

# **Estudo cinético de um sistema de células de combustível microbianas**

**António José Vieira de Jesus Canavarro**

**Mestrado Integrado em Engenharia Biológica**

**2016**

**Dissertação para obtenção do grau de mestre Engenharia Biológica**

**Trabalho efetuado sob orientação do Professor Doutor Raúl Barros**

# **Estudo cinético de um sistema de células de combustível microbianas**

**António José Vieira de Jesus Canavarro**

**Mestrado Integrado em Engenharia Biológica**

**2016**

**Dissertação para obtenção do grau de mestre Engenharia Biológica**

**Trabalho efetuado sob orientação do Professor Doutor Raúl Barros**

# Estudo cinético de um sistema de células de combustível microbianas

## Declaração de autoria do trabalho

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

*António José Vieira de Jesus Canavarro*

António José Vieira de Jesus Canavarro

A Universidade do Algarve tem o direito, perpetuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar 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

Olha-se para uma folha em branco, prestes a ficar manchada pela tinta que em muito representa o esforço de esta caminhada, e só se lembra dos momentos em que se pensou “não sei se consigo”, “não sei se sou capaz!!!”, aqueles momentos de incertezas que levam a dúvidas, aqueles momentos que só foram facilmente ultrapassados com a ajuda da família, amigos e o apoio dos professores.

Com isto e tentando não esquecer ninguém, gostaria de agradecer por todo o apoio, tanto nesta etapa, como em todo o percurso universitário, aos meus pais por terem permitido e ajudado a que esta etapa fosse possível e não apenas um sonho, ao meu irmão por ver em mim um exemplo e me encher de orgulho, à minha avó por todo o apoio dado, à Vânia João que me deu na cabeça e puxou por mim, quando mais eu precisei, que me apoiou tanto nos maus como nos bons momentos e aos colegas e amigos com quem me cruzei ao longo de todo este percurso, contudo não posso deixar de mencionar alguns como o Tiago Fernandes e à Ana Pereira que estiveram sempre presentes e sempre dispostos a ajudar.

Aos colegas de laboratório, principalmente à Ana Constantino pelo trabalho que lhe dei nesta fase final, um muito obrigado pela ajuda e pelo apoio ao longo de toda a fase laboratorial, à Brígida Rodrigues e ao Fábio Guerreiro pela ajuda prestada em tudo o que puderam, assim como pelo bom ambiente vivido no laboratório.

Ao professor Dr. Raúl Barros por me ter aceite para realização desta dissertação sob a sua orientação, assim como pela sua disponibilidade, pelo apoio e conhecimento transmitido ao longo do trabalho elaborado, à professora Dr.<sup>a</sup>. Sara Raposo e à professora Dr.<sup>a</sup> Maria Emília Costa por me terem recebido no laboratório e me apoiarem em tudo o que estivesse ao seu alcance, aos outros colegas de laboratório tanto do nosso como dos nossos vizinhos e ao Eng. Patrício Fontainhas, por toda a disponibilidade e atenção que teve ao longo do meu trabalho experimental em autorizar o fornecimento de amostra para a sua realização.

E por ultimo ao meu Avô que sempre acreditou e apesar de já cá não estar para, mim está sempre presente.

OBRIGADO

## Resumo

Nos países desenvolvidos a energia usada nos processos de tratamento de águas residuais municipais representa cerca de 1,5 % do consumo de energia total e este valor continua a crescer.

As Células de Combustível Microbianas (CCM) representam uma potencial alternativa para o tratamento secundário de águas residuais, com a vantagem de produzirem energia elétrica à medida que a matéria orgânica é consumida.

O principal objetivo deste trabalho experimental é retomar a operação dos protótipos que estiveram armazenados a 4 °C durante cerca de um ano. Anteriormente operaram durante um ano, alimentados com água residual primária, onde se testou separadores de materiais diferentes., verificando quais as maiores dificuldades encontradas, para reiniciar a atividade biológica adequada na câmara anódica. Uma vez recuperada a atividade o passo seguinte foi a realização de um estudo cinético. Investigou-se como a performance das CCMs tanto em termos da produção de energia como de remoção de Carência Química de Oxigénio (CQO), depende do regime de alimentação, pela variação da taxa de fluxo das águas residuais e concentração de CQO.

O trabalho experimental iniciou-se num sistema de CCM tubular de câmara única preenchido com Granulometria de Carvão Ativado (GAC) em modo de fluxo contínuo. Foram testados e comparados três tempos de contacto do afluente com o GAC (3, 12 e 36 horas), com diferentes cargas orgânicas, (2,27 g/L e 1,14 g/L de acetato de sódio tri-hidratado, sem adição de substrato para os protótipos 1 e 2; soro de queijo diluído 1:10 e 1:20 suplementado com água residual e sem adição de soro, para o protótipo do Soro).

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-se que em alguns testes as eficiências de remoção de CQO são próximas das presentes na legislação em vigor, contudo obteve-se baixas densidades de potência tendo em conta as presentes na literatura. Tanto o Tempo de Contacto em Leito Vazio (EBCT) como a concentração de carga orgânica comprovaram ser parâmetros a ter em conta relativamente ao tratamento de águas residuais, no entanto o comportamento das CCMs quando o substrato utilizado foi o soro de queijo o estudo foi inconclusivo.

**Palavras-Chave:** Células de Combustível Microbianas, Energia, Carga Orgânica, Substrato, Tempo de Contacto em Leito Vazio

## Abstract

In developed countries the energy used in municipal wastewater treatment processes is about 1.5% of the total energy consumption and this figure continues to increase.

Microbial Fuel Cell (MFC) represent a potential alternative for the secondary treatment of residual waters, with the advantage of producing electric energy as the organic matter is consumed.

The main goal of this experimental work is to resume the operation of the prototypes that were stored at 4°C for about a year. Previously they operated for a year, fed with primary residual water, where different separating materials were tested, in order to verify which were the biggest challenges to restart the adequate biological activity in the anodic chamber. Once the activity was restored, the following step was the realization of a kinetic study. It was investigated how the performance of the MFCs, both in terms of energy production and removal of Chemical Oxygen Demand (COD), depends on the feed rate, through the variation of the flow rate of residual waters and concentration of COD.

The experimental work was initialized in a MFC tubular system with an single chamber filled with granular activated carbon (GAC) in continuous flow mode. Three different contact times (3, 12 and 36h) between the affluent and the GAC were tested and compared, with different organic loads, (2.27 g/L and 1.14g/L of sodium acetate trihydrate and with no addition of substrate to prototypes 1 and 2; diluted cheese whey 1:10 and 1:20 supplemented with residual water and without addition of whey for whey prototype). The performance is measured through plotted polarization curves, power curves and the percentage of the removal of Chemical Oxygen Shortage (COS).

It was concluded that in some tests the COS removal efficiencies are similar to those present in the legislation, however it was obtained low potency densities compared to those present in the literature. Both the Empty bed contact time (EBCT) and the concentration of the organic load proved to be parameters to account for in the residual water treatment, however the CMMs behaviour was inconclusive when the used substrate was cheese whey.

**Key-words:** Microbial Fuel Cell, Energy, Organic Load, Substrate, Empty Bed Contact Time (EBCT)

# Índice

Agradecimentos.....	IV
Resumo .....	V
Abstract.....	VI
Índice de Abreviaturas .....	IX
Índice de Figuras .....	X
Índice de Tabelas .....	XIII
<b>1. Introdução.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Enquadramento .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 Princípios e fundamentos das CCMs.....</b>	<b>16</b>
<b>1.3 Produção de bioenergia através das CCM .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4 Mecanismos de transferência de elétrons da bactéria para os elétrodos .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.1. Transferência direta de elétrons (TDE).....</b>	<b>20</b>
<b>1.4.2. Transferência mediada de elétrons (TME) .....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 Modelo de CCM .....</b>	<b>22</b>
<b>1.5.1 Configuração CCM .....</b>	<b>22</b>
<b>1.5.1.1 CCM de Duas Câmaras.....</b>	<b>22</b>
<b>1.5.1.2 CCM de câmara única .....</b>	<b>24</b>
<b>1.5.2 Composição do Elétrodo .....</b>	<b>25</b>
<b>1.5.2.1 Composição do Ânodo .....</b>	<b>26</b>
<b>1.5.2.2 Composição do Cátodo .....</b>	<b>26</b>
<b>1.6 Biofilmes .....</b>	<b>27</b>
<b>1.7 Aplicações CCM.....</b>	<b>28</b>
<b>1.7.1 Tratamento de águas residuais.....</b>	<b>28</b>
<b>1.7.2 Biossensores .....</b>	<b>28</b>
<b>1.7.3 Biorremediação .....</b>	<b>29</b>
<b>1.8 Objetivos .....</b>	<b>30</b>
<b>2. Materiais e Métodos .....</b>	<b>31</b>
<b>2.1 Descrição da CCM .....</b>	<b>31</b>
<b>2.2 Construção do Cátodo .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 Matérias-primas .....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 Descrição do inóculo.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5 Meios.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.1 Descrição do meio de aclimação .....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.2 Descrição dos meios de crescimento.....</b>	<b>34</b>
<b>2.6 Etapas do Processo .....</b>	<b>34</b>

<b>2.7 Ensaio Experimentais</b> .....	35
<b>2.7.1 Água Residual</b> .....	35
<b>2.7.2 Soro</b> .....	36
<b>2.8 Parâmetros de avaliação de desempenho</b> .....	36
<b>2.8.1 Determinação da energia produzida</b> .....	36
<b>2.8.2 Determinação da carência química de oxigênio</b> .....	41
<b>3. Resultados e Discussão</b> .....	42
<b>3.1 Fase de reativação/aclimatação</b> .....	42
<b>3.1.1 P1 e P2</b> .....	42
<b>3.1.2 PS</b> .....	44
<b>3.2 Fase de estudos cinéticos</b> .....	46
<b>3.2.1 Análise dos parâmetros de desempenho das CCMs</b> .....	48
<b>3.2.1.1 P1</b> .....	48
<b>3.2.1.2 P2</b> .....	55
<b>3.2.1.3 PS</b> .....	57
<b>4. Conclusões</b> .....	60
<b>5. Perspectivas Futuras</b> .....	62
<b>6. Referências Bibliográficas</b> .....	63
<b>7. Anexos</b> .....	69

## Índice de Abreviaturas

BEA	Biofilmes Electroquimicamente Ativos
BEA	Bacteria Eletricamente Ativa
BUG	Benthic Unatted Generators
CBO	Carência Biológica de Oxigênio
CCM	Células de Combustível Microbianas
CQO	Carência Química de Oxigênio
DC	Densidade de Corrente
DP	Densidade de Potência
E	Diferença de Potencial
EBCT	Empty bed Contact Time
EC	Eficiência Coulômbia
$E_{cel}$	Potencial de Célula
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GAC	Granulometria de Carvão Ativado
GEE	Gases com Efeito de Estufa
I	Intensidade de Corrente
LEBA	Laboratório de Engenharia e Biotecnologia Ambiental
MPC	Membrana de Permuta Catiônica
MPP	Membrana de Permuta de Protões
N	Azoto
OCV	Open Circuit Voltage – Tensão em circuito aberto ( $I=0$ )
$P_{AN}$	Potencial Anódico
PCA	Potencial de Circuito Aberto
Pt	Platina
SPE	Substâncias Poliméricas Extracelulares
P1	Protótipo 1
P2	Protótipo 2
PS	Protótipo de Soro
PTFE	Politetrafluoroetileno
$R_{ext}$	Resistência Externa
$R_{int}$	Resistência Interna
TDE	Transferência Direta de Eletrões
TME	Transferência Mediada por Eletrões
UALG	Universidade do Algarve
$V_{RemoçãoCQO}$	Velocidade de Remoção de CQO
$\Delta CQO$	Varição da CQO entre o afluente e o efluente

## Índice de Figuras

- Figura 1:** Modelo básico de CCM (Adaptado de Logan et al., 2006) ..... 17
- Figura 2:** Representação das duas vias de transferência direta de eletrões , **A:** Via através das proteínas de transporte de eletrões ligados à membrana; **B:** Via através do pili que se encontram ligados às proteínas membranares de transporte de eletrões (adaptado de Guo et al., 2012) ..... 20
- Figura 3:** Representação da Via de transferência mediada de eletrões (adaptado de Guo et al., 2012). ..... 21
- Figura 4:** Sistema de forma “H” com duas câmaras, onde é possível observar as câmaras anódica e catódica equipadas com pulverização de gás. (Adaptado de Logan et al., 2006) ..... 23
- Figura 5:** Modelo de placa plana, onde um canal é cortado nos blocos, de forma a que o líquido flua através do eléctrodo. (Adaptado de Logan et al., 2006) ..... 24
- Figura 6:** Apresentação do sistema de CCM utilizado. **A:** Sistema CCM em paralelo; **B:** Câmara anódica e ânodo (grafite); **C:** Cátodo em contacto com o ar..... 32
- Figura 7:** Visão lateral do cátodo com a aplicação das 4 camadas de difusão de PTFE33
- Figura 8:** Curva de polarização típica de uma CCM. (Adaptado de Heijne, 2010) ..... 40
- Figura 9:** Cada símbolo representa dois protótipos (P1 e P2) diferentes de CCM. **A:** Incubação em batch com água sintética; **B:** Inoculação com lamas ativadas; **C:** Incubação com DTT; **D:** Início de operação em contínuo com EBCT= 30 h; **E:** Alteração do substrato alimentado, para água residual, suplementada com 2,27 g/L de acetato de sódio trihidratado; **F:** Colocação de um separador de GF/A; **G:** Substituição dos cátodos por outros com 1,5 anos; **H:** O GAC foi removido, misturado e reintroduzido nas câmaras anódicas; **I:** Instalação de novos cátodos; **J:** Mudança do EBCT para 10 h; **K:** Montagem

hidráulica dos CCMs em série; **L**: Mudança do EBCT para 15 h e realização da operação novamente em paralelo. .... 43

**Figura 10:** Este gráfico representa o protótipo PS. **A**: Inoculação com 500 mL de soro de queijo diluído a 1:10; **B**: Alteração do substrato alimentado para uma mistura de soro de queijo diluído a 1:10 e água residual; **C**: Substituição da coluna e passagem da alimentação a contínuo; **D**: Colocação de um separador de GF/A; **E**: Alteração da alimentação para batch; **F**: Substituição do cátodo; **G**: Alteração do substrato alimentado para 1 parte de soro de queijo, 1 parte de água residual e 8 partes de água destilada; **H**: Reparação da coluna e limpeza das tubagens; **I**: EBCT = 15 h; **J**: Substituição do tubo de PVT; **K**: Mudança do EBCT para 30 h; **L**: Início do ensaio em sistema aberto; **M**: Utilização de novo soro de queijo. .... 44

**Figura 11:** Diferença de potencial ao longo dos 9 ensaios, para P1 e PS. **A**: EBCT = 36 h, com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado como substrato de 2,27 g/L; **B**: EBCT = 12 h com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L; **C**: EBCT = 3 com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L; **D**: EBCT = 36 h, com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado como substrato de 1,14 g/L; **E**: EBCT = 12 h com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 1,14 g/L; **F**: EBCT = 3 com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 1,14 g/L; **G**: EBCT = 36 h, sem adição de substrato; **H**: EBCT = 12 h, sem adição de substrato; **I**: EBCT = 3 h, sem adição de substrato. .... 46

**Figura 12:** Curvas de polarização e potência para o P1 a 3 h de EBCT e uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L (OCV = 55,8 mV; DP = 9,23 mW/m<sup>2</sup> atingido com R<sub>ext</sub> = 50 Ω). .... 48

**Figura 13:** Variação da EC em função do EBCT para as diferentes concentrações de substrato usadas. .... 50

**Figura 14:** Variação da densidade de potência relativamente aos EBCTs, para as diferentes concentrações de acetato de sódio tri-hidratado como substrato, e sem adição extra de substrato. .... 51

<b>Figura 15:</b> Variação da resistência interna em função do EBCT para as diferentes concentrações de substrato usadas.....	52
<b>Figura 16:</b> Variação da percentagem de remoção de CQO em função do EBCT para as diferentes concentrações de substrato usadas.....	53
<b>Figura 17:</b> Curvas de polarização e potência para o P2 a 36 h de EBCT e uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L (OCV = 57,1 mV; DP = 17,94 mW/m <sup>2</sup> atingido com R <sub>ext</sub> = 30 Ω).....	55
<b>Figura 18:</b> Curvas de polarização e potência para o PS a 12 h de EBCT e uma concentração de 1:20 de soro de queijo suplementado com uma parte de água residual (OCV = 40,80 mV; DP = 1,88 mW/m <sup>2</sup> atingido com R <sub>ext</sub> = 100 Ω).....	57
<b>Figura 19:</b> Principais parâmetros de desempenho das CCMs em relação ao PS. <b>A:</b> Eficiência coulômbica; <b>B:</b> Densidade de potência; <b>C:</b> Remoção CQO; <b>D:</b> Resistência interna; todos em função ao EBCT/concentração de substrato .....	59

## Índice de Tabelas

**Tabela 1:** Ensaios realizados para o estudo cinético do P1 e os seus parâmetros de avaliação de desempenho. .... 49

**Tabela 2:** Ensaios realizados para o estudo cinético do P2 e os seus parâmetros de avaliação de desempenho. .... 56

**Tabela 3:** Ensaios realizados para o estudo cinético do PS e os seus parâmetros de avaliação de desempenho. .... 57

# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento

O mundo está a enfrentar um enorme desafio energético, pois a procura aumenta de dia para dia e futuramente será ainda mais necessária. De 2003 a 2015 a necessidade energética aumentou de  $444 \times 10^{18}$  J para  $594 \times 10^{18}$  J, e prevê-se que até 2030, seja de cerca de  $762 \times 10^{18}$  J (Malovanyy et al., 2015).

Com o aumento da procura energética tem-se implementado novos planos de poupança energética. Estima-se que a procura energética cresça mais de 50% até 2025 (Deval and Dikshit, 2013).

Atualmente a energia que utilizamos é proveniente de diferentes fontes, tais como, combustíveis fósseis, gás natural e energia nuclear. No entanto estas são limitadas e emitem gases com efeito de estufa (GEE), que são altamente responsáveis pelo aquecimento global. Assim é necessário que a energia que utilizamos venha de uma fonte ilimitada e amiga do ambiente, como as energias renováveis. Estas serão uma fonte de energia que está de acordo com as nossas necessidades, uma vez que são ambientalmente sustentáveis e diminuem a dependência dos combustíveis fósseis (Rahimnejad et al., 2015)

Sendo as Células de Combustível Microbianas (CCMs) uma tecnologia que possibilita a produção de energia em simultâneo com o tratamento de uma fonte poluente, como é o caso da água residual, há que ser encarada como uma opção às atuais fontes de energia, sendo por isso necessário investir tempo e recursos de forma a tornar o ambiente mais limpo (Malovanyy et al., 2015).

A água cobre cerca de 71% da superfície terrestre, em muitas das atividades humanas é necessário o seu uso, por isso se a água estiver poluída perde o seu valor económico e torna-se uma ameaça para a saúde humana e animal (Sonune and Ghate, 2004). Até 2030 prevê-se uma duplicação da população mundial em mais de 5 biliões, como consequência os problemas de poluição da água irão aumentar, sendo necessário que os governos mundiais optem por uma política de prevenção apostando na construção de mais infraestruturas de saneamento (Oh et al., 2010).

As águas residuais podem ser definidas como uma combinação de águas que contém resíduos, podendo ser classificadas em 4 categorias: domésticas, industriais, infiltrações/afluxos e de tempestades. Normalmente contém grandes cargas de matéria

orgânica, agentes patogénicos, químicos inorgânicos, minerais, sedimentos e compostos tóxicos (Sonune and Ghate, 2004).

Os tratamentos mais utilizados para o tratamento das águas residuais baseiam-se em 3 estágios: tratamento primário, que inclui a remoção de areia, triagem, trituração e sedimentação; tratamento secundário que implica a oxidação da matéria orgânica dissolvida por meio da utilização de lamas biologicamente ativas e seguidamente separadas por filtração; tratamento terciário são aplicados métodos biológicos avançados de remoção de azoto (N), métodos químicos e físicos tais como filtração granular e absorção por carvão ativado (Sonune and Ghate, 2004).

Até ao momento a tecnologia biológica para o tratamento de águas residuais usada com mais sucesso é o de lamas ativadas, pois estas demonstram uma grande eficiência (próxima dos 100%) na respetiva redução da Carência Química de Oxigénio (CQO) que consiste no indicador do grau poluição de um efluente que tem que ser reduzido para níveis compatíveis com a legislação em vigor. No entanto, neste tratamento o bombeamento e o arejamento são processos que apresentam um elevado consumo energético, por exemplo o bombeamento representa 21 % da energia total utilizada durante o tratamento assim como 30 – 55 % é despendida pelo arejamento (Parkash, 2016). Uma outra desvantagem deste tratamento é também a produção elevada de lamas, pois o tratamento e eliminação das mesmas representa cerca de metade, chegando a atingir 60%, do custo total do tratamento de águas residuais numa ETAR (Wei et al., 2003).

Assim as CCMs podem constituir uma alternativa aos tratamentos secundários de água residual (Fornero et al., 2010; Logan et al., 2006), apresentando níveis de eficiência similares aos conseguidos atualmente no processo de lamas ativados no que se refere à remoção de poluentes observáveis com análises de CQO (Ghangrekar and Shinde, 2008; Hays et al., 2011; Jiang and Li, 2009; Liu and Ramnarayanan, 2004; You et al., 2006).

Outra grande fonte de poluição que pode ser tratada com esta tecnologia é o soro de queijo. O soro de queijo trata-se de um subproduto da fabricação de queijo, onde o fabrico de 1 Kg de queijo acarreta a produção de aproximadamente 9 L de soro, estimando-se que sejam produzidos cerca de  $10^8$  toneladas por ano (Koushki et al., 2012). Por ser rico em matéria orgânica (CQO = 80 g/L e CBO = 50 g/L) (Zafar and Owais, 2006) a sua descarga constitui um grave problema ambiental (Antonopoulou et al., 2009).

## 1.2 Princípios e fundamentos das CCMs

No contexto da redução do consumo de energia, a tecnologia CCM é de grande interesse, uma vez que pode tratar resíduos orgânicos a partir de várias fontes (ex. agrícola, industrial, antropogénico) sem ter que se despendem grandes quantidades de energia, como é o caso dos processos de tratamento de águas residuais existentes (Walter et al., 2016).

As CCM são das células que mais se distinguem, no que se relaciona com conversão de matéria orgânica, tais como o açúcar em energia elétrica através da utilização de bactérias como biocatalisadores. Isso significa que as CCM conseguem gerar eletricidade e tratar águas residuais simultaneamente. As CCMs consistem num sistema composto por uma câmara anódica e uma outra catódica, em que estas são separadas por uma membrana de permuta de protões (MPP). Os eletrões são produzidos na câmara anódica, no entanto há mais aceitadores de eletrões na câmara catódica para aceitar os eletrões e completar o circuito (Halakoo et al., 2015).

O primeiro conceito de CCM foi demonstrado por Potter em 1910 (Potter, 1911, 1910). Neste, a energia elétrica foi produzida a partir de culturas vivas de *Escherichia coli* e *Saccharomyces cerevisiae* utilizando elétrodos de platina. Contudo só a partir de 1980, quando foi descoberto que a densidade de corrente e da potência de saída poderia ser muito melhorada pela adição de mediadores de eletrões, é que se passou a demonstrar um maior interesse pela técnica (Du et al., 2007).

Pode se considerar então que a partir dos meados do final dos anos 80 e início dos anos 90, as células de combustível microbianas passaram a ser o foco de muitos trabalhos de pesquisa. Muitos assuntos abordados em estudos relacionados com condições de desempenho e de funcionamento do CCM são ainda abordados nos dias de hoje. Muitos autores têm discutido o efeito da utilização de bactérias imobilizados na superfície do elétrodo, materiais, design, operação de célula de combustível, confiabilidade e aplicações, entre outros tópicos relacionados. No final de 1990, uma série de descobertas mostraram que certas bactérias podem ser usadas diretamente para produzir eletricidade em células de combustível em que não envolva um processo mediado por hidrogênio (Hernández-Fernández et al., 2015).

Na última década, grandes progressos têm sido feitos na pesquisa de CCM onde tem havido um aumento significativo do número de publicações na literatura. A maioria dos estudos são focados na configuração das CCMs, bactérias exoeletrogénicas e na

utilização de materiais do eletrodo de baixo custo (Logan et al., 2006; Logan and Regan, 2006; Rozendal et al., 2008).

As densidades de potência dos CCMs ao longo da última década tem vindo a aumentar desde 0,1 a 6860 mW/m<sup>2</sup>. Contudo é passível que este aumento tenda eventualmente a estagnar, devido a ser limitado pela taxa de transferência de eletrões que é alcançado pelas bactérias utilizadas em CCMs. Considera-se então que na prática um CCM, consiste numa mistura de organismos metabolicamente versáteis, onde uma boa compreensão das interações de diferentes bactérias na comunidade, biofilme e os mecanismos de transferência de eletrões ao ânodo pelas bactérias dominantes é essencial para melhorar a densidade de potência (Guo *et al*, 2012).

### 1.3 Produção de bioenergia através das CCM

Como é mostrado na Figura 1 geralmente todos os CCMs consistem em uma câmara anódica e uma câmara catódica, que se encontram fisicamente separadas por uma membrana de permuta de protões (MPP) (Rahimnejad et al., 2015).

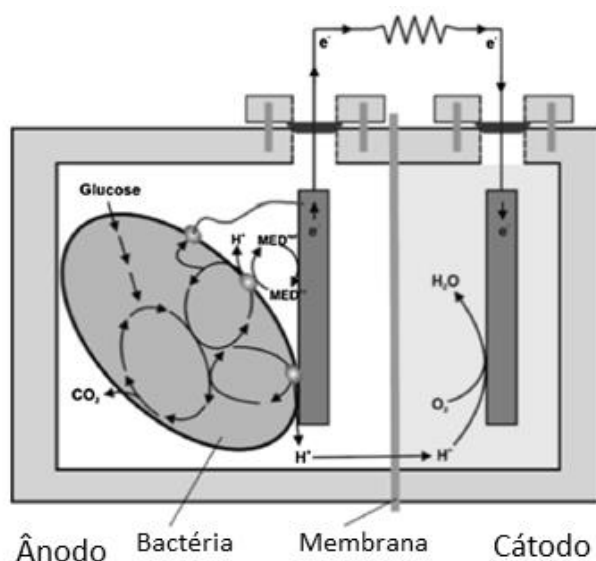


Figura 1: Modelo básico de CCM (Adaptado de Logan et al., 2006)

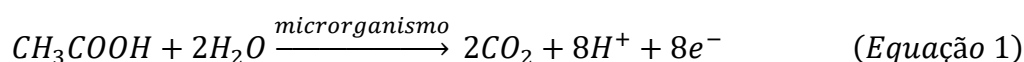
Nas CCMs a oxidação da matéria orgânica, tais como fontes de carbono ou substratos simples, que podem ser acetato, lactose ou glucose, ou mesmo substratos mais complexos como águas residuais, industriais ou domésticas é realizada por microrganismos (biocatalisadores ativos), durante este processo gera-se eletrões e protões, no entanto os eletrões resultantes do seu metabolismo são transferidos para um

elétrodo (ânodo). Esta transferência pode ocorrer em duas formas, por contacto direto com o elétrodo ou através de mediadores (Hernández-Fernández et al., 2015).

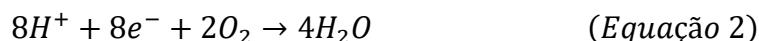
Os eletrões são transportados através do circuito externo do ânodo para o cátodo, por outro lado os protões são conduzidos para a câmara catódica através da MPP, ou de uma ponte salina. Os protões e os eletrões reagem na câmara catódica, e em simultâneo ocorre a redução do oxigénio a água. A presença de oxigénio na câmara anódica irá inibir a produção de energia elétrica, assim deve ser concebido um sistema para manter as bactérias separadas das moléculas de oxigénio (câmara anaeróbica para a reação anódica). O microrganismo encontra-se separado das moléculas de oxigénio, através de uma membrana existente entre as duas câmaras.

As Reações típicas dos elétrodos são demonstradas em baixo considerando o uso de acetato como exemplo de substrato:

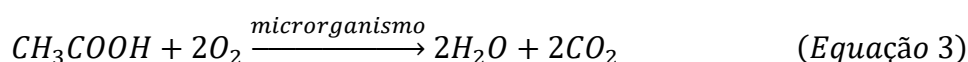
Reação anódica:



Reação Catódica:



Reação geral:



A reação geral é a quebra do acetato (substrato) em dióxido de carbono e água, com uma produção concomitante de eletricidade como um subproduto. Com base na reação do elétrodo mencionada em acima, um CCM pode gerar eletricidade a partir do fluxo de eletrões do ânodo para o cátodo no circuito externo.

O potencial anódico ( $P_{AN}$ ) é de cerca de -0,300 V, enquanto o potencial de cátodo ( $P_{CAT}$ ) é de cerca de 0,805 V. Assim, para um CCM utilizando acetato e oxigênio, o potencial de células máximo teórico é  $E_{\text{cell}} = 0.805V - (-0.300V) = 1.105V$ . No entanto,

na prática, o potencial de cátodo com o oxigênio como aceitador terminal de elétrons é muito menor do que o máximo teórico, devido ao sobrepotencial de reação catódica.

Tipicamente, o Potencial de Circuito Aberto (PCA) de um cátodo de ar é de cerca de 0,4 V, com um potencial de trabalho de 0,25 V, mesmo quando proibitivamente caro Pt é utilizado como catalisador catódico (Guo et al., 2012).

## **1.4 Mecanismos de transferência de elétrons da bactéria para os eletrodos**

A conexão entre a biologia e eletricidade é conhecida desde os estudos de Galvani na década de 1780, quando se descobriu que a corrente de um gerador de eletricidade estática pode provocar contrações em uma perna de sapo amputada, revolucionando a compreensão do sistema nervoso (Bullen et al., 2006).

Uma vez que uma ligação elétrica pode induzir uma reação biológica, o inverso, em muitos casos também é verdadeiro e deste modo processos biológicos podem ser usados para gerar eletricidade. Isto conduziria à capacidade para utilizar materiais tais como, por exemplo, lactose (a partir de fabrico de queijo) para alimentar aparelhos elétricos. Um dos primeiros desenvolvimentos nesta área foi descrito por Michael Cresse Potter em 1911, quando ele colocou um eletrodo de platina em culturas de levedura ou *E. coli* e mostrou que uma diferença de potencial pode ser gerada. O trabalho futuro por Cohen em Cambridge levou ao desenvolvimento de baterias de células de combustível microbianas capazes de gerar potenciais superiores a 35V (Davis and Higson, 2007).

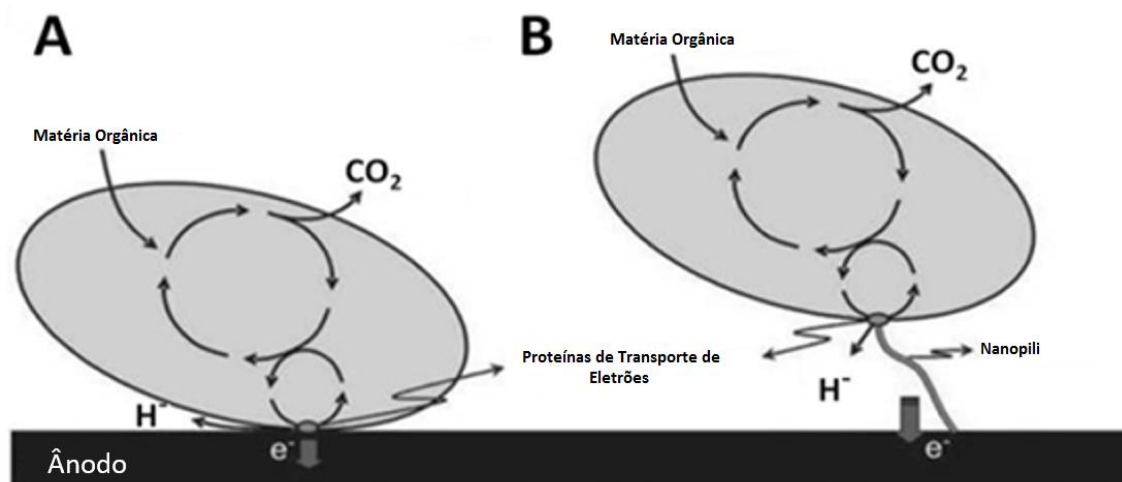
Contudo a lenta transferência de elétrons entre as células das bactérias e os eletrodos é um dos principais bloqueios a uma densidade de potência desejada para aplicações práticas gerais. Até à data, a maioria dos esforços na melhoria da densidade de potência CCM têm sido focados na Nano-engenharia, na modificação de materiais do eletrodo como a área superficial específica e otimização de configuração de dispositivos ou modos de operação para a melhoria do transporte de massa e elétrons (Liu et al., 2012).

Dois mecanismos têm sido propostos para explicar a transferência de elétrons a partir do interior da célula para um eletrodo. O primeiro mecanismo trata-se da Transferência Direta de Elétrons (TDE), o qual depende do contacto físico direto entre a Bateria Eletricamente Ativa (BEA) com o eletrodo, através de proteínas condutivas na membrana celular do microrganismo (por exemplo, o citocromo c), o segundo mecanismo é a Transferência Mediada por Elétrons (TME) substâncias com propriedades redox, que

atuam como intermediárias entre a membrana celular e o ânodo. Eles podem ser adicionados externamente ou excretado como um resultado do metabolismo microbiano (Eaktasang et al., 2012; Hernández-Fernández et al., 2015).

### 1.4.1. Transferência direta de elétrons (TDE)

Determinados microrganismos parecem também possuir a capacidade para transportar elétrons a partir do interior da célula bacteriana para o meio extracelular através da membrana celular ou do pili que é um condutor especial em vez de mediadores. Esta forma de abordagem de transferência de elétrons é conhecida como TDE. Uma vez que as camadas exteriores da maioria das espécies microbianas são não-condutoras, uma série de proteínas de transporte de elétrons ligados a membranas são necessários para a TDE, tais como os citocromos tipo C e proteínas heme. Considera-se então duas vias TDE que se encontram ilustradas na Figura 2 Uma é através das proteínas de transporte de elétrons ligadas à membrana (Figura 2.A), e a outra é através do pili (nanofios) que se encontram ligados às proteínas membranares de transporte de elétrons (Figura 2.B) (Guo et al., 2012; Schroder, 2007).



**Figura 2:** Representação das duas vias de transferência direta de elétrons, **A:** Via através das proteínas de transporte de elétrons ligadas à membrana; **B:** Via através do pili que se encontram ligados às proteínas membranares de transporte de elétrons (adaptado de Guo et al., 2012)

### 1.4.2. Transferência mediada de elétrons (TME)

A maior parte das bactérias necessitam de mediadores para a transferência de elétrons, que irão fazer o transporte dos elétrons a partir do interior para o exterior das células, uma vez que as suas membranas celulares consistem em lípidos não condutores, peptidoglicanos e lipopolissacarídeos. Como é possível observar na Figura 3 os mediadores num estado oxidado são reduzidos no citoplasma ou periplasma através da absorção de elétrons libertados pela oxidação do carbono orgânico catalisada por enzima no interior das bactérias. Os mediadores reduzidos migram para o ânodo e libertam os elétrons no ânodo para se tornarem de novo oxidados, após isto os mediadores oxidados estão prontos para repetir o mesmo processo (Guo et al., 2012; Schroder, 2007).

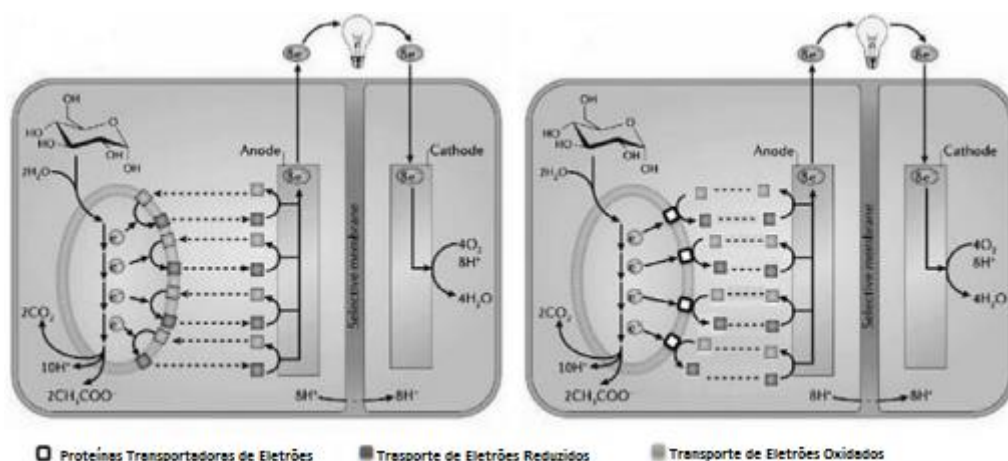


Figura 3: Representação da Via de transferência mediada de elétrons (adaptado de Guo et al., 2012).

Mediadores podem ser divididos em dois grupos: os mediadores exógenos (artificiais) e mediadores endógenos. Sendo a adição de mediadores exógenos frequentemente utilizada para aumentar a geração de corrente elétrica. Contudo uma grande desvantagem da utilização de mediadores exógenos redox é a necessidade de adições repetidas o que torna um processo dispendioso, pois eles são geralmente instáveis. Além disso, estes mediadores artificiais podem representar preocupações ambientais devido à sua toxicidade. Assim, a aplicação de mediadores artificiais é bastante limitada e está a ser gradualmente abandonada. Felizmente, em alguns sistemas, os mediadores exógenos não são necessários uma vez que algumas bactérias possuem a capacidade de

segregar mediadores por si só. Estes mediadores são normalmente produzidos de duas formas: por meio da produção de compostos orgânicos redutíveis, reversivelmente (metabólitos secundários) e por meio da geração de metabólitos primários oxidáveis (metabolitos) (Guo et al., 2012; Schroder, 2007).

## **1.5 Modelo de CCM**

O CCM é um sistema complexo que envolve processos simultâneos biológicos e eletroquímicos de carga, de massa e de transferência de energia. A saída de potência obtida com um CCM depende de um vasto conjunto de diferentes parâmetros, tais como a quantidade de bactérias, mistura e fenômenos de transferência de massa, a cinética bacteriana, as reações catódicas e a eficiência do transporte de prótons. Portanto, o desenvolvimento de um CCM envolve conhecimentos multidisciplinares da microbiologia, eletroquímica, ciência dos materiais e engenharia (Oliveira *et al.*, 2013).

### **1.5.1 Configuração CCM**

Diferentes tipos de configurações de CCM têm sido propostos para estudos de escala laboratorial. Onde a maior limitação desta tecnologia consiste no aumento de escala. A distância entre os eletrodos e a superfície específica do ânodo, cátodo ou separador são fatores-chave na qual a resistência interna do sistema e a densidade de potência dependem diretamente. As configurações do CCM são divididas em 2 tipos: CCM de duas câmaras e CCM de câmara única (Oliveira et al., 2013).

#### **1.5.1.1 CCM de Duas Câmaras**

Os CCM de duas câmaras ou de câmara dupla é uma configuração típica que consiste principalmente em uma câmara anódica e uma catódica fisicamente separadas por uma membrana de permuta de prótons (MPP) ou uma ponte salina, que permite os prótons fluírem a partir do ânodo para o cátodo e ao mesmo tempo, impede a difusão de oxigênio proveniente da câmara catódica para a câmara anódica (Logan, 2008; Logan et al., 2006). Estas configurações de CCM operam normalmente em batch com diversas

fontes de carbono como soluções de glicose e de acetato ou de águas residuais, para gerar bioeletricidade (Du et al., 2007).

Existem vários tipos de designs de câmaras duplas como o tipo H (Figura 4), o de fluxo ascendente tubular e o de placa plana (Logan, 2008; Logan et al., 2006).

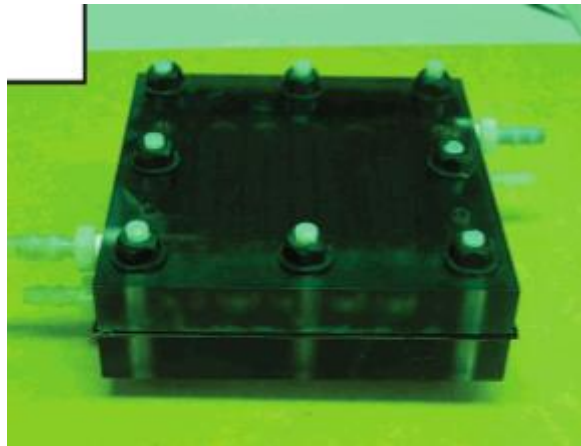
A tradicional forma de "H" (Figura 4), consiste geralmente em duas garrafas ligadas por um tubo que contém um separador que geralmente é uma Membrana de Permuta Catiónica (MPC), tais como Nafion ou Ultrex, ou uma simples ponte salina. A chave para este design é escolher uma membrana que permita que os prótons passem entre as câmaras (também é chamada de uma membrana de permuta de prótons, MPP), sendo estes sistemas de forma "H" úteis para pesquisar parâmetros como analisar a produção de energia utilizando novos materiais, ou tipos de comunidades microbianas que surgem durante a degradação de compostos específicos, tem como grande desvantagem os baixos níveis de produção de densidades energéticas (Logan et al., 2006).



*Figura 4:* Sistema de forma "H" com duas câmaras, onde é possível observar as câmaras anódica e catódica equipadas com pulverização de gás. (Adaptado de Logan et al., 2006)

Outra configuração CCM de câmara dupla (Figura 5) foi desenvolvida por Min e Logan em 2004 com o nome de placa plana (Flat Plate CCM), que consiste em apenas um único conjunto elétrodo / MPP, onde um cátodo de carbon-cloth foi prensado a quente em uma MPP de Nafion e colocado em contacto direto com uma única folha de papel carbono que serve como o ânodo, para formar um conjunto elétrodo / MPP. Esta configuração é composta por duas placas não condutoras de policarbonato ligados em conjunto. A MPP separa a câmara catódica dos compartimentos anódicos. Permitindo que a câmara anódica possa ser alimentada com águas residuais ou de outra matéria orgânica

e que por outro lado ar seco possa ser bombeado para a câmara catódica, sem a necessidade de uma solução catalítica (Du et al., 2007).



*Figura 5:* Modelo de placa plana, onde um canal é cortado nos blocos, de forma a que o líquido flua através do elétrodo. (Adaptado de Logan *et al.*, 2006)

Na categoria de CCM de câmara dupla pode se ainda considerar o modelo de upflow tubular que é geralmente constituído por um cilindro de plexiglas dividido em duas secções, a câmara anódica e a câmara catódica, usando *glass beads* e camadas de lã de vidro. Devido à facilidade de fazer um aumento de escala o modelo de upflow mostrado na figura é o mais adequado para o tratamento de águas residuais. Por outro lado, este modelo usa a recirculação dos fluidos, que tem a desvantagem dos elevados custos de energia usada no bombeamento do fluido. Assim a principal função destes modelos não é a geração de energia, mas sim o tratamento das águas residuais.

Uma das variações deste modelo consiste num reator upflow de leito fixo de biofilme, no qual o fluido flui continuamente através dos ânodos porosos em direção à MPP (Du et al., 2007; He et al., 2005).

### **1.5.1.2 CCM de câmara única**

As CCMs de câmara dupla apesar de conseguirem operar em contínuo e em descontínuo (batch) são modelos complexo e difíceis de fazer o seu aumento de escala, deste modo criou-se o modelo de câmara única, que apresenta uma configuração mais simples, menos custos de investimento e podem também operar em modo contínuo ou descontínuo.

Normalmente nesta configuração tanto o ânodo como o cátodo estão localizados no mesmo compartimento, sem a necessidade de um sistema de arejamento. Na configuração simples o ânodo e o cátodo encontram-se em ambos os lados de um tubo, com o ânodo selado contra uma placa plana e o cátodo de um lado exposto ao ar e do outro exposto à água.

Park e Zeikus desenvolveram um modelo de CCM apenas com um compartimento, este consiste numa câmara anódica acoplada a um cátodo poroso que está diretamente exposto ao ar (Park and Zeikus, 2003).

Também Liu e Logan desenvolveram um modelo de CCM que consiste na colocação do ânodo dentro de uma câmara de plástico cilíndrica e do cátodo na zona exterior da câmara. O ânodo foi feito de folha de carbono sem impermeabilização, e o cátodo pode ser feito com um elétrodo de carbono, com MPP ligando-a diretamente a um elétrodo de carbono em tecido flexível ou mantendo-se sozinho numa placa rígida de carbono sem MPP (Liu and Logan, 2004).

Um sistema tubular de CCMs com um cátodo exterior e um ânodo interior usando grânulos de grafite foi desenvolvido por Rabaey *et al.* Na ausência de uma câmara catódica, o católito é fornecido ao cátodo por gotejamento sobre uma esteira de tecido exterior de grafite evitando assim que seque (Rabaey *et al.*, 2005).

Outro tipo de CCM de câmara única é um CCM de forma cilíndrica, o qual usa na mesma câmara o ânodo e o cátodo. Este modelo é feito de *plexiglas*, com 8 tubos de grafite que formam o ânodo num visor concêntrico à volta de um único cátodo (Liu e Cheng, 2005).

## 1.5.2 Composição do Elétrodo

Novos materiais para CCMs tem vindo a ser desenvolvidos para melhorar tanto a sua viabilidade econômica como o seu desempenho. Neste sentido, um vasto conjunto de materiais tem sido estudados para os elétrodos, tanto o ânodo como o cátodo (Hernández-Fernández *et al.*, 2015).

### 1.5.2.1 Composição do Ânodo

A seleção cuidadosa dos materiais do ânodo é importante devido ao seu efeito tanto na ligação dos micróbios como na transferência de elétrons. O carbono ou grafite são frequentemente selecionados como base de materiais para ânodos, devido à sua grande área de superfície, elevada condutividade, biocompatibilidade e estabilidade química. Além disto são também considerados relativamente baratos (Osman et al., 2010).

Existem outros materiais como os metais que são mais condutores do que os materiais à base de carbono, contudo a sua aplicação nas CCMs tem vindo a ser menos aplicável. Apenas aço inoxidável e titânio têm sido utilizados como materiais de base comuns para os ânodos uma vez que muitos outros metais têm propriedades corrosivas. O principal inconveniente destes materiais é a sua superfície lisa que impede a adesão das bactérias. É por isso que vários metais não-corrosivos, tais como aço inoxidável, de titânio ou ouro, não conseguem alcançar densidades de energia mais elevadas do que materiais à base de carbono (Hernández-Fernández et al., 2015).

### 1.5.2.2 Composição do Cátodo

Os mesmos materiais a base de carbono ou grafite que foram descritos anteriormente para utilização como ânodo, também têm sido utilizados como cátodos. Estudos têm relatado o uso de grafite, feltro de grafite, folha de carbono, pano de carbono, Platina (Pt), Pt preto (Pt Black) e o carbono vítreo reticulado. A principal diferença é que neste caso geralmente precisam de um catalisador (ex: Pt para redução de oxigênio) (Logan *et al.*, 2006).

Geralmente as configurações de cátodos de Ar e aquosos são as comumente mais utilizadas em CCMs. A principal diferença entre elas é que, no caso de cátodos de ar um dos lados está diretamente em contacto com o oxigênio (exposta ao ar). Sendo este o tipo de cátodo mais utilizado devido ao seu design simples, que não necessita de arejamento e consegue oferecer altas densidades de energia. Ele consiste tipicamente em três camadas: uma camada de difusão exposta ao ar, um material condutor de suporte, que, por vezes, funciona como uma camada de difusão, e uma mistura de catalisador e agente ligante em contacto com a água. No entanto, no caso de cátodo aquoso, o eletrodo muitas vezes é constituído por material de suporte condutor, tal como um pano de carbono

ou malha de platina, revestido com uma camada ligante / catalisador, o qual é imerso numa fase aquosa com uma concentração de oxigénio limitada. O material de apoio mais comum para ar-cátodos é pano de carbono e o ligante utilizado para fixar o catalisador para o eléctrodo é muitas vezes ácido perfluoro (Nafion) ou politetrafluoroetileno (PTFE) (Hernández-Fernández et al., 2015).

## 1.6 Biofilmes

O termo biofilme tem sido proposto para uma comunidade estruturada de microrganismos que adere irreversivelmente às superfícies (biótica ou abiótica), formando uma matriz polimérica de aspeto compacto e gelatinoso, desenvolvida principalmente de um material polissacárido, (Kokare et al., 2009; Schechter et al., 2014). Aos biofilmes que cresceram nos eléctrodos de CCMs dá-se o nome de Biofilmes Electroquimicamente Ativos (BEAs), (Babauta et al., 2012). Os BEAs têm uma grande importância principalmente na oxidação/redução de metais, na dissolução de minerais no ciclo do carbono, entre outros (Logan, 2008).

São essencialmente constituídos por cerca de 97% de água, 2-5% de células microbianas, 3-6% de Substâncias Poliméricas Extracelulares (SPE), iões, partículas retidas, e substâncias dissolvidas e adsorvidas (Schechter et al., 2014).

Tanto o material do eléctrodo como os microrganismos utilizados no ânodo das CCMs são dos principais fatores na influência do seu desempenho. Como referido anteriormente, vários tem sido os materiais utilizados no eléctrodo, como a grafite, malha de carbono, etc, sendo a área superficial e a elevada condutividade fatores a ter em conta na hora da sua escolha. Fatores como porosidade, área de superfície, condutividade dos materiais do eléctrodo, disponibilidade de nutrientes, caudal, pH e temperatura vão afetar a aderência dos microrganismos, permitindo assim a formação de um biofilme sobre a superfície do ânodo que será essencial para a eficiente transferência de eletrões entre os microrganismos e o ânodo (Baranitharan et al., 2015; Zhang et al., 2011).

A estrutura de biofilme é classificada pela teoria convencional nos seguintes passos básicos de desenvolvimento, fixação inicial, fixação irreversível das bactérias com a formação de microcolónias, a maturação do biofilme e descolamento (Baranitharan et al., 2015; Schechter et al., 2014).

Assim com o conhecimento e a compreensão dos componentes do biofilme, a morfologia e os passos de formação podem levar a uma melhor condutividade do biofilme em MFCs (Schechter et al., 2014).

## **1.7 Aplicações CCM**

Atualmente as CCM são usadas numa grande variedade de aplicações, sendo mais usadas no tratamento de águas residuais, na geração de energia, na produção de biohidrogénio, em baterias e sensores ambientais, em biorremediação entre outras.

### **1.7.1 Tratamento de águas residuais**

No tratamento de águas residuais as CCMs ainda enfrentam problemas relacionados com o aumento de escala a partir de ensaios em escala laboratorial, por isso o uso de fluxo contínuo, assim como CCMs de câmara única e CCMs sem MPP é favorecido (Du et al., 2007).

O primeiro ensaio em larga escala para o tratamento de água residuais utilizando CCMs foi desenvolvido na Austrália pelo Centro Avançado de Gestão da Água na Universidade de Queensland. O reator consistiu em 12 módulos de 3 m de altura cada, com um volume total de aproximadamente 1 m<sup>3</sup>. O reator contém ânodos de fibra de carbono dentro de reatores tubulares e apresenta um fluxo ascendente, a parte exterior do reator é coberto com cátodos de fibra de grafite. O principal objetivo deste ensaio foi a remoção de pelo menos 5 Kg/dia de matéria orgânica por m<sup>3</sup> do volume do reator. Dependendo da remoção conseguiu-se obter continuamente uma potência de 500 W (Logan, 2010).

### **1.7.2 Biossensores**

Os biossensores do tipo CCM podem ser utilizados para a determinação da concentração da Carência Biológica de Oxigénio (CBO), devido à relação entre a eficiência Coulômbica (EC) das CCM e a força da água residual. Este parâmetro

bioquímico é muito importante na análise poluente das águas e como o método de análise convencional demora cerca de 5 dias a realizar, vários estudos demonstraram que as CCMs podem ser utilizadas para a sua determinação através da leitura da corrente máxima ou pelo cálculo da EC. Num sistema de CCM, um aumento de matéria orgânica provoca um aumento imediato de energia produzida pelas CCMs, assim com o fornecimento contínuo de água residual através da câmara catódica das CCMs e a mediação da energia produzida a CBO pode ser determinada (Annaduzzaman et al., 2012).

Os biossensores são muito usados para recolha de dados sobre parâmetros ambientais, que podem ser importantes para uma melhor compreensão dos ecossistemas, no entanto estes necessitam de energia para operar. Atualmente são usados em boias meteorológicas, permitindo a medição de temperatura do ar, da água, pressão, humidade relativa (Franks and Nevin, 2010).

Reimers e Tender, desenvolveram um sistema chamado Benthic Unatted Generators (BUGs), utilizando a tecnologia das CCMs. Este sistema consiste em CCMs que produzem eletricidade a partir de matéria orgânica presente nos sedimentos marinhos. Foram projetados, para o fornecimento de energia a equipamentos eletrónicos que se encontram em locais remotos, como por exemplo o fundo do oceano (Lovley, 2006).

### **1.7.3 Biorremediação**

Certas comunidades microbianas de CCMs têm a capacidade de degradar uma grande variedade de poluentes, e por isso podem ser usadas para limpar amostras ambientais *in situ*. Espécies de geobacterias, têm sido utilizadas na degradação anaeróbia de componentes do petróleo e de contaminantes de lixiviados de aterros presentes em águas subterrâneas (Lin et al., 2005).

## **1.8 Objetivos**

Esta dissertação de mestrado tem como principais objetivos, numa primeira fase a reativação de 3 protótipos de um sistema laboratorial de CCM, constituído por 6 protótipos que foram anteriormente montados no Laboratório de Engenharia e Biotecnologia Ambiental da Universidade do Algarve (LEBA/UAlg) e que demonstraram a sua capacidade para tratar águas residuais municipais com produção simultânea de energia elétrica, e numa segunda fase pretende-se com a levar a cabo um estudo cinético mais aprofundado e sistematizado destes protótipos por forma a perceber e tentar modelar a sua resposta sob diferentes condições de carga orgânica aplicada e tempo de residência da água residual no sistema.

Tem como intuito final a determinação dos parâmetros ótimos que possam futuramente permitir um aumento de escala do processo.

## 2. Materiais e Métodos

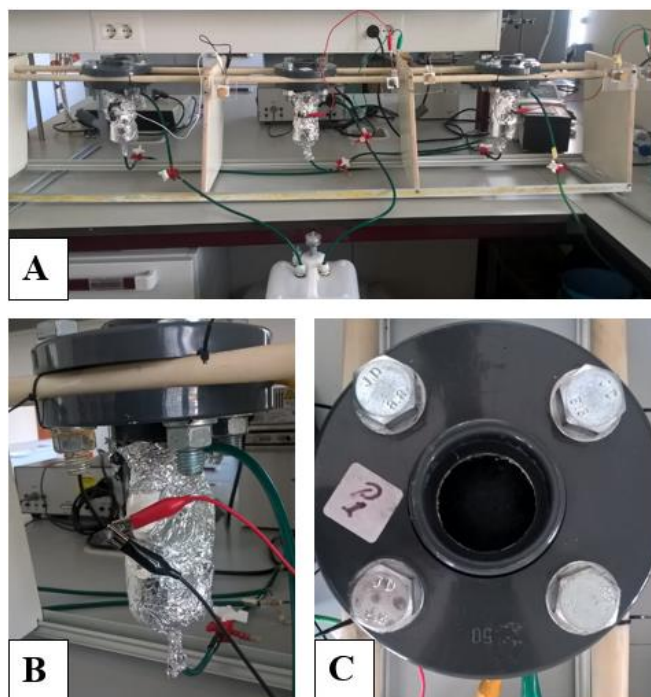
### 2.1 Descrição da CCM

O sistema laboratorial é constituído por 3 protótipos (Figura 6), nomeadamente protótipo 1 (P1), protótipo 2 (P2) e protótipo do soro (PS), estes foram reativados após um longo período de inativação. Estes protótipos foram anteriormente construídos e usados num trabalho experimental realizado no LEBA.

Os protótipos têm uma construção do tipo câmara única com geometria tubular constituída por polimetilmetacrilato (PMMA, Gevacril; Dagol, 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.), de diâmetro nominal de 50 mm, utilizados habitualmente em redes de abastecimento de água potável. Assim, a construção de cada protótipo 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) (Mendes, 2013).

A câmara única é composta por uma câmara anódica preenchida com Granulometria de Carvão Ativado (GCA) Darco 4/12 (Sigma-Aldrich, Química, S.A.) na qual está inserido um elétrodo de grafite (Alfa Aesar, 99,9995%, metals basis) que permite a recolha e condução do fluxo de eletrões do circuito elétrico externo onde fica interposto um potenciómetro até ao cátodo, e também uma câmara catódica constituída por um tecido de carbono (Carbon Cloth Treated - 30% Wetproofed, Fuelcellstore) impermeabilizado a 30% com Teflon, e impregnado com platina, que funciona como catalisador da reação e quatro camadas de PTFE (60 WT. % Dispersão, Sigma-Aldrich, Química, S.A) que funcionam como difusor. Entre as duas câmaras colocou-se um filtro de fibra de vidro GF/A (Whatman-GE Healthcare) que permite a permuta de eletrões e previne a ocorrência de curto-circuito entre os eléttodos.

A recolha dos dados de cada ensaio experimental foi feita através de um multímetro digital (DT8305B).



*Figura 6:* Apresentação do sistema de CCM utilizado. **A:** Sistema CCM em paralelo; **B:** Câmara anódica e ânodo (grafite); **C:** Cátodo em contacto com o ar.

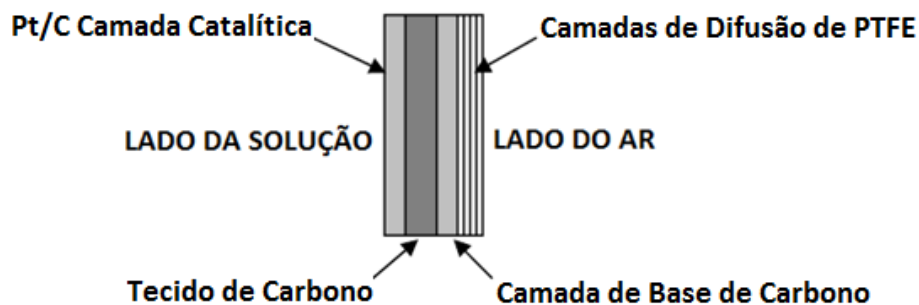
## 2.2 Construção do Cátodo

Como mencionado em 1.5.2.2 os cátodos de ar e os cátodos aquosos são as configurações de cátodos mais frequentes e estes podem ser construídos com base em materiais de carbono ou grafite.

O processo de construção foi constituído em 3 etapas: a aplicação da camada à base de carbono, a aplicação da camada de difusão e a aplicação de uma camada catalítica.

No presente trabalho os cátodos foram contruídos através do protocolo experimental desenvolvido por Joshua Middaugh em 2006 (Middaugh et al., 2006).

Como demonstrado na Figura 7 o cátodo construído é composto por um tecido de carbono impermeabilizado com 30% de teflon, revestido com pó à base de carbono com 10% de platina em peso (Sigma-Aldrich, Química, S.A.) a que corresponde uma composição de  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  de cátodo, como camada catalítica do lado de contacto com a câmara anódica. Do lado que se encontra exposto ao ar é revestido com uma camada à base de carbono (Carbon Black Vulcan XC-72R, Fuelcellstore) com aplicação de  $1,56 \text{ mg/cm}^2$  de área de cátodo e quatro camadas de PTFE com aplicação de solução a 60%.



*Figura 7:* Visão lateral do cátodo com a aplicação das 4 camadas de difusão de PTFE

## 2.3 Matérias-primas

Neste trabalho as principais matérias-primas utilizadas foram a água residual doméstica que foi recolhida após tratamento preliminar na ETAR Faro-Noroeste, localizada junto do Aeroporto Internacional de Faro, Portugal, explorada pela empresa Águas Do Algarve, S.A e sujeita a uma etapa de sedimentação no próprio depósito de recolha já no espaço do laboratório, com a duração mínima de 2 horas.

Também se utilizou soro de queijo de cabra, que foi fornecido pelo Portal dos Queijos situado em São Brás de Alportel, Faro. Este soro foi recolhido após o processo de produção de requeijão e por isso apresenta uma baixa concentração de proteínas, cerca de 3 g/L e uma concentração de lactose cerca de 36 g/L (João, 2015).

## 2.4 Descrição do inóculo

O inóculo consiste numa suspensão com uma quantidade elevada de microrganismos em meio aquoso. Este foi obtido através da recolha de uma amostra do reator biológico (vala de oxidação) da ETAR Faro-Noroeste, da qual se usou 70 mL em cada protótipo. Utilizou-se este inóculo, visto que a amostra proveniente do reator biológico é geralmente utilizada em trabalhos similares por ser rica em diversos microrganismos, permitindo uma rápida formação de biofilme (Osman *et al.*, 2010).

## **2.5 Meios**

### **2.5.1 Descrição do meio de aclimação**

O meio de aclimação é constituído por 2,27 g de acetato de sódio -  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - (PA-ACS-ISO, Panreac Química S.L.U.), 0,31 g de cloreto de amónio -  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - (PA-ACS-ISO, Panreac Química S.L.U.) e 1,00 g de fosfato de potássio dibásico  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (PA, Panreac Química S.L.U.), tudo diluído num litro de água desionizada. Este procedimento foi efetuado com baseando-se em estudos anteriores presentes na literatura (Ahn and Logan, 2012; Cheng et al., 2006; Jiang et al., 2011; Karra et al., 2013; Kim et al., 2005; X. Li et al., 2011; Liu et al., 2004, 2012; Puig et al., 2010; Rabaey et al., 2005; Rabaey and Verstraete, 2005; Rodrigo et al., 2009; Santoro et al., 2012; Yu et al., 2012)

### **2.5.2 Descrição dos meios de crescimento**

No P1 e P2 o meio de crescimento utilizado é constituído por uma amostra de água residual recolhida no tanque primário (após o tratamento preliminar) da ETAR Faro-Noroeste, à qual se adicionou como substrato 2,27 g/L de acetato de sódio. A quantidade de substrato adicionado variou nos diferentes ensaios experimentais.

No PS o meio de crescimento utilizado inicialmente é constituído por uma amostra de soro de queijo proveniente do Portal dos Queijos, diluído em água desionizada, a qual sofreu diferentes diluições consoante os diferentes ensaios experimentais, 1:10 e 1:20.

Nos ensaios seguintes o meio de crescimento foi constituído por uma amostra de soro de queijo diluído (1:10 e 1:20) em água desionizada com a adição de uma proporção de água residual.

## **2.6 Etapas do Processo**

O trabalho experimental dividiu-se em duas etapas, sendo elas a fase de reativação e a fase de estudo cinético dos protótipos:

Fase de reativação/aclimação e testes hidráulicos– Esta teve como principal função a inoculação com o meio descrito no ponto 2.3.1 e aclimação com o meio mencionado em 2.3.2 dos protótipos, pois estes encontraram-se armazenados a uma

temperatura de 4°C por um período de um ano. Sendo realizados sucessivos testes hidráulicos para aferir o comportamento das CCMs.

Fase de ensaios– Nesta etapa foram realizados vários ensaios, utilizando água residual e soro de queijo, com diferentes tempos de residência da água residual no sistema e diferentes concentrações do substrato, tudo isto com o intuito de se compreender a cinética das CCMs.

## **2.7 Ensaios Experimentais**

### **2.7.1 Água Residual**

Realizaram-se 9 ensaios experimentais para permitir o estudo cinético do P1 e P2 utilizando água residual. Os parâmetros como o tempo de residência da água no sistema variaram de 3 h, 12 h a 36 h e a carga orgânica, ou seja, a fonte de substrato também variou, utilizando-se 2,27 g/L acetato de sódio tri-hidratado, 1,14 g/L de acetato de sódio tri-hidratado e sem adição do mesmo em cada um dos três tempos de residência, sendo que 2,27 g/L de acetato de sódio tri-hidratado equivale a aproximadamente a 1g/L de acetato. A alteração do tempo de residência da água no sistema foi conseguida recorrendo a uma bomba peristáltica (Watson MarLow, 205U), através da variação da velocidade da mesma, esta permitiu também a alimentação em modo contínuo com fluxo ascendente individualizada para cada protótipo, através de tubagens de Marprene Manifold Tubing (Watson Marlow) com diâmetros específicos para cada velocidade de rotação e dos caudais em teste. Após a alteração dos parâmetros cada protótipo foi acompanhado por uma resistência externa (Rext) que foi sempre mantida em 100  $\Omega$  até à estabilização do potencial. Depois da estabilização variou-se a Rext entre infinito (circuito aberto) e 10  $\Omega$ , sendo os pontos de leitura de infinito (circuito aberto), 900  $\Omega$ , 700  $\Omega$ , 500  $\Omega$ , 300  $\Omega$ , 250  $\Omega$ , 200  $\Omega$ , 150  $\Omega$ , 100  $\Omega$ , 75  $\Omega$ , 50  $\Omega$ , 30  $\Omega$ , 20  $\Omega$ , 10  $\Omega$ , para elaboração das curvas de polarização e de potência. Com estas foi possível calcular os parâmetros para avaliar o desempenho dos protótipos de CCM como densidade de potência, resistência interna, eficiência colômbica e densidade de corrente. Foram ainda realizadas análises de Carência Química de Oxigénio (CQO) para cada ensaio, de modo a se determinar a carga orgânica do efluente e afluente, recorrendo ao Kit COD LCK 514 100-2000 mg/LO<sub>2</sub> (Hach Lange GMBH) e analisado no espectrofotómetro (Hach Langr DR2800), com um comprimento de onda na gama do UV-Vis e com isto calcular os parâmetros de

desempenho como a percentagem de remoção de CQO, a velocidade de remoção de CQO e a energia produzida por grama de CQO removida.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e as medições foram efetuadas geralmente em horário normal de trabalho com algumas exceções de prolongamento do mesmo em período noturno.

### **2.7.2 Soro**

No caso do soro de queijo foram realizados os mesmos ensaios que foram mencionados no ponto 2.5.1 com a diferença que neste caso a fonte de substrato utilizada foi o próprio soro em que este variou a sua concentração em diluições de 1:10 e 1:20 em água desionizada com a adição de uma proporção de água residual e sem adição de qualquer fonte de substrato extra.

## **2.8 Parâmetros de avaliação de desempenho**

### **2.8.1 Determinação da energia produzida**

Geralmente avalia-se o desempenho geral de uma CCM através de parâmetros como a Potência (P) e Eficiência Coulômbica (EC). Para a determinação destes parâmetros recorre-se a um multímetro digital (DT8305B) onde é possível a medição da diferença de potencial (E) utilizando uma  $R_{ext}$ , em que partindo da lei de Ohm é possível determinar a Intensidade de corrente (I):

$$I = \frac{E}{R_{ext}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que a I é expressa em A, a E em V e a  $R_{ext}$  em  $\Omega$ .

Sendo possível o cálculo de parâmetros de desempenho como a Potência (P). A P, é calculada pela fórmula:

$$P = I \times E \quad (\text{Equação 5})$$

Em que P é expresso em W, I em A e E em V.

Assim, através das equações **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** e **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** obtém-se:

$$P = \frac{E^2}{R_{ext}} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que novamente a P é expressa em W.

Outros parâmetros de desempenho são a Densidade de Potência (DP) e a Densidade da Corrente (DC), estes geralmente são normalizados para as características dos protótipos, como a área projetada do ânodo, para a área projetada do cátodo, ou para o volume do reator (geralmente da câmara anódica).

Área do ânodo ( $A_n$ ):

$$DP_{An} = \frac{E^2}{A_{An} \times R_{ext}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que  $DP_{An}$  é expressa em  $W/m^2$ , E em  $V^2$ , a  $A_{An}$  em  $m^2$  e por fim  $R_{ext}$  em  $\Omega$ .

Área do cátodo ( $A_c$ ):

$$DP_{Ac} = \frac{E^2}{A_{Ac} \times R_{ext}} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que  $DP_{Ac}$  é expressa em  $W/m^2$ ,  $E$  em  $V^2$ , a  $A_{Ac}$  em  $m^2$  e  $R_{ext}$  em  $\Omega$ .

Volume do reator ( $V$ ):

$$DP_V = \frac{E^2}{V \times R_{ext}} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que  $V$  é o volume do reator vazio representado em  $m^3$ ,  $DP_V$  é expressa em  $W/m^3$ ,  $E$  em  $V^2$  e  $R_{ext}$  em  $\Omega$ .

No caso da DC foi utilizado ao longo do estudo a seguinte equação que corresponde à normalização para a área do cátodo:

$$DC_{Ac} = \frac{E}{A_{Ac} \times R_{ext}} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que  $DC_{Ac}$  é expressa em  $A/m^2$ ,  $E$  em  $V$ , a  $A_{Ac}$  em  $m^2$  e  $R_{ext}$  em  $\Omega$ .

No entanto, para se compreender a eficiência do processo entre a remoção de matéria orgânica do efluente e a produção de energia é necessário o cálculo da EC, através da equação presente em (Katuri and Scott, 2010; Logan et al., 2006):

$$EC = \frac{M \times I}{F \times b \times Q \times \Delta CQO} \times 100\% \quad (\text{Equação 11})$$

Em que EC é expresso em %, M que consiste na massa molecular de oxigénio expressa em 32g O<sub>2</sub>/mol O<sub>2</sub>, I é a intensidade de corrente em A, F representa a constante de Faraday em 9,64853 x 10<sup>4</sup> °C/mol, b trata-se do número de eletrões transferidos por mol de oxigénio, sendo o seu valor 4, o Q é o caudal do efluente e é expresso em L/S, por último ΔCQO é a variação do CQO entre o afluente e o efluente, e vem em gO<sub>2</sub>/L.

Assim, a EC é definida como a relação entre a carga atual gerada e a carga teórica gerada se o substrato for completamente convertido em eletricidade. Esta depende em parte de microrganismos que realizam a oxidação e transportam o carbono orgânico dos quais os eletrões derivam (Franks and Nevin, 2010).

A EC é uma medição direta da competição entre bactérias electrogénicas e metanogénicas quando da utilização de acetato como substrato (Sleutels et al., 2011).

A performance das CCMs é normalmente apresentada em curvas de polarização representada na Figura 8 . Estas expressam a diferença de potencial e DP em função da DC e podem ser produzidas usando uma resistência externa variável e medindo a diferença de potencial ou usando um potenciómetro que pode controlar a diferença de potencial num nível desejado e medir a corrente (Heijne, 2010; Logan et al., 2006).

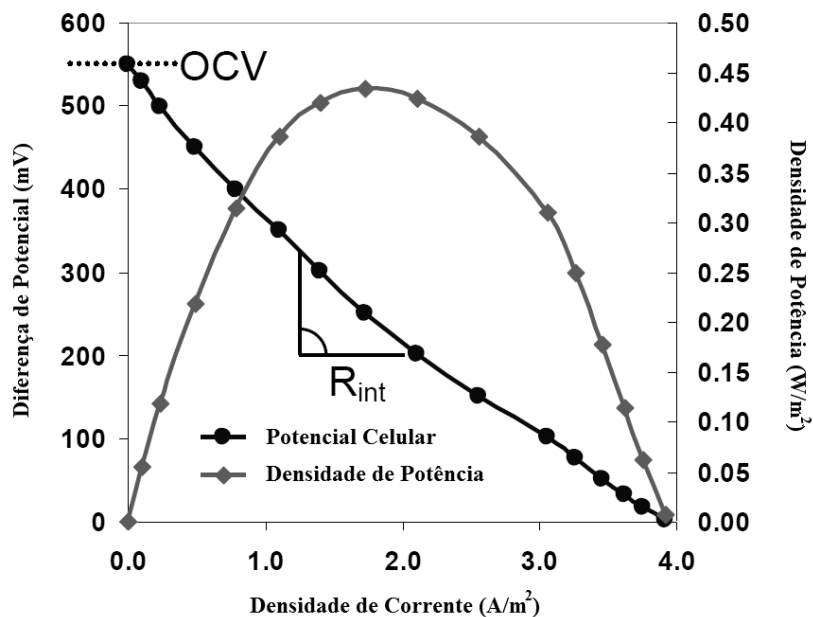


Figura 8: Curva de polarização típica de uma CCM. (Adaptado de Heijne, 2010)

É possível automaticamente chegar a valores como o *Open Cell Voltage* (OCV) que representa a diferença de potencial máxima obtida, quando não há fluxo de corrente. Com o aumento da corrente observa-se uma diminuição da diferença de potencial, que pode ser justificada pelo aumento de perdas à medida que a diferença de potencial aumenta (Heijne, 2010).

Outro valor que se pode atingir é o de Densidade de Potência máxima que correspondente ao ponto de valor máximo da curva relacionada com um valor de uma resistência. A  $R_{int}$  foi estimada através do declive da parte linear da curva de polarização. Na curva de polarização o maior valor corresponde à Densidade de Potência máxima e é o ponto em que a  $R_{ext} = R_{int}$ , por isso a  $R_{int}$  do protótipo pode ainda ser estimada por este processo (Heijne, 2010).

## 2.8.2 Determinação da carência química de oxigênio

A determinação da carga de CQO foi efetuada tanto no efluente de cada protótipo como no afluente com recurso ao Kit COD LCK 514 100-2000 mg /LO<sub>2</sub> (Hach Lange GMBH) e utilizando o procedimento laboratorial presente no mesmo. O procedimento consistiu na adição de 2 mL de amostra em estudo às cuvettes do kit, aguardou-se 10 min pela reação, depois desta ocorrer, as cuvettes foram colocadas numa placa de aquecimento (Dry Batch FB15103, Fisher Scientific) à temperatura de 148 °C durante 2 horas. Após isto, retirou-se os tubos da placa de aquecimento e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente durante 10 min, agitou-se e voltou-se a aguardar até que este arrefecesse. Finalmente, mediu-se a quantidade de carga orgânica presente nas amostras (CQO em mg/L) no espectrofotómetro (Hatch Lange DR2800).

Com os valores de CQO obtidos é possível calcular parâmetros de desempenho como:

### 1. Velocidade de Remoção de CQO

$$V_{\text{Remoção CQO}} = \frac{CQO_{\text{ afl.}} - CQO_{\text{ efl.}}}{EBCT} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde tanto a Velocidade de remoção de CQO ( $V_{\text{RemoçãoCQO}}$ ) como a carga orgânica do afluente (CQO afl.) e a carga orgânica do efluente (CQO efl.) são expressas em gO<sub>2</sub>/L.h, enquanto que o tempo de contacto do afluente com o material da câmara anódica (EBCT) é apresentado em h.

### 2. Taxa de carga orgânica

Esta representa o efeito que a concentração do afluente e o caudal têm na produção de energia e na remoção de CQO, e é conhecida na literatura como *Organic Loading Rate* (OLR), podendo ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$OLR = \frac{CQO_{\text{ afl.}} \times Q}{V} \quad (\text{Equação 13})$$

Em que a taxa de carga orgânica (OLR) é expressa em Kg COD/m<sup>3</sup>.dia, a carga orgânica do afluente (CQO<sub>afl</sub>) em mg O<sub>2</sub>/L, o Caudal (Q) expresso em m<sup>3</sup>/dia e o volume da CCM (V) apresentado em m<sup>3</sup>.

### 3. Energia produzida por grama de CQO removido

$$EP_{grCQOremovido} = \frac{E^2}{R_{ext} \times Q} \quad (\text{Equação 14})$$

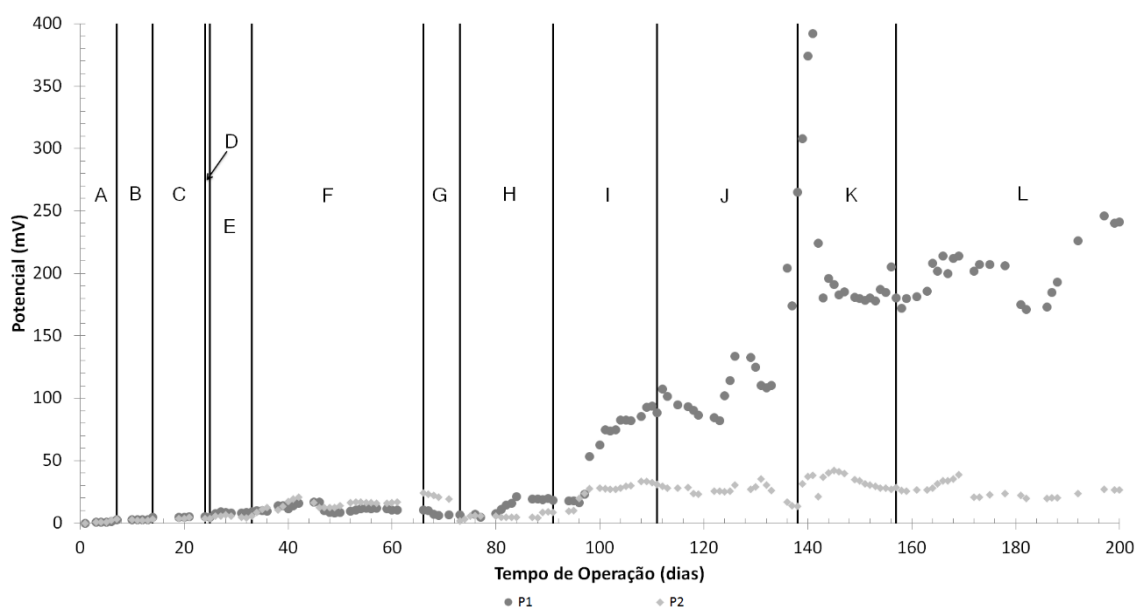
Onde a energia produzida por grama de CQO removida (EP<sub>grCQOremovido</sub>) é expresso em W.h/gCQO<sub>removido</sub>, a diferença de potencial (E) é apresentada em V, a Resistência exterior (R<sub>ext</sub>) encontra se em ohm, os CQO em g/L e o caudal (Q) expresso em L/h.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Fase de reativação/aclimação

#### 3.1.1P1 e P2

O trabalho experimental iniciou-se com uma fase de reativação dos protótipos P1 e P2, que teve uma duração de cerca de 33 dias. Como é possível observar na Figura 9 foram efetuadas medições diárias durante 200 dias permitindo aferir a diferença de potencial nas diferentes etapas desta fase.



**Figura 9:** Cada símbolo representa dois protótipos (P1 e P2) diferentes de CCM. **A:** Incubação em batch com água sintética; **B:** Inoculação com lammas ativadas; **C:** Incubação com DTT; **D:** Início de operação em contínuo com EBCT= 30 h; **E:** Alteração do substrato alimentado, para água residual, suplementada com 2,27 g/L de acetato de sódio tri-hidratado; **F:** Colocação de um separador de GF/A; **G:** Substituição dos cátodos por outros com 1,5 anos; **H:** O GAC foi removido, misturado e reintroduzido nas câmaras anódicas; **I:** Instalação de novos cátodos; **J:** Mudança do EBCT para 10 h; **K:** Montagem hidráulica dos CCMs em série; **L:** Mudança do EBCT para 15 h e realização da operação novamente em paralelo.

Verifica-se que o potencial aumenta com o tempo de operação e que o potencial mínimo foi de 0,70 mV e 0,60 mV para P1 e P2 respetivamente estes foram atingidos na primeira medição, já o máximo foi de 42,10 mV para o P1 e de 392,00 mV para o P2, estes valores foram atingidos na fase J.

Como a fase de reativação não teve grande sucesso, porque os valores de potencial mantiveram-se semelhantes aos iniciais, cerca de 8 mV e 6 mV para o P1 e P2 respetivamente, optou-se por introduzir um separador de fibra de vidro GF/A, uma vez que vários estudos anteriormente realizados mostraram que estes promovem um aumento da DP (W. Li et al., 2011; Zhang et al., 2011, 2010, 2009). Num trabalho anteriormente realizado no LEBA, utilizou-se diferentes separadores que faziam parte do seu objeto de estudo, e o GF/A foi o que constituiu uma alternativa mais adequada para o aumento do EC e da DP (Mendes, 2013).

A alteração traduziu-se num aumento ligeiro do potencial para um potencial máximo de 17 mV e 20,5 mV para o P1 e P2 respetivamente, acabando por estabilizar.

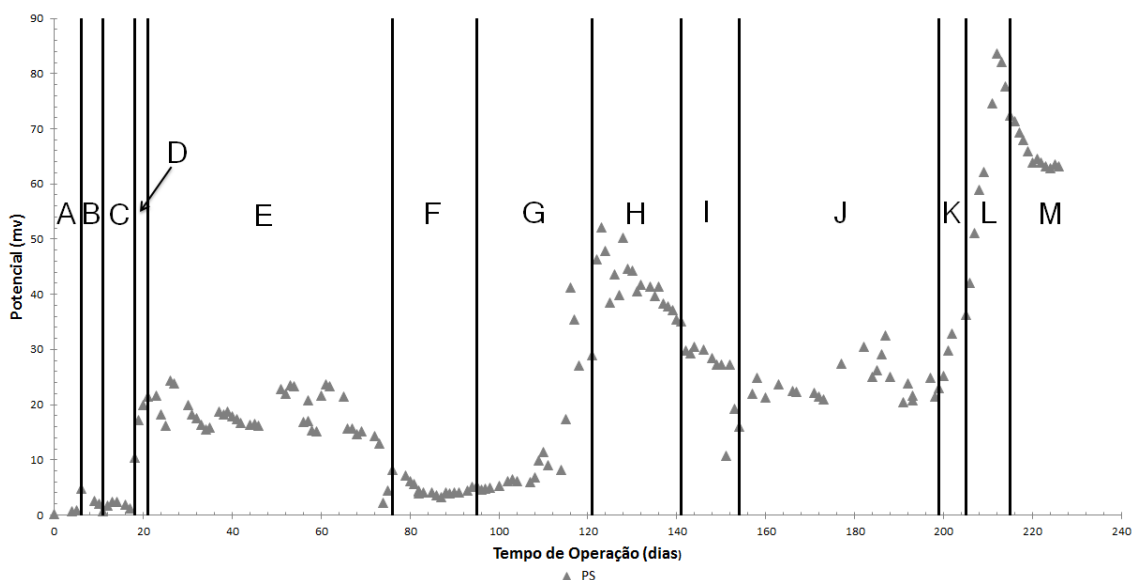
Os valores de potencial mais elevados foram obtidos depois da remoção mistura e nova reintrodução do GAC na coluna, assim como a substituição dos cátodos por uns novos. O facto do potencial ser muito baixo antes destas alterações, pode ser justificado

pela deterioração dos cátodos anteriores e por se encontrarem entupidos com incrustações químicas e biológicas, uma vez que anteriormente já tiveram um longo período de utilização (Zhang *et al.*, 2013). Ambos os protótipos tiveram um comportamento semelhante, contudo os valores de potencial obtidos foram mais elevados para o P1.

Para aumentar os valores de potencial do P2 para valores semelhantes ao P1, ligaram-se os reatores em série para permitir a passagem dos microrganismos presentes no P1 para o P2. No entanto esta abordagem não teve o efeito desejado, por isso colocou-se novamente o sistema em paralelo com um EBCT de 15 h de modo a aclimatizar os microrganismos às condições pretendidas.

### 3.1.2 PS

A Figura 10, tal como em 3.1.1, mostra a evolução do potencial soro de queijo ao longo do tempo de operação, no qual ocorre as etapas de inoculação, aclimatação e de mudança de parâmetros para melhoramento do potencial.



**Figura 10:** Este gráfico representa o protótipo PS. **A:** Inoculação com 500 mL de soro de queijo diluído a 1:10; **B:** Alteração do substrato alimentado para uma mistura de soro de queijo diluído a 1:10 e água residual; **C:** Substituição da coluna e passagem da alimentação a contínuo; **D:** Colocação de um separador de GF/A; **E:** Alteração da alimentação para batch; **F:** Substituição do cátodo; **G:** Alteração do substrato alimentado para 1 parte de soro de queijo, 1 parte de água residual e 8 partes de água destilada; **H:** Reparação da coluna e limpeza das tubagens; **I:** EBCT = 15 h; **J:** Substituição do tubo de PVT; **K:** Mudança do EBCT para 30 h; **L:** Início do ensaio em sistema aberto; **M:** Utilização de novo soro de queijo.

O potencial variou de 0 a 83,7 mV, em que o valor mais baixo coincidiu com a fase de inoculação e o mais alto com a fase de estudo do comportamento do protótipo em sistema aberto.

Na fase D, aquando da colocação do separador de fibra de vidro GF/A, verificase um aumento do potencial de 0 para 21,4 mV, como referido em 3.1.1, este separador é adicionado ao sistema com o propósito de aumentar o potencial (W. Li et al., 2011; Zhang et al., 2011, 2010, 2009).

Durante a fase G, também houve um aumento acentuado do potencial de 5,2 para 41,2 mV, devido à substituição do substrato alimentado ao protótipo.

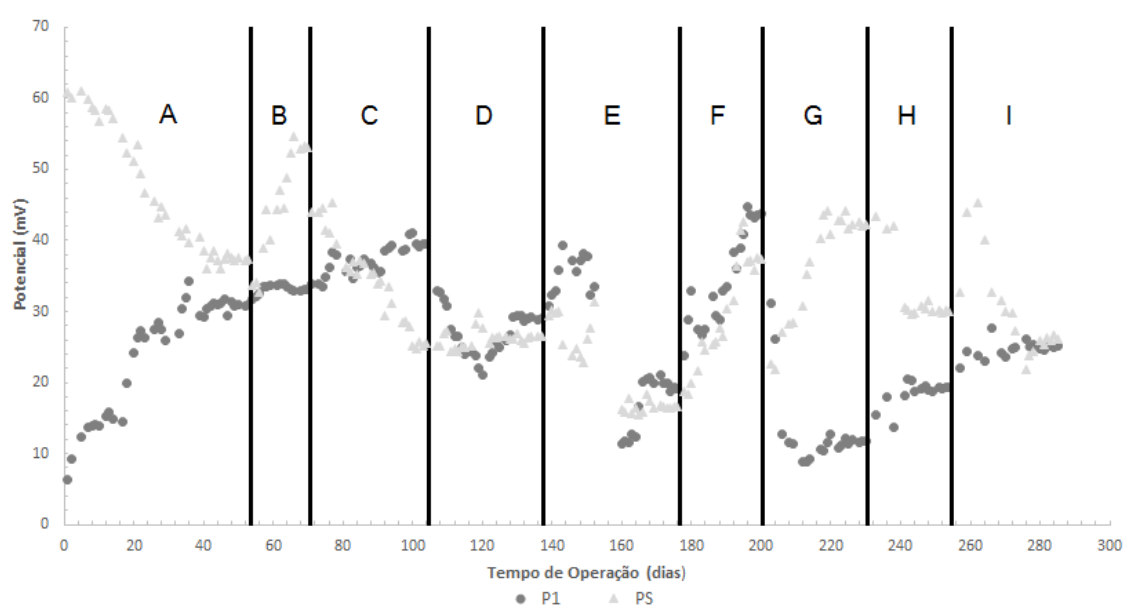
Na fase L, o protótipo foi colocado em sistema aberto de forma a dar início ao ensaio experimental, isto é um procedimento necessário para elaboração das curvas de polarização e de potência.

O comportamento do PS foi inconstante ao longo do tempo, com valores de potencial por vezes muitos altos e outras muito baixos, uma das razões para isto ter acontecido, pode ser pelo facto do soro ao longo do tempo de utilização precipitar, devido a fatores como temperatura, pH e presença de microrganismos (Carvalho et al., 2013; Najafpour et al., 2009) ou à sua elevada carga orgânica a qual poderia ser necessário um tratamento prévio, como a acidificação do soro por uma solução de HCL 2N em condições de pH ácido para remoção de proteínas em excesso, ou um processo de centrifugação para remoção de agregados sólidos (Nasirahmadi and Safekordi, 2012, 2011).

Devido a estes fatores as tubagens e a coluna do protótipo foram por vezes danificados, levando à sua reparação. Estes imprevistos ocorreram nas fases C, F, H e J do processo.

### 3.2 Fase de estudos cinéticos

Na fase do estudo cinético relativo aos protótipos P1 e PS realizaram-se 9 ensaios experimentais, utilizando como substrato o acetato de sódio tri-hidratado com as concentrações de 2,27 g/L, 1,14 g/L e sem qualquer adição de substrato, para o P1, enquanto que para o PS usou-se as diluições de 1:10 e 1:20 de soro e sem adição de soro, durante diferentes tempos de residência da água residual e do soro de queijo no sistema, sendo eles de 3, 12 e 36 h. A Figura 11 **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** mostra-nos o perfil do potencial ao longo do tempo de operação para as diferentes EBCTs utilizando o acetato de sódio tri-hidratado a diferentes concentrações



**Figura 11:** Diferença de potencial ao longo dos 9 ensaios, para P1 e PS. **A:** EBCT = 36 h, com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado como substrato de 2,27 g/L; **B:** EBCT = 12 h com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L; **C:** EBCT = 3 com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L; **D:** EBCT = 36 h, com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado como substrato de 1,14 g/L; **E:** EBCT = 12 h com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 1,14 g/L; **F:** EBCT = 3 com uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 1,14 g/L; **G:** EBCT = 36 h, sem adição de substrato; **H:** EBCT = 12 h, sem adição de substrato; **I:** EBCT = 3 h, sem adição de substrato

É de notar que o valor de potencial para o P1 é bastante diferente do obtido no final da Figura 9, baixando de 392,00 para 6,4 mV (Figura 11) e que o tempo de ensaio é inferior ao efetuado para o PS uma vez que foi necessária a manutenção da coluna devido à ocorrência de uma fuga. Assim esta fase do trabalho inicia-se após a Figura 9.

Ao longo do tempo de operação o potencial aumenta, apresentando um valor mínimo de 6,4 mV e um máximo de 44,8 mV, para o P1 (Figura 11).

O protótipo P1 apresenta um comportamento constante ao longo do tempo de operação, isto significa, que para com a adição de acetato de sódio tri-hidratado numa concentração de 2,27 g/L o potencial aumenta com a diminuição do tempo de residência apresentando um potencial no final da etapa A de 30,9 mV, de 33,1 mV na etapa B e de 39,5 mV na etapa C, e isto também acontece para a concentração de 1,14 g/L e para o ensaio sem adição de substrato.

Na etapa D altera-se o EBCT para 36 h de modo a iniciar uma nova fase de ensaios cinéticos com a concentração de 1,14 g/L de acetato de sódio tri-hidratado, permitindo que a água residual, assim como a mistura de água residual com soro de queijo permaneçam mais tempo na coluna o que justifica a queda acentuada do potencial para 21 mV.

A etapa E exhibe uma queda bastante acentuada quando se utiliza 1,14 g/L de acetato de sódio tri-hidratado com um EBCT de 12 h, tal não deveria acontecer, deveria apresentar um potencial mais elevado do que utilizando um EBCT de 36 h e uma concentração de 2,27 g/L, isto pode ter ocorrido devido à entrada de ar no sistema.

Quando não se usa qualquer fonte de substrato (etapa H) o comportamento é semelhante, ou seja, aumenta com a diminuição do EBCT, no entanto os valores de potencial são ligeiramente inferiores aos obtidos para com as outras concentrações de substrato.

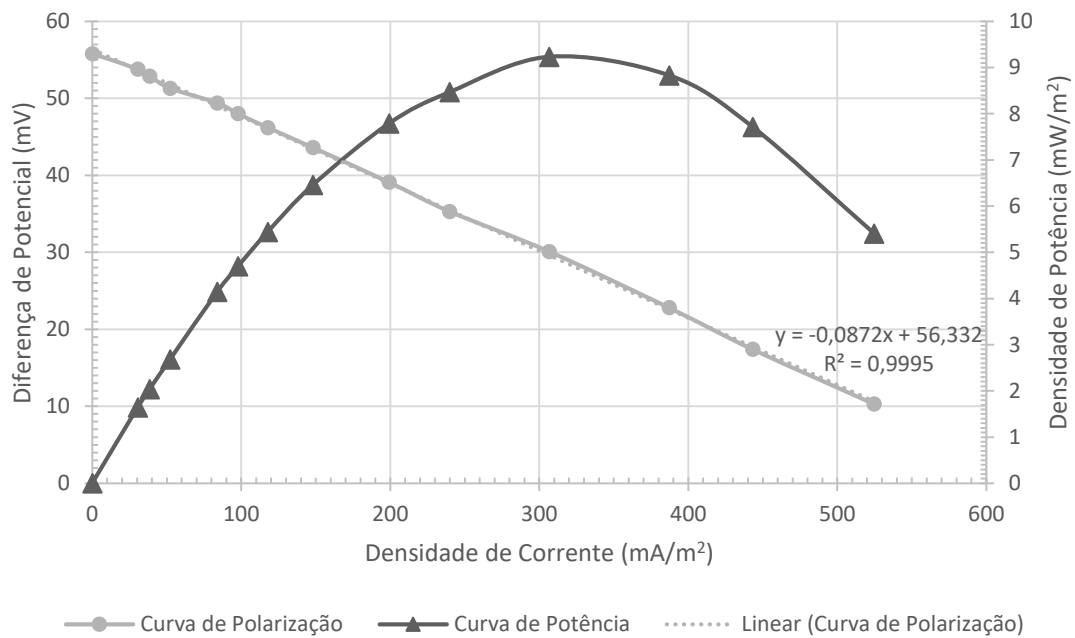
É possível observar através da Figura 11 que o protótipo PS apresenta valores de potencial bastante inconstantes e por isso não se pode tirar conclusões.

De uma forma geral pode-se afirmar que os maiores valores de potencial para o P1 são obtidos com um EBCT de 3 h, no entanto não se observa grandes diferenças nos valores de potencial para as concentrações de 2,27 g/L e 1,14 g/L de acetato de sódio tri-hidratado, o que nos permite extrapolar que talvez não seja necessário utilizar o dobro da concentração de substrato, uma vez que os valores de potencial obtidos não aumentam necessariamente para o dobro.

## 3.2.1 Análise dos parâmetros de desempenho das CCMs

### 3.2.1.1 P1

Para cada um dos ensaios realizou-se as curvas de polarização e potência (como exemplo representado na Figura 12, encontrando-se os restantes em anexo), que permite a determinação dos parâmetros de desempenho das CCMs que se encontram na Tabela 1.

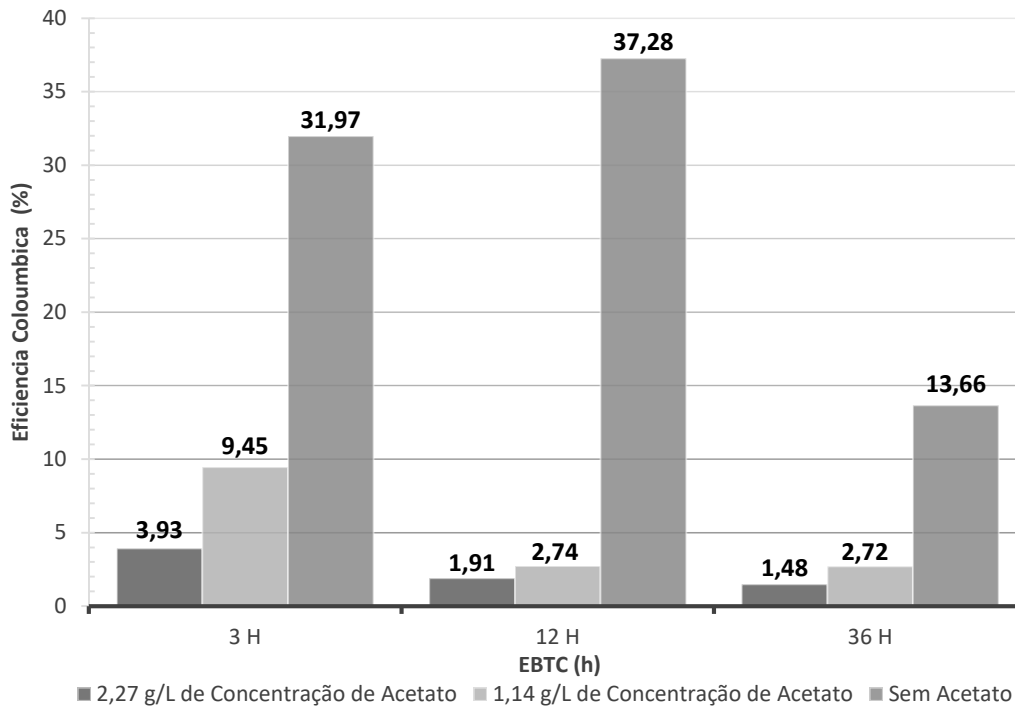


**Figura 12:** Curvas de polarização e potência para o P1 a 3 h de EBCT e uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L (OCV = 55,8 mV; DP = 9,23 mW/m<sup>2</sup> atingido com R<sub>ext</sub> = 50 Ω)

**Tabela 1:** Ensaios realizados para o estudo cinético do P1 e os seus parâmetros de avaliação de desempenho.

	<b>Parâmetros de Avaliação de Desempenho das CCMs</b>	<b>[Acetato de Sódio tri-hidratado] = 2,27 g/L</b>	<b>[Acetato de Sódio tri-hidratado] = 1,14 g/L</b>	<b>Sem adição de substrato</b>
<b>EBCT = 36 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	7,21	5,58	1,70
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	157,41	148,24	60,11
	Eficiência Coulômbica (%)	1,48	2,72	13,66
	Resistência Interna (Ω)	32,19	35,81	32,45
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	982,00	505,00	40,70
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mW.h/gCQOremovido)	1,54	2,65	5,40
	Velocidade de remoção de CQO (mg/L.h)	27,28	14,03	1,13
	% Remoção de CQO	86,44	75,04	34,49
<b>EBCT = 12 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	6,79	3,14	1,14
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	168,62	97,30	98,32
	Eficiência Coulômbica (%)	1,91	2,74	37,28
	Resistência Interna (Ω)	37,80	29,44	57,10
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	817,00	329,00	24,40
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	0,71	0,58	8,03
	Velocidade de remoção de CQO (mg/L.h)	68,08	27,42	2,03
	% Remoção de CQO	80,41	69,12	25,74
<b>EBCT = 3 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	9,23	7,71	4,24
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	201,22	222,62	127,87
	Eficiência Coulômbica (%)	3,93	9,45	31,97
	Resistência Interna (Ω)	44,42	40,35	42,84
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	474,00	218,00	37,00
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	0,43	1,15	2,24
	Velocidade de remoção de CQO (mg/L.h)	158,00	72,67	12,33
	% Remoção de CQO	64,40	37,78	20,79

Através dos valores da EC representados na Tabela 1 é possível a elaboração de um gráfico, que permite uma melhor análise da comparação dos valores obtidos da EC ao longo dos vários EBCTs para cada uma das concentrações.

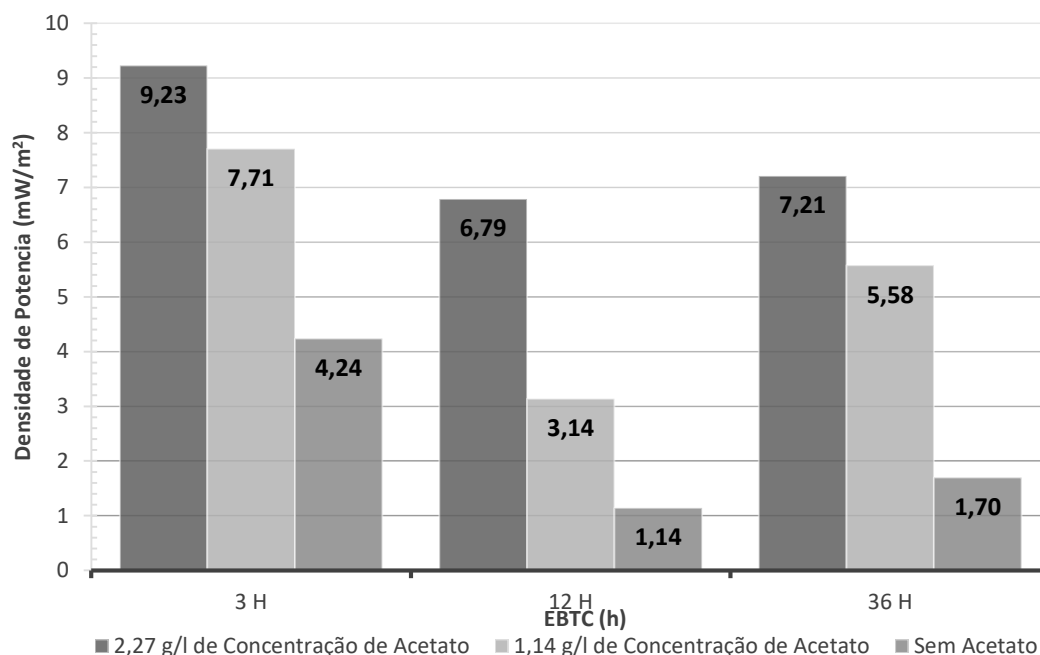


*Figura 13:* Variação da EC em função do EBCT para as diferentes concentrações de substrato usadas.

Observa-se que os melhores valores de EC foram de 37,28 % obtidos na ausência de substrato e para um EBCT de 12h, contudo a diferença da EC entre os EBCTs de 12 h e 3 h não é muito elevada (37,28 % e 31,97 % respetivamente), mostrando que a adição de uma concentração elevada de substrato não apresenta uma melhor eficiência coulômbica. É ainda de notar, que o comportamento é semelhante para os ensaios, pois para todos os EBCTs a diminuição da concentração de substrato faz com que a EC aumente, estando de acordo com a literatura, pois esta reporta que a EC é inversamente proporcional ao aumento da concentração do afluente (Liu et al., 2005).

Este comportamento pode ser justificado pelo consumo do substrato pelas bactérias para o seu crescimento em detrimento da produção de energia. Estudos anteriores mostram que bactérias em suspensão conseguem crescer mais rapidamente com elevadas concentrações de CQO (Jiang and Li, 2009). Também pode ser explicado pela presença de outros aceitadores de eletrões que não as bactérias em solução na câmara anódica, podendo estar presentes no meio ou ser difundidos através da membrana (Hernández-Fernández et al., 2015).

Outro dos principais parâmetros de análise de comportamento das CCMs é a Densidade de Potência. Para uma melhor compreensão do comportamento deste parâmetro durante os vários ensaios com diferentes cargas orgânicas e EBCTs, pode-se observar a Figura 14.



**Figura 14:** Variação da densidade de potência relativamente aos EBCTs, para as diferentes concentrações de acetato de sódio tri-hidratado como substrato, e sem adição extra de substrato.

Os valores de densidade de potencia mais elevados foram obtidos com o EBCT de 3 h, apresentando valores de 9,23 mW/m<sup>2</sup>, 7,71 mW/m<sup>2</sup> e 4,24 mW/m<sup>2</sup> para 2,27 g/L e 1,14 g/L de acetato de sódio tri-hidratado e sem adição de acetato, respetivamente. Entre as 12 e 36 h de EBCT não existem grandes variações na densidade, exceto no caso em que se utiliza metade de acetato (1,14 g/L acetato de sódio tri-hidratado) exibindo valores de que passam de 3,14 mW/m<sup>2</sup> às 12 h para 5,58 mW/m<sup>2</sup> às 36 h o que pode ter acontecido devido à entrada de ar no sistema referida em 3.2.

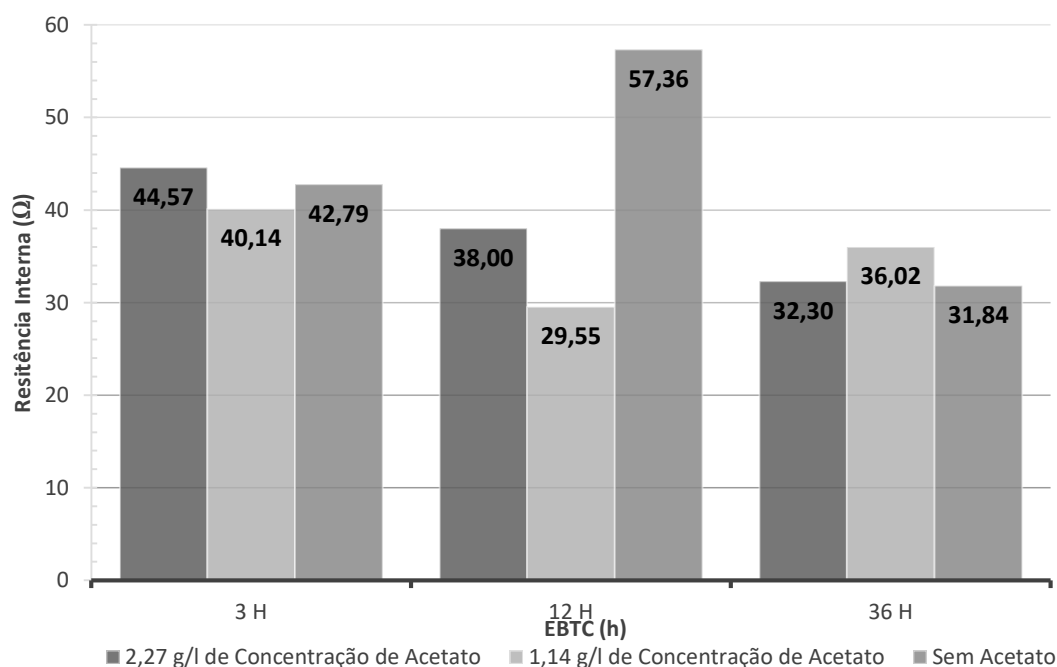
Observando a Figura 14 verifica-se ainda que a densidade de potência diminui com a diminuição da concentração de substrato. Isto está de acordo com os fundamentos

teóricos que mostram que a densidade de potência máxima aumenta com o aumento da carga orgânica presente na água residual (Lin et al., 2015).

Liu e Cheng usando sistemas de CCM sem MPP com acetato atingiram densidades de potência máximas de cerca de  $506 \text{ mW/m}^2$  (Liu and Cheng, 2005). Uma vez que o presente estudo também foi realizado com um sistema de CCM usando acetato como substrato, os valores de densidade de potência obtidos ( $9,23 \text{ mW/m}^2$ ) estão longe dos obtidos por Liu e Cheng. Isto pode ter acontecido devido à baixa carga orgânica do afluente ou devido à dificuldade de recolha de electrões pelos eléctrodos de grafite.

De modo a aumentar a densidade de potência é necessário encontrar formas de aumentar a fração de matéria orgânica que é convertida em energia. No entanto a matéria orgânica presente nas águas residuais contém diversas frações que podem ter diferentes funções que não apenas a conversão em energia (Liu et al., 2004).

A resistência interna é descrita como perda de energia ou potência (Dominguez-Benetton et al., 2012). Representa também um parâmetro importante para averiguar o desempenho de uma CCM encontrando-se na Figura 15 a relação entre os vários valores resistência interna e os EBCTs.

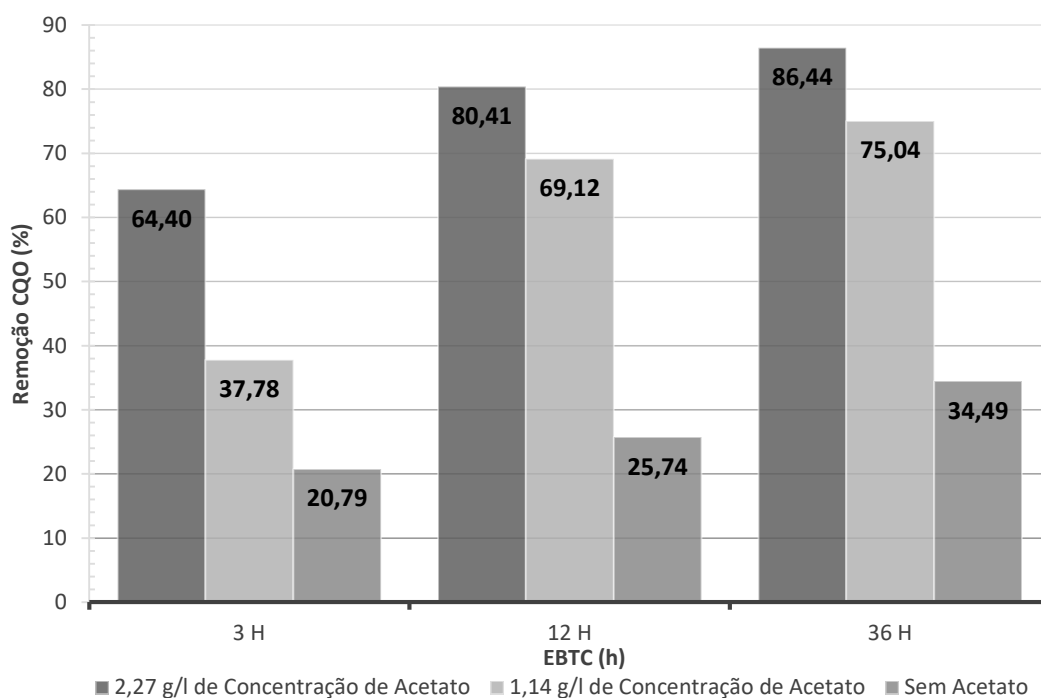


**Figura 15:** Variação da resistência interna em função do EBCT para as diferentes concentrações de substrato usadas.

Os valores de resistência interna obtidos diminuem ligeiramente com o aumento dos EBCTs, no entanto não são variações muito elevadas quer relativamente aos EBCTs quer à concentração de substrato utilizado.

Zhang *et al* em 2010 demonstram que a resistência interna utilizando um sistema de CCM de câmara única com um cátodo de ar, com a aplicação de um separador de fibra de vidro ronda os 40  $\Omega$  (Zhang et al., 2010), o que está de acordo com os resultados obtidos no presente estudo. Zhang *et al*, também estudaram a importância da aplicação do separador no sistema de CCMs, este permite a diminuição do espaço entre os elétrodos, o que pode aumentar a produção de energia, mas também afetar a EC (Zhang et al., 2010).

No entanto o próprio cátodo continua a ser o maior fator limitante, uma vez que contribuiu para 58% da resistência interna total (Heijne, 2010).



**Figura 16:** Variação da percentagem de remoção de CQO em função do EBCT para as diferentes concentrações de substrato usadas.

A percentagem de remoção de CQO aumenta com o tempo que a água residual se encontra dentro da câmara de CCM (EBCT), e diminui com a diminuição da concentração de substrato adicionado (Figura 16).

A maior percentagem de remoção de CQO foi de 86,44 % e foi obtida para um EBCT de 36 h e no ensaio no qual se adicionou a concentração de acetato de sódio tri-hidratado mais elevada (2,27 g/L).

Estes valores de remoção estão de acordo com os estudos efetuados por Liu *et al* em 2004, uma vez que alcançou percentagens de remoção de CQO de cerca de 80% para um EBCT de 33 h (Liu et al., 2004). Também Karra *et al* em 2012 reportou percentagens de remoção de CQO entre 65 a 75%, para elétrodos à base de carbono como o GAC (Karra et al., 2012).

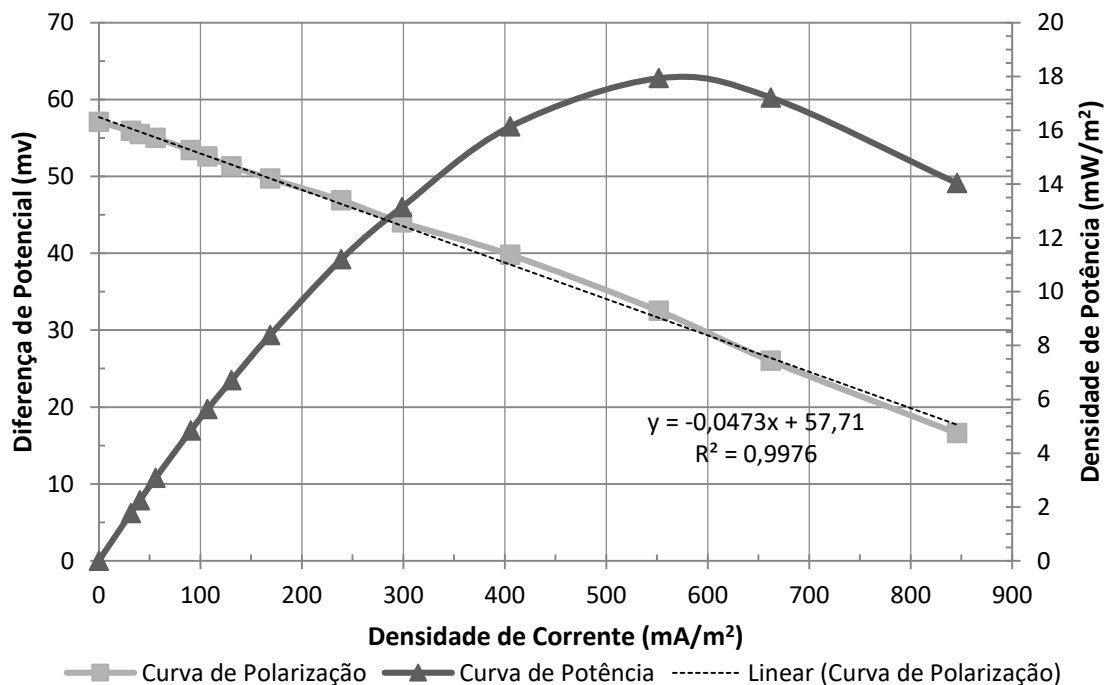
Em sistemas de CCM alimentados em fluxo contínuo por um afluente constituído por efluente primário e efluente + acetato de sódio (muito semelhante ao presente estudo) também é demonstrado a correlação positiva entre a percentagem de remoção de CQO com o EBCT (Jiang et al., 2011; Liu et al., 2004)

Relacionando as figuras 16 e 13 percebe-se que apesar de as percentagens de remoção de CQO serem mais elevadas para as 36 h de EBCT, os valores de eficiência coulômbica são os mais baixos, isto pode ocorrer devido ao consumo de substratos orgânicos por bactérias não eletrogénicas, desviando o fluxo de eletrões para outros processos metabólicos, o que faz com que bactérias eletrogénicas não consigam obter substratos orgânicos suficientes (Karra et al., 2012).

A remoção de CQO pode também ser afetada pelo facto de muitas reações complexas ocorrem nas águas residuais, devido à elevada quantidade de matéria orgânica fermentável, assim a acumulação de elevadas concentrações de produtos intermediários pode provocar um efeito tóxico nos microrganismos baixando a eficiência da remoção (Zhuang et al., 2012).

### 3.2.1.2 P2

O P2 deveria funcionar como um duplicado do P1, contudo ao longo de todo o processo experimental teve vários problemas, desde fugas de água residual pelo ânodo (grafite, necessária substituição e a vedação da coluna), rompimento e formação de bolhas no cátodo, inconstante nível de potencial e bloqueios hidráulicos nas tubagens o que impossibilitou o estudo do seu desempenho e conseqüentemente a sua função como duplicado. Assim apenas foi possível a realização de 4 ensaios, em que a os parâmetros de desempenho das CCMs vêm representados na Tabela 2.



**Figura 17:** Curvas de polarização e potência para o P2 a 36 h de EBCT e uma concentração de acetato de sódio tri-hidratado de 2,27 g/L (OCV = 57,1 mV; DP = 17,94 mW/m<sup>2</sup> atingido com R<sub>ext</sub> = 30 Ω)

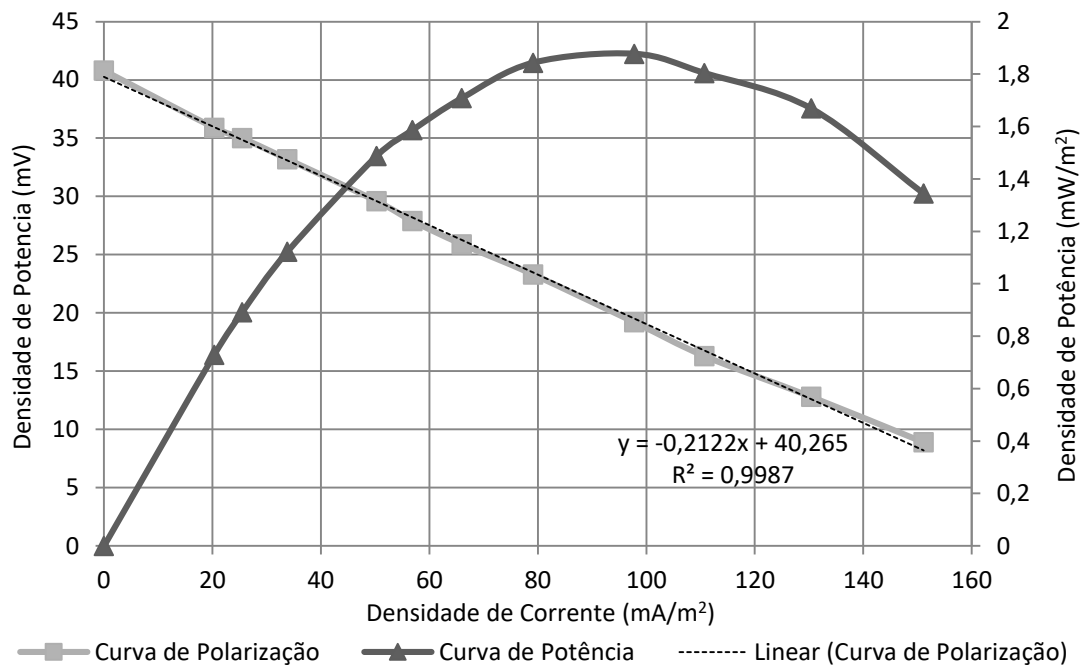
**Tabela 2:** Ensaios realizados para o estudo cinético do P2 e os seus parâmetros de avaliação de desempenho.

	<b>Parâmetros de Avaliação de Desempenho das CCMs</b>	<b>[Acetato de Sódio tri-hidratado] = 2,27 g/L</b>	<b>[Acetato de Sódio tri-hidratado] = 1,14 g/L</b>
<b>EBCT = 36 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	17,94	*
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	224,15	*
	Eficiência Coulômbica (%)	2,27	*
	Resistência Interna (Ω)	24,10	*
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	914,00	*
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	3,34	*
	Velocidade de remoção de CQO (mg/L.h)	25,39	*
	% Remoção de CQO	88,05	*
<b>EBCT = 12 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	28,12	°
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	282,30	75,39
	Eficiência Coulômbica (%)	2,87	3,40
	Resistência Interna (Ω)	26,29	°
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	912,00	205,00
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	1,78	0,56
	Velocidade de remoção de CQO (mg/L.h)	76,00	17,08
	% Remoção de CQO	86,94	63,08
<b>EBCT = 3 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	*	°
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	*	95,77
	Eficiência Coulômbica (%)	*	7,91
	Resistência Interna (Ω)	*	°
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	*	112,00
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mWh/gCQOremovido)	*	0,42
	Velocidade de remoção de CQO (mg/L.h)	*	37,30
	% Remoção de CQO	*	20,14

\* Impossibilidade do cálculo destes parâmetros, pois o protótipo encontrava-se danificado.

° Impossibilidade do cálculo destes parâmetros devido à impossibilidade de elaborar a curva de polarização.

### 3.2.1.3 PS



**Figura 18:** Curvas de polarização e potência para o PS a 12 h de EBCT e uma concentração de 1:20 de soro de queijo suplementado com uma parte de água residual (OCV = 40,80 mV; DP = 1,88 mW/m<sup>2</sup> atingido com R<sub>ext</sub> = 100 Ω)

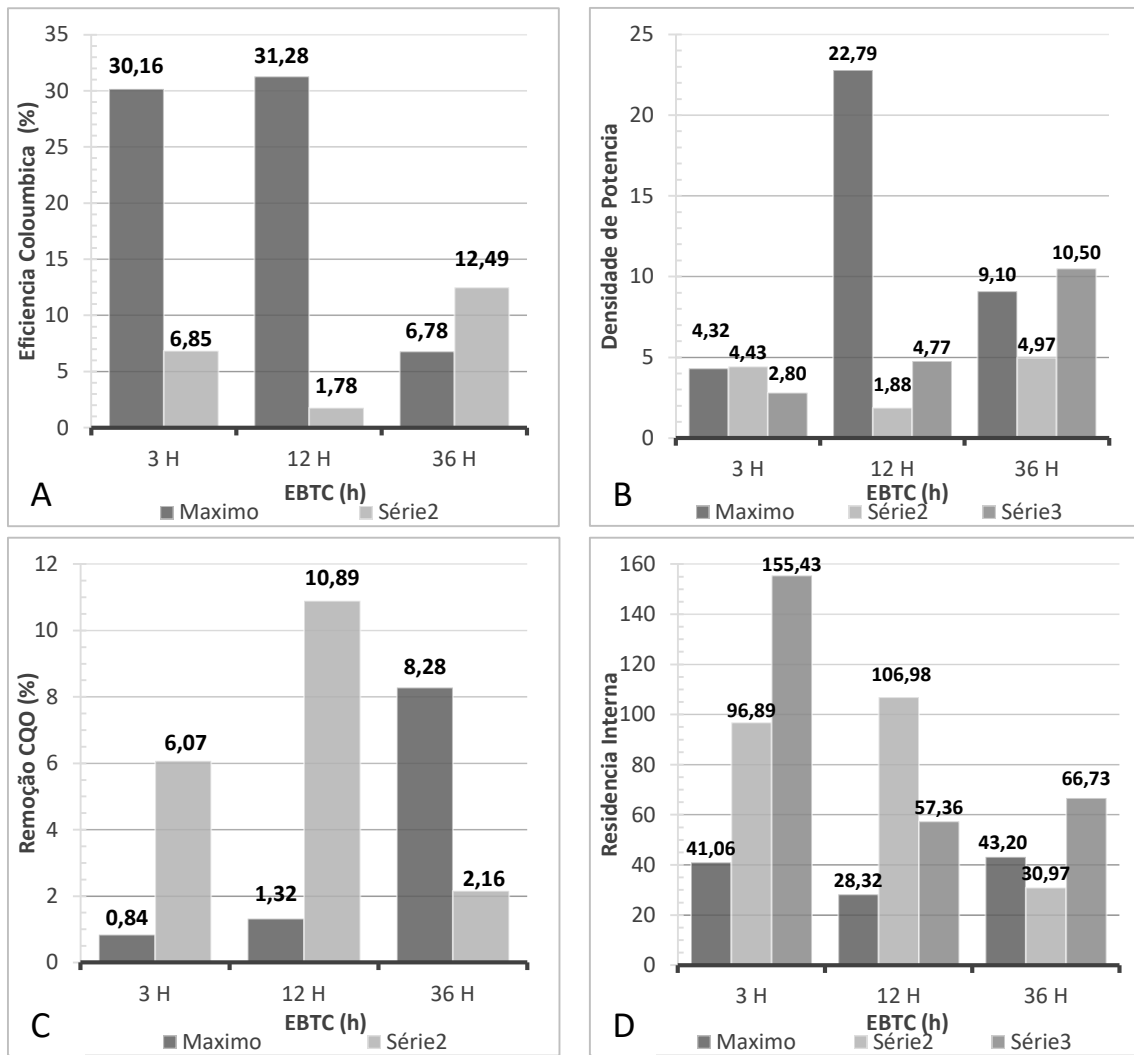
**Tabela 3:** Ensaio realizados para o estudo cinético do PS e os seus parâmetros de avaliação de desempenho.

	Parâmetros de Avaliação de Desempenho das CCMs	[Soro de queijo] = 1:10	[Soro de queijo] = 1:20	Sem adição de substrato
<b>EBCT = 36 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	9,10	4,97	10,05
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	190,52	135,00	214,98
	Eficiência Coulômbica (%)	6,78	12,49	*
	Resistência Interna (Ω)	43,20	30,97	66,73
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	260,00	100,00	*
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mW.h/gCQOremovido)	8,49	11,09	*
	Velocidade de remoção de CQO (mg O <sub>2</sub> /L.h)	7,22	2,78	*
	% Remoção de CQO	8,28	2,16	*

<b>EBCT = 12 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	22,79	1,88	4,77
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	270,50	84,56	152,83
	Eficiência Coulômbica (%)	31,28	1,78	*
	Resistência Interna ( $\Omega$ )	28,32	106,98	57,36
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	80,00	440,00	*
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mW.h/gCQOremovido)	18,55	0,33	*
	Velocidade de remoção de CQO (mg O <sub>2</sub> /L.h)	6,66	36,67	*
	% Remoção de CQO	1,32	10,89	*
<b>EBCT = 3 h</b>	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	4,32	4,43	2,08
	Densidade de Corrente (mA/m <sup>2</sup> )	130,41	192,56	132,96
	Eficiência Coulômbica (%)	30,16	6,85	*
	Resistência Interna ( $\Omega$ )	41,06	96,89	155,43
	Diferença do CQO do afluente pelo efluente (mg/L)	40,00	260,00	*
	Energia Produzida por grama de CQO removida (mW.h/gCQOremovido)	2,16	0,72	*
	Velocidade de remoção de CQO (mg O <sub>2</sub> /L.h)	13,33	86,67	*
	% Remoção de CQO	0,84	6,07	*

\*Impossibilidade do cálculo destes valores, pois os CQOs presentes no afluente foram inferiores aos do efluente

No caso do PS os principais parâmetros de análise de desempenho das CCM foram inconclusivos, devido à enorme discrepância entre eles, como apresentado na Tabela 3, e a sua comparação no conjunto de gráficos da Figura 19. Como mencionado na legenda da tabela, foi impossível o cálculo de certos parâmetros devido aos valores de CQO presentes no afluente serem inferiores aos de saída do efluente, isto pode ter ocorrido devido à enorme carga orgânica presente no afluente, provocando a precipitação de certos compostos presentes no soro dentro da coluna, por isso todos os valores dos parâmetros calculados não podem ser levados em consideração. Esta precipitação pode ter ocorrido, por não se ter efetuado um tratamento prévio do soro de queijo (Nasirahmadi and Safekordi, 2012, 2011).



**Figura 19:** Principais parâmetros de desempenho das CCMs em relação ao PS. **A:** Eficiência coulômbica; **B:** Densidade de potência; **C:** Remoção CQO; **D:** Resistência interna; todos em função ao EBCT/concentração de substrato

## 4. Conclusões

Para uma aplicação em larga escala da tecnologia de CCM é necessário um vasto conhecimento sobre o seu desempenho, provocando assim a necessidade da elaboração de vários estudos.

Este trabalho experimental teve como objetivo imediato a construção de uma base de conhecimento do comportamento dos protótipos e a sua resposta a alterações nos parâmetros de operação como a concentração do afluente, EBCT e o tipo de matéria prima utilizada, de forma a facilitar a análise dos resultados de um estudo cinético posterior.

Ao longo de todo o trabalho foi necessário ultrapassar diversos desafios, mas principalmente durante a fase de reativação/restauração dos protótipos de CCM que se encontravam já há um ano armazenados a 4 °C.

Pode-se concluir que o tipo de construção dos protótipos de CCM constituídos por uma câmara tubular anódica preenchida com carbono ativado granular (GAC) e com um cátodo de ar, permitem comprovar a possibilidade da transformação de energia química contida na matéria orgânica das águas residuais diretamente em energia elétrica, e que esta depende em grande parte da carga orgânica e da natureza do afluente.

Tanto a alteração da concentração de acetato de sódio tri-hidratado como substrato ou a ausência de adição do mesmo, assim como do EBCT comprovaram ser fatores de grande influência e que devem ser tidos em conta nos estudos das CCMs.

Os melhores valores obtidos relativamente à remoção de CQO cerca de 86% ocorreram para a concentração máxima de substrato (2,27 g/L de acetato de sódio tri-hidratado) e para o EBCT máximo estudado (36h), estando próximos dos valores exigidos na legislação portuguesa para o tratamento de efluentes (90%). Já os valores de potência obtidos foram relativamente baixos, sendo o mais alto de 9,23 mW/m<sup>2</sup> para a concentração máxima de substrato e para o EBCT de 3 h. A EC apresentou os melhores resultados, cerca de 37%, para os ensaios sem adição de substrato com um EBCT de 12 h.

Aquando da utilização do soro de queijo como substrato, o estudo foi inconclusivo, uma das razões para este acontecimento passa pela elevada taxa de matéria orgânica presente no soro. Pensa-se que um tratamento prévio do soro poderia ter evitado estes resultados.

Por fim os resultados obtidos fornecem um conhecimento valioso sobre a operação e manutenção deste tipo de sistemas. As CCM são uma tecnologia bastante

eficaz e apesar de a sua aplicação em larga escala ainda não se encontrar ao nosso alcance, esta é uma tecnologia promissora e com a pressão progressiva sobre as energias renováveis e o meio ambiente com certeza muitos irão contribuir para o desenvolvimento desta tecnologia.

## 5. Perspetivas Futuras

Os resultados obtidos neste estudo abrem perspetivas para continuar a melhorar estratégias com o intuito de aplicar esforços para reduzir a procura energética no que toca ao sector de tratamentos de Águas Residuais e outros efluentes. Estes resultados permitiram uma melhor compreensão da influência de parâmetros como o EBTC e a concentração do afluente sobre os CCMs, contudo seria uma mais valia automatizar os procedimentos para um melhor controlo da estabilidade das CCMs, permitindo medições e respetivo registo com mais frequência e precisão, apesar de isso implicar custos de montantes elevados, a automatização dos procedimentos é fundamental e deve ser tida em conta.

Seria interessante a realização de uma análise ao ciclo de vida dos materiais que compõem o sistema de CCMs, de forma a estabelecer a relação entre a estabilidade do desempenho e a degradação do material ao longo do tempo, adquirindo conhecimentos para proporcionar um tempo de utilização mais elevado permitindo o aumento de escala.

Como cada fluxo de resíduos, seja industrial, doméstico ou residencial tem uma composição única e complexa, um maior conhecimento sobre a sua composição pode permitir a adaptação do sistema de CCMs para cada resíduo, uma vez que esta tecnologia não vai certamente ser a resposta para todas as operações de tratamento de efluentes.

## 6. Referencias Bibliográficas

- Ahn, Y., Logan, B.E., 2012. A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 93, 2241–2248. doi:10.1007/s00253-012-3916-4
- Annaduzzaman, M., Malovany, A., Owusu-agyeman, I., 2012. MICROBIAL FUEL CELLS : A NEW SOURCE OF RENEWABLE ENERGY FROM WASTE WATER TREATMENT 2012, 12–14.
- Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Bebelis, S., Lyberatos, G., 2009. Using Cheese Whey As a Source of Energy in a Microbial Fuel Cell. 11th Int. Conf. Environ. Sci. Technol. 3–5.
- Babauta, J., Renslow, R., Lewandowski, Z., Beyenal, H., 2012. Electrochemically active biofilms: facts and fiction. A review. *Biofouling* 28, 789–812. doi:10.1080/08927014.2012.710324
- Baranitharan, E., Khan, M.R., Prasad, D.M.R., Teo, W.F.A., Tan, G.Y.A., Jose, R., 2015. Effect of biofilm formation on the performance of microbial fuel cell for the treatment of palm oil mill effluent. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 38, 15–24. doi:10.1007/s00449-014-1239-9
- Bullen, R.A., Arnot, T.C., Lakeman, J.B., Walsh, F.C., 2006. Biofuel cells and their development. *Biosens. Bioelectron.* 21, 2015–2045. doi:10.1016/j.bios.2006.01.030
- Carvalho, F., Prazeres, A.R., Rivas, J., 2013. Science of the Total Environment Cheese whey wastewater : Characterization and treatment 446, 385–396.
- Cheng, S., Liu, H., Logan, B.E., 2006. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochem. commun.* 8, 489–494. doi:10.1016/j.elecom.2006.01.010
- Davis, F., Higson, S.P.J., 2007. Biofuel cells-Recent advances and applications. *Biosens. Bioelectron.* 22, 1224–1235. doi:10.1016/j.bios.2006.04.029
- Deval, A., Dikshit, A.K., 2013. Construction, Working and Standardization of Microbial Fuel Cell. *APCBEE Procedia* 5, 59–63. doi:10.1016/j.apcbee.2013.05.011
- Dominguez-Benetton, X., Sevda, S., Vanbroekhoven, K., Pant, D., 2012. The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems. *Chem. Soc. Rev.* 41, 7228–46. doi:10.1039/c2cs35026b
- Du, Z., Li, H., Gu, T., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnol. Adv.* 25, 464–482. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.05.004
- Eaktasang, N., Kim, D., Lee, J.W., Park, K.Y., Kim, H.S., 2012. Enhancement of Electron Transfer by Electrochemical Treatment of Electrode in the Microbial Fuel Cell 44–46.
- Fornero, J.J., Rosenbaum, M., Angenent, L.T., 2010. Electric power generation from municipal, food, and animal wastewaters using microbial fuel cells. *Electroanalysis* 22, 832–843. doi:10.1002/elan.200980011

- Franks, A.E., Nevin, K.P., 2010. Microbial Fuel Cells, A Current Review. *Energies* 21. doi:10.3390/en3050899
- Ghangrekar, M.M., Shinde, V.B., 2008. Simultaneous sewage treatment and electricity generation in membrane-less microbial fuel cell. *Water Sci. Technol.* 58, 37–43. doi:10.2166/wst.2008.339
- Guo, K., Hassett, D.J., Gu, T., 2012. *Microbial Fuel Cells : Electricity Generation from Organic Wastes by Microbes.*
- Halakoo, E., Khademi, A., Ghasemi, M., Yusof, N.M., Gohari, R.J., Ismail, A.F., 2015. Production of sustainable energy by carbon nanotube/platinum catalyst in microbial fuel cell. *Procedia CIRP* 26, 473–476. doi:10.1016/j.procir.2014.07.034
- Hays, S., Zhang, F., Logan, B.E., 2011. Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater. *J. Power Sources* 196, 8293–8300. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.027
- He, Z., Minteer, S.D., Angenent, L.T., 2005. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5262–5267. doi:10.1021/es0502876
- Heijne, A., 2010. *Improving the cathode of a Microbial Fuel Cell for efficient electricity production*, SciencesNew York.
- Hernández-Fernández, F.J., Pérez De Los Ríos, A., Salar-García, M.J., Ortiz-Martínez, V.M., Lozano-Blanco, L.J., Godínez, C., Tomás-Alonso, F., Quesada-Medina, J., 2015. Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Process. Technol.* 138, 284–297. doi:10.1016/j.fuproc.2015.05.022
- Jiang, D., Curtis, M., Troop, E., Scheible, K., McGrath, J., Hu, B., Suib, S., Raymond, D., Li, B., 2011. A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the power production in wastewater treatment. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 876–884. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.074
- Jiang, D., Li, B., 2009. Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. *Biochem. Eng. J.* 47, 31–37. doi:10.1016/j.bej.2009.06.013
- João, V., 2015. *Fracionamento por processos de membranas do soro de queijo com vista ao uso na produção de bioetanol* Fracionamento por processos de membranas do soro de queijo com vista ao uso na produção de bioetanol.
- Karra, U., Manickam, S.S., Mccutcheon, J.R., Patel, N., Li, B., 2012. Power generation and organics removal from wastewater using activated carbon nanofiber ( ACNF ) microbial fuel cells ( MFCs ). *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 1588–1597. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.005
- Karra, U., Troop, E., Curtis, M., Scheible, K., Tenaglier, C., Patel, N., Li, B., 2013. Performance of plug flow microbial fuel cell (PF-MFC) and complete mixing microbial

- fuel cell (CM-MFC) for wastewater treatment and power generation. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 5383–5388. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.092
- Katuri, K.P., Scott, K., 2010. Electricity generation from the treatment of wastewater with a hybrid up-flow microbial fuel cell. *Biotechnol. Bioeng.* 107, 52–58. doi:10.1002/bit.22778
- Kim, J.R., Min, B., Logan, B.E., 2005. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 68, 23–30. doi:10.1007/s00253-004-1845-6
- Kokare, C.R., Chakraborty, S., Khopade, A.N., Mahadik, K.R., 2009. Biofilm: Importance and applications. *Indian J. Biotechnol.* 8, 159–168.
- Koushki, M., Jafari, M., Azizi, M., 2012. Comparison of ethanol production from cheese whey permeate by two yeast strains. *J. Food Sci. Technol.* 49, 614–619. doi:10.1007/s13197-011-0309-0
- Li, W., Sheng, G., Liu, X., Yu, H., 2011. Bioresource Technology Recent advances in the separators for microbial fuel cells 102, 244–252. doi:10.1016/j.biortech.2010.03.090
- Li, X., Hu, B., Suib, S., Lei, Y., Li, B., 2011. Electricity generation in continuous flow microbial fuel cells (MFCs) with manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) cathodes. *Biochem. Eng. J.* 54, 10–15. doi:10.1016/j.bej.2011.01.001
- Lin, B., Braster, M., Breukelen, B.M. Van, Verseveld, H.W. Van, Westerhoff, H. V, Ro, W.F.M., Al, L.I.N.E.T., Icrobiol, A.P.P.L.E.N.M., 2005. Geobacteraceae Community Composition Is Related to Hydrochemistry and Biodegradation in an Iron-Reducing Aquifer Polluted by a Neighboring Landfill † 71, 5983–5991. doi:10.1128/AEM.71.10.5983
- Lin, C.W., Wu, C.H., Huang, W.T., Tsai, S.L., 2015. Evaluation of different cell-immobilization strategies for simultaneous distillery wastewater treatment and electricity generation in microbial fuel cells. *Fuel* 144, 1–8. doi:10.1016/j.fuel.2014.12.009
- Liu, H., Cheng, S., 2005. Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell 39, 658–662.
- Liu, H., Grot, S., Logan, B.E., 2005. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4317–4320. doi:10.1021/es050244p
- Liu, H., Logan, B.E., 2004. Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4040–4046.
- Liu, H., Ramnarayanan, R., 2004. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell 38, 2281–2285.
- Liu, H., Ramnarayanan, R., Logan, B.E., 2004. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2281–2285.

- Liu, J., Qiao, Y., Lu, Z.S., Song, H., Li, C.M., 2012. Enhance electron transfer and performance of microbial fuel cells by perforating the cell membrane. *Electrochem. commun.* 15, 50–53. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.018
- Logan, B.E., 2010. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 1665–1671. doi:10.1007/s00253-009-2378-9
- Logan, B.E., 2008. Microbial Fuel Cells, *Treatise on Water Science*. doi:10.1016/B978-0-444-53199-5.00098-1
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5181–5192. doi:10.1021/es0605016
- Logan, B.E., Regan, J.M., 2006. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.* 14, 512–518. doi:10.1016/j.tim.2006.10.003
- Lovley, D.R., 2006. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Curr. Opin. Biotechnol.* 17, 327–332. doi:10.1016/j.copbio.2006.04.006
- Malovanyy, A., Annaduzzaman, M., Owusu-Agyeman, I., 2015. Microbial fuel cells: a new source of energy from WWT 527–555. doi:10.1016/B978-0-444-63357-6.00018-3
- Mendes, V., 2013. MONTAGEM DE UM SISTEMA LABORATORIAL DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA APROVEITAMENTO ENERGÉTICO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS 133.
- Middaugh, J., Cheng, S., Liu, W., 2006. How to Make Cathodes with a Diffusion Layer for Single-Chamber Microbial Fuel Cells. *Glass*.
- Najafpour, G.D., Tajallipour, M., Komeili, M., Mohammadi, M., 2009. Kinetic model for an up-flow anaerobic packed bed bioreactor : Dairy wastewater treatment 8, 3590–3596.
- Nasirahmadi, S., Safekordi, A.A., 2012. Enhanced electricity generation from whey wastewater using combinational cathodic electron acceptor in a two-chamber microbial fuel cell. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 9, 473–478. doi:10.1007/s13762-012-0063-5
- Nasirahmadi, S., Safekordi, a. a., 2011. Whey as a substrate for generation of bioelectricity in microbial fuel cell using E.coli. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8, 823–830. doi:10.1007/BF03326265
- Oh, S.T., Kim, J.R., Premier, G.C., Lee, T.H., Kim, C., Sloan, W.T., 2010. Sustainable wastewater treatment: how might microbial fuel cells contribute. *Biotechnol. Adv.* 28, 871–881. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.07.008
- Oliveira, V.B., Simões, M., Melo, L.F., Pinto, A.M.F.R., 2013. Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochem. Eng. J.* 73, 53–64. doi:10.1016/j.bej.2013.01.012
- Osman, M.H., Shah, A.A., Walsh, F.C., 2010. Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial. *Biosens. Bioelectron.* 26, 953–963. doi:10.1016/j.bios.2010.08.057

- Park, D.H., Zeikus, J.G., 2003. Improved Fuel Cell and Electrode Designs for Producing Electricity from Microbial Degradation. doi:10.1002/bit.10501
- Parkash, A., 2016. Microbial Fuel Cells: A Source of Bioenergy. *J. Microb. Biochem. Technol.* 8, 247–255. doi:10.4172/1948-5948.1000293
- Potter, M.C., 1911. Electrical Effects accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proc. R. Soc. London Ser. B* 652, 260–276. doi:doi:10.1098/rspb.1922.0022
- Potter, M.C., 1910. On the difference of potential due to the vital activity of microorganisms. *Proc. Durham Univ. Phil. Soc.* 3, 245–249.
- Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabré, M., Balaguer, M.D., Colprim, J., 2010. Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 101, 9594–9599. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.082
- Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., Verstraete, W., 2005. Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8077–8082.
- Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 23, 291–298. doi:10.1016/j.tibtech.2005.04.008
- Rahimnejad, M., Adhami, A., Darvari, S., Zirepour, A., Oh, S.-E., 2015. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexandria Eng. J.* 54, 745–756. doi:10.1016/j.aej.2015.03.031
- Rodrigo, M.A., Cañizares, P., García, H., Linares, J.J., Lobato, J., 2009. Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 100, 4704–4710. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.073
- Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J., Buisman, C.J.N., 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol.* 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. *Biochem. Eng. J.* 62, 8–16. doi:10.1016/j.bej.2011.12.006
- Schechter, M., Schechter, A., Rozenfeld, S., Efrat, E., Cahan, R., 2014. Anode Biofilm. *Technol. Appl. Microb. Fuel Cells* 57–75. doi:10.5772/58432
- Schroder, U., 2007. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Phys Chem Chem Phys* 9, 2619–2629. doi:10.1039/b703627m
- Sleutels, T.H.J.A., Darus, L., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2011. Effect of operational parameters on Coulombic efficiency in bioelectrochemical systems. *Bioresour. Technol.* 102, 11172–11176. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.078
- Sonune, A., Ghate, R., 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* 167, 55–63. doi:10.1016/j.desal.2004.06.113
- Walter, X.A., Forbes, S., Greenman, J., Ieropoulos, I.A., 2016. From single MFC to cascade configuration: The relationship between size, hydraulic retention time and power

density. *Sustain. Energy Technol. Assessments* 14, 74–79. doi:10.1016/j.seta.2016.01.006

Wei, Y., Van Houten, R.T., Borger, A.R., Eikelboom, D.H., Fan, Y., 2003. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Res.* 37, 4453–4467. doi:10.1016/S0043-1354(03)00441-X

You, S.J., Zhao, Q.L., Jiang, J.Q., Zhang, J.N., 2006. Treatment of domestic wastewater with simultaneous electricity generation in microbial fuel cell under continuous operation. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 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. *Bioresour. Technol.* 117, 172–179. doi:10.1016/j.biortech.2012.04.078

Zafar, S., Owais, M., 2006. Ethanol production from crude whey by *Kluyveromyces marxianus*. *Biochem. Eng. J.* 27, 295–298. doi:10.1016/j.bej.2005.05.009

Zhang, X., Cheng, S., Huang, X., Logan, B.E., 2010. The use of nylon and glass fiber filter separators with different pore sizes in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 3, 659. doi:10.1039/b927151a

Zhang, X., Cheng, S., Liang, P., Huang, X., Logan, B.E., 2011. Scalable air cathode microbial fuel cells using glass fiber separators, plastic mesh supporters, and graphite fiber brush anodes. *Bioresour. Technol.* 102, 372–375. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.090

Zhang, X., Cheng, S., Wang, X., Huang, X., Logan, B.E., 2009. Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8456–8461. doi:10.1021/es901631p

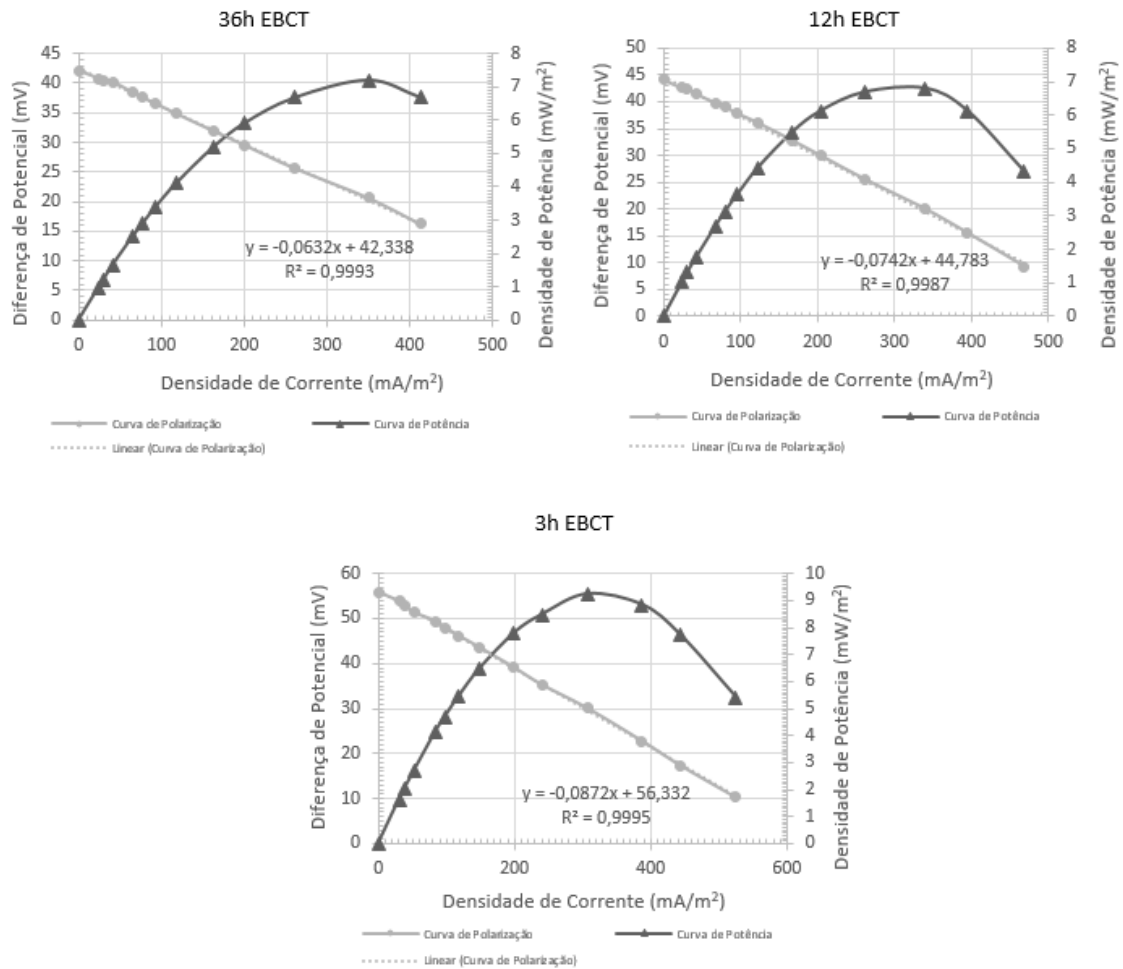
Zhang, X., Shi, J., Liang, P., Wei, J., Huang, X., Zhang, C., Logan, B.E., 2013. Power generation by packed-bed air-cathode microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 142, 109–114. doi:10.1016/j.biortech.2013.05.014

Zhuang, L., Zheng, Y., Zhou, S., Yuan, Y., Yuan, H., Chen, Y., 2012. Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 106, 82–88. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.019

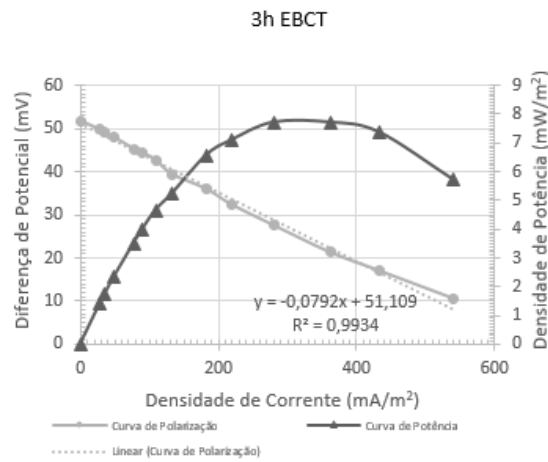
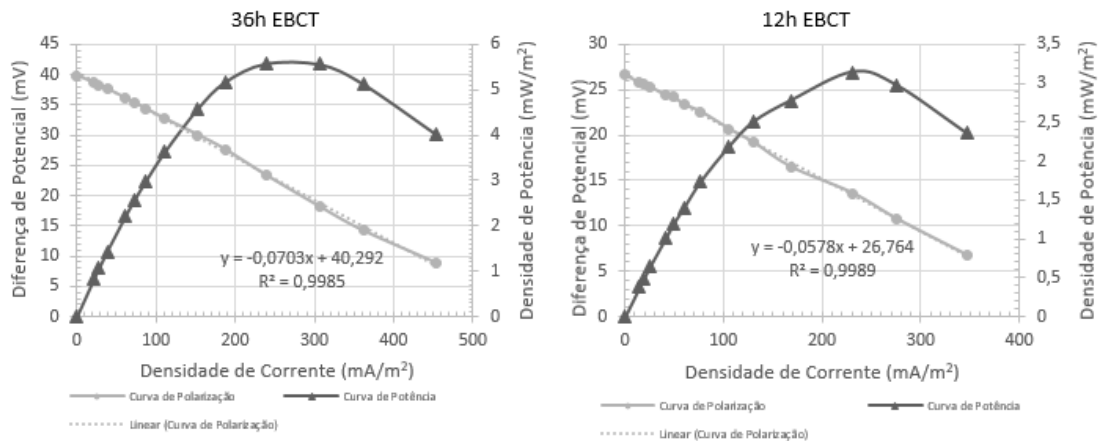
## 7. Anexos

### Curvas de Polarização e de Potência de todos os ensaios experimentais

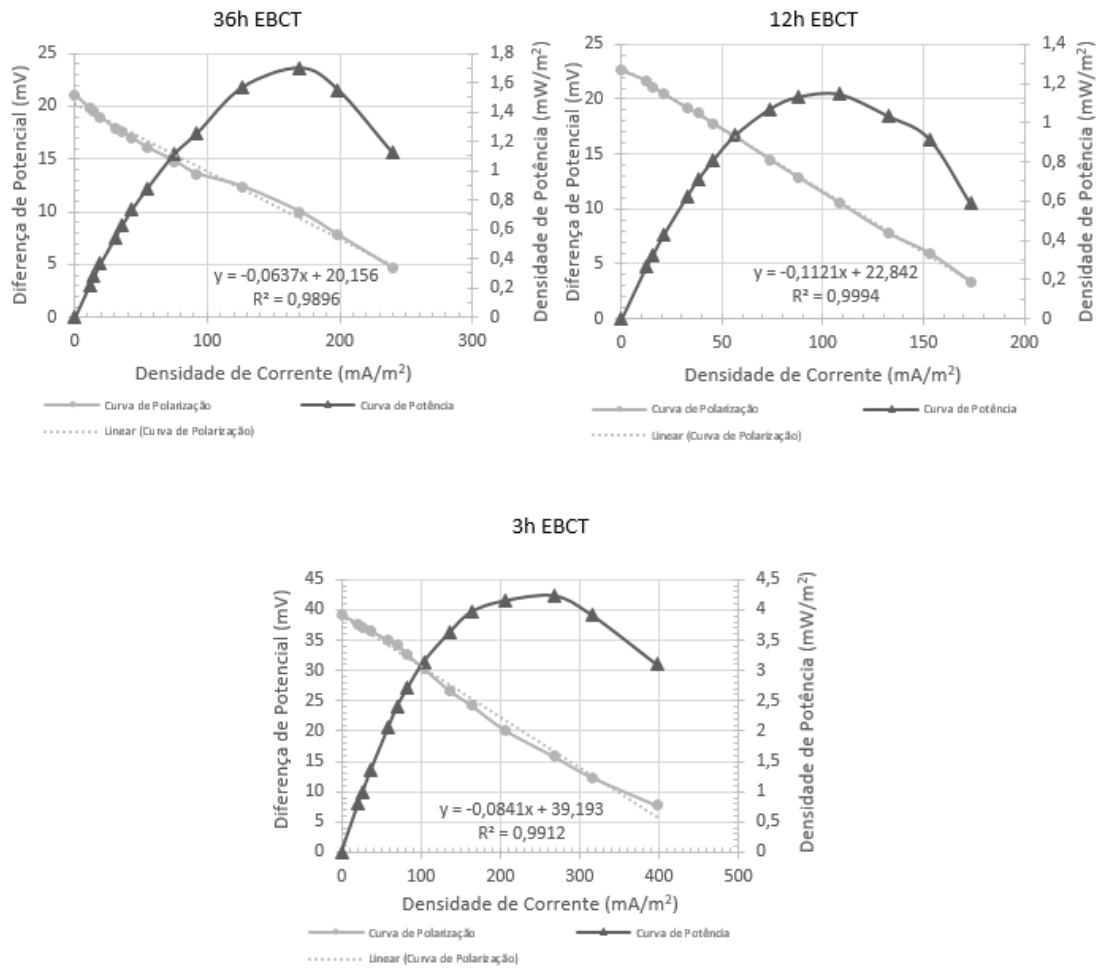
Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo 1 com uma concentração de 2,27g/L de Acetato de Sódio tri-hidratado, nos vários EBCT



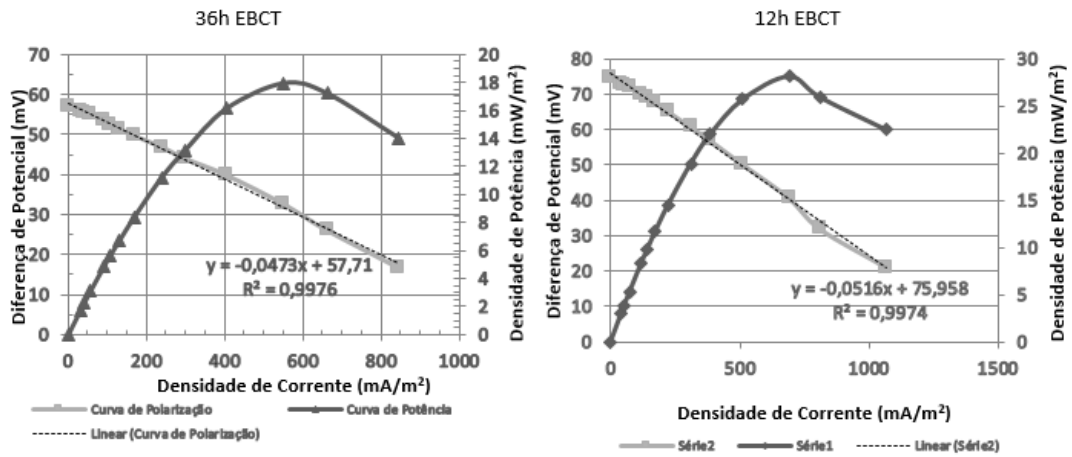
Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo 1 com uma concentração de 1,14g/L de Acetato de Sódio tri-hidratado, nos vários EBCT



Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo 1 com uma concentração de ausência de Acetato de Sódio tri-hidratado, nos vários EBCT

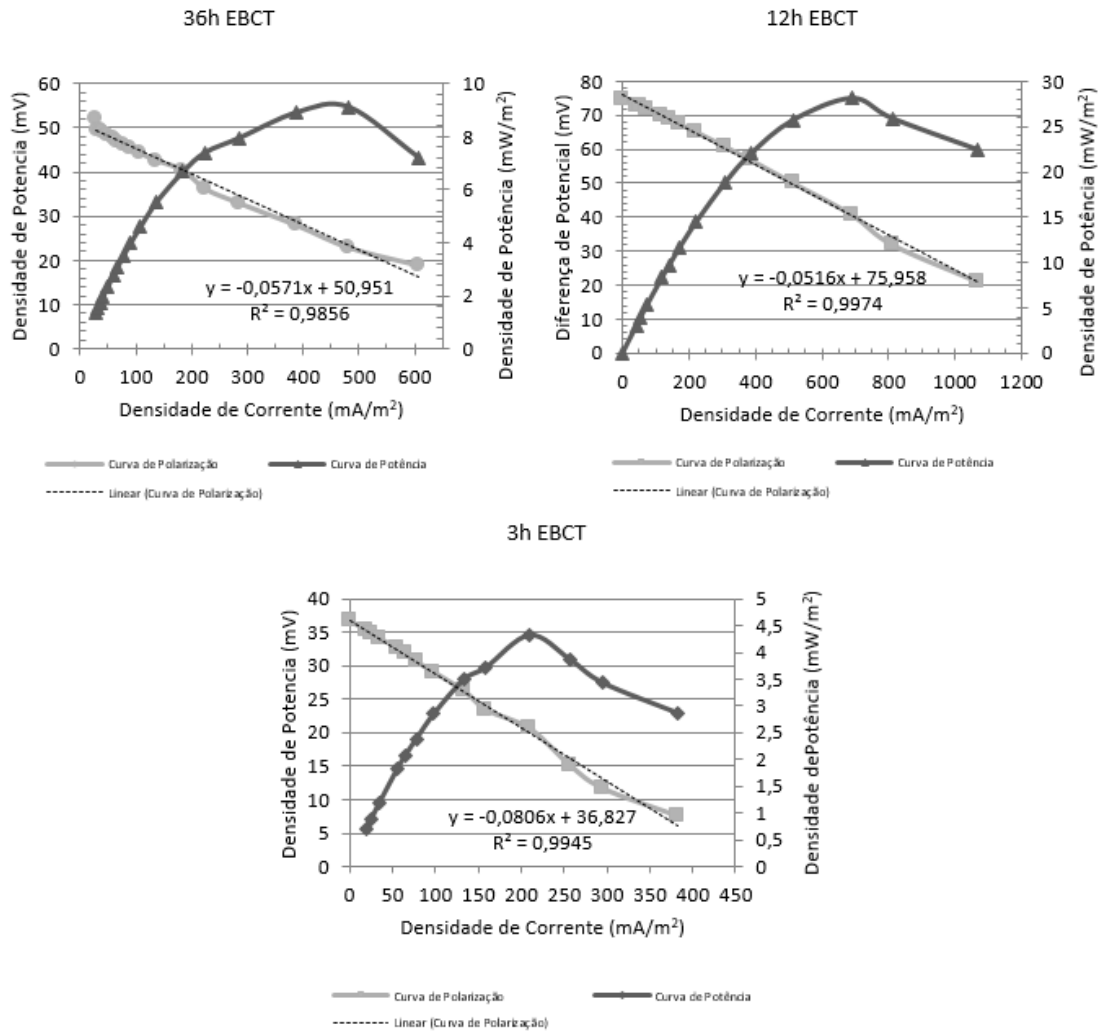


Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo 2 com uma concentração de 2,27g/L de Acetato de Sódio tri-hidratado, nos vários EBCT

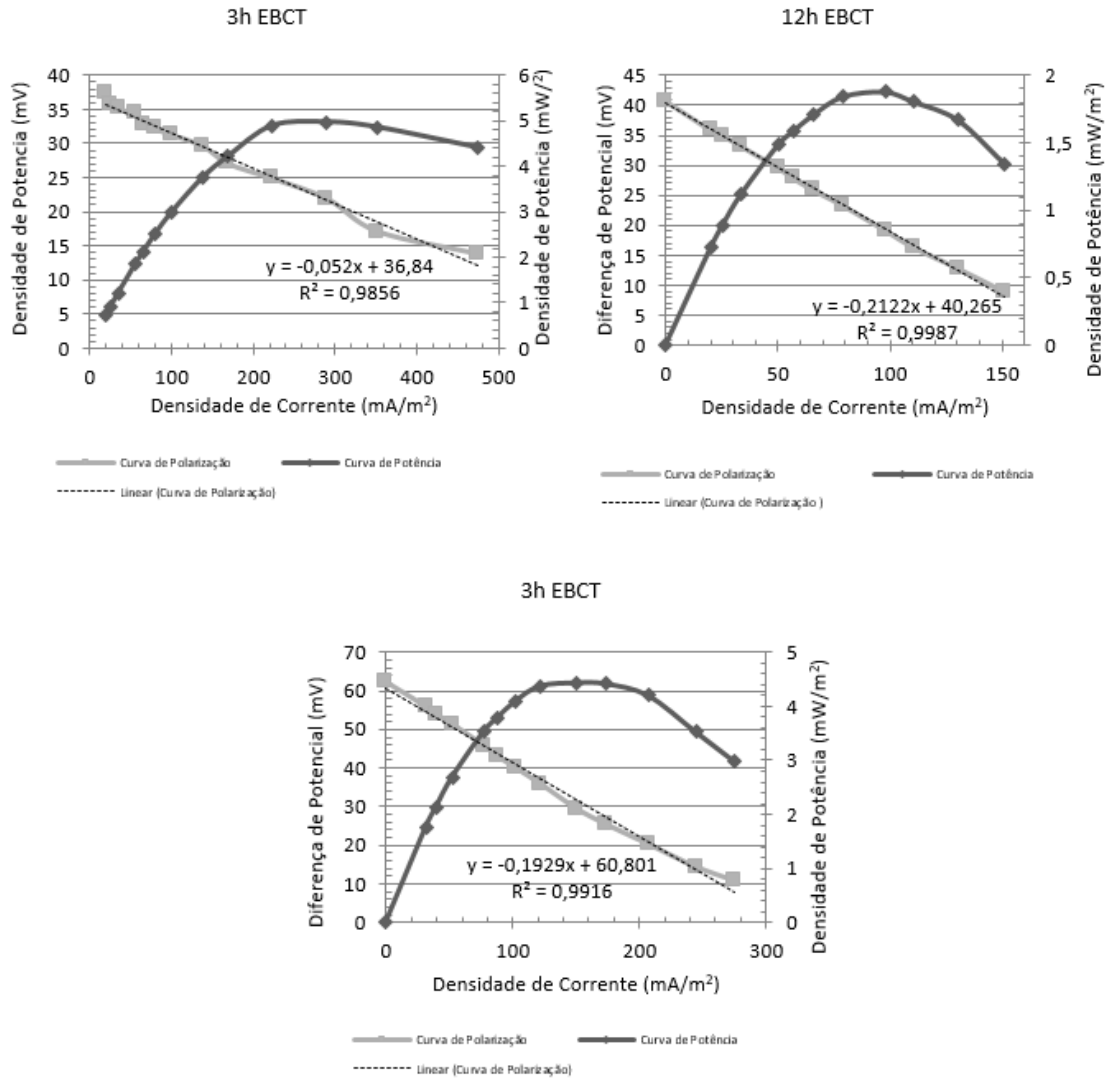


Não foi possível a realização das restantes curvas de polarização e de potência para os restantes ensaios do protótipo 2

Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo S com uma concentração de Soro de queijo 1:10, nos vários EBCT



Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo S com uma concentração de Soro de queijo 1:20, nos vários EBCT



Gráficos ilustrativos dos ensaios realizados para o protótipo S com uma concentração sem adição de Soro, nos vários EBCT

