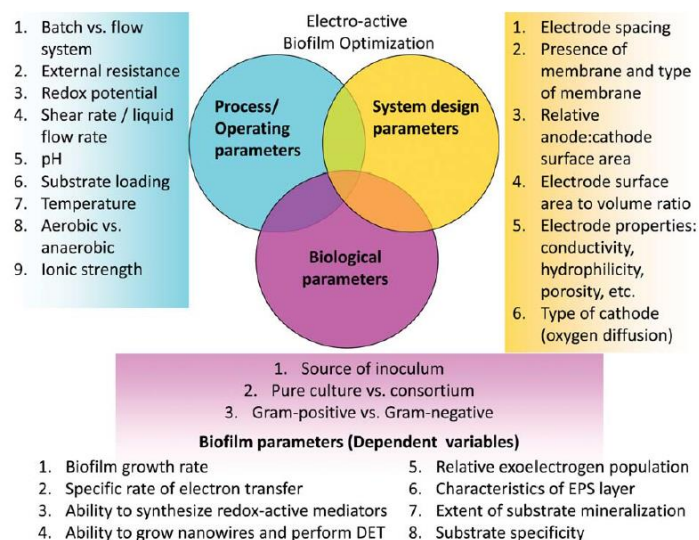
**Rozendal *et al.* (2006)** verificaram que existe um gradiente de pH entre o ânodo e o cátodo devido à possibilidade de passagem de catiões pelas membranas seletoras de protões tipo

Nafion, frequentemente empregues em estudos laboratoriais, que lhes são permeáveis. O desempenho da CCM fica afetado com a alteração do pH, dado que este fica reduzido no ânodo e aumenta no cátodo. Este aspeto tornou-se muito importante e a ter em conta na seleção e desenvolvimento das membranas. O desempenho mais elevado das CCMs tem sido noutros estudos, como em Gil *et al.* (2003), obtido com valores de pH próximos de 7.

**Cheng e Logan (2007)** efetuaram testes utilizando um ânodo de tecido de carbono tratado com amónia gasosa e em simultâneo aumentaram a condutividade do afluente adicionando um tampão de fosfato tendo a combinação destes dois tratamentos impulsionado a produção de energia em 48%. O tratamento com amónia gasosa pretendeu aumentar a adesão das bactérias e a transferência de eletrões para a superfície do ânodo tendo sido concluído que o tempo de aclimatação foi reduzido em aproximadamente 50%, quando comparado com experiências em que foi utilizado o mesmo tipo de ânodo sem tratamento.

**Borole *et al.* (2011)** estudaram através de uma revisão de mais de 250 documentos o efeito que alguns parâmetros operacionais físicos, químicos e eletroquímicos como, a temperatura, o pH, a concentração de iões, a concentração do afluente, a resistência exterior e o potencial redox, entre outros, têm na formação de biofilmes. Algumas das conclusões foram: A alimentação excessiva de afluente pode aumentar a formação de microrganismos metanogénicos diminuindo o desempenho do sistema; utilizando uma resistência exterior de valor igual ou inferior à resistência interna das células, o crescimento do biofilme é favorecido e a densidade da corrente é maximizada.

A **Figura 1.5** representa influência que diversos parâmetros têm na formação de biofilmes em sistemas bioeletroquímicos de acordo com os autores do estudo.



**Figura 1.5** - Parâmetros importantes na formação de biofilmes em sistemas bioeletroquímicos. A área de sobreposição dos três tipos de parâmetros seria a zona fértil para atingir o desempenho ideal. Diagrama incluído em Borole *et al.* (2011).

**Hutchinson *et al.* (2011)** realizaram testes que incidiram na área de fixação de bio-filmes em ânodos e aclimação demonstrando que os ânodos de escovas de fibras de grafite não eram tão afetados pela aproximação destes aos cátodos como se verificou com o uso de ânodos de carbono planos devido, no caso dos últimos, à difusão de oxigênio para a câmara do ânodo. Verificaram ainda que o tempo de aclimação foi significativamente inferior quando a escova tinha mais fibras e conseqüentemente, maior área de adsorção, mas que a quantidade de fibras poderia ser reduzida em aproximadamente 65% sem comprometer o desempenho da CCM, excetuando o tempo de aclimação que neste caso aumentou. Num dos testes concluíram que o tempo de aclimação aumentou de 8 horas para 21 horas quando 75% da escova do ânodo foi removida.

#### 1.4.8. Eléttodos

**Rismani-Yazdi *et al.* (2008)** fizeram uma revisão do tipo de cátodos utilizados até à data e descreveram as principais limitações que se encontram associadas à operacionalidade dos cátodos nas suas diversas configurações e prestações. Concluíram que as perdas de ativação parecem ser as mais limitativas, mas identificaram outras importantes de entre as quais, as limitações ohmicas que estarão relacionadas com o espaço entre os eléctrodos e a condutividade do eletrólito.

**Wang et al. (2009)** testaram o uso de um ânodo de custo inferior aos de tecido de carbono, mais correntemente utilizados até àquela data. Concluíram que o tratamento da superfície do ânodo com amónia gasosa aumentou o desempenho da CCM. Concluíram ainda que o resultado obtido recorreu a um material de baixo custo, como a malha de carbono, que, quando tratado termicamente, pode ser utilizado como ânodo numa CCM, com desempenho superior a ânodos compostos por tecido de carbono.

**Cheng e Logan (2011)** concluíram que a área do cátodo é mais importante no desempenho de uma CCM do que a área do ânodo. A duplicação da área do cátodo aumentou a produção de energia em 62%, mas a duplicação da área do ânodo só produziu um aumento de 12%. Determinaram que a potência volumétrica variou proporcionalmente com a área da superfície do cátodo, é independente da forma e do volume da CCM, mas depende da concentração do afluyente e da condutividade.

**Hays et al. (2011)** analisaram e compararam o desempenho de ânodos com diferentes áreas de contacto com o afluyente composto por escovas de fibras de carbono e de malhas de carbono planas, concluindo que os primeiros são mais eficazes na produção de energia porque proporcionam uma área de contacto superior. Com a utilização dos ânodos de escovas obtiveram ainda um rendimento superior na remoção de CQO e uma maior eficiência coulombica. A eficiência de remoção de CQO num dos testes atingiu o valor de 99%.

**Wei et al. (2011)** e **Zhou et al. (2011)** efetuaram uma revisão alargada sobre o tipo de materiais aplicados em eléctrodos e respetivos tratamentos, propriedades da superfície, biocompatibilidade, condutividade e custos descrevendo as vantagens e desvantagens identificadas noutros testes, quer na vertente da produção de energia, quer na vertente do tratamento de águas residuais. Em **Zhou et al. (2011)**, no que se refere ao tratamento de águas residuais, foram identificados vários estudos que incidiram sobre águas residuais brutas (**Liu et al. 2004a**; **Min & Logan 2004**; **Min et al. 2005**; **Rabaey et al. 2005a**; **Cheng et al. 2006b**; **Rodrigo et al. 2007**; **Mohan et al. 2008**; **Wang et al. 2008**; **Lu et al. 2009**; **Mohanakrishna et al. 2010**; **Nam et al. 2010**; **Yuan et al. 2010**), sendo possível efetuar comparações, que podem ser complementadas com as referências indicadas, de desempenhos de CCMs de diversas

configurações, observando o tipo de afluente, a energia produzida e a taxa de remoção de CQO. A condensação da informação é extremamente útil e possibilita a respetiva identificação, comparação e justificação de seleção para novos estudos.

**Zhang *et al.* (2011a)** avaliaram o desempenho de cátodos de baixo custo compostos com uma malha de níquel pressionada contra uma pasta de PTFE e por camadas de difusão também de PTFE de duas porosidades diferentes após um ano de operação. A resistência à difusão no cátodo foi considerada como uma das características que mais influencia a resistência interna, aumentando durante o teste. Concluíram que a porosidade teve muita influência na produção de energia e na respetiva estabilidade a longo prazo (1 ano) registando uma redução de 22% e 40% utilizando camadas de difusão de porosidade inferior e superior, respetivamente. Concluíram ainda que tendo substituído, após um ano, os cátodos usados por outros novos, a densidade de potência foi restabelecida indicando que os cátodos foram os responsáveis pelo decréscimo do desempenho e não os ânodos. Por comparação com outro estudo (Kiely *et al.* 2011) efetuado durante o mesmo período de tempo, mas onde foram empregues cátodos de carbono com platina como catalisador, verificaram que houve um decréscimo de potência em ambos da mesma ordem de grandeza.

#### **1.4.9. Membranas e Separadores**

**Liu e Logan (2004)** testaram CCMs de câmara simples com e sem membrana seletora de prótons tendo concluído que a produção de energia aumentou e a eficiência coulombica diminuiu nas CCMs de câmara simples sem membrana. A diminuição da eficiência coulombica terá sido causada pela difusão de oxigénio para a câmara do ânodo quando a membrana foi retirada.

**Fan *et al.* (2007)** desenvolveram uma CCM de câmara simples sem membrana seletora de prótons. Esta CCM foi adaptada relativamente a outros estudos anteriores realizados com dispositivos semelhantes tendo sido colocadas duas camadas de J-cloth na face do cátodo que se encontra em contacto com a água. Concluíram que a eficiência coulombica aumentou 100% relativamente às que serviram de comparação sem J-cloth e adotando uma nova configuração tipo *sandwich* com o J-cloth interposto entre o ânodo e o cátodo, a densidade de potência atingiu

valores muito mais elevados do que noutros protótipos desenvolvidos com várias configurações, o que terá sido devido à diminuição da resistência interna, por maior proximidade dos elétrodos. Os testes foram conduzidos em modos de alimentação contínua e batch, tendo sido atingidas densidades de potência de  $1010 \text{ Wm}^{-3}$  e  $627 \text{ Wm}^{-3}$ , respetivamente, comprovando que a produção de energia pode ser incrementada significativamente, mesmo utilizando materiais de baixo custo. Contribuíram ainda para confirmar a maior eficiência da alimentação em modo de fluxo contínuo e o efeito favorável da aproximação dos elétrodos.

**Zhang et al. (2009)**, **Zhang et al. (2010)** e **Zhang et al. (2011b)** desenvolveram vários testes para aferir a viabilidade da substituição de separadores de tecido de carbono e outras membranas seletoras de prótons por separadores de fibra de vidro. Os separadores foram utilizados para diminuir a distância entre os elétrodos. Concluíram que estes são eficazes para diminuir a resistência interna das CCMs e apresentam boas características no que se refere à elevada taxa de transferência de prótons e baixa taxa de difusão de oxigénio. Acrescendo à sua maior durabilidade por não serem biodegradáveis, como se verificou noutros separadores de tecido de carbono antes utilizados, apresentam-se como uma alternativa viável e de custo muito inferior. Como fator fundamental para que a maximização da produção de energia seja conseguida, foi referido também que a observação cuidadosa do controle da transferência de oxigénio para o ânodo sem comprometer a transferência de prótons é de extrema importância.

Sendo os separadores, elementos de construção das CCMs a que foi dada grande importância nesta tese, optou-se por reproduzir seguidamente a análise comparativa que expressa as maiores diferenças de configuração, de materiais e de desempenho em grande parte dos artigos encontrados, que é a que se discrimina na **Tabela 1.2** adaptada de Zhang et al. (2009).

**Tabela 1.2** - Produção de Energia e Resistência Interna de CCMs (adaptado de Zhang *et al.* 2009).

Configuração	Separador	Resistência ohmica ( $\Omega$ )	Potência Volumétrica máxima ( $W/m^3$ )	Densidade de Potência máxima ( $mW/m^2$ )
NS <sup>a</sup>	-	$37,6 \pm 1,4$	$52 \pm 2$	$896 \pm 49$
S <sup>b</sup>	Fibra de vidro 1,0 mm espessura	$38,1 \pm 1,4$	$46 \pm 4$	$791 \pm 99$
S	Fibra de vidro 0,4 mm espessura	$40,1 \pm 0,4$	$36 \pm 1$	$623 \pm 4$
S	Uma camada J-Cloth	$38,1 \pm 0,1$	$46 \pm 1$	$786 \pm 23$
S	Membrana de troca de catiões	$131,7 \pm 8,4$	$14 \pm 1$	$267 \pm 22$
SSEA <sup>c</sup>	Fibra de vidro 1,0 mm espessura	$10,1 \pm 3,4$	$70 \pm 2$	$1195 \pm 30$
SSEA	Dois camadas J-Cloth	$11,3 \pm 0,3$	$64 \pm 1$	$1099 \pm 8$
DSEA2 <sup>d</sup>	Fibra de vidro 1,0 mm espessura	$5,9 \pm 1$	$150 \pm 6$	$963 \pm 39$
DSEA0,3 <sup>e</sup>	Fibra de vidro 1,0 mm espessura	$2,2 \pm 0,1$	$696 \pm 26$	$895 \pm 33$

<sup>a</sup> NS (controle), sem separador, 2 cm espaço entre o cátodo e o ânodo. <sup>b</sup> S, com separador acoplado ao cátodo, 2 cm espaço entre o cátodo e o ânodo. <sup>c</sup> SSEA, conjunto com um único separador (sem espaço entre o cátodo e o ânodo). <sup>d</sup> DSEA2, dois conjuntos de separadores SEA, 2 cm de espaço entre os ânodos. <sup>e</sup> DSEA0,3, dois conjuntos de separadores SEA, 0,3 cm de espaço entre os ânodos.

**Du *et al.* (2011)** testaram um protótipo de CCM com duas câmaras sem membrana seletora de prótons. A transferência de prótons entre as câmaras do ânodo e do cátodo é, neste caso, efetuada através de um fluxo de eletrólito que ocorre entre ambas. A eficiência em termos de produção de energia foi muito baixa, mas em oposição a eficiência da remoção de CQO dissolvido, através do eletrólito foi superior a 90%. Concluíram ainda que o coeficiente de transferência de massa de prótons foi superior ao verificado em dispositivos com membranas compostas por tecido poroso (J-cloth) ou fibra de vidro.

**Li *et al.* (2011a)** apresentaram um estudo exaustivo com os progressos mais recentes no desenvolvimento de separadores. Compararam vários materiais de separadores, incluindo membranas de troca de catiões, membranas de troca de aniões, membranas bipolares, membranas de microfiltração, membranas de ultrafiltração, telas porosas, fibras de vidro, J-Cloth e pontes salinas. Foram ainda descritos os avanços mais recentes relacionados com as

configurações, com relevância para o agrupamento de elétrodos com separadores intercalados. A síntese de informação possibilita de forma expedita a respetiva identificação, comparação e justificação de seleção para novos estudos.

#### **1.4.10. Catalisadores**

**Freguia *et al.* (2007)** utilizaram um cátodo não catalisado composto por grafite granulada e concluíram que a remoção de CQO foi superior à conseguida em processos aeróbios e que a pesquisa de materiais para cátodos não se deve centrar somente nos catalisadores, mas também nos materiais que têm uma elevada área superficial.

**HaoYu *et al.* (2007)** concluíram neste estudo que a platina utilizada como catalisador nos cátodos pode ser substituída por outros materiais menos dispendiosos, como por exemplo a ftalocianina de ferro (FePc), tendo sido demonstrado que nas mesmas condições de operação esta apresenta um desempenho superior. As densidades de potência encontradas foram de  $634 \text{ mW m}^{-2}$  e de  $593 \text{ mW m}^{-2}$ , para os cátodos catalisados com FePc e platina, respetivamente.

**Jiang *et al.* (2010b)** e **Jiang *et al.* (2011)** realizaram uma experiência à escala piloto com água residual em modo de alimentação contínuo onde desenvolveram um novo tipo de CCM de câmara simples com o objetivo de testar os efeitos produzidos pela utilização de uma quantidade crescente de elétrodos recorrendo a materiais de baixo custo para comprovar a possibilidade de substituir os de platina habitualmente introduzidos noutros testes. Concluíram que a produção de energia é proporcional ao aumento do número de elétrodos, o desempenho dos elétrodos catalisados com dióxido de manganês utilizados é similar, pontualmente superior ao dos elétrodos catalisados com platina e o seu custo é 95% inferior. Relativamente a outros parâmetros objeto de teste, concluíram ainda que o tempo de contacto do afluente orgânico com a superfície do ânodo é imprescindível para haver uma boa eficiência de remoção de contaminantes, tendo sido encontrado um tempo de retenção ótimo de 20 horas. A CCM apresentou ainda capacidade para remover azoto (30%), bom desempenho para remover sólidos suspensos, mas foi ineficiente na remoção de fósforo.

Apontaram ainda como aspetos a ultrapassar, para que este tipo de protótipo seja transponível para uma escala real e tenha maior eficiência, a colmatação que se verificou no ânodo após algumas semanas de operação e a diminuição da distância entre ânodos e cátodos (15 cm no

protótipo em teste). A distância entre elétrodos, como já foi concluído e justificção para elaboraçção de outros estudos antes citados (Cheng *et al.* 2006a; Fan *et al.* 2007; Rismani-Yazdi *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2011b; Zhang *et al.* 2011c), é um dos fatores que tem uma elevada influênci na resistênci interna da CCM.

**Li *et al.* (2011b)** realizaram testes com três tipos de cátodos diferentes, sendo dois deles compostos por dióxido de manganês dopado com cobalto e cobre e o outro, um cátodo de platina, numa perspectiva de aferir quais os mais adequados em termos de desempenho na produçção de energia e taxa de remoçção de CQO em funçção da utilizaçção de materiais pouco dispendiosos, concentraçção do afluente e tempo de retençção.

Concluíram que em modo de alimentaçção contínu a durante 600 horas, os cátodos de dióxido de manganês foram cerca de 40% mais eficientes na produçção de energia, e apresentaram uma taxa de remoçção de CQO entre 83 e 87%, superior em 15 a 19% à que foi conseguida com o cátodo de platina.

#### **1.4.11. Outros contributos importantes poderão ser mencionados em face da relevância que também representam:**

O site <http://www.microbialfuelcell.org> tem como missão principal a reunião de toda a informaçção sobre células de combustível microbianas interligando e divulgando a informaçção, artigos científicos e eventos relacionados, produzidos e/ou promovidos nos centros de investigaçção, universidades e outros locais dispersos por todo o mundo, assim como promove a comunicaçção entre os diversos investigadores, representando um ponto de concentraçção de informaçção e contacto extremamente importante para a evoluçção da tecnologia.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. MATERIAIS

A seleção dos materiais considerada mais adequada para uma eventual transposição para uma escala piloto ou mesmo real, teve como pressupostos fundamentais a facilidade de aplicação, os custos de aquisição e funcionamento, os rendimentos já atingidos com experiências em que os mesmos foram empregues em condições similares e a previsível possibilidade de aumento de eficiência mediante introdução das alterações que foram testadas no presente estudo.

Os conceitos principais que motivaram a escolha foram:

- As CCMs de câmara simples com GAC preenchendo a câmara do ânodo não têm membrana seletora de prótons, o que induz uma resistência interna muito menor levando a uma produção de energia superior à das CCMs com duas câmaras;
- As CCMs de forma tubular apresentam robustez elevada, estabilidade de funcionamento ao longo do tempo e já estão a ser aplicadas em protótipos à escala piloto (o mais representativo foi montado na fábrica de cerveja Foster's localizada em Yatala, Queensland, Austrália);
- O tratamento primário do efluente é imprescindível para reduzir os efeitos de colmatação dos materiais do ânodo;
- O modo de alimentação em fluxo contínuo é o que mais se aproxima das condições reais;
- A maior aproximação entre elétrodos aumenta o rendimento energético;
- Os separadores de fibra de vidro apresentam taxas de difusão de prótons elevadas, taxas de difusão de oxigénio baixas, não são biodegradáveis e têm baixo custo;
- A introdução de camadas difusoras de Polytetrafluoretileno (PTFE) na face do cátodo em contacto com o ar permite o aumento do desempenho global;
- Um cátodo só com carbono tem uma eficiência baixa. A impregnação com platina, mesmo em pequenas concentrações (0,5 mg/cm<sup>2</sup>), aumenta o rendimento;
- A adesão de bactérias ao ânodo é crucial para a produção de eletrões e energia. A área de adsorção do carvão ativado granulado (GAC) é, no mínimo, de 1000 m<sup>2</sup>/g e pode ser

adequada. Além de ser um material muito utilizado em ETAs e ETARs, tem um custo razoável para utilizar nos ânodos.

### **2.1.1. Dispositivo de teste**

O dispositivo de teste tipo foi uma CCM replicada para as alternativas de testes a concretizar, identificada na comunidade científica como uma Célula de Combustível Microbiana de Câmara Simples, constituída por uma câmara anódica tipo tubular totalmente preenchida com GAC (Sigma-Aldrich, Química, S.A.), que constitui o ânodo do dispositivo.

O protótipo tem uma configuração tubular com características aproximadas e modo de funcionamento selecionado de entre os diversos modelos que mais frequentemente têm sido utilizados em experiências de CCMs (Rabaey *et al.* 2005a; Jiang & Li 2009; Kim *et al.* 2009; Jiang *et al.* 2011). As respetivas características perspetivam ainda a possibilidade futura de ser utilizado em estudos piloto e em escala real.

O cátodo é composto por um tecido de fibras de carbono (Carbon Cloth Treated - 30% Wetproofed, Fuelcellstore) com platina impregnada como catalisador em contacto com a câmara anódica/separador e quatro camadas difusoras de PTFE (60 WT. % Dispersão, Sigma-Aldrich, Química, S.A) em contacto direto com o ar. A câmara anódica é encerrada numa das extremidades e delimitada na outra com separadores dos dois tipos de materiais testados entre os dois elétrodos, que funcionam como membrana seletora de prótons, barreira à difusão de oxigénio para a câmara anódica e para a prevenção de curto-circuitos entre eletrodos.

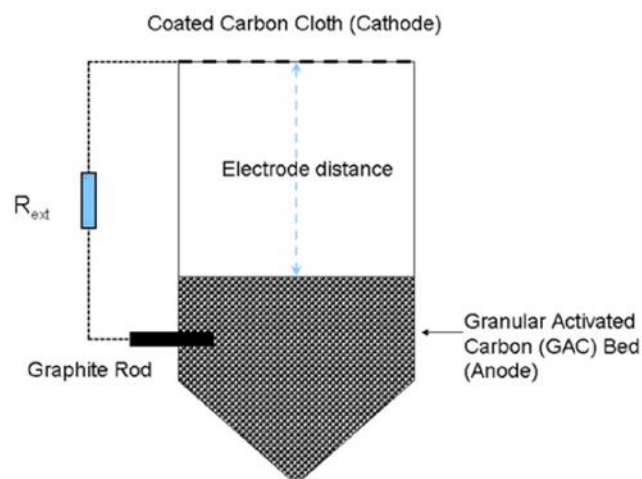
Entre o material do ânodo, separador e cátodo, o espaço de afastamento é o mínimo possível, conseguido pelo total preenchimento da câmara anódica com GAC e compressão/aperto do separador e do cátodo através de uma ligação flangeada de fecho que faz parte do dispositivo. Num dos testes o separador não foi colocado.

No ânodo, os eletrões são recolhidos por um elemento constituído por uma barra de grafite (Alfa Aesar, 99,9995%, metals basis) totalmente imersa na câmara anódica, que se encontra interligada ao cátodo através de um circuito externo onde fica interposto um potenciómetro, através do qual, com o recurso a um multímetro (DT9205A), foram medidas as diferenças de potencial obtidas nas diversas condições de teste.

A construção das células teve como orientação base a descrita previamente em Jiang e Li (2009), com algumas modificações, como o preenchimento total da câmara anódica

com GAC e a introdução faseada de dois tipos de separadores, o comercialmente designado por Daramic HP 200 (Daramic SAS-Polypore Company, Exide Technologies Lda.) e um filtro de fibra de vidro similar aos utilizados por Zhang *et al.* (2009), Zhang *et al.* (2010) Li *et al.* (2011a) e Zhang *et al.* (2011b), designado por GF/A (Whatman-GE Healthcare). Na face em contacto com o ar, o cátodo foi impregnado com um total de quatro camadas de PTFE conforme descrito por Cheng *et al.* (2006a). As alterações foram introduzidas com o objetivo de conseguir o aumento do rendimento global, ultrapassando algumas das limitações atuais das CCMs, entre as quais, o aumento da área de contacto com o afluente orgânico na câmara anódica, a diminuição da resistência interna conseguida com a aproximação dos elétrodos, uma maior taxa de transferência de protões e uma menor taxa de difusão de oxigénio para o interior da câmara anódica por efeito de uso de um material de separador adequado.

Na **Figura 2.1** pormenoriza-se a célula tipo que serviu de base às opções adotadas, onde foram introduzidas as modificações como referido.



**Figura 2.1** - Modelo de CCM utilizado em Jiang e Li (2009).  $R_{ext}$  – Resistência externa do circuito eléctrico.

## 2.1.2. Sistema laboratorial de teste

### 2.1.2.1 Descrição geral

O sistema laboratorial completo é constituído por seis protótipos, identificados como P1, P2, P3, P4, P5 e P6, com uma base de construção similar.

Sucintamente o sistema laboratorial é composto por um depósito de admissão onde foi colocada a água residual periodicamente recolhida na ETAR Faro - Noroeste, uma bomba peristáltica (205U, Watson Marlow Pumps) que garante a alimentação com os caudais de teste adequados, três conjuntos de protótipos com condições de teste em duplicado e um depósito de recolha de efluentes sujeito a vazamento periódico.

Cada câmara anódica foi totalmente preenchida com GAC (3 granulometrias diferentes) tendo-se colocado, com prolongamento para o exterior, um eléctrodo de grafite com a finalidade de recolher e conduzir o fluxo de eletrões através do circuito elétrico externo que o interliga com o cátodo. Os circuitos externos são compostos por cabos de cobre, elementos metálicos de fixação aos eléctrodos e potenciómetros lineares que permitiram fazer leituras de tensão em função da variação da resistência exterior ( $R_{ext}$ ) entre 50  $\Omega$  e 900  $\Omega$ .

### 2.1.3.1. Construção dos protótipos

Os protótipos foram construídos com tubagem de polimetilmetacrilato (PMMA, Gevacril; Dagal, Lda.) de diâmetro nominal exterior de 50 mm (interior, 44 mm) e acessórios de Policloreto de vinilo rígido (PVC, Plimat, S.A.; Montalgarve, S.A.) da série de colar, de diâmetro nominal de 50 mm, utilizados habitualmente em redes de abastecimento de água potável. Assim, a construção de cada protótipo que se encontra inserido no sistema laboratorial representado na **Figura 2.2**, utilizou um troço de tubagem PMMA com 0,15 m de comprimento, um tampão fêmea, dois colarinhos, duas flanges livres em PVC, quatro conjuntos de parafusos (8.8, M12x60), porcas e anilhas de aço zincados e uma junta plana de vedação de borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM, 10/16 DN40). A montagem incluiu a colagem dos componentes com produto apropriado (Pattex SP 101, Henkel Ibérica Portugal, Unipessoal, Lda) extensivo aos acessórios de entrada e saída de água residual. Através da ligação flangeada, foi permitida a operação, manutenção, teste de diferentes materiais de separadores, colocação de material de preenchimento e inspeção da câmara anódica.

A câmara anódica foi protegida da luz solar exterior com folha de alumínio que se removeu periodicamente para aferição da evolução da formação de biofilmes e para operações de manutenção.



**Figura 2.2** - Sistema laboratorial completo composto por três conjuntos de protótipos com características similares entre si (duplicados).

Os separadores testados foram os comercialmente identificados como Daramic HP 200 e GF/A, sendo que, o primeiro tem utilização comercial mais corrente como separador de baterias de chumbo-ácido e o outro é um filtro de fibra de vidro utilizado em filtragens laboratoriais e monitorização da poluição de ar e água.

As características fornecidas pelos fabricantes são as que se indicam seguidamente nas **Tabela 2.1** e **Tabela 2.2**.

**Tabela 2.1** - Características do separador Daramic HP 200

<b>Daramic HP 200</b>	<b>Valores típicos</b>
<b>Resistência elétrica (<math>m\Omega cm^2</math>)</b>	<b>55</b>
<b>Porosidade (%)</b>	<b>60</b>

**Tabela 2.2** - Características do separador GF/A

GF/A	Valores típicos
Retenção de partículas ( $\mu\text{m}$ )	1,6
Taxa de fluxo de ar ( $\text{s}/100 \text{ mL}/\text{in}^2$ )	4,3

As câmaras anódicas foram totalmente preenchidas com GAC de três granulometrias diferentes identificados como Darco 20-40, Darco 12-20 e Darco 4-12. Estas três granulometrias e distribuição pelos protótipos associados foram sempre mantidas durante todos os testes efetuados. As granulometrias utilizadas e correspondência com a identificação dos protótipos é a seguinte:

- **Darco 20/40** – P5 e P6 – diâmetro aproximado das partículas entre 0,42 e 0,84 mm;
- **Darco 12/20** – P1 e P2 - diâmetro aproximado das partículas entre 0,84 e 1,68 mm;
- **Darco 4/12** – P3 e P4 - diâmetro aproximado das partículas entre 1,68 e 4,76 mm.

Os elétrodos são de grafite com 6,15 mm de diâmetro.

Os cátodos são constituídos por tecido de carbono impermeabilizado a 30% com Teflon que foram sujeitos a tratamentos complementares que se descrevem seguidamente:

- Camada de catalisador na face em contacto com o separador/câmara anódica constituída com base em pó de carbono com 10% de platina em peso (Sigma-Aldrich, Química, S.A.), a que corresponde uma composição de  $0,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$  de cátodo.
- Camada de base em negro de carbono (Carbon Black Vulcan XC-72R, Fuelcellstore) com aplicação de  $1,56 \text{ mg}/\text{cm}^2$  de área de cátodo e 4 camadas de difusão em PTFE com aplicação de solução a 60% na face em contacto com o ar.

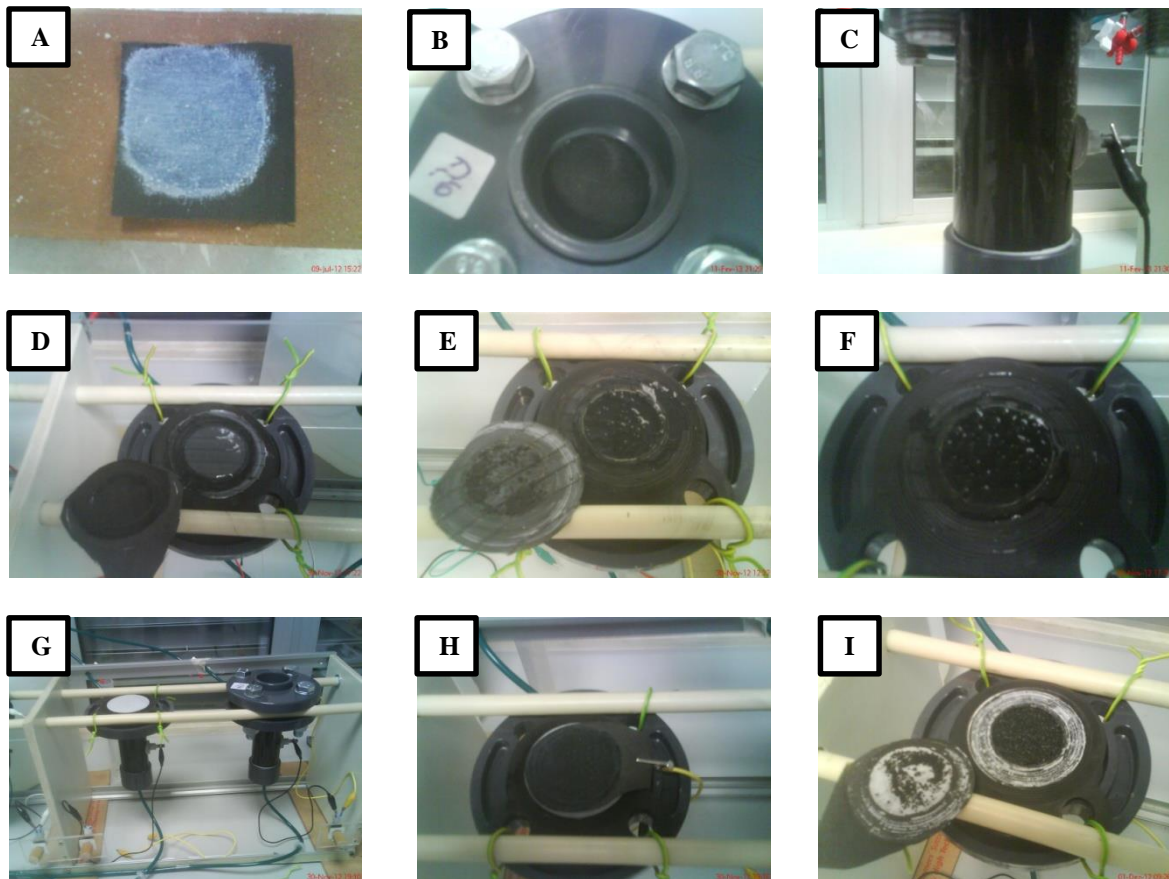
A construção dos cátodos obedeceu aos procedimentos descritos por Cheng *et al.* (2006a, c).

O circuito elétrico exterior é constituído por cabos de cobre interligando os elétrodos e com interposição de um potenciômetro linear que permite a variação da resistência exterior do circuito entre 0 e  $900 \Omega$ . As diferenças de potencial foram obtidas estabelecendo um circuito fechado com recurso a um multímetro e colocação da resistência interna do próprio protótipo e da resistência exterior em paralelo.

O volume total da câmara anódica, definido para efeitos de cálculo como volume vazio é de 228 mL e a área do cátodo em contato com o separador, projetada para a área de contacto com o material do ânodo é de  $15,20 \text{ cm}^2$ .

Os circuitos hidráulicos foram estabelecidos através de tubagem flexível de PVC que garantiram a admissão e o escoamento dos caudais de água residual para os protótipos e para o exterior, mediante a implementação de condições previamente definidas no que se refere a tempos de retenção identificados como Empty Bed Contact Time (EBCT) que, em cada fase da experiência, foram mantidos com a maior aproximação possível para todos os protótipos em simultâneo. Em cada protótipo foi montada uma válvula anti-retorno (KYNAR 3,2x3,2 mm, Fisher Scientific) para evitar vazamentos de afluente da câmara anódica e consequente entrada de ar no seio das mesmas.

Na **Figura 2.3** apresentam-se alguns pormenores de construção dos protótipos.



**Figura 2.3** - Pormenores de elementos de construção dos protótipos. **A** - Construção do cátodo: aplicação de camada de PTFE; **B** - Face do cátodo em contacto com o ar e ligação flangeada para operação e manutenção da CCM; **C** - Câmara anódica preenchida com GAC e eléctrodo de grafite ligado a circuito eléctrico externo; **D e E** - Separador Daramic após período de operação (em fase de substituição); **F** - Câmara anódica totalmente preenchida com GAC e junta de vedação em EPDM; **G** - Fase de colocação de separador GF/A (filtro de fibra de vidro); **H** - Colocação de cátodo sobre separador GF/A; **I** - Separador GF/A após período de operação.

## 2.2. MÉTODOS

### 2.2.1. Modo de operação

Foram testados três tempos de contacto do afluente com o carvão ativado granular e dois materiais diferentes nos separadores estabelecendo duplicados, para melhor aferição dos resultados obtidos. Os testes laboratoriais desenvolveram-se em três fases que se discriminam seguidamente:

- **Fase I** – Testes hidráulicos, inoculação e aclimação;
- **Fase II** – Combinação de tempos de contacto do afluente com o carvão ativado granular e dois materiais diferentes em separadores, ou ausência dos mesmos;
- **Fase III** – Teste com incremento artificial da carga orgânica do afluente em sistema selecionado na fase anterior, com o objetivo de comparar o desempenho perante uma variação significativa da carga orgânica do afluente. A configuração selecionada referiu-se à utilização de um separador de fibra de vidro (GF/A).

A  $R_{ext}$  foi sempre mantida em 100  $\Omega$ , exceto na fase final de cada etapa em que se efetuaram leituras para elaboração das curvas de polarização e de potência, sendo que nestes casos a  $R_{ext}$  variou entre infinito (circuito aberto) e 50  $\Omega$ .

Todos os ensaios decorreram à temperatura ambiente, tendo-se efetuado registos diários que indicaram uma variação entre 15 °C e 24 °C, sendo a variação ao longo de cada dia sempre inferior a 2° C. As medições foram efetuadas geralmente em horário normal de trabalho com algumas exceções de prolongamento do mesmo em período noturno.

A inoculação do GAC nas câmaras anódicas foi efetuada com uma amostra recolhida no reator biológico (vala de oxidação) da ETAR Faro-Noroeste, tendo sido para esse efeito utilizada uma quantidade de 70 mL de água residual por cada protótipo.

A aclimação foi efetuada com água residual preparada no laboratório (**Água residual artificial**) composta por **2,27 g** de  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  (PA-ACS-ISO, Panreac Química S.L.U.),

**0,31 g** de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (PA-ACS-ISO, Panreac Química S.L.U.) e **1,00 g** de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (PA, Panreac Química S.L.U.), diluídos num litro de água desionizada, sujeita ainda a uma diluição de 1/10 num dos períodos desta fase, e decorreu seguindo parte dos procedimentos descritos em estudos anteriores (Liu *et al.* 2004b; Kim *et al.* 2005; Rabaey *et al.* 2005b; Cheng *et al.* 2006b; Rodrigo *et al.* 2009; Puig *et al.* 2010; Cheng *et al.* 2011a; Jiang *et al.* 2011; Li *et al.* 2011b; Liu *et al.* 2011; Ahn e Logan 2012; Santoro *et al.* 2012; Yu *et al.* 2012; Karra *et al.* 2013).

O espaçamento dos eléctrodos, foi em todos os ensaios reduzido ao mínimo possível, o que foi conseguido por interposição entre o GAC e o cátodo, dos separadores que foram alvo de teste. Um dos ensaios foi efetuado sem qualquer separador. No fecho dos protótipos foi evitada a formação de bolhas de ar conseguida com a introdução de afluente auxiliado pela bomba peristáltica.

A água residual utilizada nos testes foi recolhida na ETAR Faro-Noroeste, após tratamento preliminar e sujeita a uma etapa de sedimentação no próprio depósito de recolha já no espaço do laboratório, com a duração mínima de 2 horas.

A água residual foi sempre recolhida em quantidades que permitissem a realização das fases programadas tendo em conta um prazo máximo de armazenamento de 7 dias à temperatura de 4° C.

O sistema operou em todas as fases em modo de alimentação contínua com fluxo ascendente recorrendo a uma bomba peristáltica com alimentação individualizada para cada protótipo, procurando-se estabelecer, utilizando tubagens do mesmo diâmetro, em cada velocidade de rotação, caudais de teste similares em simultâneo nas diferentes fases.

Os ensaios foram concretizados com tempos de retenção tendo como referência o **EBCT**, de 3 horas, 10 horas ou 30 horas, conseguidos por variação da velocidade de rotação da bomba peristáltica.

Os afluentes orgânicos utilizados nas diferentes fases de evolução dos testes, foram os seguintes:

- **Fase I - Água residual artificial;**
- **Fase II** - Água residual doméstica recolhida na ETAR Faro-Noroeste, localizada junto do Aeroporto Internacional de Faro, Portugal, explorada pela empresa ÁGUAS DO ALGARVE, S.A.;
- **Fase III** – Água residual doméstica com a mesma origem da utilizada na Fase II, suplementada com 2,27 g de  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O/L}$ , a que corresponde uma adição de aproximadamente 1 g/L de Acetato.

Como orientação fundamental foram, além de outros procedimentos, seguidos os preconizados por Logan (2012).

### **2.2.2. Descrição das tarefas**

O período experimental decorreu entre Junho de 2012 e Fevereiro de 2013.

Na primeira parte dos trabalhos laboratoriais procedeu-se à construção dos 6 protótipos, ensaios de estanquicidade de todos, montagem em laboratório da estrutura de apoio, restantes elementos do sistema e montagem de um protótipo completo, incluindo todos os componentes: acessórios de ligação, circuito exterior, potenciómetro, tubagens, cátodo e separador Daramic HP 200 para aferição e teste dos procedimentos mais adequados a adotar para os restantes. Estes testes decorreram durante os meses de Junho e Julho de 2012.

A segunda parte, com base nos resultados obtidos no período anterior, correspondeu à retoma das atividades em Setembro de 2012, tendo-se alargado o âmbito da intervenção à totalidade dos protótipos, incluindo a materialização de condições similares às do primeiro protótipo com o seu duplicado, tendo todos ficado concluídos e prontos para iniciar os testes hidráulicos e de aclimação, após finalização da montagem na respetiva estrutura, em 28 de Setembro de 2012. Os testes decorreram em continuidade entre os dias 1 de Outubro de 2012 e 13 de Fevereiro de 2013 com uma interrupção entre os dias 21 de Dezembro de 2012 e 10 de Janeiro de 2013 para regeneração de cátodos, homogeneização do material de preenchimento da câmara anódica (GAC), limpezas, revisão dos circuitos elétricos e substituição de elétrodos de grafite.

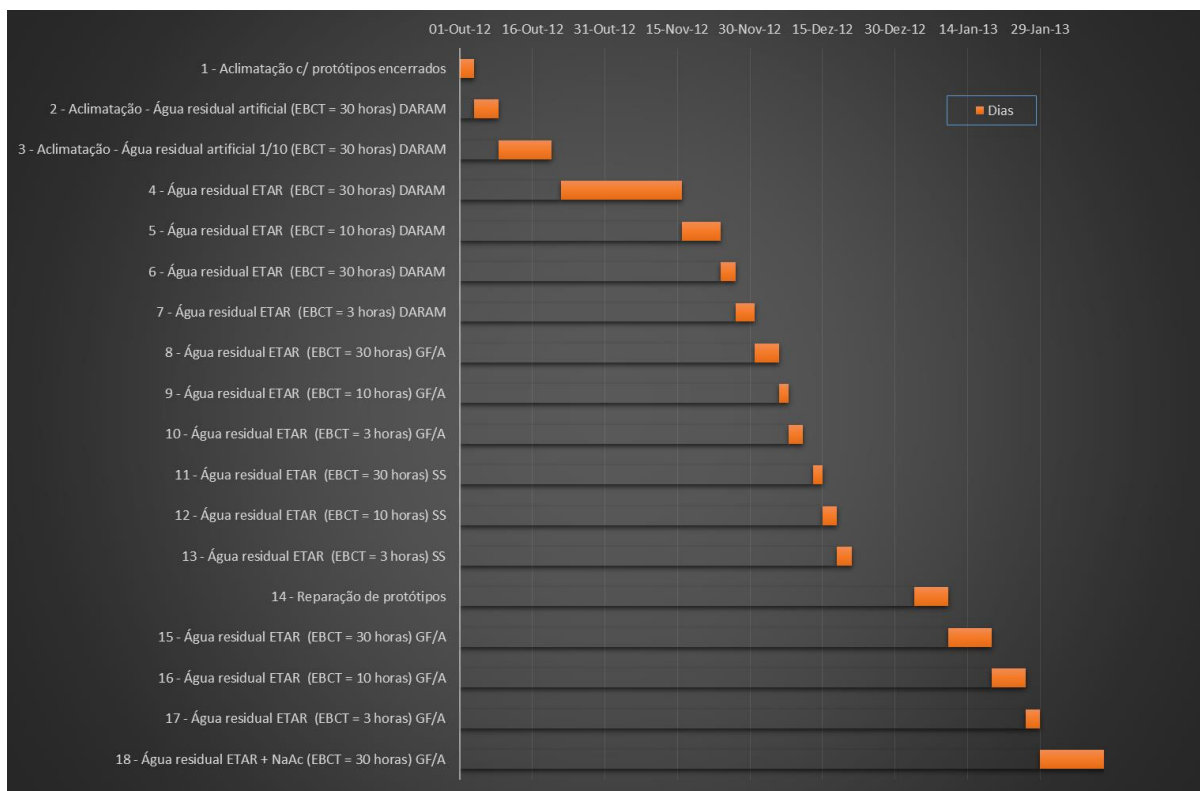
As atividades e operações efetuadas durante o período em que decorreu a experiência encontram-se representadas no plano de trabalhos da **Figura 2.4** e tiveram a seguinte sequência: 1 - Aclimatação com protótipos encerrados, 2 - Aclimatação - Fluxo contínuo com **Água residual artificial** – EBCT = 30 horas; 3 - Aclimatação - Fluxo contínuo com **Água residual artificial** diluída 1/10 – EBCT = 30 horas; 4 - Fluxo contínuo com água residual recolhida na ETAR Faro-Noroeste após tratamento preliminar - EBCT = 30 horas; 5 – Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 10 horas; 6 - Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 30 horas; 7 - Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 3 horas

Atividades 1 a 7 com separadores Daramic.

8 - Fluxo contínuo com água residual recolhida na ETAR de Faro-Noroeste após tratamento preliminar - EBCT = 30 horas; 9 – Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 10 horas; 10 - Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 3 horas. Atividades 7 a 10 com separadores de fibra de vidro GF/A;

11 - Fluxo contínuo com água residual recolhida na ETAR de Faro-Noroeste após tratamento preliminar - EBCT = 30 horas; 12 – Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 10 horas; 13 - Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 3 horas. Atividades 10 a 13 sem separadores;

14 – Reparação de protótipos incluindo a homogeneização do GAC em cada conjunto de duplicados, substituição de eléctrodos, limpeza e aplicação de nova camada de catalisador nos cátodos e reparação de circuitos elétricos; 15 - Fluxo contínuo com água residual recolhida na ETAR de Faro-Noroeste após tratamento preliminar - EBCT = 30 horas; 16 - Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 10 horas; 17 - Idem, Mudança do tempo de retenção para EBCT = 3 horas; 18 - Fluxo contínuo com água residual recolhida na ETAR de Faro-Noroeste após tratamento preliminar suplementada com Acetato de sódio tri-hidratado - EBCT = 30 horas. Atividades 14 a 18 com separadores de fibra de vidro GF/A.



**Figura 2.4** - Plano de trabalhos com a evolução das tarefas. DARAM – separador Daramic HP 200; GF/A – separador de fibra de vidro GF/A; SS – sem separador

### 2.2.3. Ensaios

Foram realizados ensaios de determinação da Carência Química de Oxigênio (CQO) e do pH em cada etapa dos testes em que foram alterados os parâmetros em análise, nomeadamente os EBCT nas Fases I, II e III, separadores, ou combinação de parte dos mesmos, recorrendo a kits N/Merck Spectroquant 0-1500 ml (Ref.<sup>a</sup> 118752, Merck, VWR Internacional, Lda.) e a uma sonda eletrónica de medição de pH (CRISON INSTRUMENTS, S.A., GLP 21).

A determinação da CQO com recurso aos kits referidos é semelhante aos ensaios EPA 410.4, US Standard Methods 5220 D (Método colorimétrico de refluxo fechado) e ISO 15705, tendo-se para o efeito construído uma curva de calibração.

A construção da curva de calibração e os resultados de todos os ensaios de CQO são apresentados no ANEXO 2 e complementam a informação produzida durante a análise dos testes efetuados.

A condutividade dos diversos tipos de afluente é um dos parâmetros cuja influência se reflete com uma relevância muito significativa nos valores de outros parâmetros de avaliação de desempenho das CCMs, de entre os quais se destaca a densidade de potência. As águas residuais utilizadas durante o período experimental foram recolhidas na mesma ETAR e a grande alteração a que foi sujeita uma dessas recolhas reportou-se à adição de Acetato de sódio no ensaio GFA3. A condutividade da solução usada como afluente no teste GFA3 previsivelmente terá sido significativamente aumentada como também foi verificado por Cheng e Logan (2011) e Logan (2012) que efetuaram comparações entre águas residuais e outras, incluindo soluções com Acetato.

O traçado das Curvas de Polarização e Curvas de Potência para determinação da Densidade de Potência e da Resistência Interna ( $R_{int}$ ) dos protótipos, foi efetuado com base em medições das diferenças de potencial ( $E$ ) entre o ânodo e o cátodo, obtidas com um multímetro através de circuito paralelo interligado com um potenciômetro que permitiu variar a Resistência Exterior ( $R_{ext}$ ). Recorrendo à lei de Ohm ( $R = E/I$ ) determinou-se a Intensidade da Corrente ( $I$ ), a Densidade da Corrente e a Densidade de Potência para cada valor da  $R_{ext}$ .

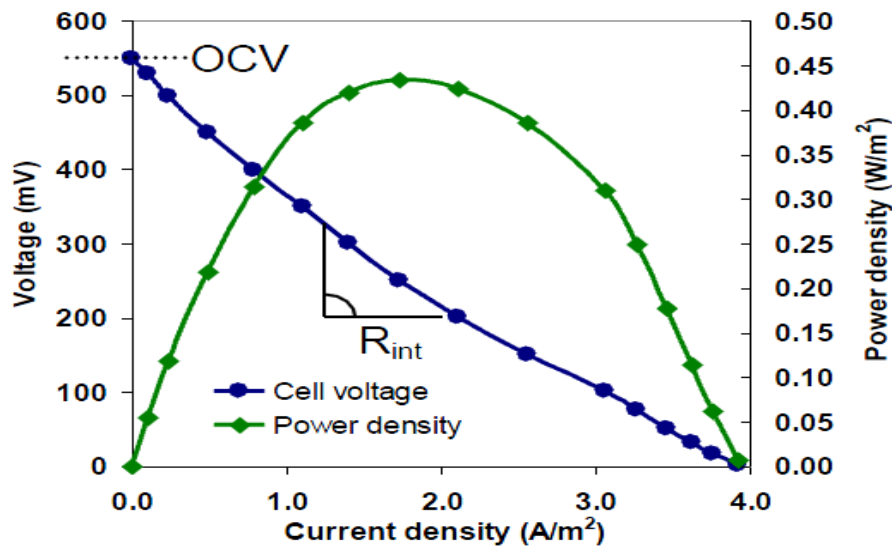
A Densidade da Corrente e a Densidade da Potência foram normalizadas com base na área do cátodo que se encontra em contato com a câmara anódica.

A variação da  $R_{ext}$  foi efetuada no sentido decrescente, após um período de 2 horas em circuito aberto ( $OCV$ ;  $I = 0$ ) percorrendo a seguinte gama de valores:

$OCV$ ; 900  $\Omega$ ; 800  $\Omega$ ; 700  $\Omega$ ; 600  $\Omega$ ; 500  $\Omega$ ; 450  $\Omega$ ; 400  $\Omega$ ; 350  $\Omega$ ; 300  $\Omega$ ; 250  $\Omega$ ; 200  $\Omega$ ; 150  $\Omega$ ; 100  $\Omega$ ; 50  $\Omega$ .

Foram usados tempos de estabilização de 20 minutos em cada nível de resistência.

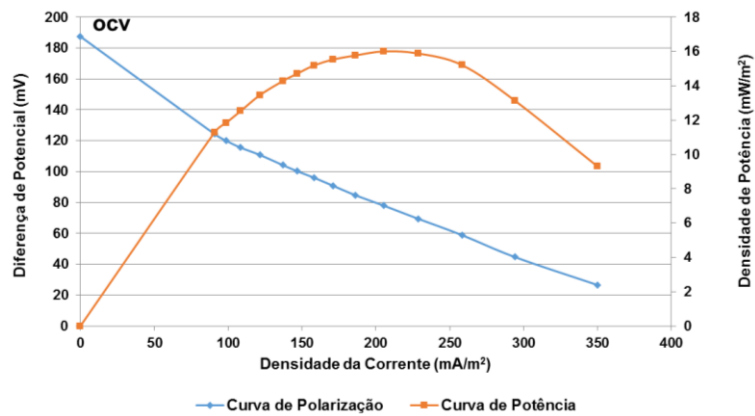
Na **Figura 2.5** apresenta-se o traçado típico de uma curva de polarização e de uma curva de potência donde são deduzidos os valores da  $R_{int}$  dos protótipos e da densidade de potência máxima, de extrema importância para aferição do comportamento e do desempenho do dispositivo de teste em análise.



**Figura 2.5** - Curva de polarização típica de uma CCM. A OCV é a tensão máxima da célula obtida quando não há fluxo de corrente. A  $R_{int}$  pode ser estimada pela inclinação da curva de polarização (cell voltage) e a curva de potência fornece a densidade de potência a um certo valor da densidade de corrente. Esquema e descrição apresentada em Heijne (2010).

**Nota:** O ponto máximo da curva de potência ocorre quando a  $R_{ext} = R_{int}$  o que também permite estimar a resistência interna do protótipo.

A título de exemplo representam-se na **Figura 2.6** os traçados de uma curva de polarização e de uma curva de potência obtidas em conformidade com os procedimentos antes referidos num dos testes efetuados, através das quais é possível obter a Densidade de Potência máxima correspondente ao ponto de valor máximo da curva relacionada com um valor de uma resistência. A  $R_{int}$  foi estimada através da inclinação do trecho parte linear da curva de polarização. Como o valor de Densidade de Potência máximo ocorre quando a  $R_{ext} = R_{int}$ , pode ainda ser estimada por este processo a  $R_{int}$  do protótipo.



**Figura 2.6** - Curva de polarização e curva de densidade de potência para o protótipo P6 obtida em teste realizado em 5 de Dezembro de 2012. Os valores encontrados são: OCV = 187,5 mV; Densidade de Potência máxima = 16,01 mW/m²;  $R_{int} = 248 \Omega$ .

As curvas de polarização e de potência são apresentadas como exemplo para protótipos com valores notáveis nos testes efetuados. ANEXO 1 estão reproduzidas todas as que foram obtidas durante todo o período experimental.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. RESULTADOS

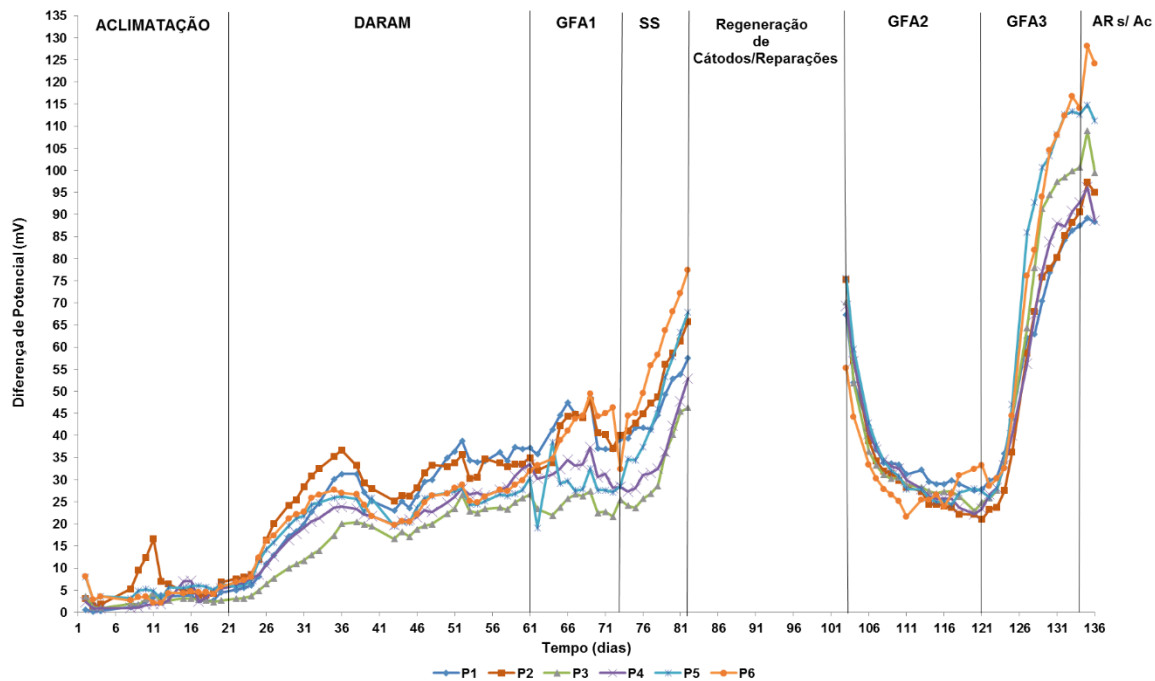
##### 3.1.1. Evolução da diferença de potencial

A diferença de potencial foi objeto de medições diárias permitindo aferir o desempenho das CCMs através da determinação de outros parâmetros fundamentais para a respectiva análise.

A evolução da diferença de potencial ao longo do período experimental encontra-se representada na **Figura 3.1** correspondendo as etapas demarcadas às principais modificações introduzidas no sistema conforme se discrimina seguidamente:

- **ACLIMATAÇÃO** – Fase de aclimação biológica em que foi utilizada **Água residual artificial**. Nesta fase foi utilizado um separador Daramic HP 200;
- **DARAM** – Alimentação com água residual recolhida na ETAR e separador Daramic HP 200;
- **GFA1** - Alimentação com água residual recolhida na ETAR e separador composto por um filtro de fibra de vidro GF/A;
- **SS** - Alimentação com água residual recolhida na ETAR e ausência de separador;
- **GFA2** - Alimentação com água residual recolhida na ETAR e separador composto por um filtro de fibra de vidro GF/A (etapa posterior à homogeneização do GAC, regeneração de cátodos e reparação dos protótipos);
- **GFA3** - Alimentação com água residual recolhida na ETAR suplementada com Acetato de sódio e separador composto por um filtro de fibra de vidro GF/A. Nesta etapa, relativamente à anterior (GFA2), só foi alterada artificialmente a carga orgânica do afluente.
- **AR s/ Ac** – A alimentação foi concretizada com água residual recolhida na ETAR sem Acetato de sódio e teve como objetivo a estabilização parcial do sistema antes da finalização dos testes.

Os valores das diferenças de potencial foram obtidos com uma resistência exterior de 100  $\Omega$ . A diferença de potencial mínima foi de 0,1 mV (P1, Aclimatação) e a máxima de 128,1 mV (P6, Ar s/ Ac).



**Figura 3.1** - Evolução da diferença de potencial durante a totalidade do período experimental com identificação dos testes efetuados. **P1 a P6** – Protótipos.

No decorrer dos testes foi estabelecido um período de referência para a variação das condições de teste de uma semana, correspondendo a 7 dias consecutivos. Este período foi aferido e alterado sempre que se atingiram estados pseudo-estacionários.

Ao período correspondente à aclimatação inicial estão associadas as diferenças de potencial de valores mais reduzidos. Este período corresponde ao estabelecimento da comunidade microbiana no GAC e superfície do eletrodo submerso na câmara anódica.

As variações verificadas tiveram origem devida a diversos fatores associados a parâmetros físicos e operacionais com interatividade que foram analisados pormenorizadamente, destacando-se que as maiores diferenças de potencial, com valores da ordem de aproximadamente 5 a 10 vezes superiores, quando comparada com as restantes, foram atingidas no último teste efetuado em que a principal modificação operada, foi o aumento artificial em aproximadamente uma ordem de magnitude da carga orgânica do afluente.

O período inicial de aclimação, demarcado por um incremento inicial e uma relativa estabilização de tensões, teve uma duração aproximada de 21 dias. No teste GFA2 poderá identificar-se um período em que decorreu aclimação biológica às novas condições que resultaram da homogeneização do GAC, reparação e substituição de eléctrodos a que correspondeu uma duração aproximada de 20 dias, ou seja, muito semelhante ao inicial.

### 3.1.2. Carga orgânica do afluente

Na etapa inicial o sistema foi alimentado por um afluente composto por **Água residual artificial** elaborada no laboratório utilizada parcialmente com uma diluição de 1/10. Este tipo de solução tendo Acetato de sódio como componente principal tem sido selecionado em testes laboratoriais (Jiang *et al.* 2011) por ser um composto orgânico mais facilmente degradável quando comparado com afluentes mais complexos como as águas residuais. A respetiva diluição, adotada em parte desta etapa inicial dos testes, pretendeu representar uma relativa aproximação às cargas orgânicas do afluente como se verificou em parte do período experimental.

Na fase final o afluente foi obtido por adição direta de Acetato de sódio tri-hidratado à água residual recolhida na ETAR.

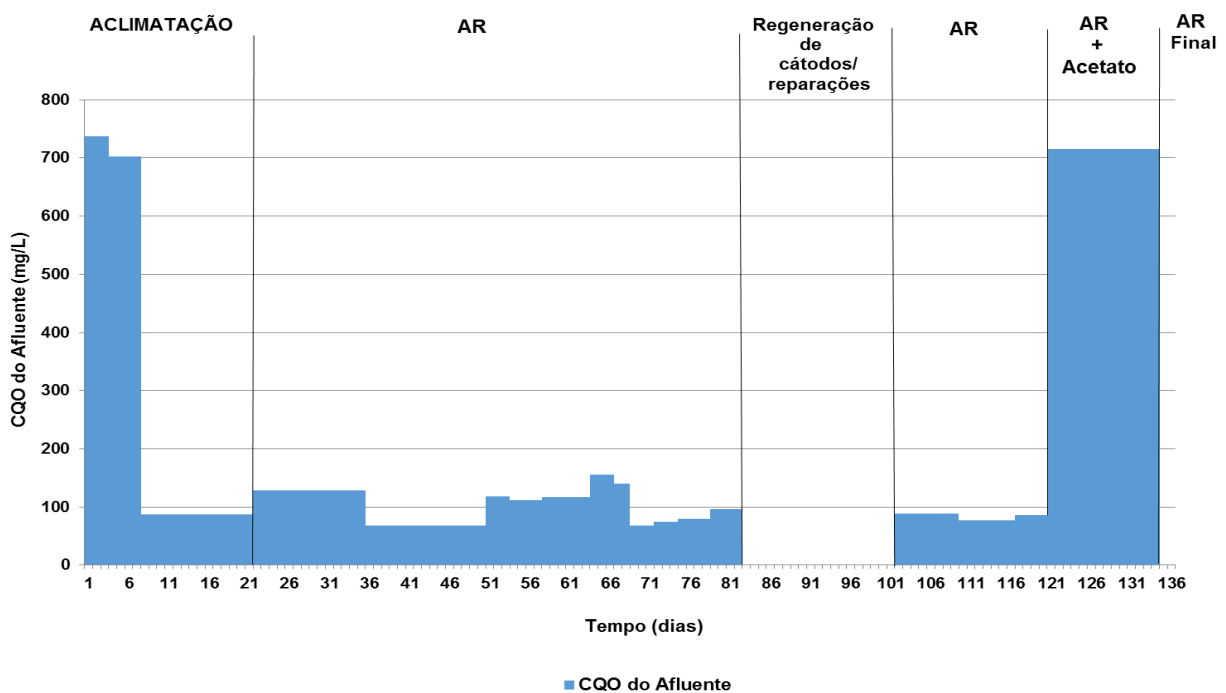
A carga orgânica da água residual foi determinada através de ensaios regulares da Carência Química de Oxigénio (CQO) e apresentou variações assinaláveis decorrentes das condições em que a mesma chegou à ETAR. Com exceção das etapas de aclimação e final, a água residual foi utilizada diretamente sem qualquer suplemento ou diluição efetuados no laboratório.

Os valores da CQO para o afluente sem suplementos situaram-se entre 68 mg O<sub>2</sub>/L e 156 mg O<sub>2</sub>/L.

A variação não poderá deixar de se considerar significativa. Os valores absolutos da CQO são relativamente baixos quando comparados com outros típicos de águas residuais urbanas. Este facto estará relacionado com a sujeição do efluente a uma etapa de sedimentação em laboratório preliminar à colocação no reservatório de alimentação do sistema e continuidade dessa sedimentação durante o decurso de cada teste. Pontualmente houve redução da respetiva carga orgânica motivada por uma maior diluição devida à pluviosidade ocorrida em 3, 4 e 16 de Novembro de 2012, 34.º, 35.º e 47.º dia, respetivamente, e em 6 de Dezembro de 2012, 67.º dia, datas estas que precederam algumas das recolhas efetuadas na ETAR.

No que se refere à **Água residual artificial**, a carga orgânica em termos da CQO não apresentou uma variação relevante, situando-se entre 702 mg O<sub>2</sub>/L e 737 mg O<sub>2</sub>/L durante a aclimatação. Com diluição 1/10, também utilizada na etapa de aclimatação, o valor obtido da CQO foi de 88 mg O<sub>2</sub>/L. Na etapa final dos testes, desde o 122.º ao 134.º dia, o valor da CQO para este afluente que foi alimentado aos protótipos, foi de 715 mg O<sub>2</sub>/L.

A amplitude dos valores da carga orgânica em termos de CQO e ocorrência ao longo do tempo estão representados na **Figura 3.2**.



**Figura 3.2** - Variação da carga orgânica do afluente (CQO). AR – Água residual.

### 3.1.3. Gradientes de pH

A medição do pH dos afluentes utilizados e dos efluentes recolhidos à saída dos protótipos durante o período experimental foi efetuado em operações paralelas à determinação do CQO. As variações dos valores do pH entre afluentes e efluentes não foram superiores a 0,5 com raras exceções, mas muito aproximadas deste valor.

Na generalidade situaram-se no intervalo [7,0; 8,0] quando foram utilizadas águas residuais recolhidas na ETAR com tendência para uma ligeira redução entre afluentes e efluentes e no

intervalo [7,9; 8,4] com tendência para um ligeiro acréscimo entre o afluente e os efluentes no ensaio GFA3 em que foi adicionado Acetato de sódio à água residual.

Em face da pequena variação dos valores de pH entre afluentes e efluentes e estes se encontrarem relativamente próximos de 7, condições consideradas como favoráveis ao bom desempenho das CCMs (Gil *et al.* 2003), prevê-se que não terá havido alterações significativas de desempenho por alteração do pH e que os separadores testados não constituíram uma barreira física importante à migração de protões para os cátodos.

### 3.1.4. Análise do desempenho dos protótipos nos ensaios

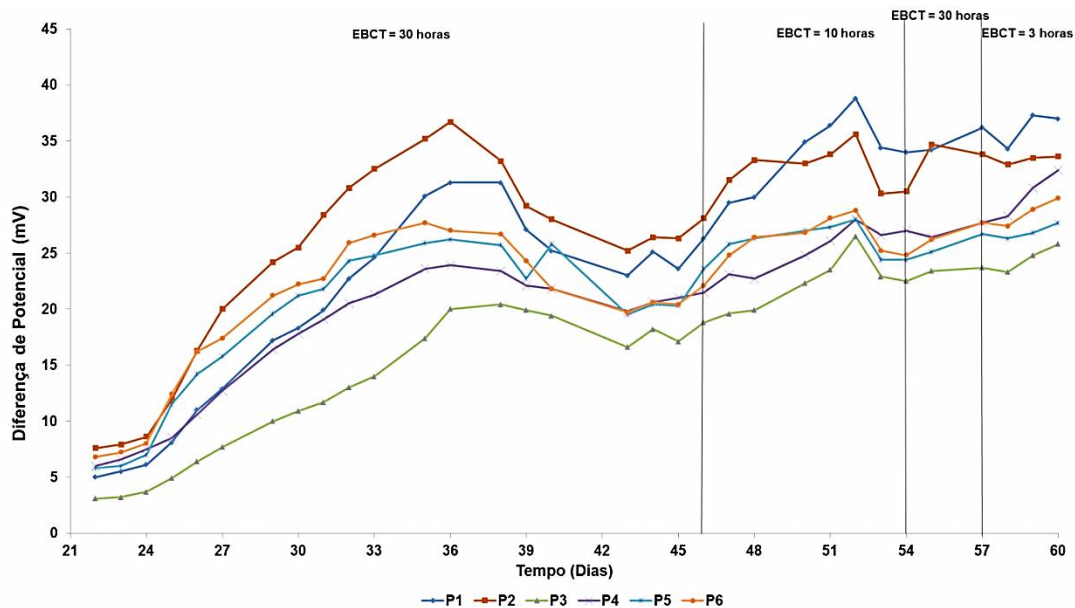
Os parâmetros principais determinados para a análise do desempenho dos protótipos foram, a percentagem de remoção da CQO (% **Remoção**<sub>CQO</sub>), a densidade de potência (**DP**), a eficiência coulômbica (**EC**) e a resistência interna (**R<sub>int</sub>**). Conjuntamente foram determinados ou considerados outros complementares cuja importância tem sido apontada como relevante para complemento de avaliação, tais como, a densidade da corrente (**DC**), a velocidade de remoção da CQO (**V<sub>remoçãoCQO</sub>**), a energia produzida por cada grama da CQO removida (**EP<sub>grCQOremovida</sub>**) e a diferença entre a CQO do afluente e a CQO do efluente (**CQO<sub>afluente</sub> – CQO<sub>efluente</sub>**).

A influência do tempo de contacto do afluente com o material de preenchimento da câmara anódica (**EBCT**) e a concentração da carga orgânica do afluente (**CQO<sub>afluente</sub>**), sendo parâmetros operacionais previsivelmente determinantes para a variação dos parâmetros de análise de desempenho e fundamentais para dimensionamento de qualquer órgão de tratamento de águas residuais, foram comparados em todos.

#### 3.1.4.1. Teste DARAM

Nesta fase de testes a carga orgânica da água residual recolhida na ETAR em termos de CQO, situou-se entre os 112 mg O<sub>2</sub>/L (EBCT = 30 horas) e 119 mg O<sub>2</sub>/L (EBCT = 10 horas), ou seja, foram muito aproximados.

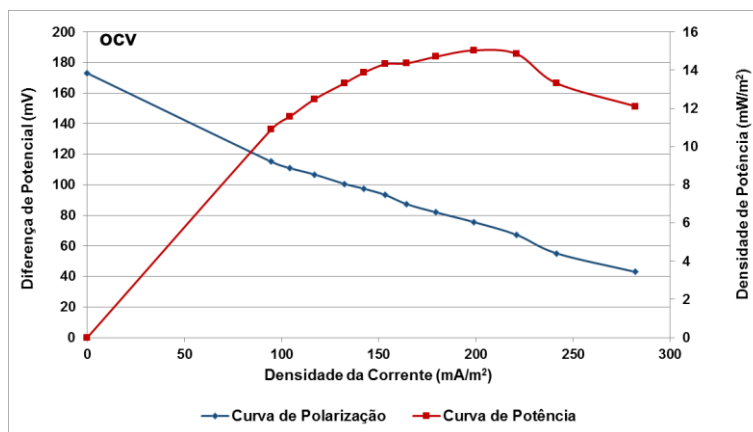
A evolução da diferença de potencial durante o período em que decorreu este teste é a que se encontra representada na **Figura 3.3**.



**Figura 3.3** - Teste **DARAM**. Evolução da diferença de potencial entre o 22.º e 60.º dia. **EBCT** - Tempo de contacto; **P1** a **P6** – Protótipos.

A diferença de potencial mínima foi de 3,1 mV (P3, 22º dia) e a máxima de 38,8 mV (P1, 52º dia).

Registou-se uma tendência de acréscimo global com a redução do **EBCT**. Na **Figura 3.4** representam-se exemplos das curvas de polarização e de densidade de potência do protótipo P2.



**Figura 3.4** - Teste **DARAM**. Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P2 (OCV = 173 mV, DP = 15,0 mW/m<sup>2</sup>, R<sub>ext</sub> = 250 Ω, EBCT = 3 horas).

Os valores dos principais parâmetros de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.1** com a respetiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.1** - Teste **DARAM**. Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho.

	PARÂMETROS PRINCIPAIS	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 10 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	68	57	63	52	81	85
	Resistência interna ( $\Omega$ )	270	257	383	424	279	272
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	13,3	11,8	7,6	9,8	6,9	7,7
	Eficiência coulômbica (%)	5,1	5,9	3,8	5,6	3,2	3,1
EBCT = 30 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	90	66	72	76	76	74
	Resistência interna ( $\Omega$ )	265	250	391	453	241	269
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	14,9	13,3	8,3	10,7	8,0	8,7
	Eficiência coulômbica (%)	14,0	17,5	11,2	12,6	12,0	12,7
EBCT = 3 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	70	53	53	58	53	51
	Resistência interna ( $\Omega$ )	(a)	257	316	364	242	257
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	(a)	15,0	10,2	14,8	9,6	12,0
	Eficiência coulômbica (%)	(a)	2,2	1,7	1,9	1,8	2,0

a) - teste anulado por avaria do circuito exterior.

A % **Remoção**<sub>CQO</sub> registou valores situados entre 51% (P6, **EBCT** = 3 Horas) e 90% (P1, **EBCT** = 30 Horas), correspondendo o melhor desempenho global ao **EBCT** de 30 horas. Apesar de haver alguma variabilidade que não permitiu correlacionar o aumento deste parâmetro com o aumento do **EBCT**, detetou-se uma tendência geral nesse sentido.

A **DP** atingiu um valor mínimo de 6,9  $mW/m^2$  (P5, **EBCT** = 10 horas) e um valor máximo de 15,0  $mW/m^2$  (P2, **EBCT** = 3 horas), a **R<sub>int</sub>** variou entre 241  $\Omega$  (P5, **EBCT** = 30 horas) e 453  $\Omega$  (P4, **EBCT** = 30 horas), a **EC** situou-se entre 1,7% (P3, **EBCT** = 3 horas) e 17,5% (P2, **EBCT** = 30 horas).

Os valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.2** com a respetiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.2** - Teste **DARAM**. Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho.

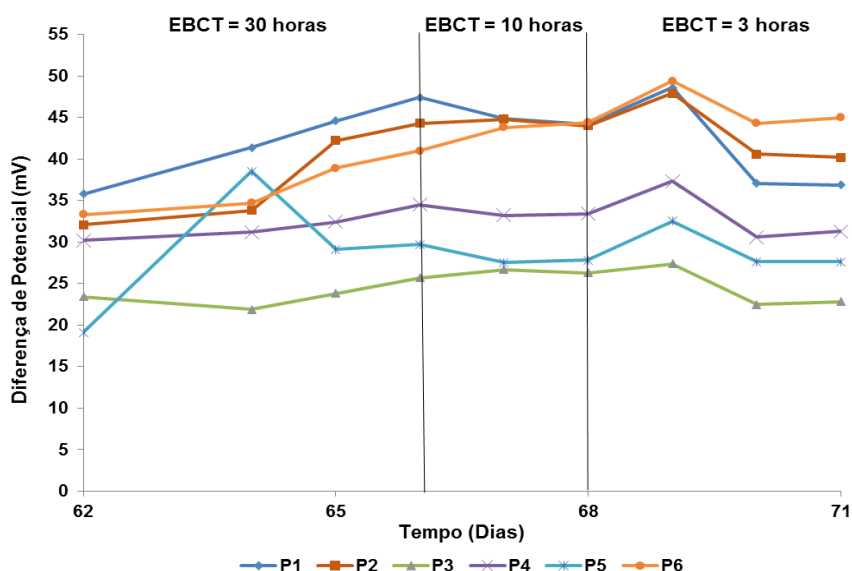
	PARÂMETROS COMPLEMENTARES	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 10 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	183	178	178	124	128	147
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	81	68	75	61	96	101
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	8,1	6,8	7,5	6,1	9,6	10,1
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	5,6	5,8	2,8	5,0	2,5	2,6
EBCT = 30 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	194	187	187	120	149	148
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	101	75	81	86	86	83
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	3,4	2,5	2,7	2,9	2,9	2,8
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	16,8	19,4	8,6	11,4	10,5	11,5
EBCT = 3 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	(a)	199	199	177	164	175
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	81	61	61	68	61	59
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	27,0	20,5	20,5	22,7	20,5	19,7
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	(a)	2,4	1,4	2,0	1,7	2,0

(a) - teste anulado por avaria do circuito exterior.

### 3.1.4.2. Teste **GFA1**

Nesta fase de testes a carga orgânica da água residual recolhida na ETAR em termos de CQO, situou-se entre os 68 mg O<sub>2</sub>/L (**EBCT** = 3 horas) e 156 mg O<sub>2</sub>/L, (**EBCT** = 30 horas) apresentando uma disparidade significativa com uma variação de aproximadamente 130%.

A evolução da diferença de potencial durante o período em que decorreu este teste é a que se encontra representada na **Figura 3.5**.

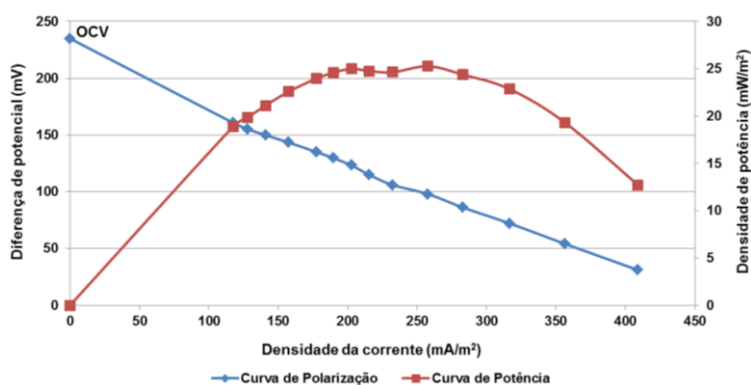


**Figura 3.5** - Teste **GFA1**. Evolução da diferença de potencial entre o 62.º e 71.º dia. **EBCT** - Tempo de contacto; **P1** a **P6** – Protótipos.

A diferença de potencial mínima foi de 19,1 mV (P5, 62.º dia) e a máxima de 49,4 mV (P6, 69.º dia).

A variação da diferença de potencial durante todo o teste é pouco significativa, mantendo-se relativamente estável. A pouca diferenciação nos **EBCTs** inferiores estará relacionada com a redução muito pronunciada da carga orgânica de afluente que se verificou com destaque para o **EBCT** de 3 horas.

Na **Figura 3.6** representam-se exemplos das curvas de polarização e de densidade de potência do protótipo P2.



**Figura 3.6** - Teste **GFA1**. Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P2 (OCV = 235 mV, DP = 25,3 mW/m<sup>2</sup>, R<sub>ext</sub> = 250 Ω, EBCT = 30 horas).

Os valores dos principais parâmetros de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.3** com a respetiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.3** - Teste **GFA1**. Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho.

	PARÂMETROS PRINCIPAIS	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	76	70	65	76	77	80
	Resistência interna ( $\Omega$ )	249	293	295	462	292	248
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	22,1	25,3	8,2	15,0	9,8	16,0
	Eficiência coulômbica (%)	15,6	15,6	9,7	11,1	8,4	12,9
EBCT = 10 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	69	59	70	62	76	69
	Resistência interna ( $\Omega$ )	253	289	283	452	304	228
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	23,0	23,9	9,0	16,2	10,6	18,4
	Eficiência coulômbica (%)	6,0	6,9	3,5	5,0	3,4	6,0
EBCT = 3 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	77	64	54	61	51	70
	Resistência interna ( $\Omega$ )	287	331	337	549	357	256
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	19,2	22,7	7,5	16,0	11,4	21,4
	Eficiência coulômbica (%)	2,8	3,6	2,4	3,0	3,1	3,7

A % **Remoção**<sub>CQO</sub> registou valores situados entre 51% (P5, **EBCT** = 3 horas) e 80% (P6, **EBCT** = 30 horas), correspondendo o melhor desempenho global ao **EBCT** de 30 horas. Apesar de haver alguma variabilidade que não permitiu correlacionar o aumento deste parâmetro com o aumento do **EBCT**, detetou-se uma tendência geral nesse sentido. Salienta-se que a carga orgânica do afluente no **EBCT** de 30 horas foi muito superior o que provavelmente terá constituído oposição à maior diferenciação.

A **DP** atingiu um valor mínimo de  $7,5 mW/m^2$  (P3, **EBCT** = 3 horas) e um valor máximo de  $25,3 mW/m^2$  (P2, **EBCT** = 30 horas), a **R<sub>int</sub>** variou entre  $228 \Omega$  (P6, **EBCT** = 10 horas) e  $549 \Omega$  (P4, **EBCT** = 3 horas), a **EC** situou-se entre 2,4% (P3, **EBCT** = 3 horas) e 15,6% (P1, **EBCT** = 30 horas).

Os valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.4** com a respetiva identificação por cada protótipo.

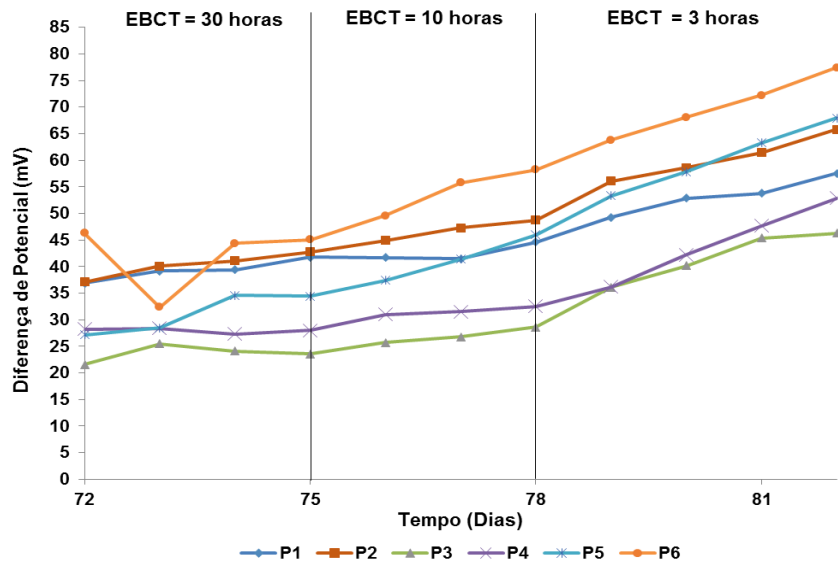
**Tabela 3.4** - Teste **GFA1**. Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho.

	PARÂMETROS COMPLEMENTARES	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	245	235	138	146	148	209
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	118	110	101	118	121	125
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	3,9	3,7	3,4	3,9	4,0	4,2
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	24,6	22,5	8,0	12,4	7,2	17,6
EBCT = 10 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	245	242	147	154	152	234
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	96	83	99	88	107	96
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	9,6	8,3	9,9	8,8	10,7	9,6
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	8,9	10,2	3,1	5,6	3,2	9,0
EBCT = 3 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	205	211	122	139	145	235
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	53	44	37	42	35	48
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	17,5	14,6	12,4	13,9	11,7	16,1
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	3,4	4,9	1,8	3,1	2,9	5,6

### 3.1.4.3. Teste SS

Nesta fase de testes a carga orgânica da água residual recolhida na ETAR em termos de CQO, situou-se entre os 75 mg O<sub>2</sub>/L (**EBCT** = 30 horas) e 97 mg O<sub>2</sub>/L (**EBCT** = 3 horas), apresentando uma variação inferior a 30%.

A evolução da diferença de potencial durante o período em que decorreu este teste é a que se encontra representada na **Figura 3.7**.

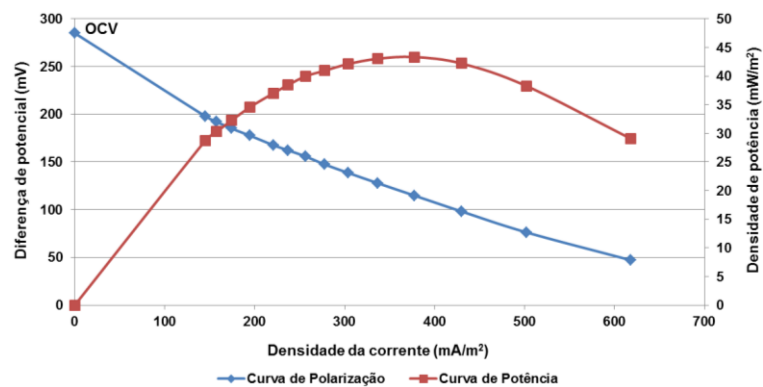


**Figura 3.7** - Teste SS. Evolução da diferença de potencial entre o 72.º e 82.º dia. EBCT - Tempo de contacto; P1 a P6 – Protótipos.

A diferença de potencial mínima foi de 21,6 mV (P3, 72º dia) e a máxima de 77,4 mV (P6, 82º dia).

Neste teste a variação da CQO do afluente entre EBCTs é pouco significativa, mas foi superior no EBCT de 3 horas, onde se verificaram as maiores diferenças de potencial. A maior diferença de potencial, à semelhança do comprovado em outros estudos, está associada entre outros fatores ao aumento da carga orgânica do afluente como já foi verificado anteriormente.

Na **Figura 3.8** representam-se exemplos das curvas de polarização e de densidade de potência do protótipo P6.



**Figura 3.8** - Teste SS. Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P6 (OCV = 285 mV, DP = 43,2 mW/m<sup>2</sup>, R<sub>ext</sub> = 200 Ω, EBCT = 3 Horas).

Os valores dos principais parâmetros de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.5** com a respectiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.5** - Teste SS. Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho.

	PARÂMETROS PRINCIPAIS	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	50	32	41	58	53	35
	Resistência interna ( $\Omega$ )	378	294	427	496	313	243
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	20,8	21,9	7,4	11,7	13,4	18,9
	Eficiência coulômbica (%)	44,3	70,1	30,4	25,2	34,4	67,7
EBCT = 10 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	55	50	75	69	47	55
	Resistência interna ( $\Omega$ )	334	368	352	456	226	190
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	25,6	27,5	10,1	15,8	21,2	27,1
	Eficiência coulômbica (%)	13,3	16,2	6,3	7,8	16,2	17,4
EBCT = 3 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	41	57	57	70	79	68
	Resistência interna ( $\Omega$ )	262	298	260	322	210	221
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	35,3	40,8	25,3	27,9	37,5	43,2
	Eficiência coulômbica (%)	5,4	4,4	3,3	2,8	3,3	4,3

A **% Remoção** registou valores situados entre 32% (P2, **EBCT** = 30 horas) e 79% (P5, **EBCT** = 3 horas), correspondendo o melhor desempenho global ao **EBCT** de 3 horas. Apesar de haver alguma variabilidade que não permitiu correlacionar o aumento deste parâmetro com a redução do **EBCT**, detetou-se uma tendência geral nesse sentido.

A **DP** atingiu um valor mínimo de 7,4  $mW/m^2$  (P3, **EBCT** = 30 horas) e um valor máximo de 43,2  $mW/m^2$  (P6, **EBCT** = 3 horas), a **R<sub>int</sub>** variou entre 190  $\Omega$  (P6, **EBCT** = 10 horas) e 496  $\Omega$  (P4, **EBCT** = 30 horas), a **EC** situou-se entre 2,8% (P4, **EBCT** = 3 horas) e 70,1% (P2, **EBCT** = 30 horas).

Verificou-se que a **EC** aumentou com o aumento do **EBCT** e na **DP** a relação foi inversa, ou seja, com o aumento do **EBCT**, ocorre redução na **DP**. O aumento da **DP** foi acompanhado de uma redução da **R<sub>int</sub>** e esta apresentou uma tendência de correlação direta com a redução do **EBCT**.

Os valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.6** com a respetiva identificação por cada protótipo.

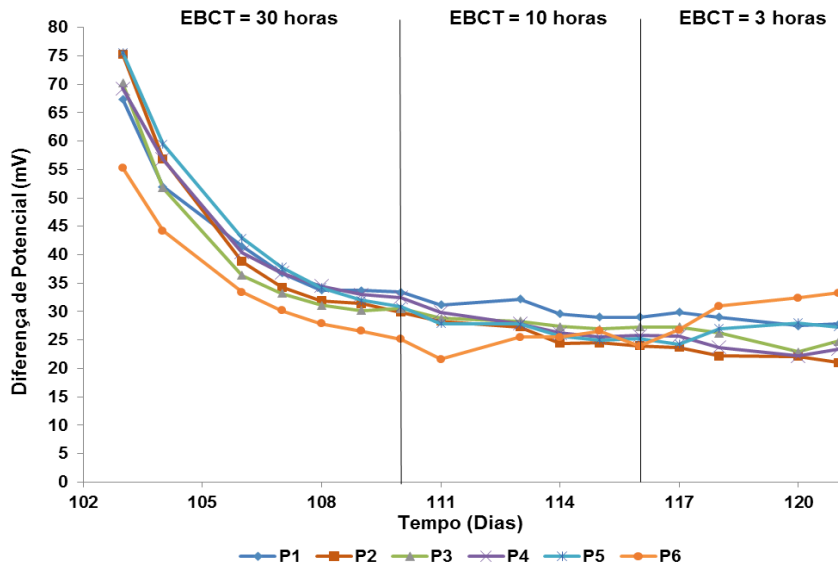
**Tabela 3.6** - Teste SS. Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho.

	PARÂMETROS COMPLEMENTARES	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	190	212	107	125	169	226
	CQOaf. - CQOefl. (mg/L)	37	24	31	44	39	26
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	1,2	0,8	1,0	1,5	1,3	0,9
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	62,0	100,5	24,0	23,6	39,7	102,2
EBCT = 10 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	225	223	138	151	252	309
	CQOaf. - CQOefl. (mg/L)	44	39	59	55	37	44
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	4,4	3,9	5,9	5,5	3,7	4,4
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	19,9	26,4	6,1	8,5	24,9	33,9
EBCT = 3 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	297	304	253	239	346	364
	CQOaf. - CQOefl. (mg/L)	39	55	55	68	77	66
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	13,2	18,3	18,3	22,7	25,6	21,9
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	9,7	9,1	5,0	4,4	6,9	10,5

#### 3.1.4.4. Teste GFA2

Nesta fase de testes a carga orgânica da água residual recolhida na ETAR em termos da CQO, situou-se entre os 78 mg O<sub>2</sub>/L (**EBCT** = 10 horas) e 88 mg O<sub>2</sub>/L (**EBCT** = 30 horas), apresentando uma variação inferior a 15%.

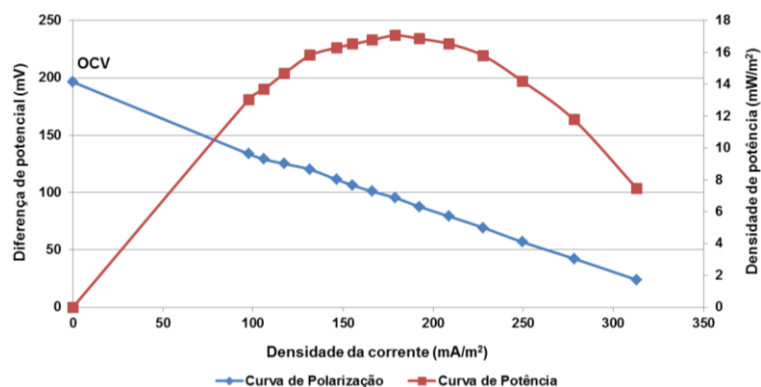
A evolução da diferença de potencial durante o período em que decorreu este teste é a que se encontra representada na **Figura 3.9**.



**Figura 3.9** - Teste GFA2. Evolução da diferença de potencial entre o 102.º e 121.º dia. **EBCT** - Tempo de retenção; **P1 a P6** – Protótipos.

No 121.º dia a diferença de potencial mínima foi de 21,0 mV (P2,) e a máxima de 33,3 mV (P6). A variação da diferença de potencial registou um decréscimo muito acentuado a partir do estado considerado como inicial e registou uma relativa estabilização no **EBCT** de 10 horas que se prolongou em termos de variabilidade e de valores absolutos durante o **EBCT** de 3 horas. Será de registar ainda que a amplitude de valores entre todos os protótipos é menor do que a registada no teste GFA1, com características físicas idênticas, o que se prevê estar associado à homogeneização do GAC efetuada nas operações preliminares deste teste.

Na **Figura 3.10** representam-se exemplos das curvas de polarização e de densidade de potência do protótipo P6.



**Figura 3.10** - Teste GFA2. Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P6 (OCV = 196 mV, DP = 17,1 mW/m<sup>2</sup>, R<sub>ext</sub> = 350 Ω, EBCT = 3 horas).

Os valores dos principais parâmetros de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.7** com a respetiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.7** - Teste **GFA2**. Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho.

	PARÂMETROS PRINCIPAIS	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	57	60	67	77	77	70
	Resistência interna ( $\Omega$ )	241	259	225	221	287	235
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	13,2	9,7	8,8	10,3	10,4	6,2
	Eficiência coulômbica (%)	26,6	23,3	20,1	19,2	18,6	16,8
EBCT = 10 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	31	40	45	62	51	54
	Resistência interna ( $\Omega$ )	319	342	267	257	343	338
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	10,8	6,3	7,3	6,5	8,2	9,0
	Eficiência coulômbica (%)	15,7	10,2	10,2	7,0	8,4	11,2
EBCT = 3 horas	Percentagem de remoção de CQO (%)	71	64	69	56	59	46
	Resistência interna ( $\Omega$ )	290	324	267	257	343	338
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	10,7	6,0	7,3	6,8	11,9	17,1
	Eficiência coulômbica (%)	1,8	1,5	1,7	1,9	2,1	3,3

A % **Remoção**<sub>CQO</sub> registou valores situados entre 31% (P1, **EBCT** = 10 horas) e 77% (P4 e P5, **EBCT** = 30 horas), correspondendo o melhor desempenho global ao **EBCT** de 30 horas. Apesar de haver alguma variabilidade que não permitiu correlacionar o aumento deste parâmetro com o aumento do **EBCT**, detetou-se uma tendência geral nesse sentido.

A **DP** atingiu um valor mínimo de 6,0  $mW/m^2$  (P2, **EBCT** = 3 horas) e um valor máximo de 17,1  $mW/m^2$  (P6, **EBCT** = 3 horas), a **R<sub>int</sub>** variou entre 221  $\Omega$  (P4, **EBCT** = 30 horas) e 343  $\Omega$  (P5, **EBCT** = 3 e 10 horas), a **EC** situou-se entre 1,5% (P2, **EBCT** = 3 horas) e 26,6% (P1, **EBCT** = 30 horas).

Os valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.8** com a respetiva identificação por cada protótipo.

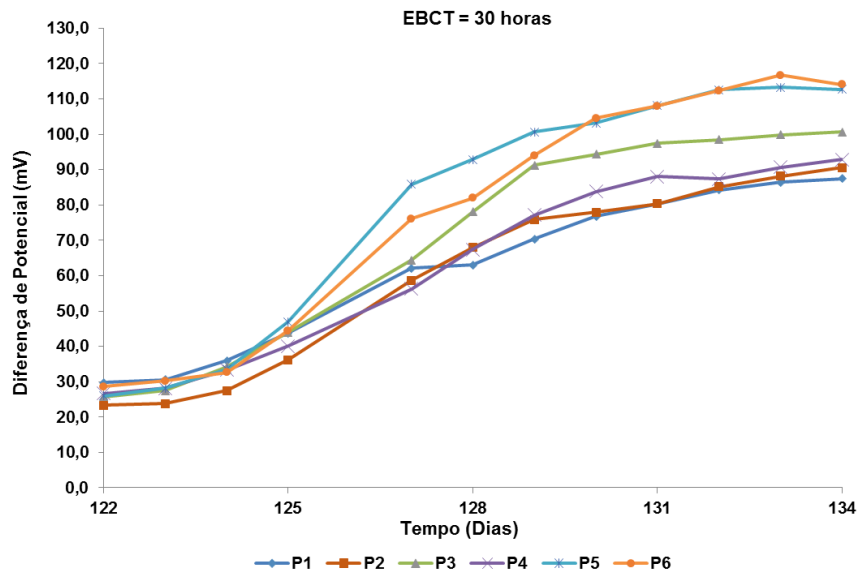
**Tabela 3.8 - Teste GFA2.** Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho.

	PARÂMETROS COMPLEMENTARES	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	190	158	161	176	155	119
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	50	53	59	68	68	61
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	1,7	1,8	2,0	2,3	2,3	2,0
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	30,1	24,5	20,4	21,2	19,9	14,9
EBCT = 10 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	150	112	144	135	121	128
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	24	31	35	48	39	42
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	2,4	3,1	3,5	4,8	3,9	4,2
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	15,3	8,2	9,3	6,1	7,1	13,3
EBCT = 3 horas	Densidade da corrente (mA/m <sup>2</sup> )	157	111	129	131	150	182
	CQOafl. - CQOefl. (mg/L)	61	55	59	48	50	39
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	20,5	18,3	19,7	16,1	16,8	13,2
	Energia produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	1,7	1,1	1,4	1,5	2,0	3,7

### 3.1.4.5. Teste GFA3

Nesta fase de testes foi realizado um único teste com um EBCT de 30 horas em que foi utilizada água residual recolhida na ETAR suplementada com Acetato de sódio. A carga orgânica do afluente em termos de CQO, neste teste foi de 715 mg O<sub>2</sub>/L.

A evolução da diferença de potencial durante o período em que decorreu este teste é a que se encontra representada na **Figura 3.11**.

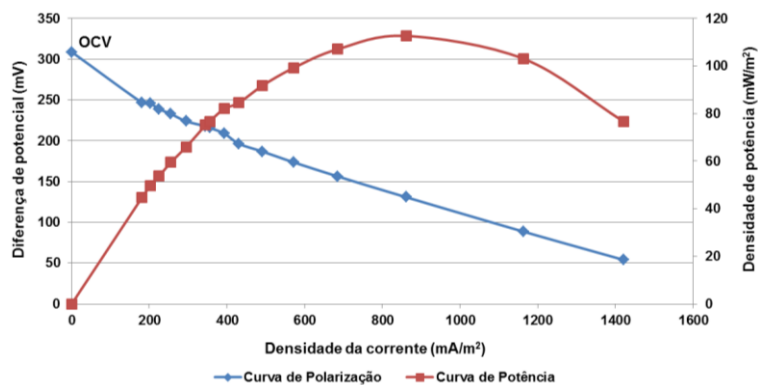


**Figura 3.11** - Teste **GFA3**. Evolução da diferença de potencial entre o 122.º e 134.º dia. **EBCT** - Tempo de contacto; **P1** a **P6** – Protótipos.

A diferença de potencial mínima foi de 23,3 mV (P2, 122º dia) e a máxima de 116,1 mV (P6, 133º dia).

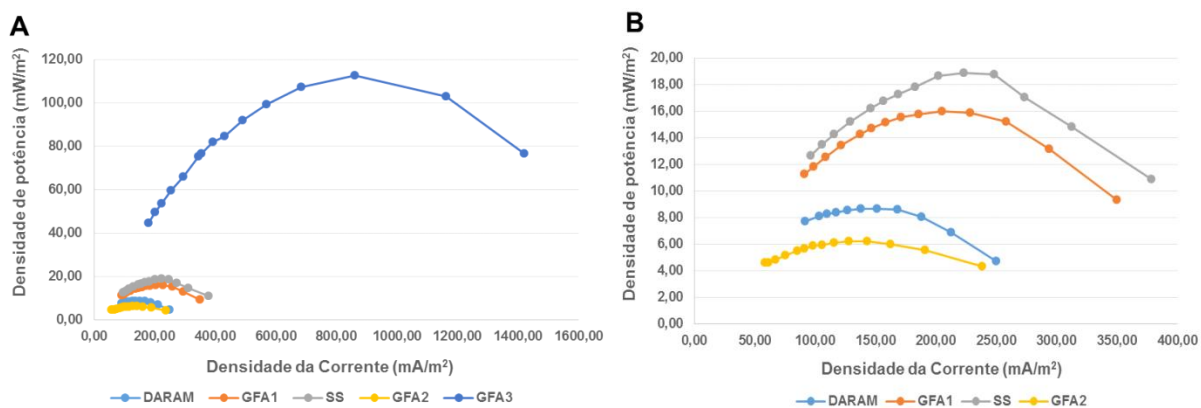
A partir do 122º dia, a diferença de potencial aumentou progressivamente até ao 133º dia, verificando-se a partir deste alguma estabilização de tensões. O aumento tão elevado da diferença de potencial relativamente ao teste anterior estará relacionado com a variação e natureza da carga orgânica dos afluentes no próprio teste e no que o antecedeu. Com efeito, a carga orgânica em termos de CQO foi de 86 mg O<sub>2</sub>/L no teste GFA2 (**EBCT** = 3 horas) e de 715 mg O<sub>2</sub>/L no teste GFA3 (**EBCT** = 30 horas), ou seja, cerca de 8,3 vezes superior em GFA3. O afluente no teste GFA3 foi suplementado com Acetato de sódio, composto este que entre outras características, aumenta a condutividade do afluente e conseqüentemente, diminui a resistência interna.

Na **Figura 3.12** representam-se exemplos das curvas de polarização e de densidade de potência do protótipo P6.



**Figura 3.12** - Teste **GFA3**. Curvas de Polarização e de Potência do protótipo P6 (OCV = 309 mV, DP = 112,7 mW/m<sup>2</sup>, R<sub>ext</sub> = 109 Ω, EBCT = 30 horas).

Este teste destaca-se dos restantes por ter sido atingido um valor da **DP** muito superior, o que se pode verificar através da análise da **Figura 3.13** onde é possível efetuar uma comparação relativa da ordem de grandeza das diferenças em causa para o protótipo P6, em que foi atingida a **DP** máxima no teste GFA3. Estão representadas as curvas de potência nas diferentes condições testadas durante todo o período experimental com EBCT = 30 horas.



**Figura 3.13** - Curvas de Potência correspondentes a todos os testes efetuados com o protótipo P6 (EBCT = 30 horas). **A** – Comparação entre o Teste GFA3 e os restantes. **B** – Pormenor das Curvas de Potência nos Testes DARAM, GFA1, SS e GFA2.

Os valores dos principais parâmetros de análise de desempenho são apresentados **Tabela 3.9** com a respetiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.9** - Teste GFA3. Valores dos principais parâmetros de análise de desempenho.

	PARÂMETROS PRINCIPAIS	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Porcentagem de remoção de CQO (%)	56	56	61	64	56	56
	Resistência interna ( $\Omega$ )	139	99	106	97	113	109
	Densidade de potência ( $mW/m^2$ )	71,7	71,3	92,4	79,4	101,3	112,7
	Eficiência coulômbica (%)	8,7	8,9	9,1	8,0	11,1	11,2

A % **Remoção**<sub>CQO</sub> registou valores com muito pouca variação sendo semelhante nos protótipos P1, P2, P5 e P6, de aproximadamente 56%, e ligeiramente superior nos restantes. A % **Remoção**<sub>CQO</sub> máxima foi de 64% tendo sido obtida no protótipo P4.

A **DP** atingiu um valor mínimo de 71,3  $mW/m^2$  (P3) e um valor máximo de 112,7  $mW/m^2$  (P6), a **R<sub>int</sub>** variou entre 97  $\Omega$  (P4) e 139  $\Omega$  (P1), a **EC** situou-se entre 8,0% (P4) e 11,2% (P6).

Os valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho são apresentados na **Tabela 3.10** com a respetiva identificação por cada protótipo.

**Tabela 3.10** - Teste GFA3. Valores dos parâmetros complementares de análise de desempenho.

	PARÂMETROS COMPLEMENTARES	P1	P2	P3	P4	P5	P6
EBCT = 30 horas	Densidade da corrente ( $mA/m^2$ )	592	687	758	737	766	831
	CQO <sub>afl.</sub> - CQO <sub>efl.</sub> (mg/L)	399	403	439	458	399	403
	Velocidade Remoção CQO (mg/L h)	13,3	13,4	14,6	15,3	13,3	13,4
	Energia produzida por grama de CQO removida ( $mWh/gCQO$ removido)	25,4	26,9	30,6	24,9	42,1	42,7

### 3.1.5. Comparações e correlações das variações

A comparação do desempenho dos protótipos foi efetuada através do estabelecimento de relações entre os parâmetros principais de avaliação em testes consecutivos com variação de separadores, ou respetiva ausência, alteração artificial da carga orgânica do afluente e ainda entre testes com características físicas similares mas realizados em fases diferentes do período experimental. O relacionamento entre testes foi sempre efetuado entre o mais recente e o mais antigo e teve em consideração cada tempo de contacto em que se realizaram (**EBCT**) para avaliar em termos de tendência o âmbito e a inter-relação dos parâmetros. Para a compreensão de parte dos fenómenos particularizaram-se algumas das inter-relações.

Foram relacionados os resultados dos testes atendendo à seguinte sequência:

- Comparação dos testes **DARAM** e **GFA1** nos tempos de contacto **EBCT** = 3, 10 e 30 horas;
- Comparação dos testes **GFA1** e **SS** nos tempos de contacto **EBCT** = 3, 10 e 30 horas;
- Comparação dos testes **GFA1** e **GFA2** nos tempos de contacto **EBCT** = 3, 10 e 30 horas;
- Comparação dos testes **GFA2** e **GFA3** no tempo de contacto **EBCT** = 30 horas.

Os parâmetros principais e complementares de desempenho foram analisados, dando maior relevância aos primeiros e pontualmente aos outros para melhor compreensão dos resultados obtidos.

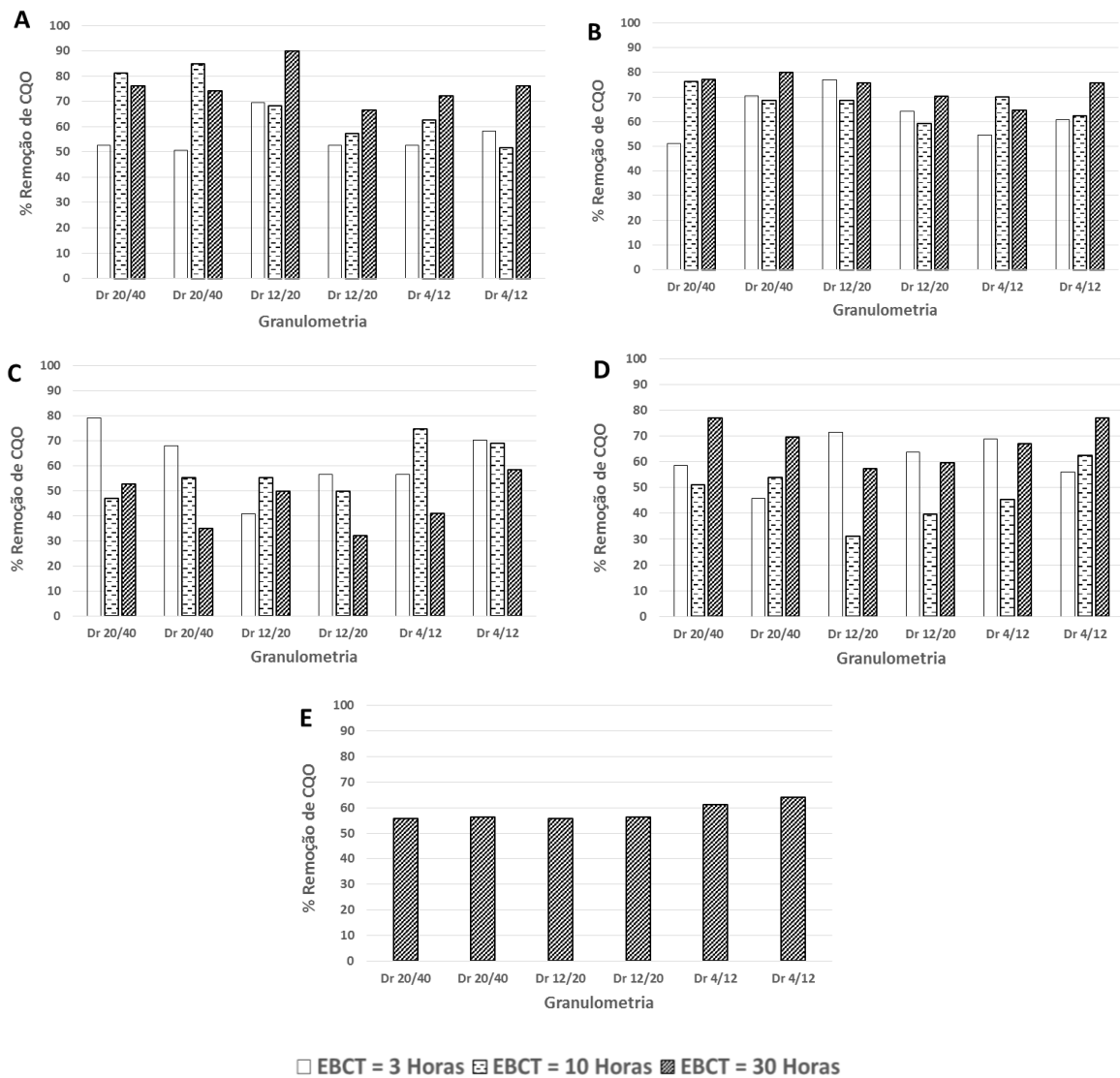
Com o objetivo de aferir se a granulometria do GAC teria uma influência direta no desempenho global das CCMs através, entre outros, dos relacionados com efeitos difusionais, todos os testes foram identificados tendo sempre presente a diferenciação do tipo de GAC.

Sendo indissociável ou complementar e de similar importância, todos os parâmetros referidos foram aferidos em termos operacionais variando o tempo de contacto do substrato (**EBCT**) com o GAC de preenchimento das câmaras do ânodo.

Tendo como base os principais parâmetros de desempenho dos protótipos apresentam-se seguidamente os resultados da análise que se entendeu ser mais representativa da eventual diferenciação atribuível às três granulometrias de GAC utilizadas. As granulometrias utilizadas e correspondência com a identificação dos protótipos é a seguinte:

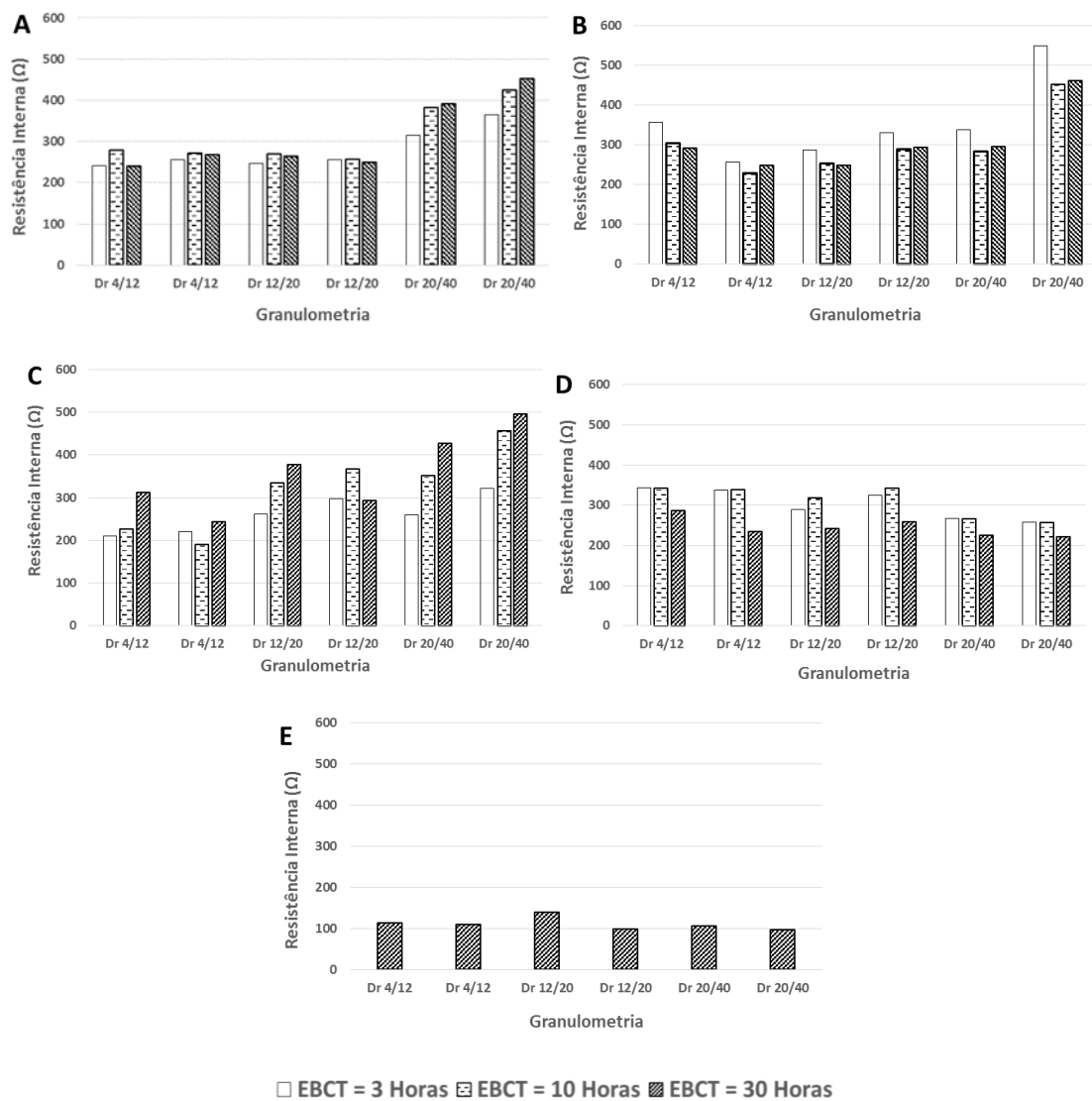
- **Dr 20/40** – P5 e P6 – diâmetro aproximado das partículas entre 0,42 e 0,84 mm;
- **Dr 12/20** – P1 e P2 - diâmetro aproximado das partículas entre 0,84 e 1,68 mm;
- **Dr 4/12** – P3 e P4 - diâmetro aproximado das partículas entre 1,68 e 4,76 mm.

A variação da Percentagem de Remoção de CQO em todos os testes efetuados é a representada na **Figura 3.14**.



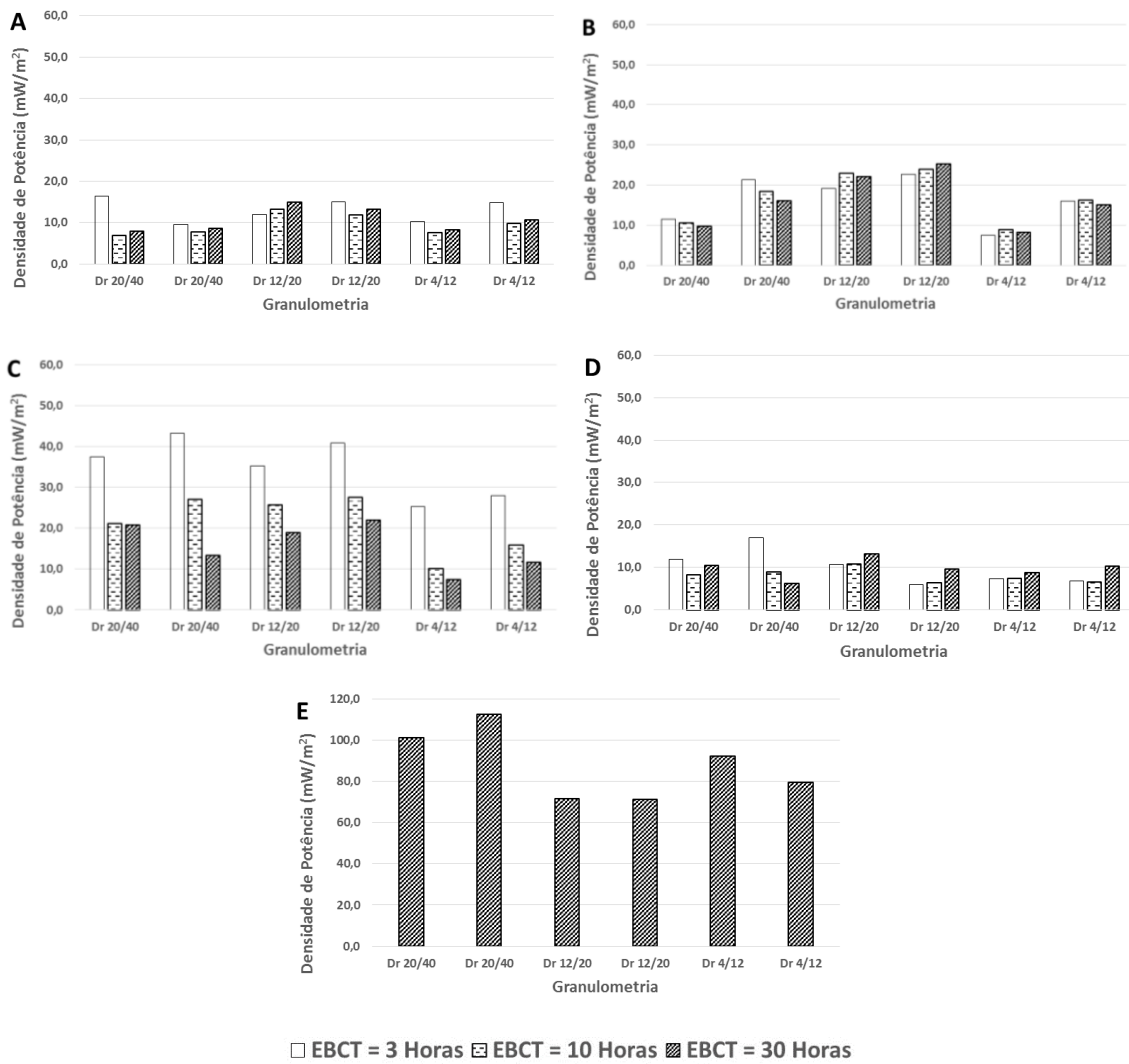
**Figura 3.14-** Variação da Percentagem de Remoção de CQO nos testes **A – DARAM; B – GFA1; C – SS; D – GFA2; E – GFA3.**

A variação da Resistência Interna em todos os testes efetuados é a representada na **Figura 3.15**.



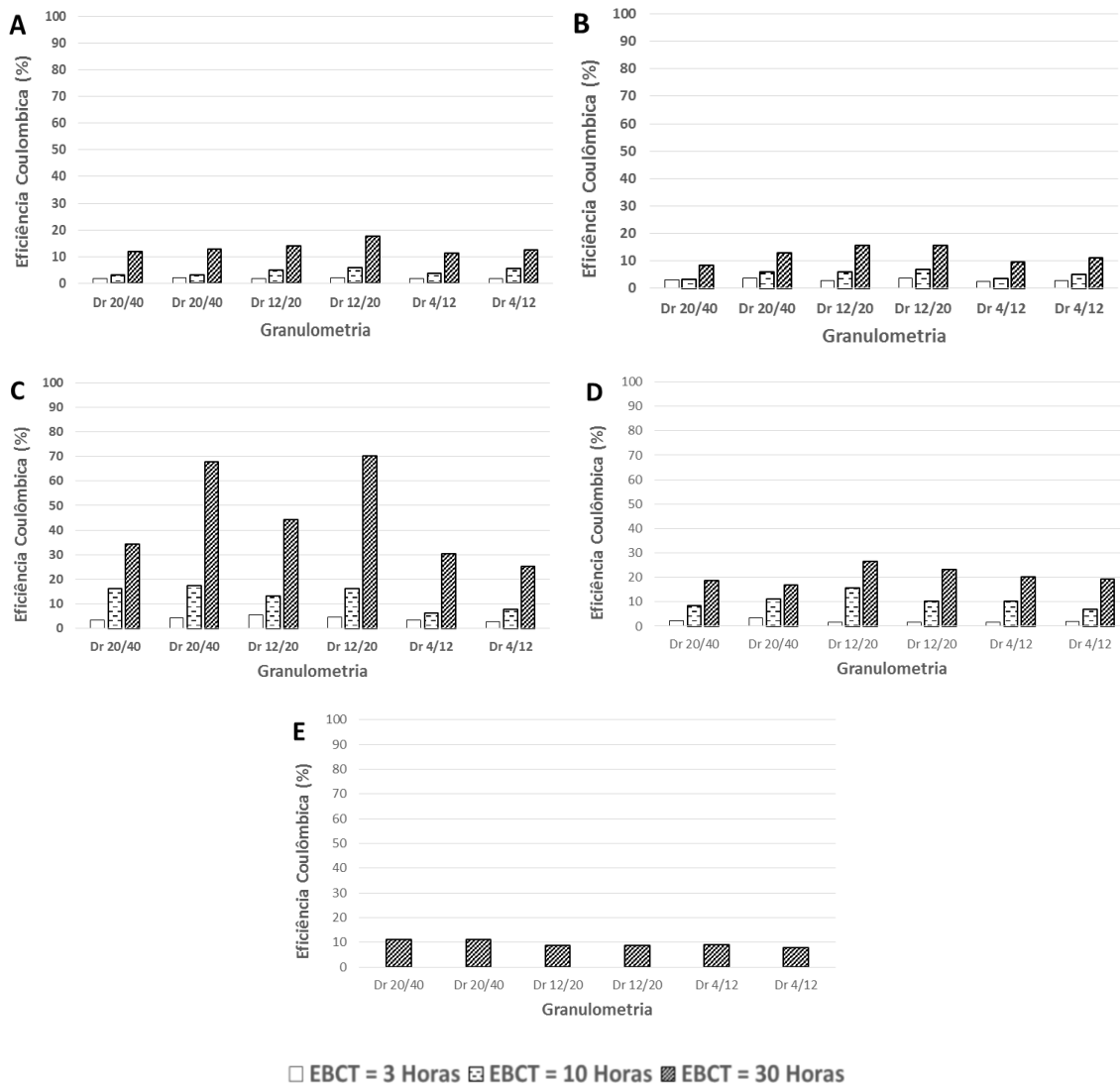
**Figura 3.15** - Variação da Resistência Interna nos testes **A** – DARAM; **B** – GFA1; **C** – SS; **D** – GFA2; **E** – GFA3.

A variação da Densidade de Potência em todos os testes efetuados é a representada na **Figura 3.16**.



**Figura 3.16** - Variação da Densidade de Potência nos testes **A** – DARAM; **B** – GFA1; **C** – SS; **D** – GFA2; **E** – GFA3.

A variação da Eficiência Coulômbica em todos os testes efetuados é a representada na **Figura 3.17**.



**Figura 3.17** - Variação da Eficiência Coulômbica nos testes **A** – DARAM; **B** – GFA1; **C** – SS; **D** – GFA2; **E** – GFA3.

Em quase todos os testes foram identificadas variações de desempenho nos três conjuntos de CCMs com granulometria diferente e entre duplicados.

Em parte significativa dos testes, a diferença entre protótipos do mesmo conjunto de duplicados foi superior à registrada entre conjuntos de duplicados com granulometria diferente, pelo que, não foi possível identificar uma interferência correlacionada com diferenças relevantes na gama de dimensões de GAC utilizadas.

O pouco efeito da granulometria estará associado ao facto de não haver efeitos difusionais relevantes porque a cinética do processo anaeróbio na gama de concentração de carga orgânica presente nos diferentes afluentes não limita a transferência de massa.

Decorrente desta conclusão, as comparações das variações de parâmetros de avaliação de desempenho entre testes, embora sejam observados casos pontuais, serão analisadas em termos médios e inerentes desvios.

Numa primeira aferição foram determinadas as correlações positivas e negativas entre os parâmetros principais descritos para cada teste que poderão servir de orientação nas restantes comparações no que se refere à respetiva evolução entre os testes considerados.

A correlação positiva ou negativa foi considerada se verificada em todos os conjuntos de protótipos, ou com uma tendência observada em pelo menos 4 protótipos com correlação moderada a forte, ou com correlação forte em 3 e mesma tendência nos restantes, mesmo sendo fraca. A classificação das correlações teve em observação os valores obtidos para o coeficiente de correlação  $r$  de acordo com os limites constantes na **Tabela 3.11**.

**Tabela 3.11** - Classificação das correlações

COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	CORRELAÇÃO
$r = 1$	Perfeita positiva
$0,8 \leq r < 1,0$	Forte positiva
$0,5 \leq r < 0,8$	Moderada positiva
$0,1 \leq r < 0,5$	Fraca positiva
$0 < r < 0,1$	Ínfima positiva
0	Nula
$0 < r < -0,1$	Ínfima negativa
$-0,1 \leq r < -0,5$	Fraca negativa
$-0,5 \leq r < -0,8$	Moderada negativa
$-0,8 \leq r < -1,0$	Forte negativa

Na **Tabela 3.12** apresentam-se as correlações estabelecidas entre os parâmetros de avaliação de desempenho mais importantes obtidas através de matrizes de correlação para cada um dos testes.

**Tabela 3.12** - Correlação entre parâmetros de desempenho (+, correlação positiva, -, correlação negativa).

MATRIZ	% Remoção CQO		Densidade Potência		Eficiência coulômbica		Resistência interna	
	+	-	+	-	+	-	+	-
<b>DARAM</b>	EBCT; EC; Rint	DP; CQOafl.	-----	EC; Rint; %Rem. CQO	EBCT; %Rem. CQO	CQOafl.	EBCT; %Rem. CQO	DP
<b>GFA1</b>	CQOafl.; EBCT; EC	DP	-----	%Rem. CQO	EBCT; CQOafl.; %Rem. CQO	Rint	-----	CQOafl.; EBCT; EC
<b>SS</b>	CQOafl.; DP	EBCT; EC	CQOafl.; %Rem. CQO	EBCT; EC; Rint	EBCT; Rint	CQOafl.; %Rem. CQO; DP; DC	EBCT; EC	CQOafl.; DP
<b>GFA2</b>	CQOafl.; EBCT	Rint	CQOafl.; EBCT; EC	Rint	EBCT; DP; DC	Rint	-----	%Rem. CQO; EBCT; DP; EC; CQOafl.

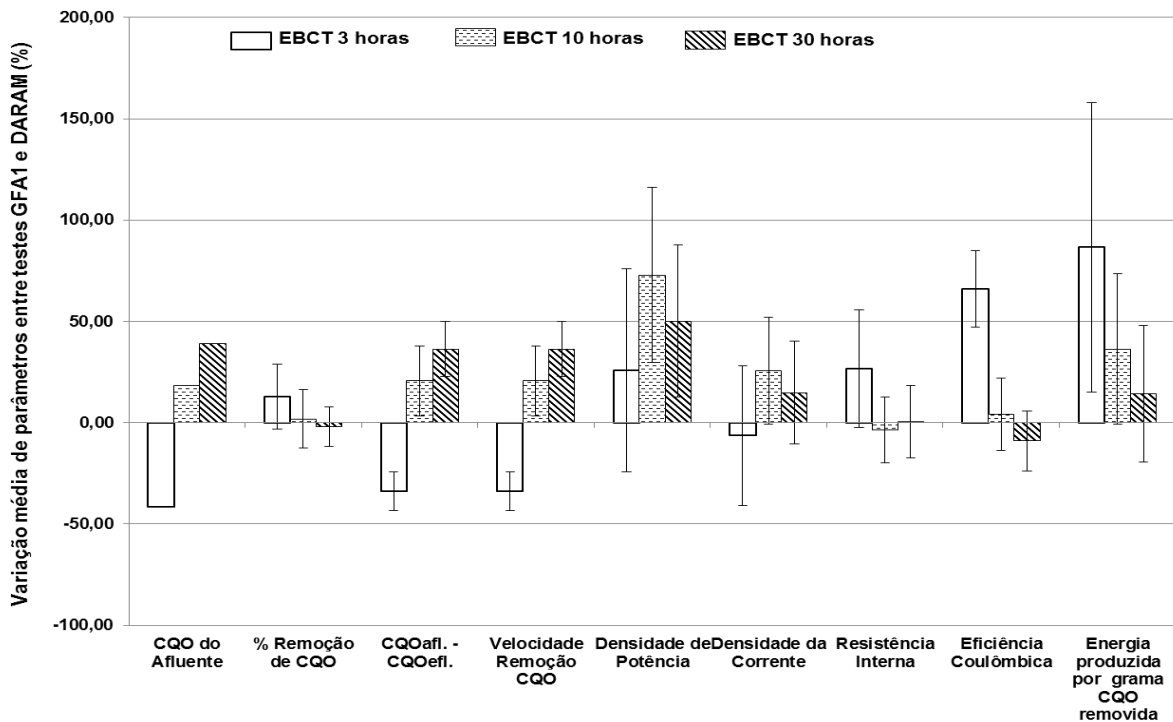
### 3.1.5.1. Comparação **DARAM** – **GFA1**

Esta comparação resulta da análise de dois testes consecutivos em que a diferença principal é a operação com dois separadores com características diferentes.

No entanto, porque não se tratou de uma ocorrência controlada, a carga orgânica do afluente aos protótipos em termos de CQO apresentou disparidade significativa de redução no **EBCT** de 3 horas e de aumento nos restantes como se discrimina seguidamente:

- **EBCT** = 3 horas - Entre os testes **DARAM** (117 mg O<sub>2</sub>/L) e **GFA1** (68 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se uma redução de 41%.
- **EBCT** = 10 horas - Entre os testes **DARAM** (119 mg O<sub>2</sub>/L) e **GFA1** (141 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se um aumento de aproximadamente 19%.
- **EBCT** = 30 horas - Entre os testes **DARAM** (112 mg O<sub>2</sub>/L) e **GFA1** (156 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se um aumento de aproximadamente 39%.

Na **Figura 3.18** estão representadas as variações percentuais médias em cada **EBCT** de todos os parâmetros analisados.



**Figura 3.18** - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. As variações com acréscimo (+) e redução (-) resultam da comparação entre o teste mais recente (**GFA1**) e o anterior (**DARAM**).

As variações percentuais médias dos principais parâmetros de desempenho nos diferentes **EBCTs** são as que se indicam na **Tabela 3.13**.

**Tabela 3.13** - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho

Parâmetros de desempenho	EBCT = 3 horas	EBCT = 10 horas	EBCT = 30 horas
% Remoção <sub>CQO</sub>	13% ± 16%	2% ± 15%	- 2% ± 10%
<b>DP</b>	26% ± 50%	73% ± 43% (A)	50% ± 38% (A)
<b>R<sub>int</sub></b>	27% ± 29%	- 3% ± 16%	0% ± 18%
<b>EC</b>	66% ± 19% (A)	4% ± 18%	- 9% ± 15%

A - Acréscimo

Da análise das variações apresentadas anteriormente poderá estimar-se que em termos globais a variação da carga orgânica do afluente terá tido uma importância primordial na evolução dos restantes parâmetros. A maior variação verificou-se com o **EBCT** intermédio no que se se refere à **DP** e com o **EBCT** menor no caso da **EC**.

Nesta comparação poderá registrar-se que com a mudança do separador e um aumento da carga orgânica do afluente, houve variação sem significado da **% Remoção<sub>CQO</sub>**, da **R<sub>int</sub>** e da **EC** e um aumento significativo da **DP**.

Com a alteração do separador e redução da carga orgânica do afluente, não se registaram variações com significado na **% Remoção<sub>CQO</sub>**, na **R<sub>int</sub>** e na **DP**. O aumento mais significativo foi registado na **EC**.

Nos testes em que houve aumento da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 10 e 30 horas) a variação mais evidente terá sido a **DP**. O aumento da **DP** entre os dois testes não foi acompanhado por variações com significado nos restantes parâmetros principais avaliados, pelo que se poderá prever que a alteração do separador não terá tido uma influência muito relevante nos parâmetros analisados e o aumento da **DP** no teste **GFA1** estará provavelmente mais relacionado com o aumento da carga orgânica do afluente que ocorreu nestes **EBCTs**.

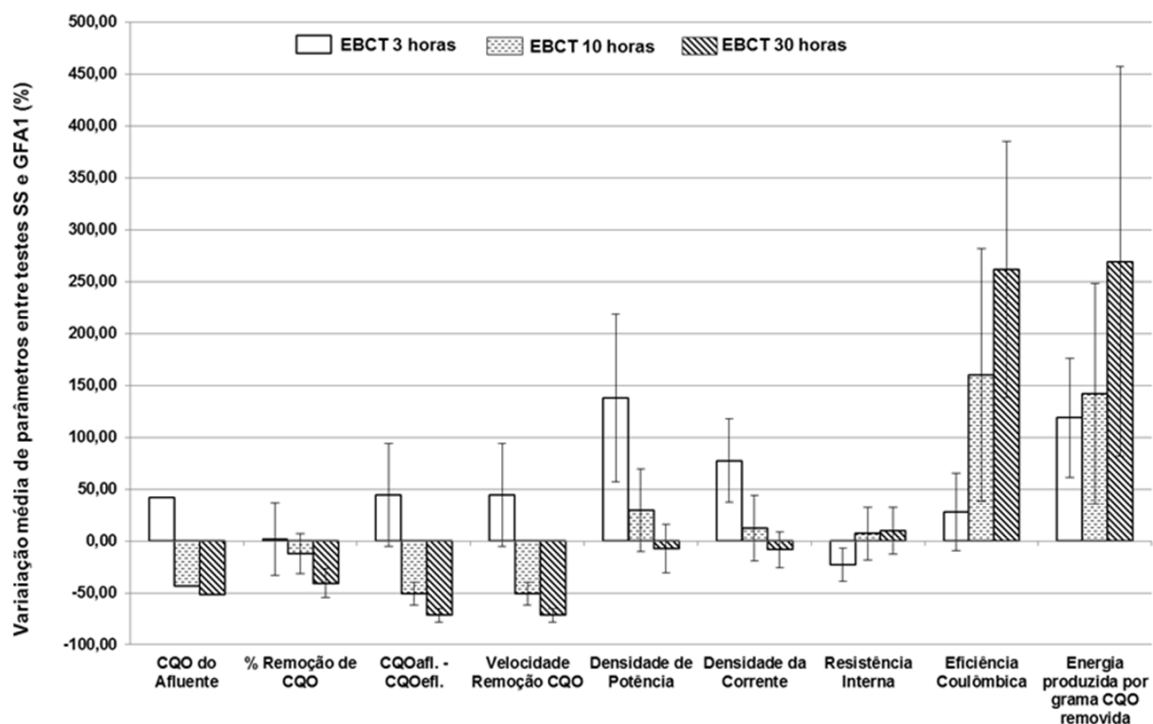
No teste em que houve uma redução da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 3 horas), a variação mais evidente é o aumento da **EC**. O aumento significativo da **EC** estará provavelmente relacionado com a redução da carga orgânica ou com uma eventual menor permeabilidade à passagem de oxigénio para o interior da câmara anódica atribuível ao separador GF/A. Este desempenho é similar ao verificado em vários testes (Zhang *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2011b), em que foram utilizados separadores de fibra de vidro, material este que tem sido testado com o objetivo de minimizar a transferência de oxigénio para o interior da câmara anódica sem comprometer o transporte de protões para o cátodo. Os efeitos mais conclusivos foram um aumento da **CE** e uma relativa pequena variação da **DP**. Os separadores de fibra de vidro apresentam-se assim como uma alternativa relativamente mais vantajosa para aumento da **EC** quando comparados com outros materiais, o que também sucedeu nesta comparação de testes, antevendo-se que o separador Daramic terá um coeficiente de transferência de massa de oxigénio superior ao do separador GF/A, mas uma permeabilidade à passagem de protões similar. Em estudo efetuado a diversos tipos de separadores (Kazemi *et al.* 2012) concluíram que entre os separadores de polietileno e de fibra de vidro existe um relacionamento qualitativo como o referido.

### 3.1.5.2. Comparação GFA1 – SS

Esta comparação resulta da análise de dois testes consecutivos em que a diferença fundamental é a ausência de separador no ensaio **SS**. No entanto, porque não se tratou de uma ocorrência controlada, a carga orgânica do afluente aos protótipos apresentou disparidade significativa de aumento no **EBCT** de 3 horas e de redução nos restantes como se discrimina seguidamente:

- **EBCT** = 3 horas - Entre os testes GFA1 (68 mg O<sub>2</sub>/L) e SS (97 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se um aumento de aproximadamente 43%.
- **EBCT** = 10 horas - Entre os testes GFA1 (140 mg O<sub>2</sub>/L) e SS (79 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se uma redução de aproximadamente 44%.
- **EBCT** = 30 horas - Entre os testes GFA1 (156 mg O<sub>2</sub>/L) e SS (75 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se uma redução de 52%.

Na **Figura 3.19** estão representadas as variações percentuais médias em cada **EBCT** de todos os parâmetros analisados.



**Figura 3.19** - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. As variações com acréscimo (+) e redução (-) resultam da comparação entre o teste mais recente (**SS**) e o anterior (**GFA1**).

As variações percentuais médias dos principais parâmetros de desempenho nos diferentes **EBCTs** são as que se indicam na **Tabela 3.14**.

**Tabela 3.14** - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho

Parâmetros de desempenho	EBCT = 3 horas	EBCT = 10 horas	EBCT = 30 horas
% <b>Remoção<sub>CQO</sub></b>	2% ± 35%	- 13% ± 19%	- 41% ± 14% (R)
<b>DP</b>	138% ± 78% (A)	31% ± 40%	- 8% ± 32%
<b>R<sub>int</sub></b>	- 33% ± 16% (R)	7% ± 26%	10% ± 23%
<b>EC</b>	28% ± 37%	160% ± 122% (A)	262% ± 123% (A)

A – Acréscimo; R – Redução

Da análise das variações representadas anteriormente poderá estimar-se que em termos globais a variação da carga orgânica do afluente e a retirada dos separadores terão sido os fatores de maior importância na evolução dos restantes parâmetros. A maior variação verificou-se com o **EBCT** menor no que se refere à **DP** e com o **EBCT** maior no caso da **EC**.

Nesta comparação poderá registar-se que com a retirada do separador e um aumento da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 3 horas), não houve variação com significado da % **Remoção<sub>CQO</sub>** e da **EC**. Registou-se uma redução da **R<sub>int</sub>** e um aumento muito significativo da **DP**.

Com a subtração do separador e redução da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 10 e 30 horas), registou-se uma redução da % **Remoção<sub>CQO</sub>** (**EBCT** = 30 horas), uma variação sem significado da **R<sub>int</sub>** e da **DP** e um aumento muito elevado da **EC**.

No teste em que houve um aumento da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 3 horas) e como seria previsível, a retirada do separador poderá ser indicada como sendo a principal causa da redução da **R<sub>int</sub>**, mas não deverá ser a única, uma vez que, com o aumento da carga orgânica do afluente, essa contribuição também é relevante (Jiang e Li 2009). Também previsível seria o aumento da **DP** com a diminuição da **R<sub>int</sub>** inerente à remoção do separador (Zhang *et al.* 2010; Watson *et al.* 2011; Wei *et al.* 2013) o que de facto foi verificado. Relativamente à **EC** a variação entre os dois testes no **EBCT** de 3 horas não foi muito pronunciada, porque a ausência do separador e eventual maior facilidade de entrada de oxigénio, poderá não ter tido influência superior à atribuível por formação de biofilmes (Yang *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2009; Watson

*et al.* 2011; Ahn e Logan 2013), provavelmente mais evoluídos no teste SS, que consomem o oxigénio antes de este entrar na câmara anódica.

Nos testes em que houve uma redução da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 10 e 30 horas), as variações mais evidentes são a redução da % **Remoção** com significado no **EBCT** de 30 horas, mas pouco pronunciado no **EBCT** de 10 horas, e o aumento expressivo da **EC** em ambos, mas decrescendo com o decorrer dos testes, o que também já foi descrito nesta comparação de testes no que se reporta à provável maior evolução na formação de biofilmes com maior expressão no teste SS e durante a realização do mesmo. Apesar dos protótipos terem sido abertos para retirar os separadores, o contacto com o ar exterior terá tido pouca influência, esta comparada com a capacidade que o biofilme melhor estabelecido no teste SS, terá tido para consumir o oxigénio evitando a respetiva entrada para o interior da câmara anódica. Esta capacidade poderá, no entanto ter sido atenuada durante o teste SS nos restantes **EBCTs** uma vez que a maior entrada de oxigénio também era previsível após a retirada dos separadores, o que se refletiu na evolução da variação da **EC** com maior incidência no **EBCT** de 3 horas, o último a ser efetuado, que registou o menor aumento relativamente ao teste GFA1.

### 3.1.5.3. Comparação GFA1 – GFA2

Esta comparação resulta da análise de dois testes não consecutivos em que a diferença fundamental é a fase do período experimental em que foram realizados.

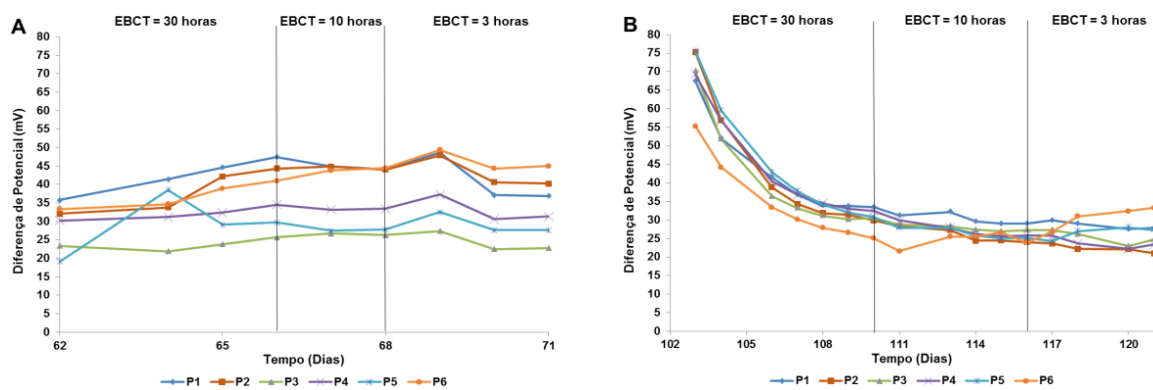
Foram mantidos ou substituídos parte dos componentes dos protótipos como a estrutura principal e os circuitos elétricos mas foram colocados elétrodos de grafite, válvulas de retenção e separadores novos similares.

Os cátodos foram objeto de regeneração total no que se refere à camada de catalisador, operação esta que foi composta pela remoção das anteriores e execução de camadas totalmente novas. Numa perspetiva de tentar aproximar os resultados dos testes em duplicados de cada um dos três conjuntos de protótipos, o GAC de cada conjunto foi misturado no exterior para a conseguir a respetiva homogeneização e recolocado nos protótipos.

Os testes decorreram com afluente recolhido diretamente na ETAR e porque não se tratou de uma ocorrência controlada, a carga orgânica do afluente aos protótipos apresentou alguma disparidade com aumento no **EBCT** de 3 horas e redução nos restantes como se discrimina seguidamente:

- **EBCT = 3 horas** - Entre os testes GFA1 (68 mg O<sub>2</sub>/L) e GFA2 (86 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se um aumento de aproximadamente 27%.
- **EBCT = 10 horas** - Entre os testes GFA1 (141 mg O<sub>2</sub>/L) e GFA2 (77 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se uma redução de aproximadamente 45%.
- **EBCT = 30 horas** - Entre os testes GFA1 (156 mg O<sub>2</sub>/L) e GFA2 (88 mg O<sub>2</sub>/L), registou-se uma redução de cerca de 44%.

Na **Figura 3.20** estão representadas as evoluções da diferença de potencial dos dois testes em comparação tendo-se concluído na fase final em que provavelmente o sistema já estaria mais estabilizado, que os valores da diferença de potencial obtidos no teste GFA2 se encontram dentro do intervalo de variação dos antes verificados no teste GFA1, o que pode antever, sem deixar de se considerar que houve uma redução da carga orgânica de cerca de 45% (EBCT 3 e 10 horas) que o sistema laboratorial será reprodutível.



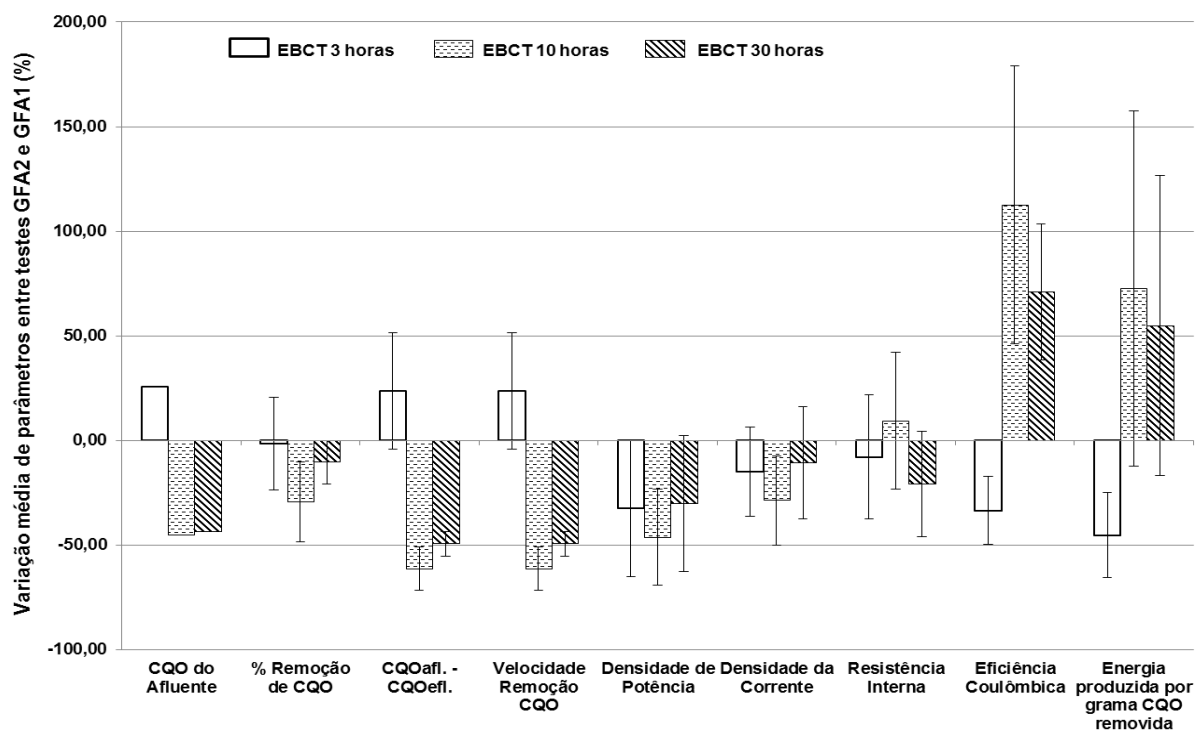
**Figura 3.20** - Evolução das diferenças de potencial dos dois testes em comparação. **A** – teste **GFA1**, **B** – Teste **GFA2**. **P1 a P6** – Protótipos.

Antes da realização do teste GFA2 o sistema laboratorial foi sujeito a uma intervenção de grande abrangência pelo que, é provável que no período em que decorreu o teste GFA2 estivesse incluído um tempo de aclimação às novas condições impostas.

No teste GFA2 notou-se que a amplitude da variação das diferenças de potencial foi menor do que verificada no teste GFA1, o que provavelmente poderá ser atribuído à homogeneização do GAC. Já no que se refere ao valor absoluto da diferença de potencial, verificou-se que em termos médios, no teste GFA2 terá havido uma redução global de aproximadamente 30%, tendo

como referência a parte final de cada um, ou seja no EBCT de 3 horas, onde se prevê que o sistema em GFA2 já estivesse estabilizado (aclimatado) ou mais próximo dessa fase.

Na **Figura 3.21** estão representadas as variações percentuais médias em cada **EBCT** de todos os parâmetros analisados.



**Figura 3.21** - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. Os coeficientes resultam da relação **GFA2/GFA1**.

As variações médias dos principais parâmetros de desempenho nos diferentes **EBCTs** são as que se indicam na **Tabela 3.15**.

**Tabela 3.15** - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho

Parâmetros de desempenho	EBCT = 3 horas	EBCT = 10 horas	EBCT = 30 horas
% Remoção <sub>CQO</sub>	- 2% ± 22%	- 29% ± 19% (R)	- 10% ± 10%
DP	- 32% ± 33%	- 46% ± 23% (R)	- 30% ± 32%
R <sub>int</sub>	- 8% ± 29%	9% ± 33%	- 21% ± 25%
EC	- 34% ± 16% (R)	112% ± 66% (A)	71% ± 33% (A)

A – Acréscimo; R – Redução

Da análise das variações representadas anteriormente poderá estimar-se que em termos globais a variação da carga orgânica do afluente e as diferentes fases do período experimental em que os dois testes foram realizados terão sido os fatores de maior importância na evolução dos restantes parâmetros. As maiores variações verificaram-se com o **EBCT** de 10 horas em todos os parâmetros de avaliação, com exceção da variação da **R<sub>int</sub>**, que não foi significativa. A variação da **DP** apresentou uma tendência geral de manutenção ou redução, mas somente com significado no caso da redução no **EBCT** de 10 horas.

A **% Remoção<sub>CO</sub>** teve uma ligeira variação no **EBCT** de 10 horas.

As maiores variações foram registadas na **EC** com aumentos significativos nos **EBCTs** de 10 e 30 horas, mas no **EBCT** de 3 horas, também houve uma variação, de menor amplitude, mas neste caso, de redução.

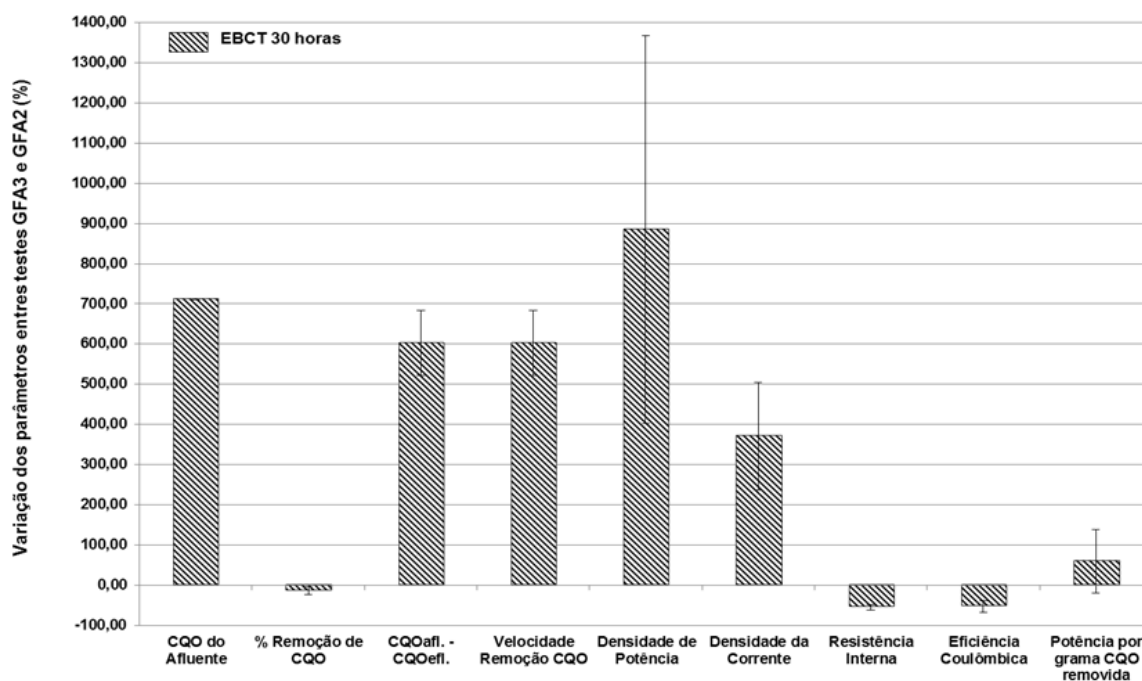
Nesta comparação poderá registar-se que mesmo com um aumento da carga orgânica do afluente no teste GFA2 (**EBCT** = 3 horas), não houve variação com significado da **% Remoção<sub>CO</sub>**, da **R<sub>int</sub>** ou da **DP**. A variação com algum significado neste **EBCT** foi com a **EC**. Com a redução da carga orgânica do afluente (**EBCT** = 10 e 30 horas), registou-se uma redução da **% Remoção<sub>CO</sub>** no **EBCT** de 10 horas e um acréscimo da **EC**, com maior amplitude no **EBCT** de 10 horas, correspondendo esta à variação mais elevada dos parâmetros nos dois testes. Apesar de haver correlação pouco previsível entre variações de parâmetros no **EBCT** de 10 horas no que se refere à correlação positiva da **DP** com a **R<sub>int</sub>** trata-se de uma situação de teste em que tal poderá ocorrer. Com efeito, foi no **EBCT**= 10 horas que se registou a maior variação em termos de redução, da carga orgânica do afluente e esta redução está geralmente relacionada diretamente com a redução da **DP** e da **R<sub>int</sub>** como efetivamente sucedeu. Esta redução de carga orgânica do afluente foi similar no **EBCT** de 30 horas, onde não se pode retirar inequivocamente a mesma conclusão em face da variância dos resultados obtidos nos diferentes protótipos.

#### **3.1.5.4. Comparação GFA2 – GFA3**

Relativamente ao teste GFA2, no teste GFA3 foram mantidas todas as características físicas e operacionais e procedeu-se ao aumento artificial da carga orgânica do afluente adicionando Acetato com uma concentração aproximada de 1 g/L à água residual recolhida na ETAR nas condições já anteriormente descritas. Os efeitos desta alteração foram comparados entre os dois

ensaios realizados com o mesmo tempo de contacto do afluente com a câmara anódica (**EBCT** = 30 horas). Nesta comparação de testes a carga orgânica da água residual recolhida na ETAR em termos de CQO no teste GFA2 foi de 88 mg O<sub>2</sub>/L, e no teste GFA3 de 715 mg O<sub>2</sub>/L, correspondendo a um acréscimo muito elevado, ou seja, de aproximadamente 713%.

As variações percentuais médias dos parâmetros de análise de desempenho entre os testes GFA2 e GFA3 estão representadas na **Figura 3.22**.



**Figura 3.22** - Variações percentuais médias dos parâmetros de análise. As variações com acréscimo (+) e redução (-) resultam da comparação entre o teste mais recente (GFA3) e o anterior (GFA2).

As variações percentuais médias dos principais parâmetros de desempenho no **EBCT** = 30 horas são as que se indicam na **Tabela 3.16**.

**Tabela 3.16** - Variações percentuais médias dos parâmetros principais de desempenho

Parâmetros de desempenho	EBCT = 30 horas
% Remoção <sub>CQO</sub>	- 13% ± 10% (R)
DP	885% ± 479% (A)
R <sub>int</sub>	- 55% ± 7% (R)
EC	- 53% ± 14% (R)

A – Acréscimo; R – Redução

Como seria de prever, com base na grande diferença entre a carga orgânica dos afluentes nos dois testes, verificaram-se alterações, algumas muito significativas nos parâmetros mais importantes de caracterização do desempenho das CCMs como se descreve seguidamente:

A **% Remoção<sub>CQO</sub>** registou em GFA3 uma ligeira redução em todos os protótipos variando entre valores de aproximadamente 2% (P1) e 28% (P6) com alguma aproximação entre protótipos do mesmo conjunto de duplicados. Esta tendência de redução seria previsível dado que a uma maior concentração de carga orgânica, geralmente corresponde uma perda de eficácia ou de capacidade de remoção dos equipamentos de tratamento de águas residuais. Esta redução é aproximada em alguns dos protótipos à verificada por Liu *et al.* (2009). Neste estudo foi testada a variação da **% Remoção<sub>CQO</sub>** e da **EC** com afluentes com uma carga orgânica, em termos de CQO, com uma ordem de grandeza dez vezes superior entre ambos ( $175 \text{ mgL}^{-1}$  ;  $1750 \text{ mgL}^{-1}$ ) tendo este grupo concluído que com o afluente em que a carga orgânica foi superior se registou uma diminuição da **% Remoção<sub>CQO</sub>**, em concreto, de 70%, na concentração mais baixa, para 58% na mais elevada.

A **DP** registou em GFA3 um aumento em todos os protótipos com uma variação do aumento entre 460% (P1) e 1750% (P6). A maior parte dos protótipos registou um aumento entre 460% e 950% (P3), a que corresponde um aumento médio próximo do que se registou na variação da carga orgânica dos afluentes nos dois testes. O valor da variação da **DP** mais elevado foi obtido no protótipo P6. Dado que no ensaio GFA2 a **DP** em P6 atingiu um valor mais baixo que os restantes poderá ser colocada a hipótese de ter havido alguma interferência ao normal funcionamento deste protótipo ou que, na data do ensaio GFA2, que decorreu logo após a regeneração dos cátodos e reparações, não estivesse ainda totalmente restabelecida a comunidade microbiana no mesmo. Este facto terá sido posteriormente ultrapassado porque nos restantes ensaios realizados com **EBCTs** inferiores, os valores da **DP** foram mais homogéneos e até, no caso do P6, foram atingidos sempre os valores da **DP** mais elevados, incluindo o referente ao ensaio GFA3.

No que se refere à **R<sub>int</sub>** registou-se uma redução na globalidade dos protótipos no teste GFA3. As reduções da **R<sub>int</sub>** no teste GFA3 situaram-se num intervalo entre 42% (P1) e 62% (P2) e apresentam na generalidade uma pequena variabilidade, sendo esta também extensiva à comparação entre protótipos do mesmo conjunto de duplicados.

A **EC** teve uma variação muito similar à da **R<sub>int</sub>**. Os valores das reduções da **EC** no teste GFA3 que se determinaram, situaram-se num intervalo entre 33% (P6) e 67% (P1). Enquanto a carga orgânica do afluente aumentou cerca de 8 vezes e a **DP** também aumentou em média na mesma ordem de grandeza (9,8 vezes), a **R<sub>int</sub>** teve uma redução média relativamente inferior (2,2 vezes), mas ainda com grande significado. A correlação positiva entre o aumento da carga orgânica do afluente e o da **DP**, assim como a inerente redução da **R<sub>int</sub>** são relações que se têm estabelecido em grande parte dos testes efetuados com CCMs confirmando um desempenho semelhante nos protótipos ensaiados perante este tipo de variações.

A Velocidade Remoção de CQO, por se tratar de um afluente suplementado com Acetato de sódio, assume uma particular importância tendo-se registado que esta teve um aumento de cerca de 7 vezes no teste GFA3, quando comparado com o teste GFA2. O aumento da velocidade da reação evita um maior tempo de contacto durante essa mesma reação com o oxigénio que eventualmente possa ser difundido através do cátodo para o interior da câmara anódica (Logan 2012). Numa reação mais lenta o oxigénio teria mais possibilidade de funcionar como aceitador de eletrões, não permitindo que esses atingissem o ânodo. A muito superior Velocidade Remoção de CQO no teste GFA3 pode representar uma das justificações para a diminuição da **EC** como se verificou no mesmo.

## 3.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A discussão dos resultados teve como base a avaliação do desempenho dos protótipos e foi concretizada através da análise dos diferentes testes cuja orientação seguiu a mesma sequência com que se realizaram. Foram aferidos os resultados dos testes atendendo à seguinte ordem em que se relevam as diferenças entre ambos:

- Utilização de separador Daramic (**DARAM**);
- Utilização de separador Fibra de vidro GF/A (**GFA1**);
- Sem Separador (**SS**);
- Utilização de separador Fibra de vidro GF/A após regeneração de cátodos (**GFA2**);
- Utilização de separador Fibra de vidro GF/A e alteração da carga orgânica do afluyente. (**GFA3**).

Complementarmente foram obtidas conclusões retiradas das comparações efetuadas entre testes com elementos de construção ou sujeitos a condições de operação diferenciados.

### 3.2.1. Carga orgânica do afluyente e diferença de potencial

A variação da carga orgânica do afluyente inserida dentro dos limites de operação da atividade bacteriana e de transferência de elétrons nos protótipos está diretamente relacionada com a produção de energia (Jiang e Li 2009; Sharma e Li 2010).

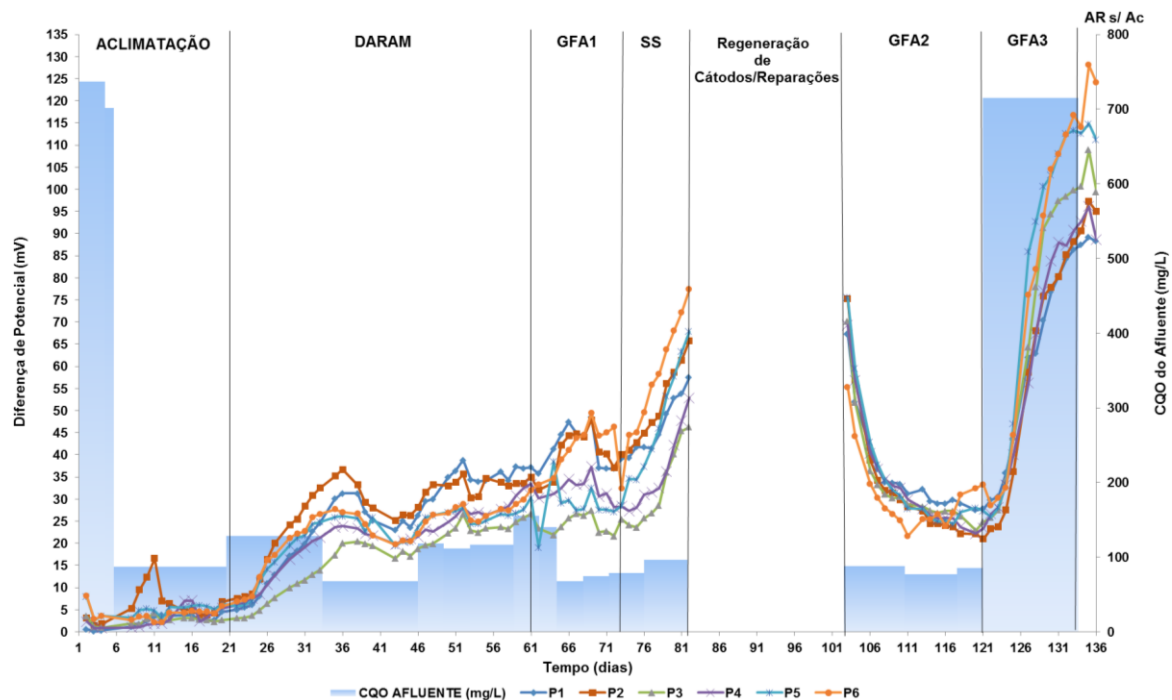
A variação da carga orgânica do afluyente está ainda inversamente relacionada com a **CE** e com a percentagem de remoção de CQO (Huang *et al.* 2009).

Em Sharma e Li (2010) foi demonstrado que o tipo de afluyente orgânico e a respetiva concentração têm até certo nível de concentração uma correlação direta com a produção de energia, o que se reflete nas diferenças de potencial obtidas.

Tendo como base a evolução das diferenças de potencial e a variação da carga orgânica do afluyente durante o período experimental representados, constatou-se que com grande aproximação foi notado que o aumento ou redução da carga orgânica do afluyente teve, com desfasamento relacionado com a adaptação dos protótipos a essas variações, uma correlação positiva com uma evolução muito semelhante. A maior diferença de potencial foi encontrada

quando o afluente foi suplementado com Acetato de sódio (GFA3) correspondendo a este também a maior carga orgânica de afluente testado.

A relação aproximada entre a carga orgânica do afluente e a evolução dos valores da diferença de potencial estão representados na **Figura 3.23**.



**Figura 3.23** – Relação aproximada entre a a carga orgânica do afluente (CQO) e a evolução da diferença de potencial durante o período experimental. **P1 a P6** – Protótipos.

Em grande parte dos testes efetuados por outros investigadores com águas residuais, as cargas orgânicas em termos da CQO são relativamente mais elevadas do que as obtidas durante o período experimental o que, necessariamente tem uma influência primordial nas diferenças de potencial. Na **Tabela 3.17** apresentam-se para comparação os resultados de alguns parâmetros de avaliação obtidos em NYSERDA (2011) extraídos de listagem de dados que incluem afluentes com cargas orgânicas e tempos de contacto com a câmara anódica similares aos do período experimental.

**Tabela 3.17** - Comparação de diferenças de potencial obtidas com águas residuais com cargas orgânicas similares. HRT – Tempo de retenção; EBCT – Tempo de contacto.

HRT	CQOafluente (mg/L)	% Remoção CQO (%)	Diferença de Potencial (mV)	EP <sub>gCQOrem.</sub> (mWh/gCQOrem.)	Ref. <sup>a</sup>
5	172	78	25	1	NYSERDA, 2011
10	150	80	34	1	NYSERDA, 2011
10	172	78	15	0	NYSERDA, 2011
20	142	56	20	1	NYSERDA, 2011
20	151	74	27	1	NYSERDA, 2011
<b>EBCT</b>					
3	117	70	37	(a)	DARAM, P1
3	117	51	30	2	DARAM, P6
10	119	68	34	5,6	DARAM, P1
10	119	85	25	2,6	DARAM, P6
30	112	90	26	16,8	DARAM, P1
30	112	74	22	11,5	DARAM, P6
10	141	69	44	8,9	GFA1, P1
10	141	69	44	9	GFA1, P6
30	156	76	47	24,6	GFA1, P1
30	156	80	41	17,6	GFA1, P6

a) – teste não realizado por avaria.

Foi possível verificar que as diferenças de potencial, mesmo com cargas orgânicas de afluentes inferiores, são na generalidade superiores aos obtidos em NYSERDA (2011), as percentagens de remoção de CQO são relativamente aproximadas e as **EP<sub>grCQOremovida</sub>** são todas significativamente superiores.

Verificou-se com alguma consistência que uma diferença significativa da carga orgânica do afluente entre testes em comparação terá interferido com significado relevante na variação dos restantes parâmetros, julgando-se até que algumas alterações expectáveis nos mesmos ficaram atenuadas e/ou dissimuladas. Excetua-se a esta conclusão a comparação entre os testes GFA3 e GFA2, onde a variação se restringiu à alteração artificial da carga orgânica, aumentando-a cerca de 8 vezes (GFA3) e como todos os restantes elementos não foram alterados, poderá afirmar-se que neste caso, essa variação terá sido a responsável por alterações significativas dos restantes parâmetros, traduzidas pela redução da **R<sub>int</sub>**, redução da **% Remoção<sub>cqo</sub>**, redução da **EC** e aumento da **DP**. Estes efeitos já eram previsíveis e apresentam entre si correlações já encontradas por outros investigadores.

### 3.2.2. Percentagem de remoção de CQO

A correlação positiva entre o EBCT e a % **Remoção**<sub>CQO</sub> tem sido obtida em vários testes de CCMs com modo de alimentação por fluxo contínuo de águas residuais (Liu *et al.* 2004b; Huang *et al.* 2009; Jiang *et al.* 2011). Releva-se o estudo à escala piloto efetuado por Jiang *et al.* (2011) em que foram utilizados afluentes com constituição (efluente primário e efluente primário + Acetato de sódio) e concentrações próximas (CQO: 100-500 e 600-1000 mg/L) das obtidas no período experimental onde foi encontrada uma correlação positiva entre as variações da percentagem de remoção de CQO e do tempo de retenção.

No entanto durante o período experimental a % **Remoção**<sub>CQO</sub> teve variações significativas entre **EBCTs** o que não permite estabelecer uma relação direta com o tempo de contacto do afluente com o material da câmara anódica.

A carga orgânica dos afluentes utilizados no período experimental que não foram suplementados com Acetato de sódio é mais aproximada ao limite inferior dos que foram testados em Jiang *et al.* (2011). Neste limite inferior a percentagem de remoção de CQO atingiu em vários testes valores similares e em alguns, valores significativamente superiores, como por exemplo no teste DARAM (%Remoção CQO = 90%, P1, **EBCT** = 30 Horas), mas este desempenho não foi regular.

Parte da variabilidade obtida no período experimental poderá estar relacionada com a eventual falta de precisão dos resultados obtidos nos testes de CQO, dado que devido ao baixo teor de carga orgânica do afluente, a diferenciação dos valores obtidos com os procedimentos laboratoriais disponíveis, terá provavelmente acometida uma maior variação e imprecisão. Esta variabilidade foi também encontrada nos níveis de carga orgânica inferiores no estudo efetuado por Jiang *et al.* (2011). No teste GFA3, em que a carga orgânica do afluente foi muito superior à dos restantes testes, a homogeneidade dos resultados dos testes foi muito mais notória.

Nos testes DARAM, GFA1 e GFA2 foi possível identificar uma tendência para a maior % **Remoção**<sub>CQO</sub> estar associada a um maior tempo de contacto (**EBCT**), ou seja, com um **EBCT** de 30 horas, tendência esta que é similar à obtida em outros testes (Liu *et al.* 2004b; Huang *et al.* 2009) com variações de tempos de contacto similares aos que foram utilizados.

Como exceção, o teste SS apresenta uma tendência contrária, tendo-se registado que a % **Remoção**<sub>CQO</sub>, numa análise global é muito semelhante com **EBCTs** de 3 e 10 horas, mas

inferior com o EBCT de 30 horas. Não será provável atribuir significativas diferenças devidas à carga orgânica do afluente dado que estas são inferiores a 30% no decurso deste teste nos diferentes **EBCTs**. Poderão apontar-se como causas possíveis para justificar esta variação contrária no desempenho, a perturbação do funcionamento dos protótipos por retirada dos separadores, operação esta que precedeu a fase imediatamente anterior ao estabelecimento das condições para o **EBCT** de 30 horas, ou como concluído por He *et al.* (2005), onde foi registado que uma baixa **EC** e uma elevada eficiência de remoção de carga orgânica indicou que a sua maioria foi removida por metanogénicos ou outros micróbios, em vez das bactérias que têm capacidade para realizar transferência eletrónica, relação esta que também se verificou no **EBCT** de 3 horas.

A comparação entre testes confirmou que a **%RemoçãoCQO** foi pouco influenciada pela alteração de separadores, mas eventualmente com algum significado quando o sistema operou sem separadores. A variação da CQO do afluente apresentou uma correlação negativa com a **%RemoçãoCQO** nas comparações dos testes DARAM - GFA1 e GFA2 – GFA3, mas nos restantes não foi possível demonstrar essa evidência. No caso da comparação GFA1 – SS a ausência de separador poderá induzir alguma influência, uma vez que foi notificado no teste SS um aumento significativo da **DP**. Na comparação GFA1 – GFA2, as intervenções que antecederam o teste GFA2, poderão ter sido determinantes.

### 3.2.3. Resistência interna

A resistência interna registou alguma variabilidade nos testes o que poderá ter sido provavelmente influenciada, entre outros, pela carga orgânica do efluente e o tempo de contacto (**EBCT**).

Com efeito, constatou-se que nos testes DARAM e SS, em que a carga orgânica do afluente não registou variações significativas, se verificou uma tendência de aumento da resistência interna com o aumento do **EBCT** entre 3 e 10 horas mas de uma relativa aproximação quando comparadas entre os **EBCTs** de 10 e 30 horas. Esta tendência é similar nos **EBCTs** de 3 e 10 horas do teste GFA2, com condições de variação da carga orgânica dos afluentes, idêntica mas com decréscimo no **EBCT** de 30 horas. Eventualmente esta diferença de comportamento terá como causa a possível ausência de estabilização total do sistema logo após a regeneração dos separadores e outras operações de grande impacto que antecederam este teste.

Dos testes efetuados, o que produziu uma redução significativa e consistente das resistências internas dos protótipos, foi o ensaio GFA3 realizado com suplemento de carga orgânica por adição de Acetato de sódio tri-hidratado. Registou-se neste teste uma redução global de cerca de 60% relativamente aos outros testes no **EBCT** de 30 horas. A adição de Acetato de sódio terá aumentado significativamente a condutividade do afluente e conseqüentemente reduzido as resistências internas.

A resistência interna é um dos parâmetros que mais influencia o desempenho de uma CCM tendo sido apontado por Logan *et al.* (2006) e Li *et al.* (2011b) que a condutividade do afluente é um dos principais fatores que interfere na resistência interna havendo entre ambas uma correlação inversa.

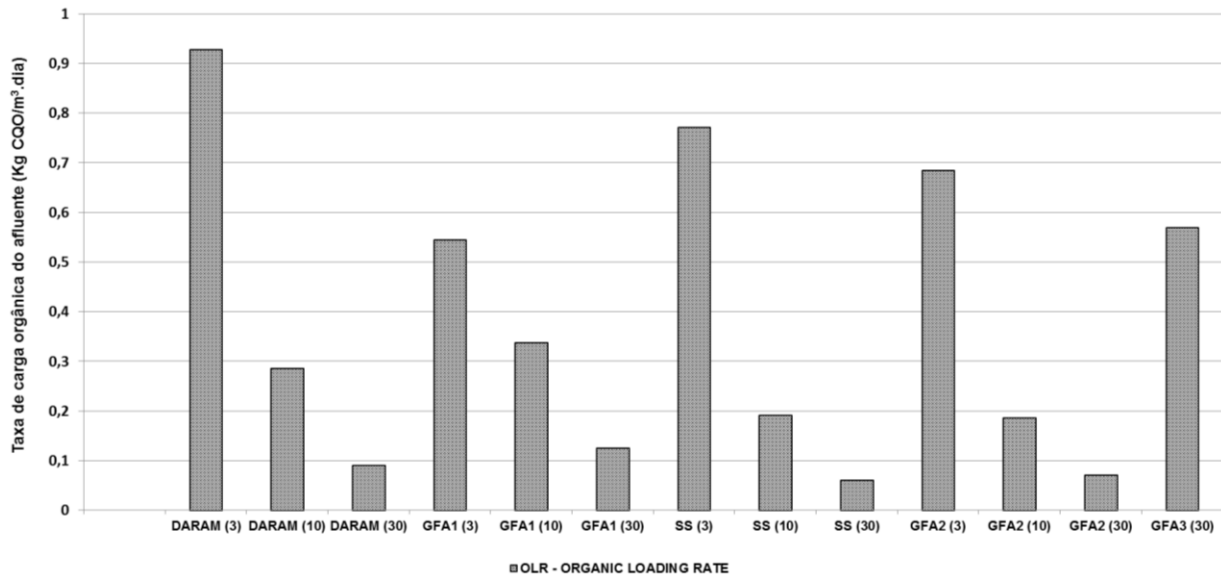
Em estudos antes realizados por Liu *et al.* (2005) e Jiang e Li (2009) foi identificado como causa provável das variações verificadas na resistência interna, que o aumento da condutividade do afluente terá sido devido à utilização de Acetato de sódio, uma vez que este se dissocia totalmente na água, o que terá diminuído as perdas ohmicas a concentrações elevadas de CQO. No que se refere à comparação de testes efetuada e sendo conhecida a grande influência da variação da resistência interna com a carga orgânica do afluente (Jiang *et al.* 2010b; Li *et al.* 2011b) e natureza da mesma, interferindo na condutividade do afluente, verificou-se que a correlação inversa entre a carga orgânica e a  $R_{int}$  se confirmou nas comparações efetuadas com exceção da comparação dos testes GFA1 – GFA2. A variação encontrada na carga orgânica dos afluentes dos testes comparados não permitiu concluir qual o grau de influência que a alteração de separadores, ou a respetiva ausência, poderão ter tido na variação da  $R_{int}$  como de facto se constatou noutros testes que já foram antes referidos.

#### **3.2.4. Densidade de potência**

Na densidade de potência, apesar de se terem registado variações significativas pontualmente, não se registou em termos globais uma variação consistente com o tempo de contacto (**EBCT**) ou com a carga orgânica do afluente nos testes DARAM, GFA1 e GFA2.

No teste SS a **DP** aumentou com as reduções do EBCT e da resistência interna. Dado que a variação da carga orgânica do afluente foi inferior a 30%, mas superior no EBCT de 3 horas, é provável que a operação dos protótipos sem separador tenha sido o principal fator que afetou a produção de energia. No entanto, tem sido comprovada a correlação positiva do aumento da

taxa de carga orgânica do afluente com a **DP** (Behera e Ghangrekar 2009; Kim *et al.* 2010; Jiang *et al.* 2011) que neste teste poderá ter tido um efeito relevante, dado que para um **EBCT** menor esta taxa é superior conforme representado na **Figura 3.24** para todos os testes efetuados.



**Figura 3.24** – Taxa de carga orgânica (OLR) em todos os testes em função do EBCT (3, 10 e 30 horas).

Noutro estudo (Jadhav e Ghangrekar 2009) foi ainda comprovada a correlação direta da % **Remoção<sub>CQO</sub>** com a produção de corrente numa gama de concentração de CQO entre 100 e 600 mg/L, o que também se verificou no teste SS (EBCT 3 horas).

O teste GFA3 foi realizado somente no tempo de contacto (**EBCT**) de 30 horas, mas neste verificou-se um acréscimo muito elevado da **DP** quando comparado com os restantes testes conforme antes representado na **Figura 3.13**.

Para a variação tão significativa da **DP** no teste GFA3, que também foi acompanhada de uma redução substancial da resistência interna, terão contribuído o aumento da carga orgânica, da força iónica do afluente (Jiang e Li 2009) e a proximidade da resistência externa, fixada em 100  $\Omega$ , com a resistência interna estimada com base nas curvas de polarização e de potência, que se aproximou daquele valor, aproximação esta considerada primordial para a maximização da produção de energia quando a carga orgânica do afluente é objeto de um incremento significativo (Aelterman *et al.* 2008).

Na comparação de testes foi comprovado que a densidade de potência tem uma correlação inversa com a redução da **R<sub>int</sub>**, o que somente não foi confirmado na comparação GFA1 – GFA2.

A **DP** variou num intervalo entre 6,0 mW/m<sup>2</sup> (GFA2, P2, **EBCT** = 3 horas) e 112,7 mW/m<sup>2</sup> (GFA3, P6, **EBCT** = 30 horas) que comparativamente são inferiores aos já conseguidos até à presente data por alguns investigadores que utilizaram águas residuais e suplementos destas com Acetato de sódio nos ensaios que efetuaram. Esta ocorrência poderá estar relacionada com a baixa carga orgânica do afluente ou com a dificuldade de recolha de electrões pelos eletrodos de grafite.

No teste efetuado por Jiang *et al.* (2011) foi concluído que a colocação vertical dos eletrodos de grafite em leito de GAC se afigurou mais vantajosa do que a inicialmente testada na posição horizontal como adotado nos protótipos P1 a P6. Haverá no entanto que ser compatibilizada uma solução deste tipo com a possibilidade de minimizar o afastamento dos eletrodos, o que não foi conseguido em Jiang *et al.* (2011) e que foi apontado como um dos aspetos construtivos que terá contribuído para um desempenho inferior ao que seria eventualmente possível, por aumento da resistência interna do protótipo.

### 3.2.5. Eficiência coulômbica

A eficiência coulômbica registou em todos os testes um aumento significativamente crescente com o aumento do tempo de contacto (**EBCT**). Excetua-se esta conclusão para o teste GFA3 dado que neste somente foi ensaiado o **EBCT** de 30 horas.

A eficiência coulômbica foi superior em todos os **EBCTs** no teste SS. No teste GFA3 registou-se a eficiência mais reduzida no **EBCT** de 30 horas.

No teste SS seria previsível que a eficiência coulômbica atingisse valores inferiores aos dos outros testes uma vez que os protótipos estiveram em operação sem separador entre os eletrodos. A ausência do separador facilita a entrada de oxigénio na câmara anódica, o que geralmente afeta a eficiência coulômbica, reduzindo-a (Zhang *et al.* 2010; Li *et al.* 2011a; Watson *et al.* 2011; Wei *et al.* 2013). Tendo-se no entanto verificado que o comportamento foi contrário, e este desempenho foi acompanhado por um decréscimo da resistência interna e aumento da **DP** durante o curso deste teste, estas previsíveis por remoção do separador, poderá supor-se que o constrangimento à migração de protões para o cátodo, causado pelos separadores nos outros testes terá tido um efeito superior na produção de energia do que o que seria eventualmente causado pela intrusão de oxigénio através do cátodo. Tal desempenho poderá ainda estar associado ao facto dos cátodos se encontrarem revestidos na zona em contacto com

o exterior por quatro camadas de PTFE constituindo uma estrutura do cátodo comparável à que foi otimizada em estudo antes efetuado por Cheng *et al.* (2006a). O objetivo neste estudo foi direcionado para a minimização da intrusão de oxigênio na câmara anódica após remoção de uma membrana seletora à passagem de prótons, tendo tido como efeitos significativos o aumento substancial e conjunto da DP e da eficiência coulômbica como sucedeu neste teste. No que se refere ao teste GFA3, a redução de perdas ôhmicas a concentrações elevadas de CQO e a variação inversa da **EC** com o aumento da concentração do afluente foi reportada por Liu *et al.* (2005) e Li *et al.* (2011b). Esta variação inversa estará relacionada com o consumo de afluente pelo crescimento bacteriano com maior importância que a produção de corrente. Noutro estudo (Jiang *et al.* 2010a) foi demonstrado que as bactérias em suspensão numa solução cresceram muito mais rapidamente com concentrações elevadas de CQO e atendendo a que a maioria destas bactérias não são produtoras de corrente, a degradação do afluente por estas dá origem à ocorrência de baixas eficiências coulômbicas (Jiang e Li 2009).

Segundo também comprovado por Jiang e Li (2009) e Sharma e Li (2010), a variação da eficiência coulômbica tem uma correlação inversa com o aumento da carga orgânica do afluente. No teste GFA3 em que a carga orgânica do afluente foi muito superior à dos restantes testes, verificou-se uma redução substancial da **EC**. A redução elevada da **EC** indicou que uma menor quantidade de carga orgânica foi degradada e que a variação da CQO ( $\Delta$  CQO) é também mais elevada quando comparada com a verificada a concentrações mais baixas (Li *et al.* 2011b). Em estudo mais específico efetuado por Liu *et al.* (2009) que inclui um intervalo de valores de concentração de carga orgânica do afluente que se aproximam, ou incluem os determinados durante o período experimental, foi concluído que aumentando 10 vezes a carga orgânica de um afluente com Acetato de sódio (CQO: 0,175  $\rightarrow$  1,75 g/L), a % **Remoção**<sub>CQO</sub> teve uma ligeira redução e a **EC** também sofreu redução mas de forma muito mais significativa. O aumento da carga orgânica de 0,175 para 1,75 g/L no tempo de retenção (HRT) superior resultou numa redução muito elevada da EC, de 95% para 20%, enquanto a % **Remoção**<sub>CQO</sub> diminuiu de 80% para 70%, respectivamente. No teste GFA3 o desempenho foi semelhante no que se refere às variações da **EC** e da % **Remoção**<sub>CQO</sub>. A redução da **EC** no teste GFA3 poderá ainda indicar que o aumento de carga orgânica terá sido superior à capacidade de oxidação das bactérias anodofílicas com capacidade de transferir eletrões e que o afluente foi oxidado por outros microrganismos anaeróbicos, tais como bactérias nitrato redutoras, bactérias sulfato redutoras, ou archaea metanogênicas (He *et al.* 2005).

## **4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS**

### **4.1. CONCLUSÕES**

As CCMs podem representar num futuro que se deseja não ser muito distante uma alternativa a sistemas aeróbios de tratamento de águas residuais que atualmente estão implantados em inúmeras ETARs reduzindo o consumo de energia e a produção de subprodutos que necessitam de tratamento posterior, minimizando custos de exploração.

Com a montagem do sistema laboratorial objeto da presente tese procurou-se contribuir para motivar futuros investigadores a dar continuidade ao mesmo e permitir uma avaliação de estratégias de investigação cosubstanciadas na extensa pesquisa e análise da bibliografia específica que também aqui se encontram incluídas.

O período experimental teve uma duração relativamente limitada tendo em conta que estavam em causa testes dependentes do estabelecimento de comunidades microbianas. A adaptação entre alguns testes pode não ter sido suficiente e ter afetado o desempenho global. No entanto, foi possível obter conclusões que se consideram válidas e importantes para trabalhos futuros.

Na escala laboratorial onde se poderá enquadrar o estudo efetuado, concluiu-se que o tipo de protótipo adotado tem características que permitem prever com base na eficiência de remoção de CQO, o respetivo desenvolvimento para escalas de nível superior (escala piloto e escala real). Com efeito a percentagem de remoção de CQO, apesar de ter sido afetada de alguma variabilidade, atingiu em alguns ensaios valores na ordem de 90%, o que é compatível com a legislação relacionada. Antevê-se então a possibilidade de constituir uma verdadeira alternativa a tratamentos aeróbios com um custo energético reduzido recorrendo a CCMs com características de base como as testadas neste período experimental passível de ser ainda minimizado mediante o estudo de um perfil hidráulico adequado que evite o recurso a bombagem.

Corroborando a conclusão anterior também se verificou durante o tempo em que decorreram os ensaios, ou seja, de aproximadamente 4 meses, que não houve colmatção do material de

preenchimento da câmara anódica (GAC) pelo que a implementação de um fluxo contínuo ascendente se revelou adequado e faz antever ainda uma reduzida necessidade de processar subprodutos associados a este tipo de tratamento. Este desempenho não será, no entanto, alheio ao facto de que o afluente antes de entrar no sistema foi sempre sujeito a uma etapa de sedimentação que sempre se julgou imprescindível para obter a eficácia referida, o que veio a ser confirmado. A possibilidade de combinação ou articulação das CCMs com órgãos de tratamento que já estão presentes nas ETARs poderão representar um acréscimo de maior valorização dos objetivos a ter em conta para minimizar custos de exploração.

As granulometrias do GAC testadas tiveram pouco efeito na diferenciação da avaliação dos parâmetros considerados mas, prevê-se que na gama de dimensões testada seja possível otimizar o desempenho encontrando uma granulometria adequada num intervalo de pesquisa que desta forma ficou restringido, independentemente de outras também poderem ser estudadas.

A homogeneização do GAC entre duplicados após um período experimental alargado revelou-se uma estratégia que pode ser adequada para reduzir a disparidade e amplitude de valores entre duplicados, o que implicitamente aumenta a precisão dos testes.

A % **Remoção**<sub>CQO</sub> foi pouco afetada por alteração ou remoção dos separadores confirmando que as características do ânodo terão sido mais determinantes para este desempenho do que as dos separadores testados.

O sistema laboratorial comprovou que é possível transformar diretamente a energia química contida na matéria orgânica das águas residuais em energia elétrica e que esta depende em grande parte da carga orgânica e da natureza do afluente.

A densidade de potência foi superior nos testes em que foi utilizada água residual diretamente quando os separadores foram retirados. Esta conclusão carece no entanto de maior desenvolvimento dado que não foi possível aferir se a eventual formação de biofilme na superfície do cátodo em contacto com o afluente em funcionamento mais prolongado afetaria o desempenho global.

Na comparação de testes foi comprovado que a densidade de potência tem uma correlação inversa com a redução da  $R_{int}$ , o que somente não foi confirmado na comparação GFA1 – GFA2.

O separador de fibra de vidro (GF/A) constitui uma alternativa mais adequada para o aumento da EC quando comparado com o outro separador (Daramic) testado.

Da comparação entre os dois testes realizados em etapas diferentes do período experimental em que foram operadas intervenções no mais recente (GFA2) de grande abrangência mas objetivando materializar características físicas idênticas às do anterior (GFA1), concluiu-se que existiu uma tendência, após uma relativa estabilização, para os desempenhos de ambos se aproximarem o que poderá perspetivar a respetiva reprodutibilidade para ensaios futuros.

#### **4.2. RECOMENDAÇÕES FUTURAS**

A variabilidade da carga orgânica do afluente foi uma das características que mais terá interferido na modificação do desempenho dos protótipos. O facto de não ser um parâmetro controlável com os meios disponíveis dado que implicaria a realização de testes diários, incomportável nesta fase de investigação, originou algumas disparidades nas comparações efetuadas camuflando efeitos eventualmente atribuíveis parcialmente aos restantes elementos testados, pelo que, este será um fator a ter em consideração em futuros testes.

O prolongamento deste tipo de testes para períodos mais alargados aparenta ser fundamental para a estabilização de condições de operação e comparação de materiais, o que no caso dos últimos obriga ao manuseamento e abertura dos protótipos que necessariamente ficarão sujeitos a uma adaptação mais prolongada.

Apesar de implicar custos de montantes elevados, a automatização dos procedimentos é fundamental e deverá ser considerada em futuros estudos por possibilitar medições e respetivo registo com uma muito maior frequência e precisão.

## BIBLIOGRAFIA

- Aelterman, P., Versichele, M., Marzorati, M., Boon, N. & Verstraete, W. (2008). Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresource Technology*, 99, 8895-8902.
- Ahn, Y. & Logan, B. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*, 101, 469-475.
- Ahn, Y. & Logan, B. (2012). A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 2241-2248.
- Ahn, Y. & Logan, B. (2013). Altering Anode Thickness To Improve Power Production in Microbial Fuel Cells with Different Electrode Distances. *Energy & Fuels*, 27, 271-276.
- Behera, M. & Ghangrekar, M. (2009). Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource Technology*, 100, 5114-5121.
- BERK, R. & CANFIELD, J. (1964). BIOELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERSION. *Applied Microbiology*, 12, 10-&.
- Borole, A., Reguera, G., Ringeisen, B., Wang, Z., Feng, Y. & Kim, B. (2011). Electroactive biofilms: Current status and future research needs. *Energy & Environmental Science*, 4, 4813-4834.
- Cha, J., Choi, S., Yu, H., Kim, H. & Kim, C. (2010). Directly applicable microbial fuel cells in aeration tank for wastewater treatment. *Bioelectrochemistry*, 78, 72-79.
- Cheng, K.Y. (2009). Bioelectrochemical systems for energy recovery from wastewater. PhD thesis, Murdoch University.
- Cheng, S., Kiely, P. & Logan, B. (2011a). Pre-acclimation of a wastewater inoculum to cellulose in an aqueous-cathode MEC improves power generation in air-cathode MFCs. *Bioresource Technology*, 102, 367-371.
- Cheng, S., Liu, H. & Logan, B. (2006a). Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochemistry Communications*, 8, 489-494.
- Cheng, S., Liu, H. & Logan, B. (2006b). Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science & Technology*, 40, 2426-2432.
- Cheng, S., Liu, H. & Logan, B. (2006c). Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 40, 364-369.
- Cheng, S. & Logan, B. (2007). Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 9, 492-496.
- Cheng, S. & Logan, B. (2011). Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 102, 4468-4473.

- Cheng, S., Xing, D. & Logan, B. (2011b). Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. *Biosensors & Bioelectronics*, 26, 1913-1917.
- Dewan, A., Beyenal, H. & Lewandowski, Z. (2008). Scaling up Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, 42, 7643-7648.
- Du, F., Xie, B., Dong, W., Jia, B., Dong, K. & Liu, H. (2011). Continuous flowing membraneless microbial fuel cells with separated electrode chambers. *Bioresource Technology*, 102, 8914-8920.
- Fan, Y., Hu, H. & Liu, H. (2007). Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, 171, 348-354.
- Fornero, J., Rosenbaum, M. & Angenent, L. (2010). Electric Power Generation from Municipal, Food, and Animal Wastewaters Using Microbial Fuel Cells. *Electroanalysis*, 22, 832-843.
- Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z. & Keller, J. (2007). Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53, 598-603.
- Ghangrekar, M. & Shinde, V. (2008). Simultaneous sewage treatment and electricity generation in membrane-less microbial fuel cell. *Water Science and Technology*, 58, 37-43.
- Gil, G., Chang, I., Kim, B., Kim, M., Jang, J., Park, H. *et al.* (2003). Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors & Bioelectronics*, 18, 327-334.
- HaoYu, E., Cheng, S., Scott, K. & Logan, B. (2007). Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts. *Journal of Power Sources*, 171, 275-281.
- Hays, S., Zhang, F. & Logan, B. (2011). Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater. *Journal of Power Sources*, 196, 8293-8300.
- He, Z., Huang, Y., Manohar, A. & Mansfeld, F. (2008). Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 74, 78-82.
- He, Z., Minteer, S. & Angenent, L. (2005). Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 39, 5262-5267.
- Heidrich, E., Curtis, T. & Dolfing, J. (2011). Determination of the Internal Chemical Energy of Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 45, 827-832.
- Heijne, A. (2010). *Improving the Cathode of a Microbial Fuel Cell for Efficient Electricity Production*. Wageningen University.
- Huang, L., Cheng, S., Rezaei, F. & Logan, B. (2009). Reducing organic loads in wastewater effluents from paper recycling plants using microbial fuel cells. *Environmental Technology*, 30, 499-504.
- Hutchinson, A., Tokash, J. & Logan, B. (2011). Analysis of carbon fiber brush loading in anodes on startup and performance of microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196, 9213-9219.
- Ishii, S., Watanabe, K., Yabuki, S., Logan, B. & Sekiguchi, Y. (2008). Comparison of Electrode Reduction Activities of *Geobacter sulfurreducens* and an Enriched Consortium in an Air-Cathode Microbial Fuel Cell. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 7348-7355.

- Jadhav, G. & Ghangrekar, M. (2009). Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 100, 717-723.
- Jeon, Y., Koo, K., Kim, H. & Kim, S. (2013). Construction and Operation of a Scaled-up Microbial Fuel Cell. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34, 317-320.
- Jiang, D., Curtis, M., Troop, E., Scheible, K., McGrath, J., Hu, B. *et al.* (2011). A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the power production in wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 876-884.
- Jiang, D. & Li, B. (2009). Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. *Biochemical Engineering Journal*, 47, 31-37.
- Jiang, D., Li, B., Jia, W. & Lei, Y. (2010a). Effect of Inoculum Types on Bacterial Adhesion and Power Production in Microbial Fuel Cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 182-196.
- Jiang, D., Li, X., Raymond, D., Mooradain, J. & Li, B. (2010b). Power recovery with multi-anode/cathode microbial fuel cells suitable for future large-scale applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8683-8689.
- Kazemi S., Fatih K., Mohseni M., Wang H. (2012). Investigating Separators to Improve Performance of Flat-Plate Microbial Fuel Cells. National Research Council Canada, Vancouver, BC, Canada V6T 1W5. Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z3.
- Karra, U., Troop, E., Curtis, M., Scheible, K., Tenaglier, C., Patel, N. *et al.* (2013). Performance of plug flow microbial fuel cell (PF-MFC) and complete mixing microbial fuel cell (CM-MFC) for wastewater treatment and power generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 5383-5388.
- Katuri, K., Scott, K., Head, I., Picioeanu, C. & Curtis, T. (2011). Microbial fuel cells meet with external resistance. *Bioresource Technology*, 102, 2758-2766.
- Kiely, P., Rader, G., Regan, J. & Logan, B. (2011). Long-term cathode performance and the microbial communities that develop in microbial fuel cells fed different fermentation endproducts. *Bioresource Technology*, 102, 361-366.
- Kim, J., Min, B. & Logan, B. (2005). Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 68, 23-30.
- Kim, J., Premier, G., Hawkes, F., Dinsdale, R. & Guwy, A. (2009). Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode. *Journal of Power Sources*, 187, 393-399.
- Kim, J., Premier, G., Hawkes, F., Rodriguez, J., Dinsdale, R. & Guwy, A. (2010). Modular tubular microbial fuel cells for energy recovery during sucrose wastewater treatment at low organic loading rate. *Bioresource Technology*, 101, 1190-1198.
- Lefebvre, O., Uzabiaga, A., Chang, I., Kim, B. & Ng, H. (2011). Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment-a review and discussion from energetic consideration. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 89, 259-270.
- Li, W., Sheng, G., Liu, X. & Yu, H. (2011a). Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 102, 244-252.

- Li, X., Hu, B., Suib, S., Lei, Y. & Li, B. (2011b). Electricity generation in continuous flow microbial fuel cells (MFCs) with manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) cathodes. *Biochemical Engineering Journal*, 54, 10-15.
- Liu, G., Yates, M., Cheng, S., Call, D., Sun, D. & Logan, B. (2011). Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments. *Bioresource Technology*, 102, 7301-7306.
- Liu, H., Cheng, S. & Logan, B. (2005). Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science & Technology*, 39, 5488-5493.
- Liu, H. & Logan, B. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science & Technology*, 38, 4040-4046.
- Liu, H., Ramnarayanan, R. & Logan, B. (2004a). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 38, 2281-2285.
- Liu, H., Ramnarayanan, R. & Logan, B.E. (2004b). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 38, 2281-2285.
- Liu, Z., Liu, J., Zhang, S. & Su, Z. (2009). Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. *Biochemical Engineering Journal*, 45, 185-191.
- Logan, B. (2010). Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 1665-1671.
- Logan, B. (2012). Essential Data and Techniques for Conducting Microbial Fuel Cell and other Types of Bioelectrochemical System Experiments. *Chemsuschem*, 5, 988-994.
- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schrorder, U., Keller, J., Freguia, S. *et al.* (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40, 5181-5192.
- Logan, B. & Regan, J. (2006). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, 14, 512-518.
- Logan, B.E. (2008). *Microbial Fuel Cells*. Wiley. John Wiley & Sons, New York.
- Lovley, D. (2006). Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Current Opinion in Biotechnology*, 17, 327-332.
- Lu, N., Zhou, S., Zhuang, L., Zhang, J. & Ni, J. (2009). Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochemical Engineering Journal*, 43, 246-251.
- Lyon, D., Buret, F., Vogel, T. & Monier, J. (2010). Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*, 78, 2-7.
- Min, B., Kim, J., Oh, S., Regan, J. & Logan, B. (2005). Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*, 39, 4961-4968.
- Min, B. & Logan, B. (2004). Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 38, 5809-5814.
- Mohan, S., Mohanakrishna, G., Reddy, B., Saravanan, R. & Sarma, P. (2008). Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen

- producing mixed culture under acidophilic microenvironment. *Biochemical Engineering Journal*, 39, 121-130.
- Mohanakrishna, G., Mohan, S. & Sarma, P. (2010). Bio-electrochemical treatment of distillery wastewater in microbial fuel cell facilitating decolorization and desalination along with power generation. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 487-494.
- Nam, J., Kim, H., Lim, K. & Shin, H. (2010). Effects of organic loading rates on the continuous electricity generation from fermented wastewater using a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101, S33-S37.
- NYSERDA, (2011). Electricity Generation from Anaerobic Wastewater treatment in Microbial Fuel Cells. WERF.
- Pham, T., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schampelaire, L., Boon, N. *et al.* (2006). Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Engineering in Life Sciences*, 6, 285-292.
- Pinto, R., Srinivasan, B., Guiot, S. & Tartakousky, B. (2011). The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance. *Water Research*, 45, 1571-1578.
- PORDATA, Base de Dados de Portugal Contemporâneo. Acessível em <http://www.pordata.pt>
- Potter, M. (1911). Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Containing Papers of a Biological Character*, 84, 260-276.
- Puig, S., Serra, M., Coma, M., Balaguer, M. & Colprim, J. (2011). Simultaneous domestic wastewater treatment and renewable energy production using microbial fuel cells (MFCs). *Water Science and Technology*, 64, 904-909.
- Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabre, M., Balaguer, M. & Colprim, J. (2010). Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 101, 9594-9599.
- Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P. & Verstraete, W. (2005a). Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science & Technology*, 39, 8077-8082.
- Rabaey, K., Ossieur, W., Verhaege, M. & Verstraete, W. (2005b). Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Water Science and Technology*, 52, 515-523.
- Rabaey, Korneel, Geert Lissens, and Willy Verstraete. (2005). "Microbial Fuel Cells : Performances and Perspectives." In *Biofuels for Fuel Cells : Renewable Energy from Biomass Fermentation*, ed. Piet Lens, Peter Westermann, Marianne Haberbauer, and Angelo Moreno, 377-399. London, UK: IWA Publishing
- Rabaey, K. & Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*, 23, 291-298.
- Rachinski, S., Carubelli, A., Mangoni, A. & Mangrich, A. (2010). MICROBIAL FUEL CELLS USED IN THE PRODUCTION OF ELECTRICITY FROM ORGANIC WASTE: A PERSPECTIVE OF FUTURE. *Quimica Nova*, 33, 1773-1778.
- Rahimnejad, M., Ghoreyshi, A., Najafpour, G. & Jafary, T. (2011). Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. *Applied Energy*, 88, 3999-4004.
- Rismani-Yazdi, H., Carver, S., Christy, A. & Tuovinen, I. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview. *Journal of Power Sources*, 180, 683-694.

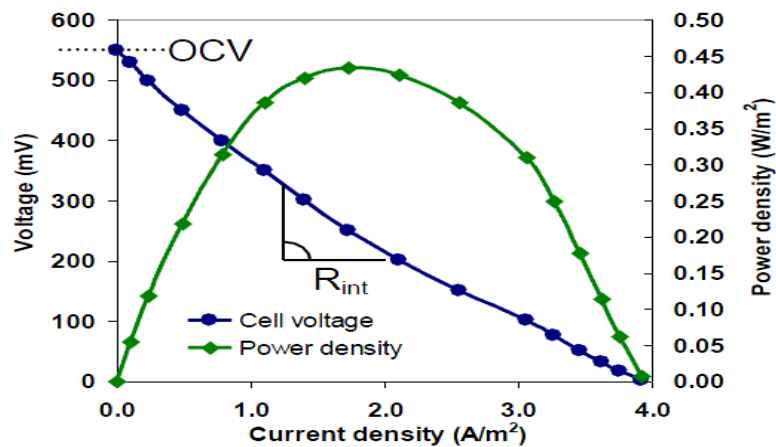
- Rodrigo, M., Canizares, P., Garcia, H., Linares, J. & Lobato, J. (2009). Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 100, 4704-4710.
- Rodrigo, M., Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Saez, C. & Linares, J. (2007). Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 169, 198-204.
- Rozendal, R., Hamelers, H. & Buisman, C. (2006). Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environmental Science & Technology*, 40, 5206-5211.
- Rozendal, R., Hamelers, H., Rabaey, K., Keller, J. & Buisman, C. (2008). Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, 26, 450-459.
- Santoro, C., Lei, Y., Li, B. & Cristiani, P. (2012). Power generation from wastewater using single chamber microbial fuel cells (MFCs) with platinum-free cathodes and pre-colonized anodes. *Biochemical Engineering Journal*, 62, 8-16.
- Sharma, Y. & Li, B. (2010). The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs). *Bioresource Technology*, 101, 1844-1850.
- Shizas, I. & Bagley, D. (2004). Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. *Journal of Energy Engineering-Asce*, 130, 45-53.
- Sleutels, T., Darus, L., Hamelers, H. & Buisman, C. (2011). Effect of operational parameters on Coulombic efficiency in bioelectrochemical systems. *Bioresource Technology*, 102, 11172-11176.
- Stillwell, Ashlynn S.; Hoppock, David C.; Webber, Michael E. (2010). "Energy Recovery from Wastewater Treatment Plants in the United States: A Case Study of the Energy-Water Nexus." *Sustainability* 2, no. 4: 945-962.
- Sutton, P., Rittmann, B., Schraa, O., Banaszak, J. & Togna, A. (2011). Wastewater as a resource: a unique approach to achieving energy sustainability. *Water Science and Technology*, 63, 2004-2009.
- Van Lier, J.B., N. Mahmoud and G. Zeeman (2008). Anaerobic Wastewater Treatment. In: M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama, D. Brdjanovic (eds.), *Biological Wastewater Treatment, Principles, Modelling and Design*, Chapter 16, ISBN: 9781843391883, IWA Publishing, London, UK, p. 415-456.
- Wang, X., Cheng, S., Feng, Y., Merrill, M., Saito, T. & Logan, B. (2009). Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, 43, 6870-6874.
- Wang, X., Feng, Y. & Lee, H. (2008). Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell. *Water Science and Technology*, 57, 1117-1121.
- Watson, V., Saito, T., Hickner, M. & Logan, B. (2011). Polymer coatings as separator layers for microbial fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 196, 3009-3014.
- Wei, B., Tokash, J., Zhang, F., Kim, Y. & Logan, B. (2013). Electrochemical analysis of separators used in single-chamber, air-cathode microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 89, 45-51.

- Wei, J., Liang, P. & Huang, X. (2011). Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 102, 9335-9344.
- Wei, Y., Van Houten, R., Borger, A., Eikelboom, D. & Fan, Y. (2003). Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research*, 37, 4453-4467.
- Yang, S., Jia, B. & Liu, H. (2009). Effects of the Pt loading side and cathode-biofilm on the performance of a membrane-less and single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 100, 1197-1202.
- You, S., Zhao, Q., Jiang, J. & Zhang, J. (2006). Treatment of domestic wastewater with simultaneous electricity generation in microbial fuel cell under continuous operation. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 20, 407-412.
- Yu, J., Seon, J., Park, Y., Cho, S. & Lee, T. (2012). Electricity generation and microbial community in a submerged-exchangeable microbial fuel cell system for low-strength domestic wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 117, 172-179.
- Yuan, Y., Zhou, S. & Zhuang, L. (2010). Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 3490-3493.
- Zhang, F., Pant, D. & Logan, B. (2011a). Long-term performance of activated carbon air cathodes with different diffusion layer porosities in microbial fuel cells. *Biosensors & Bioelectronics*, 30, 49-55.
- Zhang, X., Cheng, S., Huang, X. & Logan, B. (2010). The use of nylon and glass fiber filter separators with different pore sizes in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 3, 659-664.
- Zhang, X., Cheng, S., Liang, P., Huang, X. & Logan, B. (2011b). Scalable air cathode microbial fuel cells using glass fiber separators, plastic mesh supporters, and graphite fiber brush anodes. *Bioresource Technology*, 102, 372-375.
- Zhang, X., Cheng, S., Wang, X., Huang, X. & Logan, B. (2009). Separator Characteristics for Increasing Performance of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, 43, 8456-8461.
- Zhang, X., Sun, H., Liang, P., Huang, X., Chen, X. & Logan, B. (2011c). Air-cathode structure optimization in separator-coupled microbial fuel cells. *Biosensors & Bioelectronics*, 30, 267-271.
- Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H. & Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196, 4427-4435.

## ANEXO 1

### CURVAS DE POLARIZAÇÃO E DE POTÊNCIA

Neste anexo para complemento de análise, reproduz-se novamente a Figura 2.5 com a indicação dos pontos notáveis que são na generalidade comuns às Curvas de polarização e de potência das CCMs.



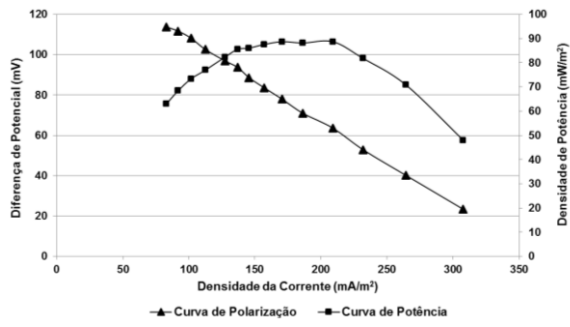
Curva de polarização típica de uma CCM. A OCV é a tensão máxima da célula obtida quando não há fluxo de corrente. A  $R_{int}$  pode ser estimada pela inclinação da curva de polarização (cell voltage) e a curva de potência fornece a densidade de potência a um certo valor da densidade de corrente. Esquema e descrição apresentada em (Heijne 2010).

**Nota:** O ponto máximo da curva de potência ocorre quando a  $R_{ext} = R_{int}$  o que também permite estimar a resistência interna do protótipo.

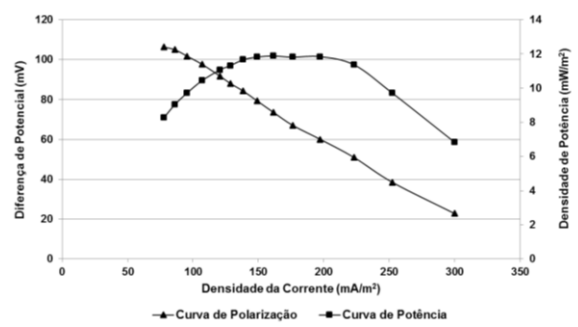
As curvas de polarização e de potência que se representam seguidamente, correspondem á totalidade do período experimental e foram obtidas em datas coincidentes com a recolha de amostras para realização de ensaios de CQO.

Nos casos em que as curvas não se encontram completas, com traçados invulgares ou mesmo inexistentes tal deve-se em parte, a avarias verificadas nos circuitos ou pontualmente no equipamento de medição.

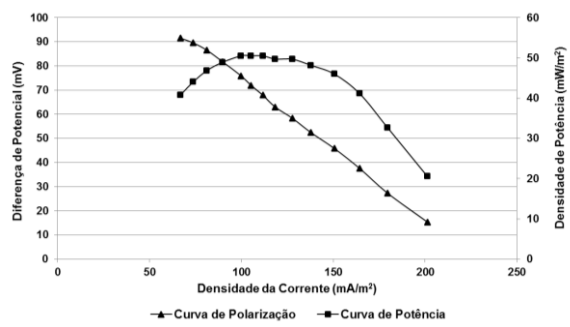
**P1**



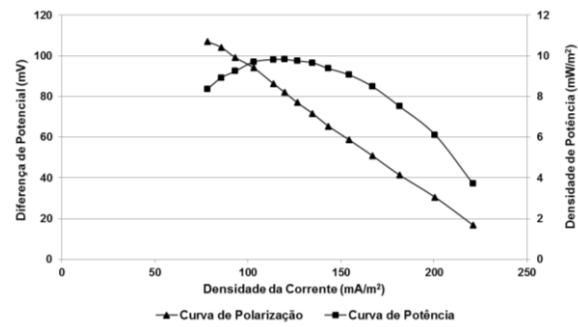
**P2**



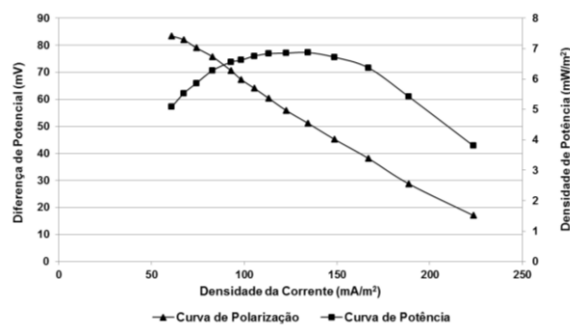
**P3**



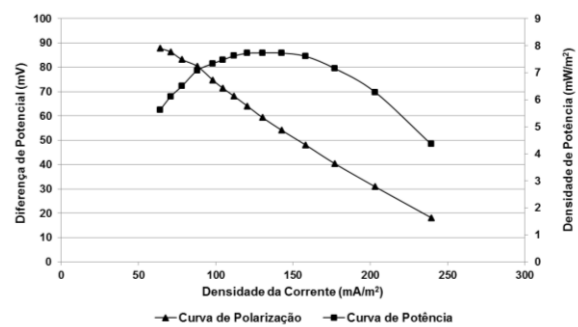
**P4**



**P5**

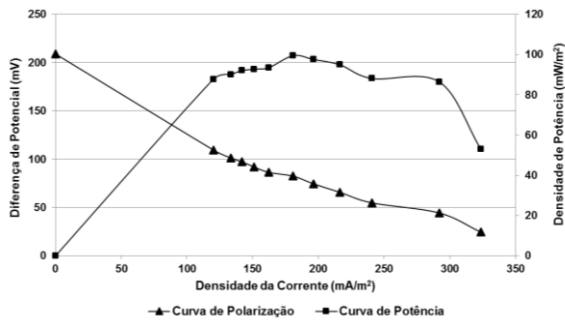


**P6**

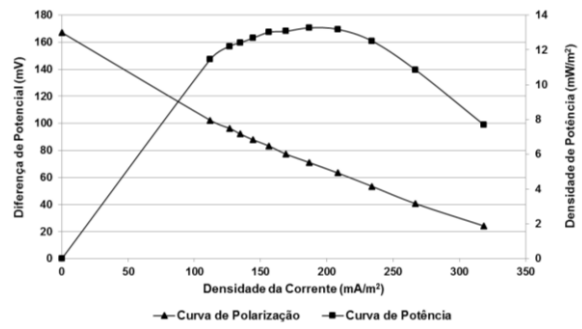


**Figura A1.1** – Curvas de Polarização e de Potência no teste DARAM com EBCT = 10 horas (22-11-2012). **P1 a P6** – Protótipos.

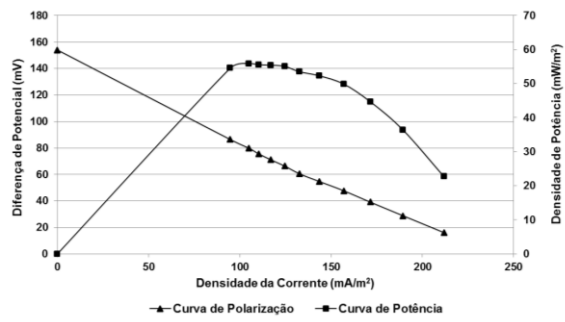
**P1**



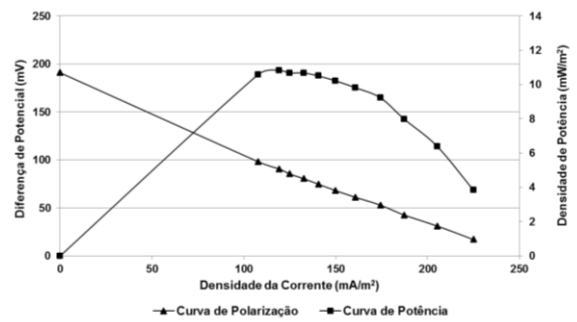
**P2**



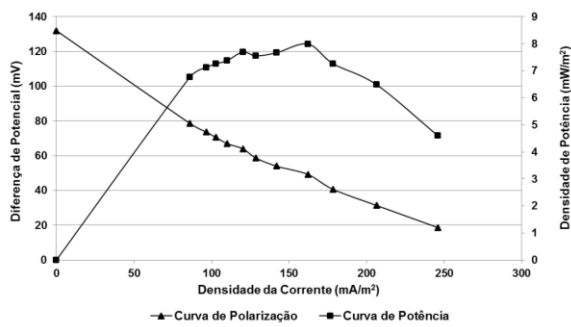
**P3**



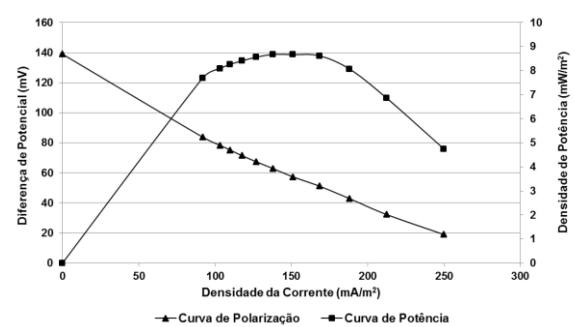
**P4**



**P5**



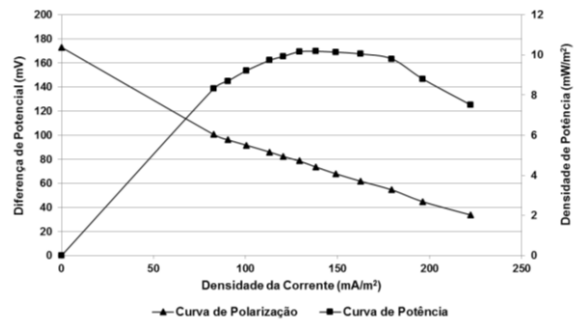
**P6**



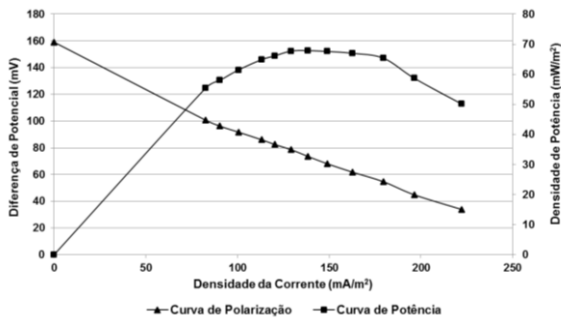
**Figura A1.2** – Curvas de Polarização e de Potência no teste DARAM com EBCT = 30 horas (26-11-2012). **P1 a P6** – Protótipos

**P1** (avaria no circuito exterior)

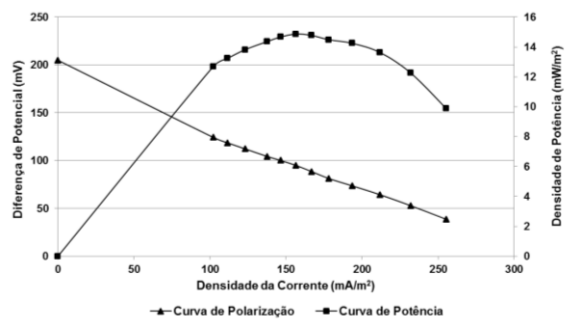
**P2**



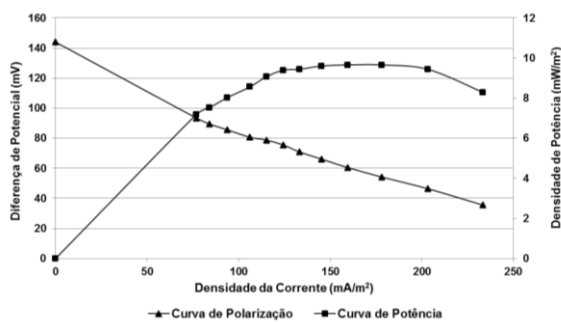
**P3**



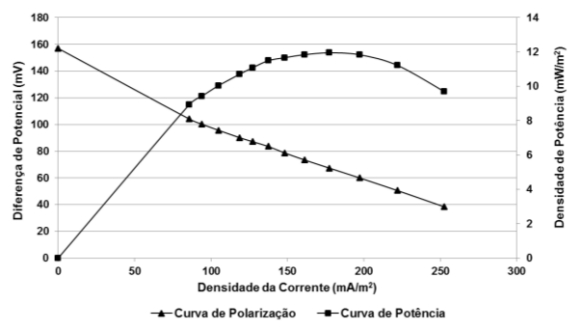
**P4**



**P5**

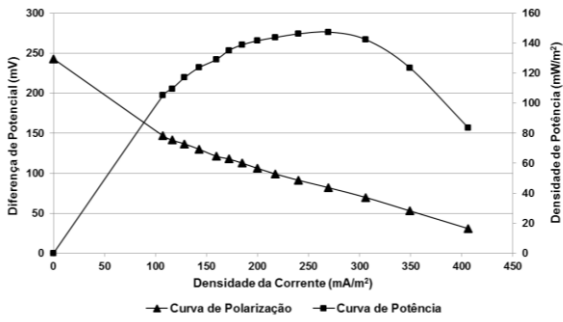


**P6**

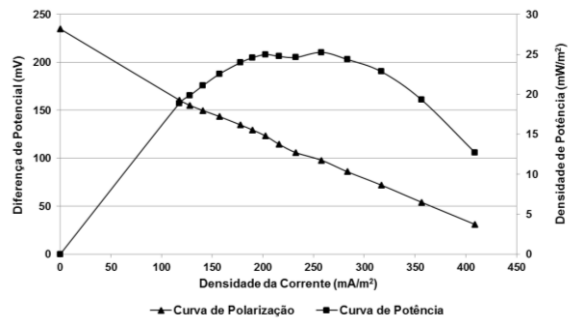


**Figura A1.3** – Curvas de Polarização e de Potência no teste DARAM com EBCT = 3 horas (29-11-2012). **P1** a **P6** – Protótipos

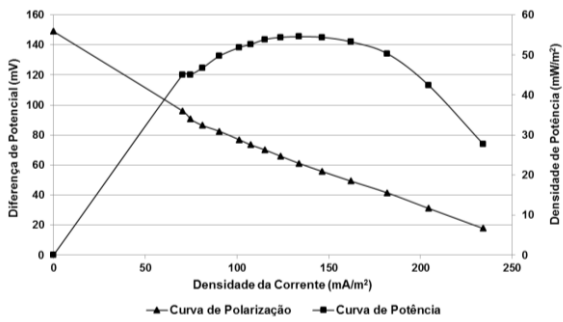
**P1**



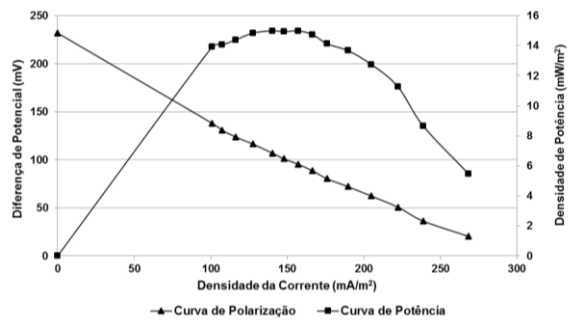
**P2**



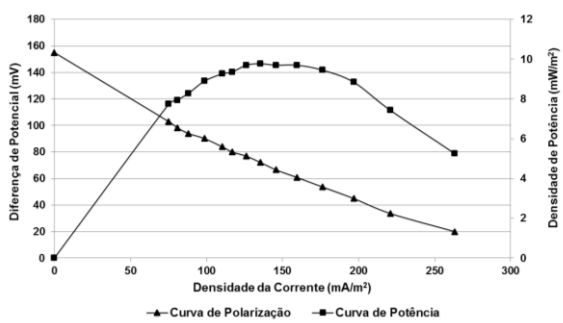
**P3**



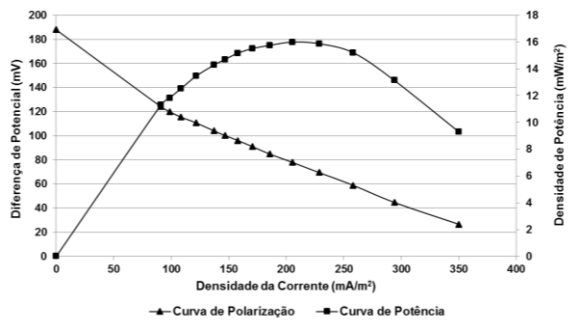
**P4**



**P5**

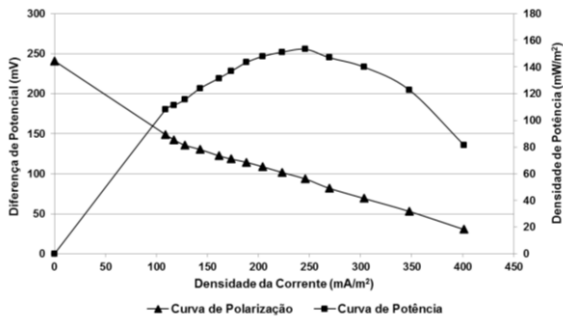


**P6**

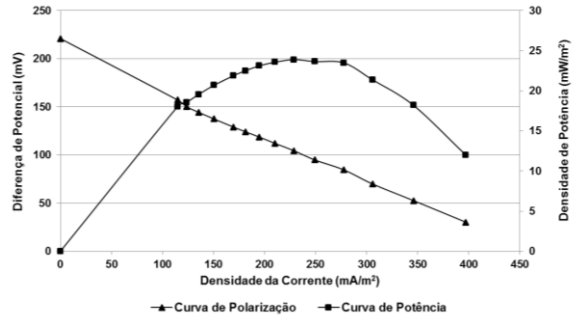


**Figura A1.4** – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA1 com EBCT = 30 horas (5-12-2012).  
**P1 a P6** – Protótipos

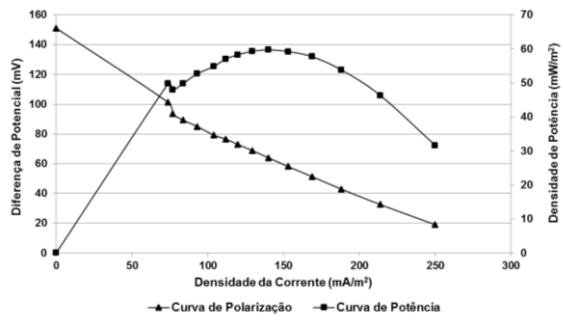
**P1**



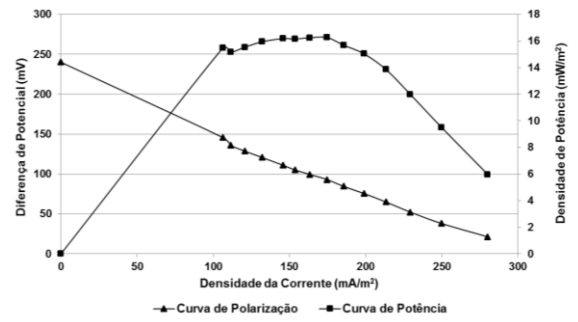
**P2**



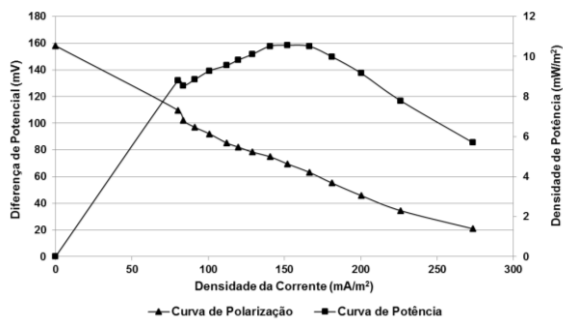
**P3**



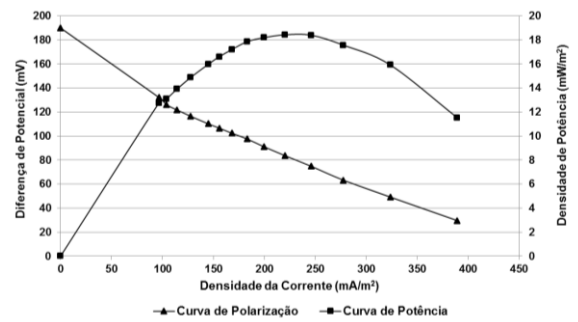
**P4**



**P5**

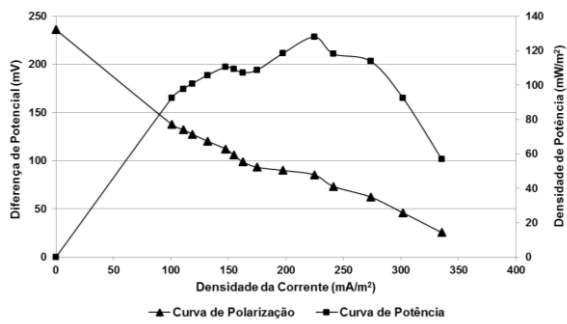


**P6**

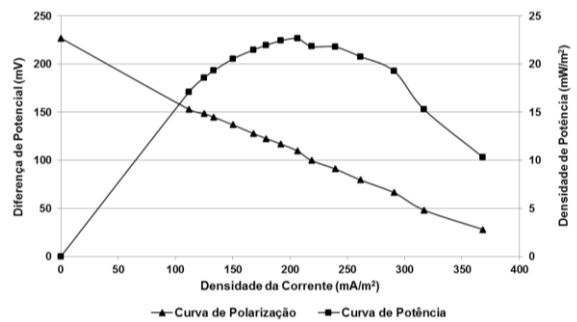


**Figura A1.5** – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA1 com EBCT = 10 horas (7-12-2012).  
**P1 a P6** – Protótipos

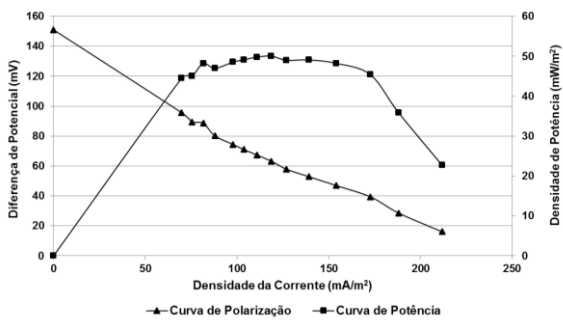
P1



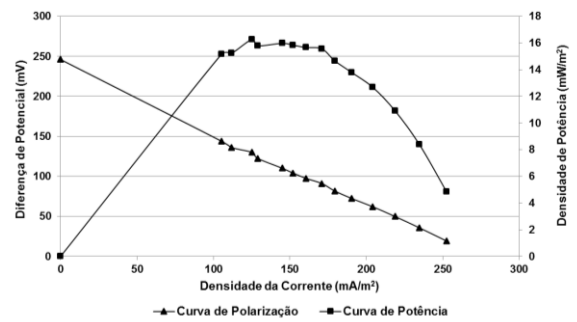
P2



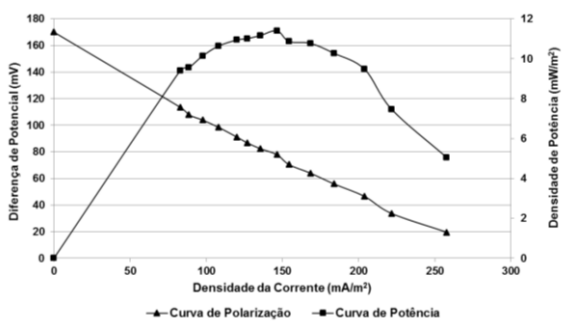
P3



P4



P5



P6

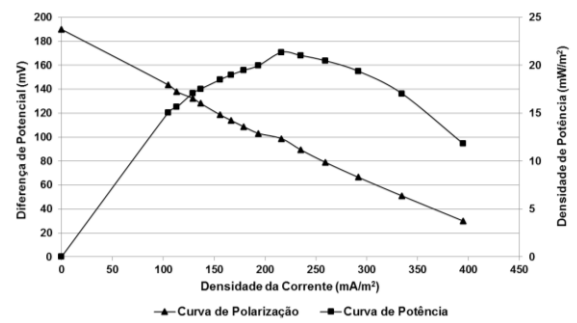
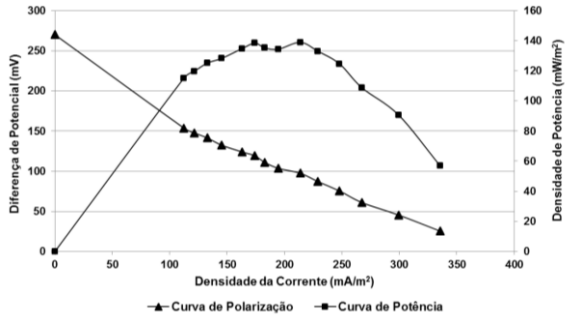
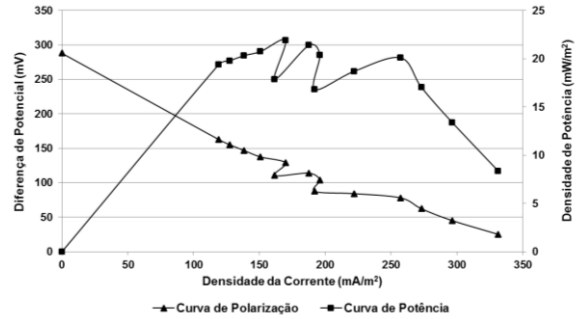


Figura A1.6 – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA1 com EBCT = 3 horas (10-12-2012).  
P1 a P6 – Protótipos

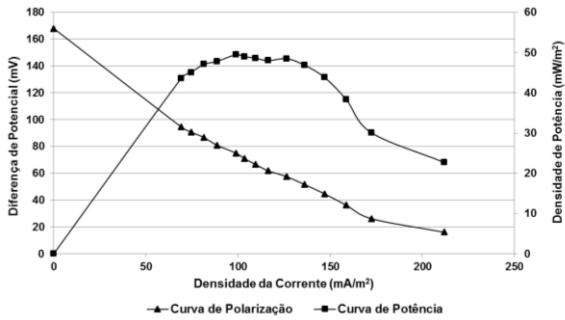
**P1**



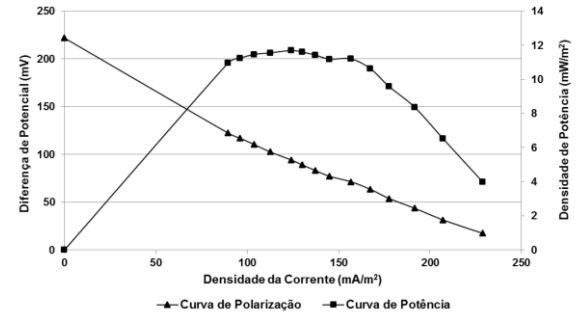
**P2**



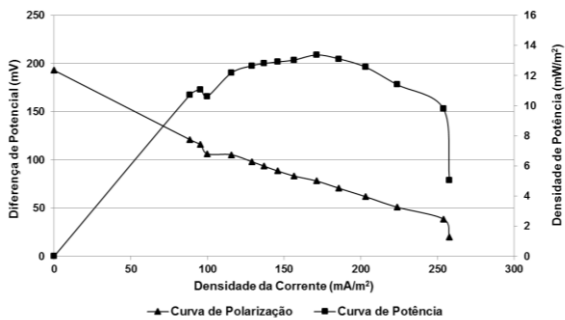
**P3**



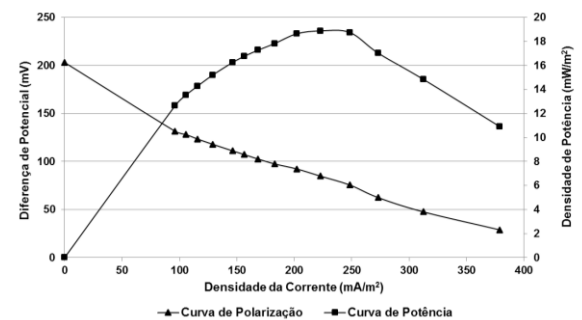
**P4**



**P5**

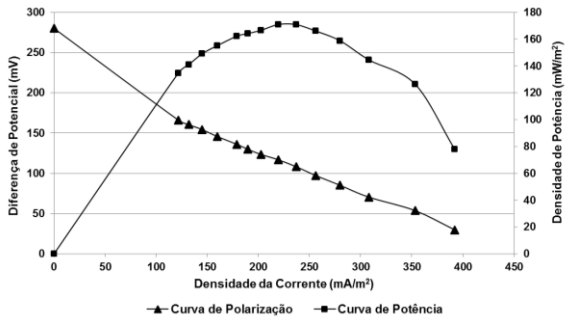


**P6**

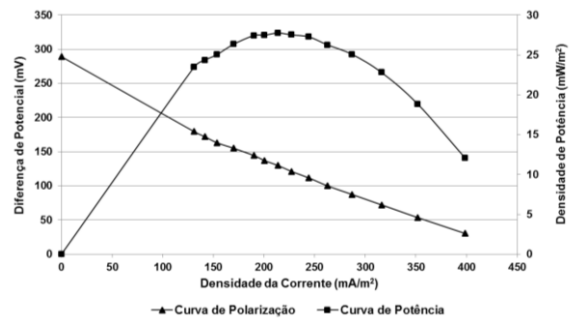


**Figura A1.7** – Curvas de Polarização e de Potência no teste SS com EBCT = 30 horas (14-12-2012).  
**P1 a P6** – Protótipos

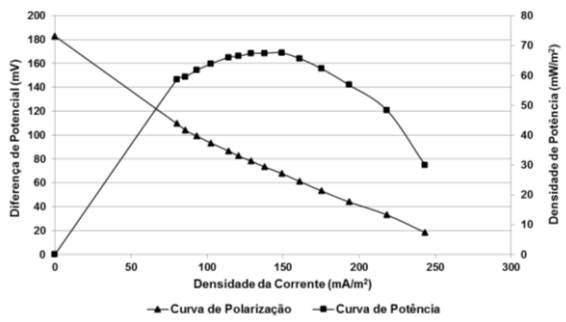
**P1**



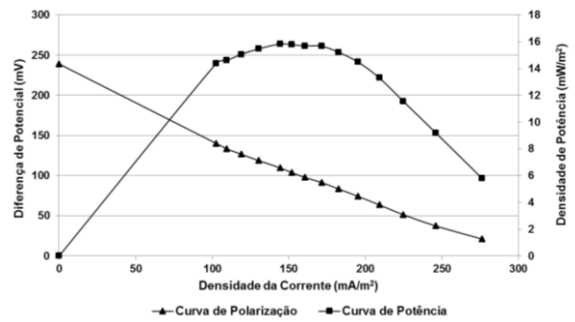
**P2**



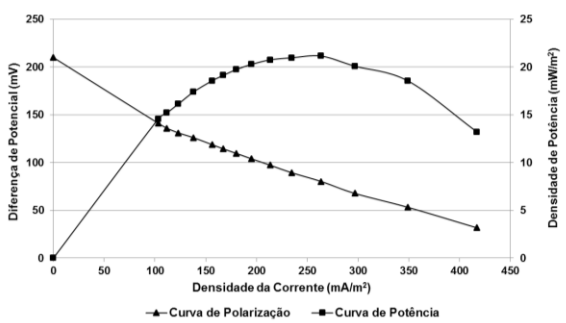
**P3**



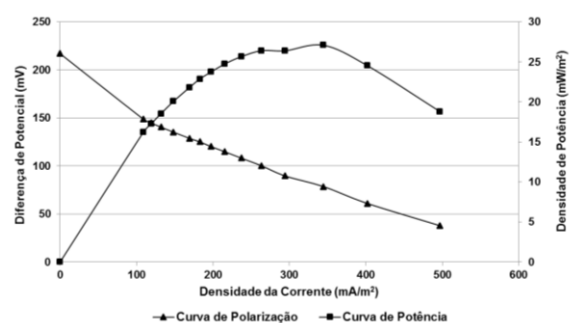
**P4**



**P5**

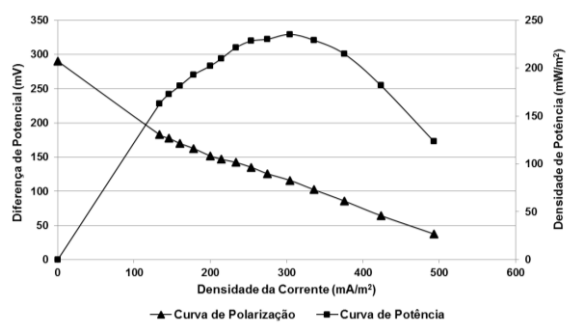


**P6**

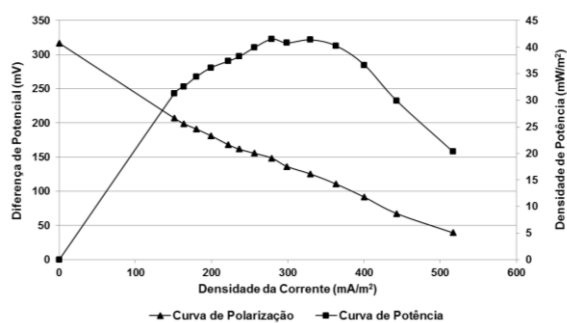


**Figura A1.8** – Curvas de Polarização e de Potência no teste SS com EBCT = 10 horas (17-12-2012).  
**P1 a P6** – Protótipos

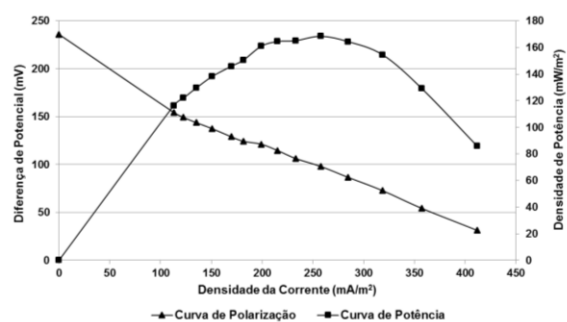
**P1**



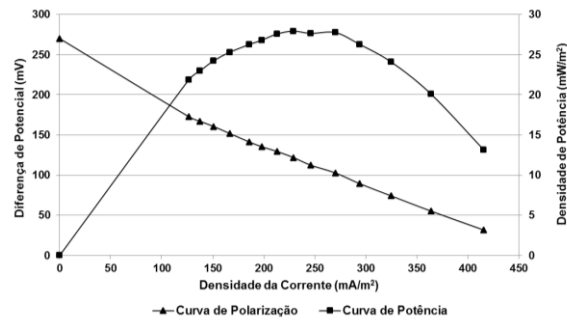
**P2**



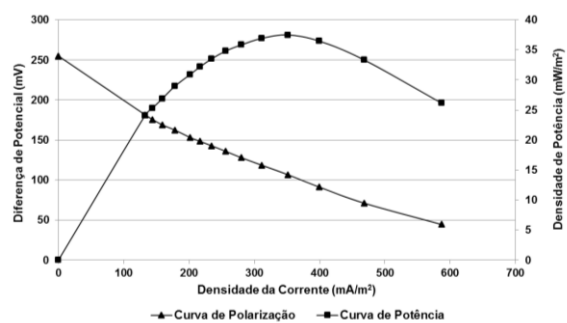
**P3**



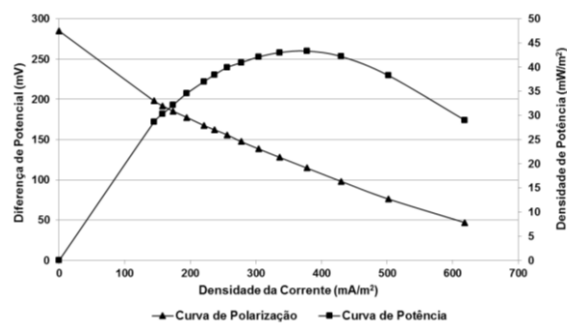
**P4**



**P5**

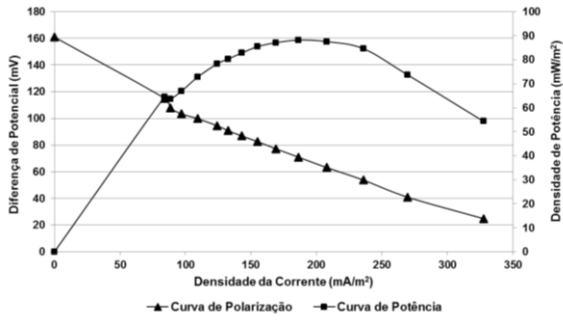


**P6**

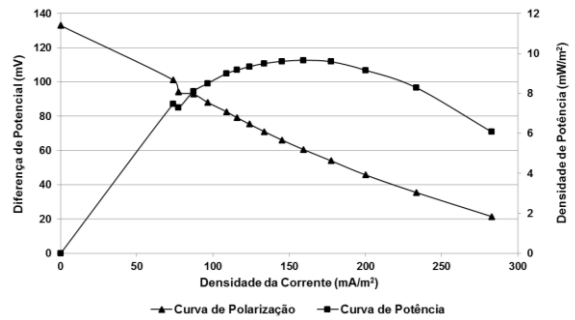


**Figura A1.9** – Curvas de Polarização e de Potência no teste SS com EBCT = 3 horas (20-12-2012). **P1** a **P6** – Protótipos

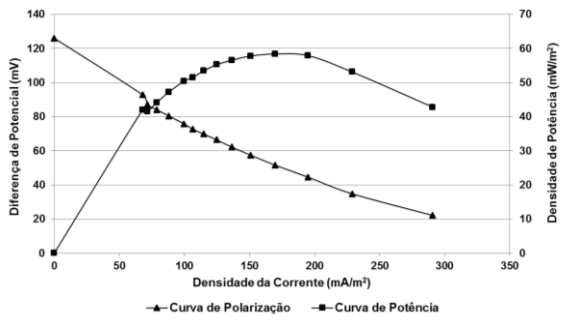
**P1**



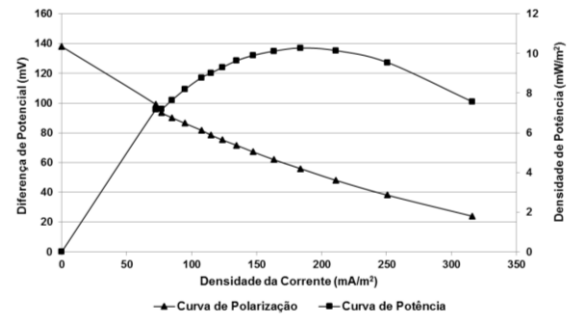
**P2**



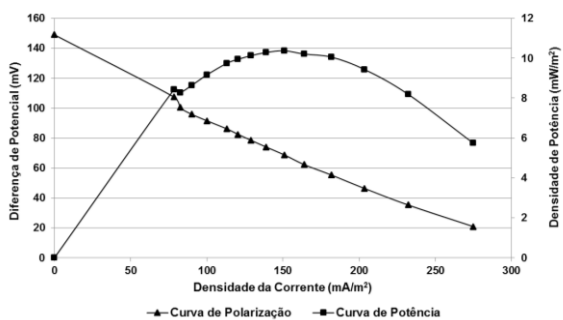
**P3**



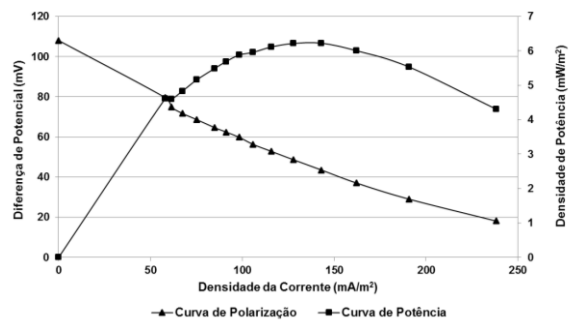
**P4**



**P5**

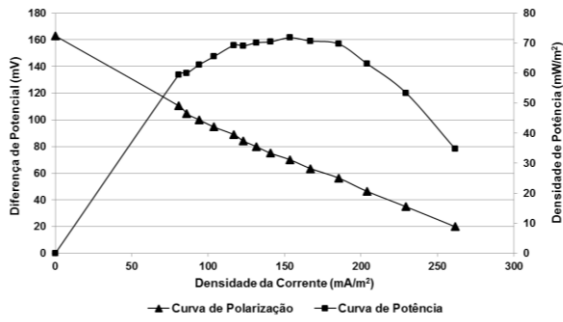


**P6**

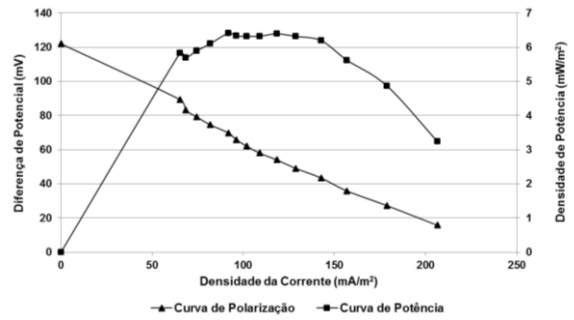


**Figura A1.10** – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA2 com EBCT = 30 horas (17-01-2013). **P1 a P6** – Protótipos

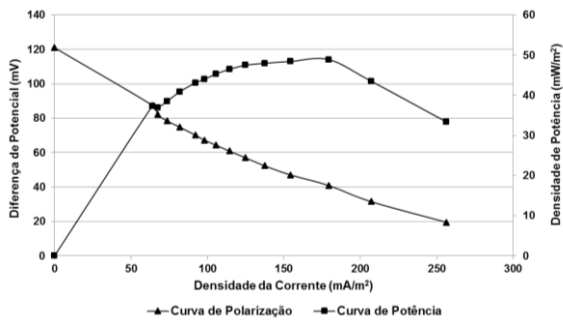
**P1**



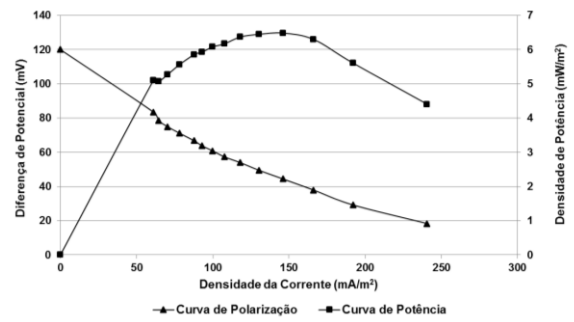
**P2**



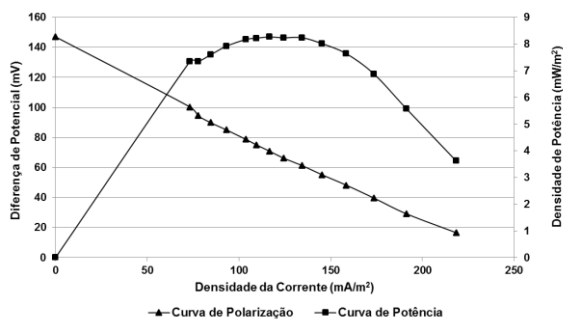
**P3**



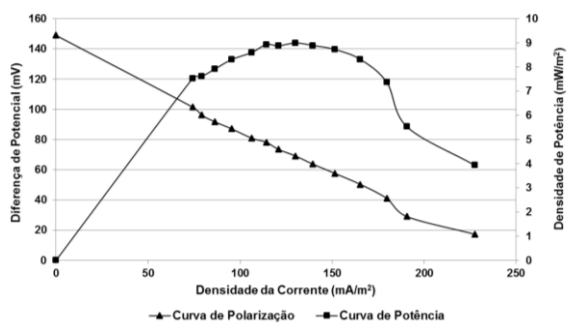
**P4**



**P5**

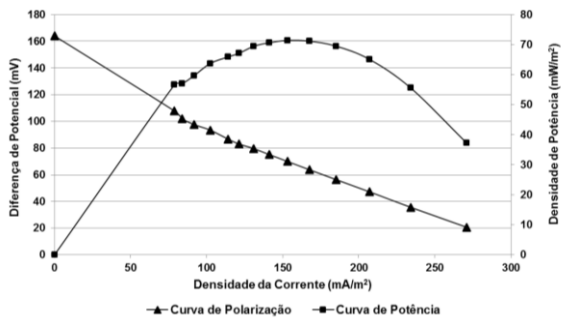


**P6**

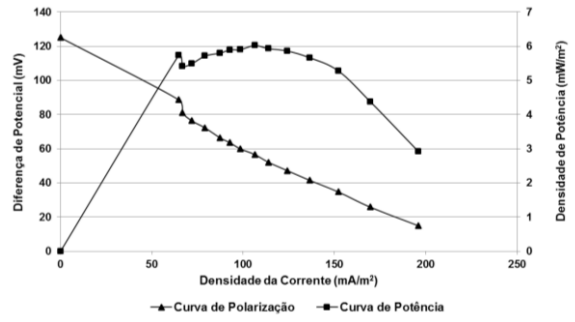


**Figura A1.11** – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA2 com EBCT = 10 horas (24-01-2013). **P1 a P6** – Protótipos

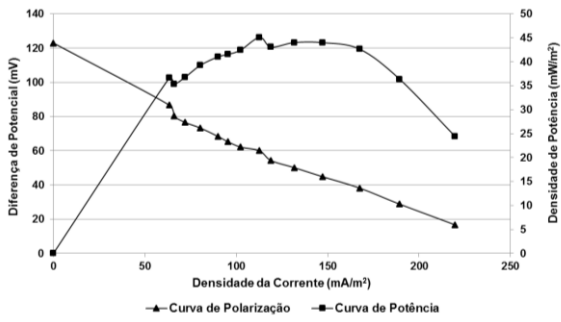
**P1**



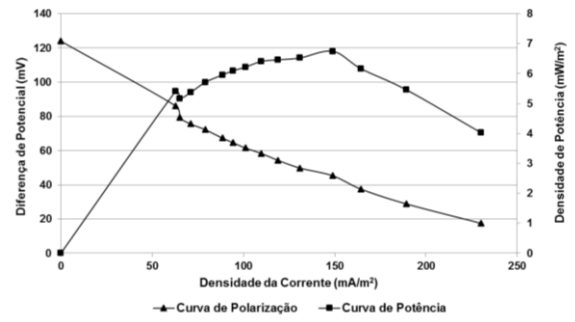
**P2**



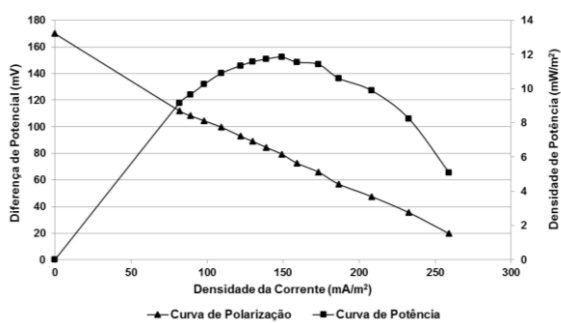
**P3**



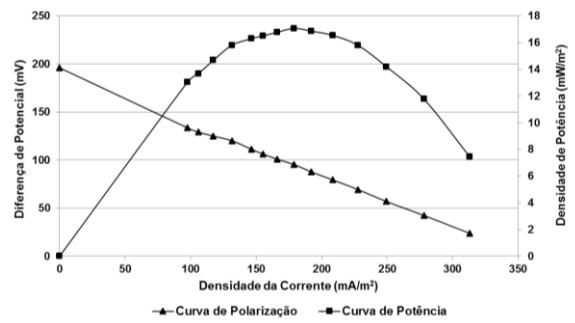
**P4**



**P5**

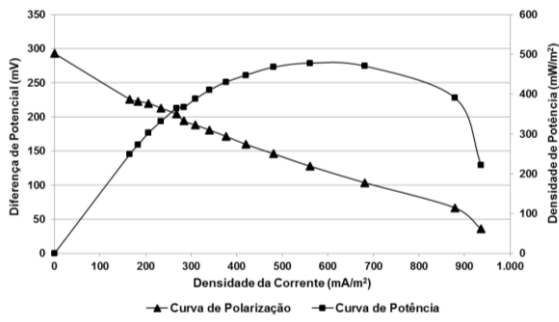


**P6**

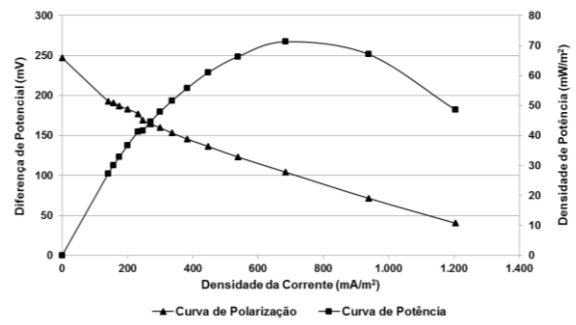


**Figura A1.12** – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA2 com EBCT = 3 horas (29-01-2013).  
**P1 a P6** – Protótipos

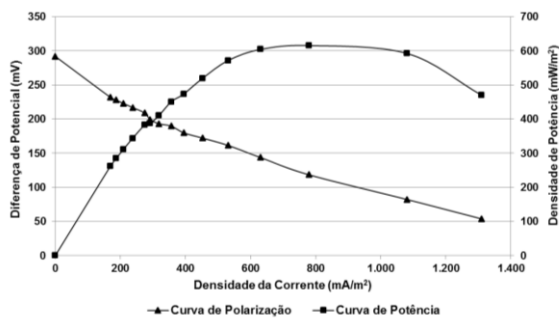
**P1**



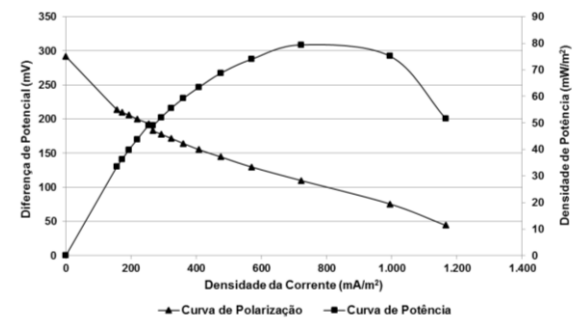
**P2**



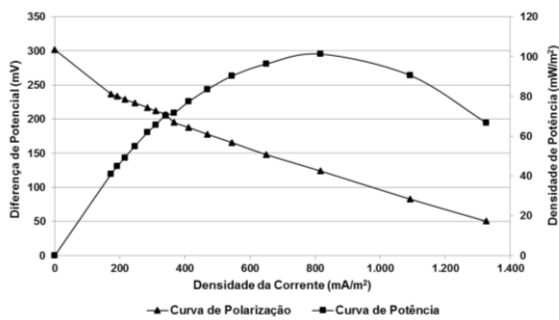
**P3**



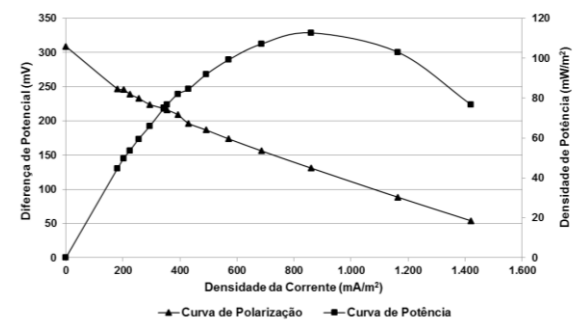
**P4**



**P5**



**P6**



**Figura A1.13** – Curvas de Polarização e de Potência no teste GFA3 com EBCT = 30 horas (11-02-2013). P1 a P6 – Protótipos

## ANEXO 2

### VARIAÇÃO DA CARGA ORGÂNICA DOS AFLUENTES E EFLUENTES EM TERMOS DE CQO

Curvas de Calibração para leituras de absorvância no Fotômetro (Kits n/ Merck)

Tabela A2.1. - Regressão Total

Diluição		CQO teórico	Absorvância (620 nm)	Absorvância (620 nm) - Branco
<b>Branco</b>		<b>0</b>	0,037	0,000
<b>1:40</b>	0,025	<b>26,7</b>	0,049	0,012
<b>2:40</b>	0,050	<b>53,4</b>	0,060	0,023
<b>3:40</b>	0,075	<b>80,1</b>	0,073	0,036
<b>4:40</b>	0,100	<b>106,8</b>	0,084	0,047
<b>6:40</b>	0,150	<b>160,2</b>	0,105	0,068
<b>8:40</b>	0,200	<b>213,6</b>	0,136	0,099
<b>24:40</b>	0,600	<b>640,8</b>	0,312	0,275
<b>40:40</b>	1,000	<b>1068</b>	0,500	0,463
<b>Declive</b>			0,000431941	0,000431663
<b>Ordenada Origem</b>			0,037901307	0,001095478

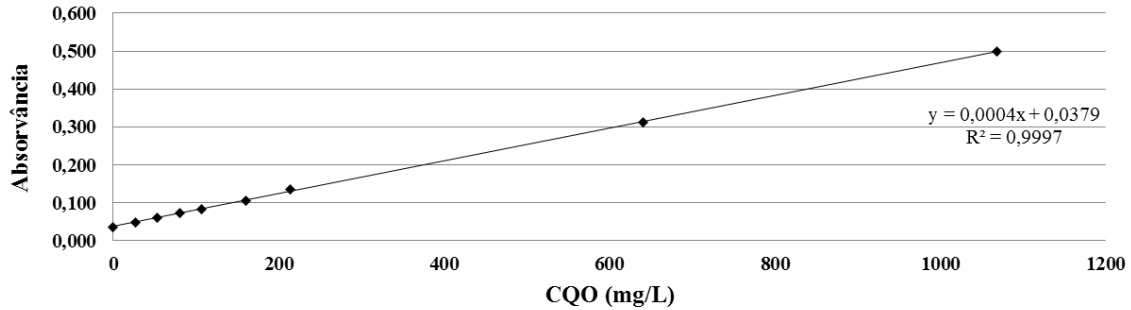


Figura A2.1 – Curva de calibração com consideração da absorvância do Branco.

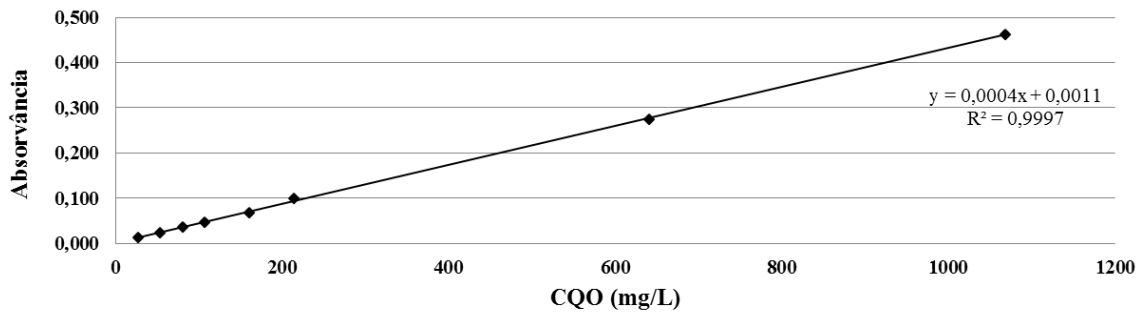
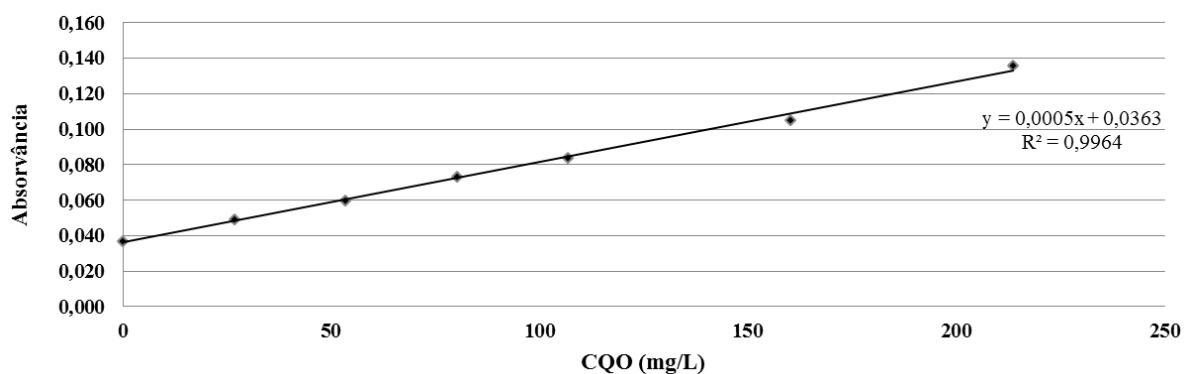


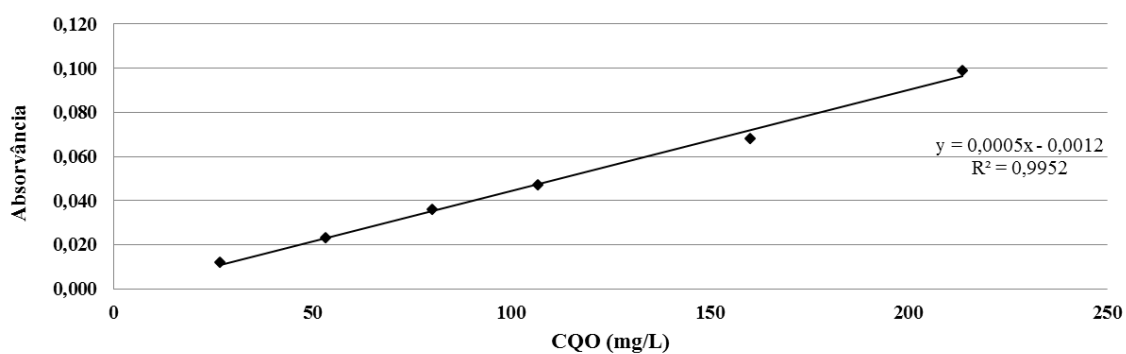
Figura A2.2 – Curva de calibração sem consideração da absorvância do Branco

**Tabela A2.1.** - Regressão Parcial. Justificada pela reduzida carga orgânica da água residual recolhida na ETAR.

Diluição		CQO teórico	Absorvância (620 nm)	Absorvância (620 nm) - Branco
<b>Branco</b>		<b>0</b>	0,037	0,000
<b>1:40</b>	0,025	<b>26,7</b>	0,049	0,012
<b>2:40</b>	0,050	<b>53,4</b>	0,060	0,023
<b>3:40</b>	0,075	<b>80,1</b>	0,073	0,036
<b>4:40</b>	0,100	<b>106,8</b>	0,084	0,047
<b>6:40</b>	0,150	<b>160,2</b>	0,105	0,068
<b>8:40</b>	0,200	<b>213,6</b>	0,136	0,099
<b>Declive</b>			0,000452802	0,000456
<b>Ordenada Origem</b>			0,036263473	-0,001206



**Figura A2.3** – Curva de calibração com consideração da absorvância do Branco.



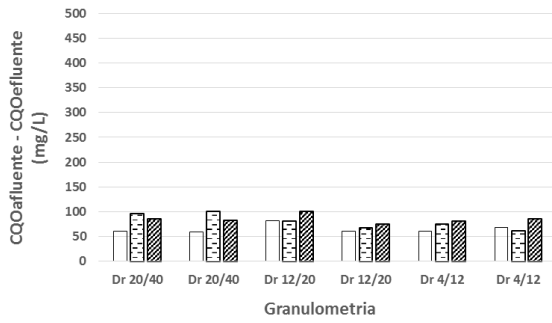
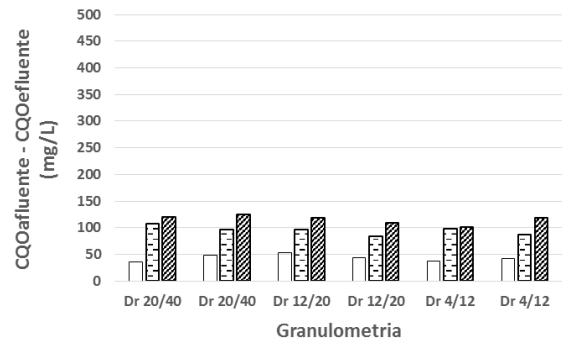
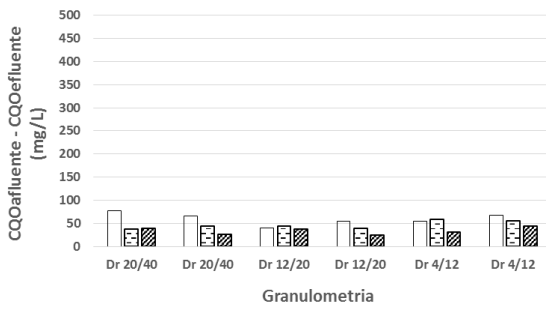
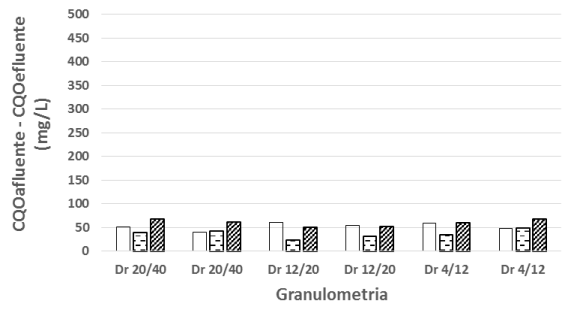
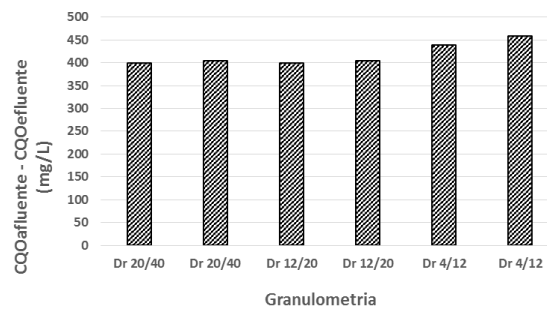
**Figura A2.4** – Curva de calibração sem consideração da absorvância do Branco.

**Tabela A2.5.** – Totalidade das observâncias lidas nos testes efetuados

DATA	TESTE	EBCT (horas)	Absorvância (Comprimento de onda - 620 nm)							
			P1	P2	P3	P4	P5	P6	Afluente	Branco
22-11-2012	DARAM	10	0,054	0,060	0,057	0,063	0,047	0,045	0,091	0,038
26-11-2012	DARAM	30	0,040	0,052	0,049	0,047	0,047	0,048	0,086	0,036
29-11-2012	DARAM	3	0,051	0,060	0,060	0,057	0,060	0,061	0,088	0,036
05-12-2012	GFA1	30	0,044	0,048	0,052	0,044	0,043	0,041	0,098	0,028
07-12-2012	GFA1	10	0,047	0,053	0,046	0,051	0,042	0,047	0,091	0,028
10-12-2012	GFA1	3	0,034	0,038	0,041	0,039	0,042	0,036	0,058	0,028
14-12-2012	SS	30	0,042	0,048	0,045	0,039	0,041	0,047	0,059	0,026
17-12-2012	SS	10	0,047	0,049	0,040	0,042	0,050	0,047	0,067	0,032
20-12-2012	SS	3	0,058	0,051	0,051	0,045	0,041	0,046	0,076	0,033
17-01-2013	GFA2	30	0,053	0,052	0,049	0,045	0,045	0,048	0,076	0,037
24-01-2013	GFA2	10	0,053	0,050	0,048	0,042	0,046	0,045	0,064	0,030
29-01-2013	GFA2	3	0,043	0,046	0,044	0,049	0,048	0,053	0,071	0,033
11-02-2013	GFA3	30	0,174	0,172	0,156	0,147	0,174	0,172	0,356	0,031

**Tabela A2.6.** – CQO do afluente e CQO dos efluentes nos testes efetuados

DATA	EBCT (horas)	Teste	CQO Afluente (mgO <sub>2</sub> /L)	CQO Efluente (gO <sub>2</sub> /L)					
				P1	P2	P3	P4	P5	P6
22-11-2012	10	DARAM	119	38	51	44	22	22	18
26-11-2012	30	DARAM	112	11	38	31	27	27	29
29-11-2012	3	DARAM	117	36	55	55	55	55	57
05-12-2012	30	GFA1	156	38	46	55	36	36	31
07-12-2012	10	GFA1	141	44	57	42	33	33	44
10-12-2012	3	GFA1	68	16	25	31	33	33	20
14-12-2012	30	SS	75	38	51	44	36	36	49
17-12-2012	10	SS	79	36	40	20	42	42	36
20-12-2012	3	SS	97	57	42	42	20	20	31
17-01-2013	30	GFA2	88	38	36	29	20	20	27
24-01-2013	10	GFA2	77	53	46	42	38	38	36
29-01-2013	3	GFA2	86	25	31	27	36	36	46
11-02-2013	30	GF/A3	715	316	312	277	316	316	312

**A****B****C****D****E**

□ EBCT = 3 Horas    ▨ EBCT = 10 Horas    ▩ EBCT = 30 Horas

**Figura A2.5 – CQO<sub>aflluente</sub> – CQO<sub>efluente</sub>.** Diferença de carga orgânica (CQO) entre o afluente e os efluentes nos testes **A** – DARAM; **B** – GFA1; **C** – SS; **D** – GFA2; **E** – GFA3.

Nota: **Dr 20/40** – P5 e P6; **Dr 12/20** – P1 e P2; **Dr 4/12** – P3 e P4.