



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO REGIME HIDRÁULICO
NA PRODUÇÃO DE ENERGIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA**

Engenheira de Alimentos Marcy Heli Paiva Rodrigues

Rio Grande

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO REGIME HIDRÁULICO
NA PRODUÇÃO DE ENERGIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA**

Dissertação apresentado à Universidade Federal do Rio Grande como parte dos requisitos para obtenção do Título de mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Butierres Santana

Rio Grande
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jurema e Luiz Carlos, por sempre me incentivarem e me dar todo apoio necessário para eu ir em busca de meus sonhos.

Às minhas amigas, Camila e Josiane, pelos momentos de alegria e descontração, por tornarem esta jornada mais leve e divertida.

À Michele Moraes de Souza, por toda ajuda e ensinamentos. Pela disponibilidade em me ajudar a qualquer momento. Por ser um anjo na minha vida e me dar os melhores conselhos e força para seguir em frente. Tu és um exemplo de profissional que quero seguir.

À técnica de laboratório Rejane Martins, por toda ajuda durante o início do meu mestrado, empréstimo de equipamentos e reagentes. Por sempre estar disposta a me auxiliar em tudo que precisei.

À Paola Silveira Moraes, por me permitir dar continuação ao seu trabalho, pelo auxílio e disponibilidade de solucionar minhas dúvidas.

Ao meu orientador Fabricio Butierres Santana, por todos os ensinamentos e pela oportunidade. Por ter acreditado em mim e confiado que eu seria capaz de cumprir meu mestrado com êxito.

Aos professores da pós-graduação por todo conhecimento e aprendizado passado.

À Universidade Federal do Rio Grande e a FAPERGS pela formação profissional e a bolsa de estudos.

RESUMO

Os avanços tecnológicos dos últimos séculos nas áreas da indústria e saúde acarretaram a um aumento exponencial da população mundial exigindo assim uma maior demanda energética. Uma alternativa viável para contornar os problemas energéticos e ambientais se encontra nas células combustíveis microbianas (CCM), que são capazes de oxidar combustíveis no ânodo e reduzir oxigênio no cátodo de modo que a energia química possa ser convertida em energia elétrica. O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da fluidização do leito de partículas anódicas na produção de energia elétrica em célula combustível microbiana, diante a variação da fração volumétrica e velocidades de escoamento. O inóculo utilizado para a operação da CCM foi oriundo do sedimento da dragagem do Porto de Rio Grande. A CCM foi alimentada com meio sintético (acetato de sódio, como doador de elétrons) e extrato orgânico oriundo de sedimento de dragagem e o cátodo foi preenchido com ferricianeto de potássio. Análises químicas e eletroquímicas foram realizadas para a caracterização do processo hidrodinâmico e elétrico da CCM. O declínio da resistência externa e a variação da fração volumétrica do leito em todas as condições hidrodinâmicas proporcionou o aumento do desempenho da CCM. Quando a célula foi operada com fração volumétrica 0,6 e 0,7 obteve-se os melhores resultados de densidade de corrente e densidade de potência, $0,25 \text{ Am}^{-2}$ e $0,12 \text{ Wm}^{-2}$, respectivamente, sendo assim, foi realizada a substituição do meio de cultivo sintético por efluente natural, obtido do processo de extração de compostos orgânicos do sedimento de dragagem. A Eficiência Coulomb da CCM apresentou as melhores condições quando foi operada com fração volumétrica 0,7 atingindo 13% de eficiência. Por outro lado, a Eficiência de Remoção de matéria orgânica apresentou maior eficiência com fração volumétrica 0,5 atingindo 28,24% de eficiência.

Palavras-chave: Célula combustível microbiana. Fluidização. Sedimento. Velocidade.

ABSTRACT

The technological advances of the last centuries in the industry and health areas lead to an exponential increase of the world population, demanding a larger energy demand. A viable alternative to solve the environmental and energetic problems is in the microbial fuel cells (MFC) that are capable of oxidizing fuels in the anode and reduce oxygen in the cathode in a way that the chemical energy can be converted in electric energy. The present work has as its goal to study the effects of the bed fluidization of anodic particles in the production of electric energy in a microbial fuel cell, facing the variation of the volume fraction and the flow velocity. The inoculum utilized for the operation of the MFC derived from the dredged sediment of the Rio Grande Port. The MFC was fed with a synthetic mean (sodium acetate, as an electron donator) and organic extract from the dredge sediment and the cathode was filled with potassium ferricyanide. Chemical and electrochemical analysis were made for the characterization of the hydrodynamic and electrochemical process of the MFC. The decrease of the external resistance and the variation of the volume fraction of the bed in all the hydrodynamic conditions lead to an increase of the MFC performance. When the cell was operated with a volume fraction of 0,6 e 0,7, best results were obtain of current and power density, $0,25 \text{ Am}^{-2}$ and $0,12 \text{ Wm}^{-2}$, respectively, nonetheless, a replacement of the cultivate mean was made to a natural effluent, from the process of the organic compounds of the dredged sediment. The Coulomb efficiency of the MFC-LF presented the best conditions when operated with a volume fraction of 0,7 with 13 % of efficiency. In the other hand, the Efficiency of Removal of the organic matter presented better efficiency with volume fraction of 0,5 achieving 28,24 % of efficiency.

Keywords: Microbial Fuel Cell. Fluidization. Sediment. Velocity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de uma célula combustível microbiana.	19
Figura 2- Classificação da CCM em diferentes critérios.	22
Figura 3- Reações ocorrentes no compartimento anódico.	24
Figura 4- Mecanismo de transferência de elétrons. (a) Contato direto (b) Mediadores (c) nanofios.	26
Figura 5- Ilustração do crescimento do biofilme exoeletrogênico e aumento da atividade.	30
Figura 6- Estágios de fluidização (a) leito fixo (b) leito expandido (c) fluidização mínima (d) fluidização homogênea.	31
Figura 7- Perda de carga em função da velocidade do ar.	33
Figura 8- Representação esquemática para obtenção da velocidade mínima de fluidização.	34
Figura 9- Diagrama de Nyquist.	38
Figura 10- Diagrama de Bode (a) logaritmo do modulo da impedância em função da frequência (b) ângulo de fase (Θ) em função da frequência.	39
Figura 11- Fluxograma do processo.	40
Figura 12- Ilustração do sistema operacional da CCM.	41
Figura 13- Curva fluidodinâmica para fração volumétrica 0,5.	47
Figura 14- Curva fluidodinâmica para fração volumétrica 0,6.	48
Figura 15- Curva fluidodinâmica para fração volumétrica 0,7.	48
Figura 16- Densidade de corrente em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	50
Figura 17- Densidade de potência em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	51
Figura 18- Gráfico de erros para potência na fração volumétrica 0,5.	52
Figura 19- Densidade de corrente em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	53
Figura 20- Densidade de potência em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	53
Figura 21- Gráfico de erros para potência na fração volumétrica 0,6.	54
Figura 22- Densidade de corrente em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	55
Figura 23- Densidade de potência em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	55
Figura 24- Gráfico de erros para potência na fração volumétrica 0,7.	56
Figura 25- Coulombs totais para cada resistência de estudo.	59
Figura 26- Densidade de corrente na fração volumétrica 0,5 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	60
Figura 27- Densidade de potência na fração volumétrica 0,5 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	60

Figura 28- Densidade de corrente na fração volumétrica 0,6 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	62
Figura 29- Densidade potência na fração volumétrica 0,6 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	62
Figura 30- Densidade de corrente na fração volumétrica 0,7 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	63
Figura 31- Densidade potência na fração volumétrica 0,7 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	64
Figura 32- Relação entre a expansão do leito e a potência gerada pela CCM.....	66
Figura 33- Relação entre a expansão do leito e os Coulombs totais.	67
Figura 34- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7 com $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.....	68
Figura 35- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7.	70
Figura 36- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,5 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.....	72
Figura 37- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,6 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.....	73
Figura 38- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,7 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.....	74
Figura 39- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,5.	76
Figura 40- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,6.	77
Figura 41- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,7.	78
Figura 42- Densidade de corrente.....	80
Figura 43- Densidade de potência.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tipos de sedimentos encontrados no estuário e regiões de ocorrência.....	17
Tabela 2- Relação entre altura final do leito e a altura inicial.	49
Tabela 3- Comparação com outros autores.	51
Tabela 4- Valores médios de densidade de corrente para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	57
Tabela 5- Valores médios de densidade de potência para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	57
Tabela 6- Resultados de DQO, eficiência de remoção e eficiência Coulomb.	58
Tabela 7- Valores médios de densidade de corrente para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ nas frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7.....	64
Tabela 8- Valores médios de densidade de potência para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ nas porosidades 0,5, 0,6 e 0,7.	65
Tabela 9- Valores de R_{ohm} para a fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7 com $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	69
Tabela 10- Valores de R_{ohm} para as frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	75
Tabela 11- Valores de RTC para as frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7 com	75
Tabela 12- Variação do pH durante a alimentação da CCM.....	81
Tabela 13- Resultados de DQO, eficiência de remoção e eficiência Coulomb obtidos a partir da substituição gradual de substrato sintético por substrato complexo.	82

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

CCM	Célula combustível microbiana
R_{ext}	Resistência externa
EC	Eficiência Coulomb
ER	Eficiência de remoção
DQO	Demanda química de oxigênio
Lf	Altura leito fixo
Le	Altura leito expandido
Lm	Altura leito fluidização mínima
Lmf	Altura leito fluidização homogênea
vmf	Velocidade mínima de fluidização
ddp	Diferncia de potencial
$V_{célula}$	Potencial da célula
I	Corrente elétrica
P	Potência elétrica
$A_{\text{ânodo}}$	área superficial do ânodo
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
$I_{médio}$	Densidade de corrente média
v	Velocidade
RTC	Resistência de transfrncia de carga

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. ENERGIA E MEIO AMBIENTE.....	16
3.1.2. Características do sedimento da dragagem.....	17
3.2. CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM).....	18
3.2.1. Modelos de CCM.....	21
3.2.2. Compartimento anódico.....	23
3.2.3. Compartimento catódico.....	24
3.2.4. Micro-organismo Exoeletrogênicos.....	25
3.3. MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS.....	25
3.3.1. Contato direto.....	26
3.3.2. Nanofios.....	27
3.3.3. Mediadores.....	27
3.4. MECANISMO DE ARMAZENAMENTO DE ELÉTRONS.....	28
3.5. CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS DE LEITO MÓVEL.....	30
3.5.1. Avaliação fluidodinâmica do leito.....	32
3.6. BIOFILME.....	34
3.7. PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS.....	36
3.7.1. Diferença de potencial (ddp), corrente, potência e Eficiência Coulomb (EC)	36
3.7.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	37
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	40
4.2. SISTEMA OPERACIONAL.....	41
4.3. ENSAIO FLUIDODINÂMICO.....	42

4.4. INOCULAÇÃO E MEIO DE CULTIVO.....	43
4.5. OBTENÇÃO DO SUBSTRATO COMPLEXO.....	43
4.6. OPERAÇÃO DA CCM.....	44
4.7. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	44
4.8. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE GRAFITE.....	44
4.8.1. Tamanho da partícula	45
4.8.2. Massa específica	45
4.8.3. Fração volumétrica.....	46
4.9. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	46
4.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. ENSAIO FLUIDODINÂMICO.....	47
5.1. STARTUP DA CCM E GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	50
5.1.2. Eficiência do processo.....	57
5.2. EFEITO DO AUMENTO DA VELOCIDADE NO DESEMPENHO DA CCM.....	59
5.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	67
5.3.1. Startup da CCM.....	67
5.3.2. Aumento da velocidade no desempenho da CCM.....	71
5.4. SUBSTITUIÇÃO DO SUBSTRATO SINTÉTICO PELO COMPLEXO	79
5.4.1. Eficiência do processo.....	81
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos dos últimos séculos nas áreas da indústria e saúde acarretaram a um aumento exponencial da população mundial exigindo assim uma maior demanda energética. Um dos principais problemas para o futuro da sociedade é a degradação do meio ambiente decorrente do uso indiscriminado dos combustíveis fósseis para a geração de energia. Além disso, as jazidas de combustíveis fósseis não são renováveis, ou seja, seu uso levará ao esgotamento (GONZALEZ, 1999). Uma alternativa para este problema é o estudo de novas tecnologias que utilizem fontes de carbono renováveis que não causem danos ao meio ambiente (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Com base nesses dados uma alternativa para contornar os problemas energéticos e ambientais se encontra nas células combustíveis microbianas (CCM), que são capazes de oxidar combustíveis no ânodo e reduzir oxigênio no cátodo de modo que a energia química possa ser convertida em energia elétrica.

Nas CCMs os micro-organismos capazes de gerar energia elétrica são denominados micro-organismo exoeletrogênicos. Estes estão presentes geralmente em sedimentos aquáticos e lodos de estações de tratamento de efluentes, quando inoculados em uma CCM atuam de forma sinérgica no consumo de matéria orgânica e geração de corrente elétrica (PHAM; AELTERMAN; VERSTRAETE, 2009; LOGAN; REGAN, 2006).

Embora a CCM seja considerada uma tecnologia promissora, a sua aplicação comercial ainda é inviável economicamente, pois gera baixas densidades de corrente elétrica e a maioria dos materiais utilizados possui um custo alto em relação ao retorno com a venda de energia elétrica (PANT et al., 2010).

Pesquisadores estão estudando formas de aperfeiçoar o desempenho das CCMs. Uma alternativa consiste na fluidização do leito anódico, pois esta técnica proporciona um maior contato entre as partículas que compõe o leito e o fluido reacional, garantindo homogeneização reacional (LIU et al., 2014a; DEEKE, 2014). Adicionalmente, este tipo de sistema pode permitir um incremento na área do eletrodo anódico, sem o consequente aumento da área de membrana, tornando o sistema mais atrativo economicamente.

Dentro deste contexto o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da expansão do leito de partículas anódicas na produção de energia elétrica em célula

combustível microbiana, diante a variação da fração volumétrica e velocidades de escoamento. Estes resultados irão definir a condição fluidodinâmica para operação da CCM com a substituição do meio de cultivo sintético por efluente natural, obtido do processo de extração de compostos orgânicos do sedimento de dragagem.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da expansão do leito de partículas anódicas na produção de energia elétrica em célula combustível microbiana, diante da variação da fração volumétrica e de velocidade de escoamento. Além disso, determinar a condição fluidinâmica mais apropriada, para substituição do meio de cultivo sintético por efluente natural, obtido do processo de extração de compostos orgânicos do sedimento de dragagem.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a influência da variação da expansão do leito anódico no desempenho da CCM, em diferentes velocidades de escoamento.
- Determinar a performance da CCM na substituição do meio sintético pelo meio complexo como fonte de energia;
- Determinar as resistências elétricas internas da CCM, nas diferentes condições estudadas, através da análise de espectroscopia de impedância.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ENERGIA E MEIO AMBIENTE

A principal fonte energética desde o início do século XVIII é originária da queima de combustíveis fósseis. Em 2013, os combustíveis fósseis corresponderam 81,6% da produção global de energia. Um dos mais graves problemas ambientais que a sociedade vem enfrentando são os elevados índices de poluição atmosférica causada pela queima dos combustíveis fósseis (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016).

Além do impacto associado ao uso direto de combustíveis fósseis, deve-se observar a quantidade de resíduos gerados durante as atividades industriais, tornando-se evidente a necessidade do tratamento e reutilização destes compostos (ALBERNAZ, 2011). Como solução para o problema crucial de sustentabilidade energética surgem as energias renováveis, tais como, as energias hidroelétricas, solar, eólica e geotérmica (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016).

A ciência vem buscando tecnologias para associar o tratamento de resíduos e geração de energia, podendo citar: a depuração anaeróbia dos efluentes domésticos e posterior utilização como biogás produzido como fonte de energia e mais recentemente as células combustíveis microbianas. As células combustíveis microbianas apresentam uma vasta potencialidade no que se refere à produção de eletricidade através da degradação da matéria orgânica. Os elétrons resultantes do metabolismo dos micro-organismos, capturados pelos eletrodos existem em ambos compartimentos da CCM, alimentam um circuito elétrico externo gerando eletricidade e assim se estabelecer como fonte alternativa e renovável de energia (DANIEL et al., 2009). A CCM apresenta a possibilidade de empregar diversos compostos como combustíveis, inclusive efluentes domésticos, industriais e sedimento marinho (LOGAN, 2008).

No sedimento marinho, oriundo da dragagem do Porto de Rio Grande, existe atividade biológica de micro-organismos associados o funcionamento de uma CCM. A

dragagem do Porto de Rio Grande, realizada entre dezembro de 2013 a janeiro de 2014 captou um volume equivalente a 1,6 milhões de m³ de sedimento marinho, necessitando um investimento de 22 milhões de reais. O volume dragado é destinado a uma área localizada a cerca de 13 milhas náuticas da costa da praia do Cassino e comporta todo o material retirado durante as dragagens de manutenção (GRANATO, 2005).

3.1.2. Características do sedimento da dragagem

A Tabela 1 apresenta os tipos de sedimentos encontrados no fundo do estuário, os mesmos mostram correlação intrínseca com a profundidade da lâmina d'água.

Tabela 1- Tipos de sedimentos encontrados no estuário e regiões de ocorrência.

Tipo de sedimento	Local de ocorrência
Arenoso	Margem lagunar e grandes bancos
Areno-siltica	Regiões adjacentes à margem lagunar e aos grandes bancos
Areno-argilosa	Parte externa dos canais e parte interna das enseadas
Mixto (Areia+silte+argila)	Enseadas (sacos) e partes externas dos canais
Siltico-argiloso	Canais e adjacências
Argilo-siltico	Canais mais profundos e zonas internas dos sacos

Fonte: GRANATO (2005).

Segundo GRANATO (2005), as porções mais profundas e mais abrigadas do estuário permitem que se estabeleçam condições de baixa energia da coluna d'água sobrejacente durante um período de tempo, necessário para depositar lama (silte e argila). Com a diminuição da profundidade de maneira progressiva ou abrupta, ocorrem zonas que contêm sedimentos com quantidades variáveis de areia, silte e argila, caracterizando os diferentes tipos de substrato. O fundo arenoso, o qual constitui o recobrimento sedimentar predominante, está associado às porções rasas, que constituem a margem lagunar e os grandes bancos, os quais estão sujeitos à ação de vagas de alta esbeltez e período curto, as quais impedem a deposição de sedimentos finos (silte e argila). Este tipo de fundo, entretanto, pode ocorrer também em canais, onde haja ação de correntes sobre o fundo devido à intensa hidrodinâmica local, como certas zonas do canal entre os molhes, Ponta dos Pescadores e adjacências de São José do Norte.

O fundo arenoso predominante na área é composto de grãos de areia, com granulometria compreendida entre 0.250 e 0.062 mm (2 a 4 *phi*), correspondendo a areia média, fina e muito fina na classificação de Wentworth. Os canais e as porções centrais das enseadas (sacos) apresentam sedimentos variando entre 0.0156 mm e 0.00049 mm (6 a 8 e > 8 *phi*), correspondendo às classes silte médio, silte fino, silte muito-fino, argila grossa, argila média, argila fina e argila muito fina. Entre estes dois tipos de fundo, encontramos tamanhos entre 0.062 mm e 0.0156 mm (4 a 6 *phi*), caracterizados como silte grosso e médio (CALLIARI, 1980).

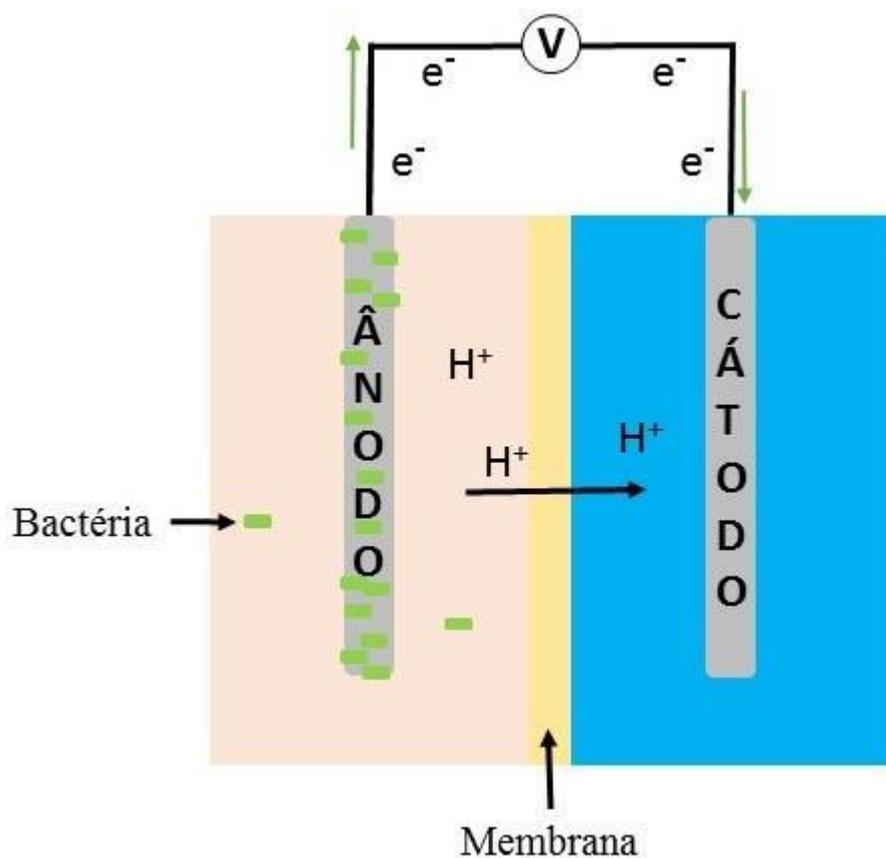
O pH dos sedimentos apresenta em geral pouca variação, a maior parte dos valores situam-se entre 7,0 a 8,0, destacando o caráter neutro a fracamente alcalino dos sedimentos de fundo. Os valores de pH inferior a 6, correspondem as zonas dos canais de navegação, com maiores teores em matéria orgânica (GRANATO, 2005).

Os sedimentos correspondem a um dos segmentos ambientais mais estáveis em termos físico e químico. Por esta razão, seus parâmetros químicos são ótimos índices do meio ambiente e são indicativos da qualidade média da água (GRANATO, 2005).

3.2. CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM)

A célula combustível microbiana é um sistema bioeletroquímico capaz de gerar eletricidade a partir da oxidação de uma variada gama de compostos, tais como, açúcares, proteínas e matéria orgânica. Um sistema bioeletroquímico pode ser definido como um processo capaz de transformar energia bioquímica diretamente em energia elétrica (PHAM et al., 2006). A célula é composta por um ânodo, um cátodo, uma membrana de troca iônica e um circuito elétrico, de acordo com a Figura 1.

Figura 1- Esquema de uma célula combustível microbiana.



Fonte: Adaptado de LOGAN et al., 2006

Os elétrons produzidos pelas bactérias a partir do substrato são transferidos para o eletrodo no ânodo (polo positivo) e o fluxo de elétrons ocorre do ânodo para o cátodo (polo negativo), que é conectado por um material condutor com uma resistência. Por convenção, corrente positiva flui do terminal positivo para o terminal negativo, direção oposta à do fluxo de elétrons (LOGAN et al., 2006).

O compartimento do ânodo é constituído por um eletrodo composto por uma superfície de carbono, coletor de eletricidade metálico e o meio de cultivo com a fonte de energia. Os micro-organismos presentes atuam como catalisadores da reação de oxirredução. O eletrodo que compõe o ânodo atua como agente redutor no processo respiratório microbiano, necessitando ter alta condutividade elétrica, biocompatibilidade e estabilidade química em solução (LOGAN 2008; MIN; CHENG; LOGAN, 2005).

Um determinado composto é oxidado no ânodo, enquanto outro é reduzido no cátodo. A diferença de potencial elétrico (ddp) entre os compartimentos promove o fluxo eletrônico (corrente elétrica), o qual é observado enquanto a reação for

termodinamicamente favorável, ou seja, enquanto a diferença da energia livre de Gibbs desenvolvida na célula possuir valor negativo (SKOOG et al., 2006).

Uma membrana permeável a íons separa fisicamente o ânodo do cátodo mantendo o contato elétrico entre os dois compartimentos. Os prótons produzidos no ânodo são transmitidos para os cátodos através da membrana, delimitando a difusão do oxigênio ou qualquer outro aceptor para o ânodo. Se a difusão do oxigênio ocorresse o resultado seria desfavorável, pois resultaria na oxidação do substrato sem a transferência de elétrons para o eletrodo. Porém a utilização de uma membrana entre o compartimento anódico e catódico, proporciona a formação de um gradiente de pH entre os dois compartimentos resultando no aumento da resistência ôhmica do sistema, limitando a performance da CCM (ALBERNAZ, 2011).

O desempenho energético de uma CCM esta ligado ao pH e a temperatura do meio. O pH necessita estar em equilíbrio em ambos os compartimentos para o desempenho da célula não ser prejudicado (ROZENDAL et al., 2007). Faixas de pH fora da neutralidade, suprimem o metabolismo microbiano, levando a queda na densidade de corrente (KIM; CHANG; GADD, 2011). Variações de temperatura provocam mudanças na cinética, natureza e distribuição dos micro-organismos (CHENG; XING; LOGAN, 2011).

As CCMs são alimentadas por uma solução de síntese como meio eletrolítico do compartimento anódico. A diferença entre as diversas soluções eletrolíticas esta no substrato de referência utilizado, entre os diversos substratos estudados pode-se destacar o acetato, a glicose e a lactose. FREGUIA (2007) e LEE(2008) observaram que o uso de substratos de referência fermentáveis, como a glicose e o etanol, provocam grande interferência de reações chamadas parasitas na flora eletroquímica. Essas reações interferem no processo de transferência de elétrons e conseqüentemente reduzem a eficiência do processo. Quando se utiliza substratos não fermentáveis, como o acetato, a interferência de reações parasitas são minimizadas, proporcionando um aumento no rendimento do sistema (FREGUIA et al., 2007; LEE et al., 2008). Adicionam-se a solução eletrolítica, sais minerais, que são essenciais para o desenvolvimento da flora bacteriana, e uma solução tampão, necessária para controlar e estabilizar o pH do sistema.

3.2.1. Modelos de CCM

Segundo ZHOU et al. (2013), as CCMs podem ser subdivididas quanto a: configuração, estrutura do reator, separação dos compartimentos, pelo tipo de fluxo e pelo tipo de cátodo.

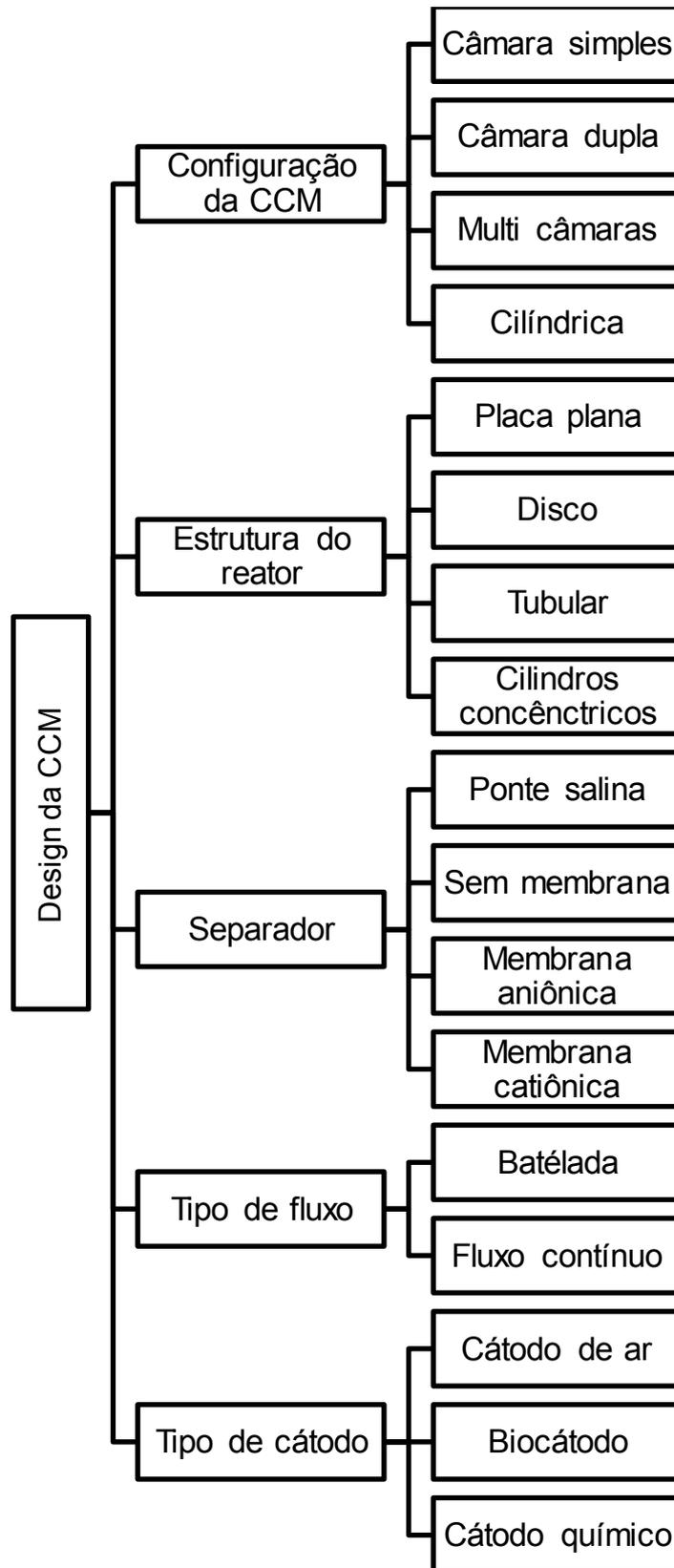
A configuração da CCM pode variar de acordo com os compartimentos que possui, pode ser de uma única câmara, câmara dupla, multicâmaras ou ainda câmaras concêntricas, de acordo com as necessidades e objetivos de sua aplicação. Uma CCM de única câmara possui somente o compartimento anódico, nesta configuração o aceptor de elétrons é o oxigênio atmosférico, cuja reação de redução ocorre na fase gasosa. As CCMs de câmara dupla, múltiplas ou concêntricas apresentam vasta aplicabilidade no tratamento de compostos que necessitam ser oxidados ou reduzidos (ZHOU et al., 2012).

Quanto à estrutura, os reatores bioeletroquímicos empregados para geração de energia podem ser: de placa plana, de disco, tubulares e de cilindros concêntricos. Esses tipos de reatores estão sendo estudados com o intuito de propor alternativas estruturais que minimizem as resistências internas do sistema (LIU et al., 2014a).

A forma de separação do ânodo e do cátodo pode ser através de ponte salina, membranas de permuta aniônica ou catiônica ou sem a presença de membrana. A separação por pontes salinas e membranas semipermeáveis serve para manter o equilíbrio eletrônico dos compartimentos (ZHOU et al., 2013).

O tipo de fluxo que o sistema é submetido pode ser de modo contínuo ou batelada. Os tipos de cátodo mais usado em uma CCM consistem em: cátodos biológicos, e são confeccionados com carbono e grafite, e cátodos químicos, constituídos de platina (LIU et al., 2014a).

Figura 2- Classificação da CCM em diferentes critérios.



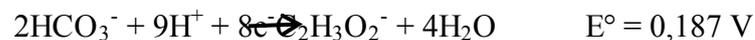
3.2.2. Compartimento anódico

O compartimento anódico, é constituído de um eletrodo insolúvel, micro-organismos, uma fonte de combustível em solução (matéria orgânica ou inorgânica) e meio de cultivo.

Os eletrodos utilizados são feitos de carbono ou grafite, pois estes oferecem um custo relativamente baixo e uma boa compatibilidade para o desenvolvimento da flora bioeletroquímica. O problema principal da utilização destes materiais é que eles apresentam uma baixa condutividade elétrica (ALBERNAZ, 2011).

Os micro-organismos do compartimento anódico pode ser uma cultura mista ou pura. A utilização de culturas mistas ocorre devido a sua maior resistência as variações ambientais, tais como, temperatura. Segundo LOGAN (2008) existe diversas espécies bacterianas presentes no biofilme anódico, as espécies predominantes são *Geobacter* e *Shewanella*, devido a sua comprovada habilidade de transferir elétrons.

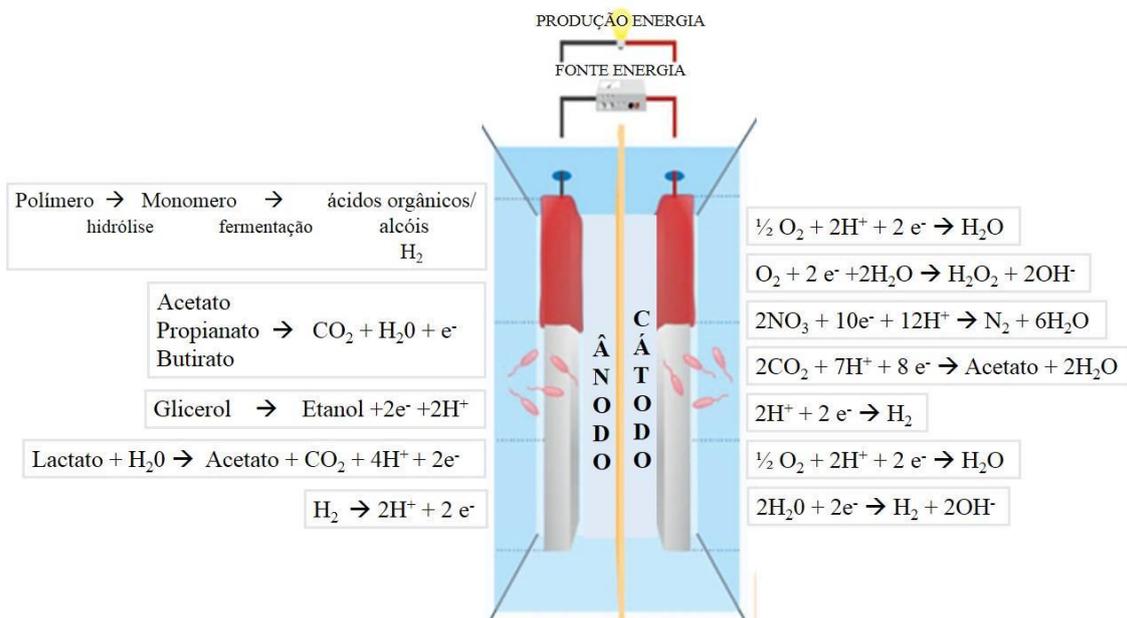
No ânodo o substrato alimentado deve oxidar-se e produzir um potencial que deve se aproximar do potencial máximo calculado para o substrato em questão que é limitado pela sua reação de oxidação. Para o acetato, tem-se a reação expressa como uma redução:



Onde E° é o potencial a 25°C e 1 atm da reação de oxidação com uma concentração de 1 g/L de acetato e $\text{pH} = 7,0$ (LOGAN, 2008).

Outras reações podem ocorrer no ânodo, todas reações são basicamente degradativas transformando material polimérico em substâncias simples, como ácidos orgânicos, hidrogênio e dióxido de carbono (KIELY; REGAN; LOGAN, 2011). As reações possíveis de ocorrer no compartimento anódico estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3- Reações ocorrentes no compartimento anódico.



Fonte: Adaptado de LOGAN; RABAEY, 2013.

3.2.3. Compartimento catódico

O cátodo tem função de receptor de elétrons provenientes do ânodo que atravessam a membrana. Ao contrário do ânodo, que é exclusivamente biológico, os eletrodos catódicos podem ser de dois tipos, o cátodo químico e o cátodo biológico. O cátodo químico é geralmente feito de platina e oferece uma catálise química, é um eletrodo que apresenta um bom desempenho, mas é extremamente oneroso. Os cátodos biológicos são semelhantes aos anódicos, feitos de grafite sólido, material fibroso ou carbono vítreo, apresentam uma boa eficiência e menor custo (ALBERNAZ, 2011).

Em uma CCM de duas câmaras, o oxigênio e o ferricianeto de potássio são comumente empregados como receptor de elétrons. O oxigênio apresenta o maior potencial padrão de 0,695 V, apesar disso, o ferricianeto com potencial padrão de 0,361 V, apresenta um melhor desempenho, gerando densidades de corrente maiores (LOGAN, 2008). Esse resultado está associado à disponibilidade do receptor na superfície do eletrodo. Como a concentração de saturação do oxigênio em água é muito baixa, a disponibilidade do mesmo na superfície do eletrodo, comparada a uma solução de ferricianeto, é muito menor. Com isso, o ferricianeto precisa ser quimicamente

reoxidado e pode não ser viável em grandes sistemas de fluxo contínuo (TELEKEN, 2013).

3.2.4. Micro-organismo Exoeletrogênicos

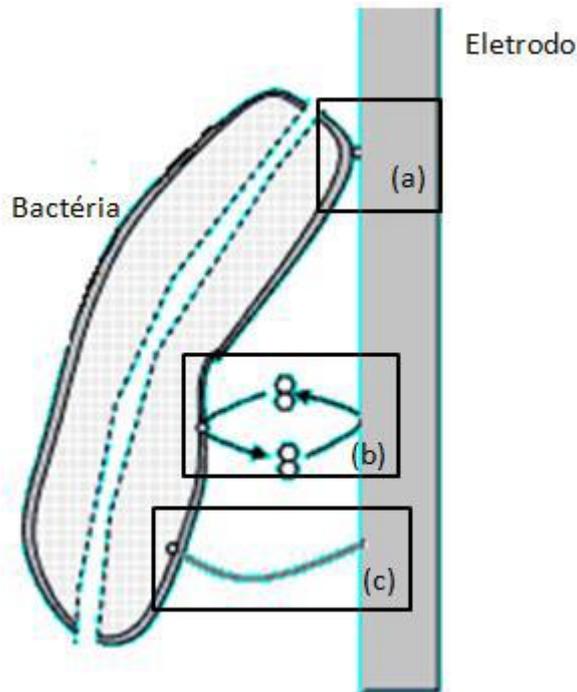
Os organismos vivos presentes no princípio da vida no planeta utilizaram de processo anaeróbio para evoluíram ao longo dos milhões de anos, usando vários métodos para reduzir compostos para seu metabolismo celular. Tais bactérias eram capazes de usar diferentes tipos de elétrons aceptores. As bactérias que eram capazes de transferir elétrons para fora da célula são classificadas como bactérias exoeletrogênicas (LOGAN, 2008).

O contato elétrico, realizado pelas bactérias exoeletrogênicas, é estabelecido por meio de diferentes mecanismos de transferência de elétrons, seja através do contato direto, por meio de compostos presentes na membrana celular microbiana, mediadores, por meio de compostos químicos adicionados ao sistema e nanofios, estruturas que fazem parte do micro-organismo (SCHÖDER, 2007).

3.3. MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

A transferência de elétrons para o ânodo pode ser feita de maneira direta ou indireta. A transferência direta ocorre através do contato físico dos micro-organismos com ânodo na célula. A transferência indireta pode ocorrer através de estruturas condutoras produzidas pelos micro-organismos, conhecida como nanofios, ou espécies químicas adicionadas no meio em que os micro-organismos se encontram (ferricianeto de potássio, tionina), conhecidas como mediadores. Os três mecanismos de transferência de elétrons estão apresentados na Figura 4.

Figura 4- Mecanismo de transferência de elétrons. (a) Contato direto (b) Mediadores (c) nanofios.



Fonte: RABAEY et al., 2007.

3.3.1. Contato direto

Os micro-organismos se desenvolvem em colônias sobre a superfície do ânodo na forma de um biofilme (PHAM et al., 2003). *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*, *Rhodospirillum rubrum* já foram classificados como micro-organismos capazes de gerar corrente elétrica em CCM através do contato direto desenvolvendo colônias sobre o eletrodo (BOND et al., 2002; PHAM et al., 2003; KATZ et al., 2003).

As bactérias possuem em suas membranas enzimas redox eletroquimicamente ativas, as quais transferem os elétrons para materiais externos, sem a necessidade de exógenos químicos para acompanhar a transferência de elétrons até o eletrodo (LIU; CHENG; LOGAN, 2004). Quando estas bactérias oxidam o material orgânico presente, os elétrons são transferidos para o ânodo e os prótons sofrem difusão no meio até encontrar o contra eletrodo.

A principal barreira para os micro-organismos transferirem elétrons para um aceptor final externo a célula, eletrodo, é o sistema de membranas lipídicas não condutíveis que serve como isolante, separando o citoplasma, onde os elétrons são extraídos da matéria orgânica durante o metabolismo central, da parte externa da célula, onde o eletrodo se localiza. Uma estratégia é utilizada pela *Geobacter sulfurreducens*, para desviar esses elétrons do metabolismo central para aceptores externos, como óxidos de Fe^{+3} , composto de seu habitat natural presente em sedimentos marinhos. A transferência extracelular de elétrons é uma característica da condição fisiológica específica de espécies *Geobacter* (LEHNEN, 2014).

Outras espécies de bactérias incapazes de realizar esta transferência direta, ou simplesmente fora de contato físico com o ânodo, como por exemplo, devido ao aumento na espessura do biofilme, podem realizar um mecanismo de transferência indireto, através de mediadores.

3.3.2. Nanofios

Algumas cepas de *Geobacter Shewanella* sintetizam estruturas que conectam eletricamente a bactéria ao eletrodo, estas estruturas são chamadas de nanofios (GORBY et al., 2006). Os nanofios sustentam a hipótese do biofilme sobre a superfície do eletrodo ser mais espesso, pois através destas estruturas se poderia ter uma transferência de elétrons de micro-organismos mais afastados do eletrodo. Tal mecanismo possibilita a transferência sem a necessidade de mediadores (SCHRÖDER, 2007).

3.3.3. Mediadores

Mediadores são compostos químicos que promovem reações reversíveis de oxirredução, tornando possível a troca de elétrons entre a bactéria e o eletrodo. O composto é absorvido pela bactéria na sua forma oxidada e passa para forma reduzida, captando os elétrons e transportando-os para o exterior da célula até o encontro do eletrodo, no qual volta a sua forma oxidada, realizando este procedimento de maneira cíclica até o consumo total do substrato existente pelo micro-organismo (TELEKEN, 2013).

Os mediadores foram adicionados as CCMs para aperfeiçoar a captação dos elétrons. Uma variedade de produtos químicos tem sido usados para facilitar a transferência dos elétrons de dentro da célula até o eletrodo. Estes mediadores incluem ferricianeto de potássio, tionina, violeta de metila, entre outras (BOND et al., 2002; LIU; CHENG; LOGAN, 2004; Rabaey et al., 2005).

Além dos mediadores adicionados ao meio de reação, alguns micro-organismos podem usar seus próprios metabólitos como carregadores de elétrons. No entanto, há uma grande dificuldade na identificação destes compostos, entre os quais estão as plicioninas produzidas por *Pseudomonasaeruginosa* e as flavinas produzidas por *Shewanellaoneidensis* (RABAEY et al., 2004; MARSILI et al., 2008).

Uma grande desvantagem na utilização de mediadores químicos é a necessidade de uma adição regular do mediador, o que é ambientalmente questionável, á que a maioria possui caráter tóxico e não condiz com a abordagem sustentável que este modelo de célula de combustível propõe (LEHNEN, 2014).

3.4. MECANISMO DE ARMAZENAMENTO DE ELÉTRONS

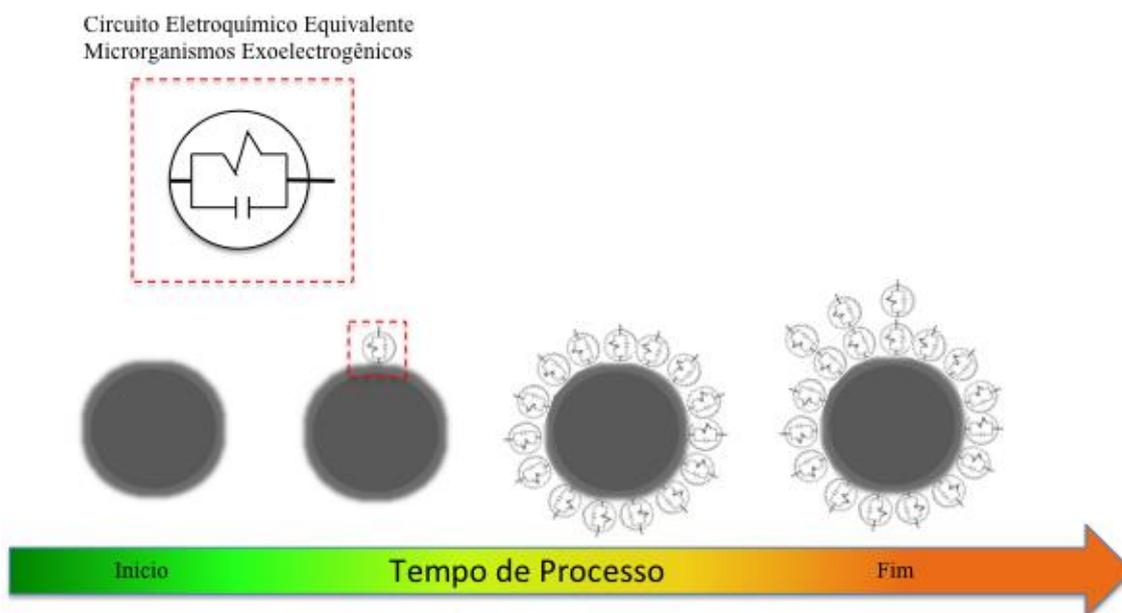
A integração entre uma CCM e um capacitor eletroquímico tem sido utilizado como uma alternativa para potencializar a produção de energia elétrica (DEEKE, 2014), seja pelo uso de capacitores externos ou internos. Esta nova concepção tecnológica está sendo desenvolvida principalmente pela incorporação de novos materiais com propriedades capacitivas no eletrodo anódico. Típicos ensaios utilizados para avaliar o desempenho destas novas configurações são realizados com a interrupção da geração de corrente elétrica, via abertura do circuito elétrico. Nesta condição, foi observado que o próprio biofilme exoeletrogênico, mesmo nos experimentos controles (sem adição de materiais capacitivos), possui capacidade de armazenamento de elétrons. Estes resultados colaboram com estudos realizados sobre monitoramento de biofilmes e sua adesão utilizando técnicas de espectroscopia eletroquímica de impedância, que relatam o aumento da capacitância biológica com o estabelecimento do biofilme (TELEKEN, 2013).

Diferentemente dos tradicionais modos de operação da CCM, onde há geração contínua de corrente elétrica, novas pesquisas têm proposto a aplicação de ciclos de carga e descarga de energia (modo descontínuo), onde a CCM é operada em circuito

aberto (carga) e, no momento seguinte, circuito fechado (descarga). Esta alternativa aumenta em 22 a 32% a produção de corrente elétrica comparada com a operação contínua (LIANG et al., 2011). Evidências que mostram a flexibilidade desta capacidade dos micro-organismos exoeletrogênicos podem ser exemplificadas pelo estudo de RINGEISEN et al., (2006), que cultivou uma suspensão de células de *Shewanella oneidensis* DSP10 em um fermentador tradicional e após esta suspensão de células foi conduzida a um CCM de tamanho reduzido, obtendo-se elevadas densidades de potência. *Geobacter sulfurreducens* também mostrou capacidade de estocar elétrons eficientemente por vários minutos, produzindo picos de corrente quando o circuito foi fechado para descarga da energia (HARRIS et al., 2010).

Em micro-organismos exoeletrogênicos, a membrana celular é composta de uma dupla-camada de fosfolípido que atua como capacitor, tendo seu efeito potencializado pela produção de biocompostos eletricamente ativos. Assim, a capacitância biológica aumenta em ânodos de CCM com o aumento da quantidade micro-organismos exoeletrogênicos e de sua atividade (HERNANDEZ; NEWMAN, 2001). Durante o início da operação de uma CCM ocorre principalmente à multiplicação celular e produção de compostos eletricamente ativos, colonizando a área do eletrodo anódico. Este processo bioeletroquímico pode ser representado por um circuito elétrico com um elemento resistivo e outro capacitivo, durante o estabelecimento do processo. Após, ocorre com maior intensidade a produção destes compostos, como pode ser demonstrado na Figura 5, que para a melhor representação do processo torna-se necessário adicionar novos conjuntos destes elementos de circuito (resistência e capacitor).

Figura 5- Ilustração do crescimento do biofilme exoeletrogênico e aumento da atividade.



. Fonte: Adaptado de HERNANDEZ; NEWMAN, 2001.

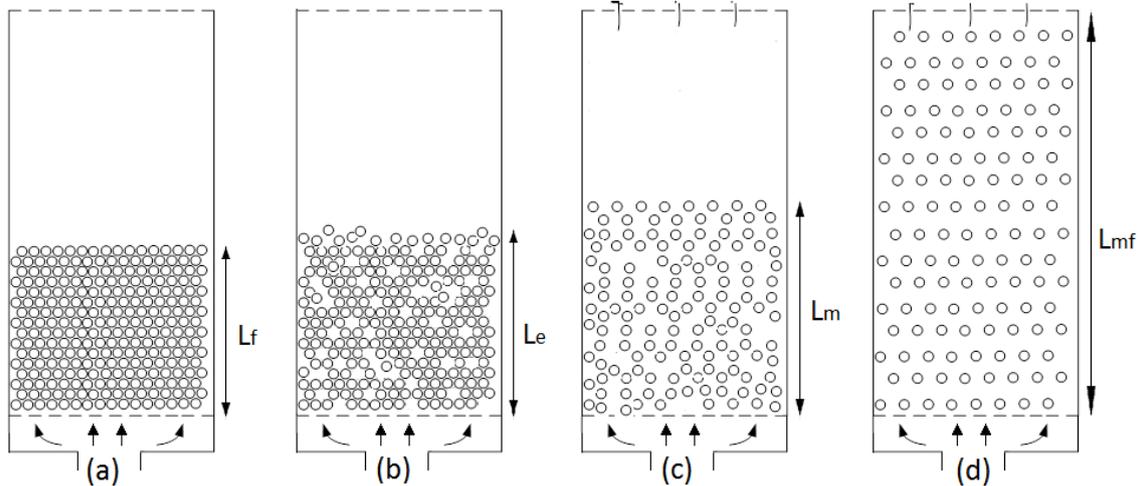
3.5. CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS DE LEITO MÓVEL

O conceito de Células Combustível Microbiológicas de Leito Móvel foi introduzido por LIU et al., 2014a, onde demonstraram que ocorre geração de corrente elétrica por biofilmes aderidos em partículas sob contato intermitente ao coletor de eletricidade, fortalecendo a hipótese de que a respiração e o crescimento de micro-organismos exoeletrogênicos em partículas suspensas pode ser sustentado em reatores se existir o contato intermitente o coletor de eletricidade anódico. DEEKE (2014) apresentaram o conceito de CCM de Leito Fluidizado, onde as partículas de grafite são transportadas via passagem de um gás inerte em uma câmara de armazenamento de elétrons e após a energia produzida é descarregada em CCM convencional, porém com tamanho inferior a câmara de armazenamento. Esta nova configuração de processo proporciona melhor desempenho para a CCM, através da maior transferência de massa, proveniente da maior área de contato disponibilizado pela suspensão das partículas, além disso, favorece a homogeneização do meio reacional permitindo o aumento da relação entre área do eletrodo anódico e da membrana (LIU et al.,2014a; DEEKE, 2014).

A CCM-LF atua em três estágios anteriores aos estágios de fluidização propriamente dita, são eles: leito fixo, leito expandido e fluidização mínima. A Figura 6

ilustra o comportamento das partículas sólidas ao longo do leito para um sistema sólido-líquido (KUNNI; LEVENSPIEL, 1991).

Figura 6- Estágios de fluidização (a) leito fixo (b) leito expandido (c) fluidização mínima (d) fluidização homogênea.



Fonte: Adaptado de KUNNI; LEVENSPIEL, 1991.

Onde:

L_f = altura leito fixo;

L_e = altura leito expandido;

L_m = altura leito de fluidização mínima;

L_{mf} = altura fluidização homogênea.

O estágio de leito fixo é comumente estudado em uma CCM, garante-se um contato constante entre as partículas e o eletrodo. Com o aumento da vazão do fluido as partículas iniciam um movimento vibracional dando origem ao estágio de leito expandido. O estágio de leito expandido torna o contato das partículas com o eletrodo intermitente. Com o aumento ainda maior da vazão caracteriza-se o estágio de fluidização mínima, nesse estágio as partículas do leito encontram-se em suspensão, afastadas uma das outras, devido apenas a vazão ascendente do líquido. Taxas de fluxo superior à de fluidização mínima resulta em uma suave expansão do leito proporcionando um sistema homogêneo, denominado de leito fluidizado ou fluidização homogênea. Estes dois últimos estágios permitem um aumento do período de armazenamento de carga elétrica pelos micro-organismos exoeletrogênicos suportados nesta partícula (MORAES, 2016).

Neste tipo de configuração de CCM, a biomassa adere e cresce nas partículas sólidas que são mantidas em suspensão pela alta velocidade ascendente do fluido. A velocidade ascendente do fluido deve ser suficiente para manter as partículas em suspensão, e depende da forma, da densidade e do diâmetro das mesmas, bem como da quantidade de biomassa que é fixada (RITTMAN; MCCARTY, 2001).

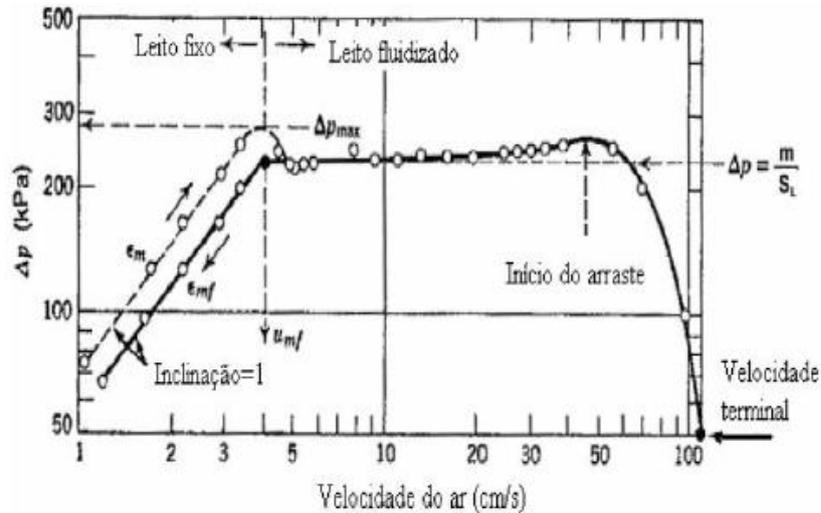
Na operação de leito fluidizado um dos cuidados que se deve ter é no controle da velocidade do fluido ascendente, pois este deve ser suficiente para a fluidização, mas não pode ser tão alta a ponto das partículas do leito serem levadas do reator. Dependendo do tipo de fluidização e das partículas do leito, a quantidade de biofilme despreendido pode ser grande devido à abrasão e a erosão. A abrasão e a erosão atuam na remoção de pequenos grupos de células da superfície do biofilme, mas são diferenciadas por seus mecanismos (NICOLELLA; CHIARLE; DI FELICE, 1997).

3.5.1. Avaliação fluidodinâmica do leito

Para caracterizar um determinado tipo de leito é necessário ter preliminarmente a sua curva característica (Figura 7). Essa curva representa a queda de pressão no leito em relação à vazão com que o fluido percorre o leito.

As principais características da fluidodinâmica do leito fluidizado são: velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), queda de pressão na velocidade mínima de fluidização (Δp_{mf}) e a porosidade média do leito (ϵ_{mf}).

Figura 7- Perda de carga em função da velocidade do ar.



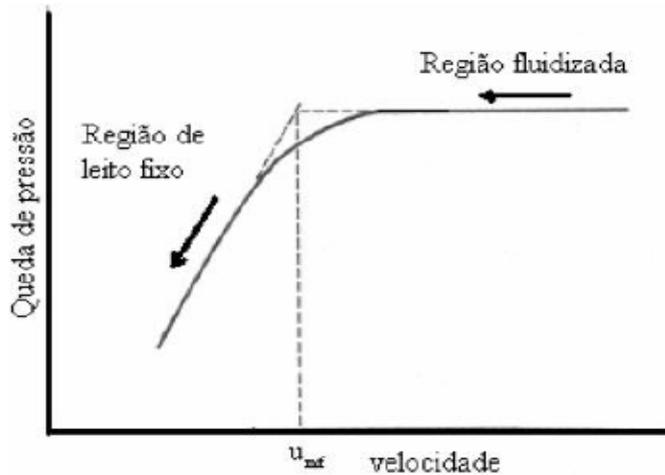
Fonte: Adaptado de KUNNI; LEVENSPIEL, 1991.

Um parâmetro muito importante a ser conhecido é a velocidade mínima de fluidização, pois esta caracteriza o início do regime de fluidização no leito (ROCHA, 2002). Esta velocidade mínima corresponde a velocidade em que a queda de pressão se iguala ao peso aparente dos sólidos, além disso, marca o ponto de início da fluidização (CÔRREA, 2012).

Uma das formas de se obter a velocidade mínima de fluidização é por meio da curva fluidodinâmica, a qual relaciona a velocidade superficial do fluido com a queda de pressão no leito.

Conforme mostra a Figura 8, a velocidade mínima de fluidização pode ser determinada experimentalmente pela intersecção de duas retas traçadas tangencialmente à curva característica de queda de pressão em relação a velocidade superficial do fluido. Este ponto é frequentemente obtido na curva de velocidade decrescente do fluido, pois o estado fluidizado prevê uma condição inicial de reprodutibilidade do leito e a fração de vazio do leito (ϵ) tem seu valor máximo (CÔRREA, 2012).

Figura 8- Representação esquemática para obtenção da velocidade mínima de fluidização.



Fonte: Adaptado de KUNNI; LEVENSPIEL, 1991.

3.6. BIOFILME

Segundo COSTERTON et al. (1995), biofilme é definido como uma matriz polimérica constituída essencialmente de micro-organismos, podendo aderir-se a outros micro-organismos ou uma superfície. CHARACKLIS; NEVIMONS; PICOLOGLOU (2011) complementa dizendo que a composição dos biofilmes é resultado de uma mistura de água, substâncias poliméricas extracelulares além de partículas adsorvidas e dissolvidas.

Os micro-organismos presentes na câmara do ânodo são a base do funcionamento da CCM, mais especificamente aqueles aderidos ao eletrodo. Por este motivo compreender o processo de crescimento do biofilme é a chave para controlar as reações que ocorrem na CCM e otimizar o seu desempenho (LEDEZMA; GREENMAN; IEROPOULOS, 2012).

Os biofilmes são constituídos por uma diversidade de espécies microbianas, como, microalgas, fungos, protozoários, bactérias e vírus. As bactérias são dentre todos os micro-organismos consideradas como excelentes produtoras de biofilme, o fato que as torna dominantes na formação de biofilme são: tamanho reduzido, elevada taxa de reprodução, grande capacidade de adaptação e de produção de substâncias e estruturas

extracelulares que as protegem do meio circundante (CHARACKLIS; NEVIMONS; PICOLOGLOU, 2011).

A matriz polimérica é muito complexa e heterogênea, sendo maioritariamente composta por polissacarídeos (até 65%), no entanto, pode também ser constituídos por proteínas, ácidos nucleicos, lipídios, substâncias húmicas e heteropolímeros, tais como glicoproteínas (CHARACKLIS; NEVIMONS; PICOLOGLOU, 2011; LIU; TAY, 2000).

A maneira como o biofilme se desenvolve proporciona benefícios aos micro-organismos que o constituem, tais como, aumento da concentração de nutrientes nas interfaces líquido-biofilme uma vez que a matriz polimérica favorece a adsorção das moléculas de nutrientes; proteção contra fatores como mudanças de pH, concentração de sais, desidratação, substâncias químicas agressivas, metais pesados, entre outras; troca de material genético devido aos longos tempos de retenção dos micro-organismos (CHARACKLIS; NEVIMONS; PICOLOGLOU, 2011).

O tipo e a formação de biofilme são influenciados por diversos fatores. A temperatura tem grande impacto sobre o tempo de formação e estabilização de biofilmes. Em altas temperaturas ocorre a desnaturação das proteínas levando a um baixo crescimento dos micro-organismos, assim como baixas temperaturas também prejudicam o seu desenvolvimento (MESQUITA, 2016). Para células combustíveis microbiológicas buscam-se os micro-organismos exoeletrogênicos que apresentam um melhor desempenho em torno dos 35° C (LOGAN, 2008). O substrato é um fator muito importante a se considerar, uma vez que serve como fonte de carbono para o crescimento microbiano. O substrato pode interferir no desempenho da CCM incluindo a densidade de potência e a Eficiência Coulomb (EC) (LIU; CHENG; LOGAN, 2004; CHAE et al., 2009).

3.7. PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

3.7.1. Diferença de potencial (ddp), corrente, potência e Eficiência Coulomb (EC)

A diferença de potencial elétrica que existe entre os compartimentos da CCM, o ânodo e o cátodo, ocorre através da transferência de elétrons do componente de menor potencial elétrico (agente redutor) para o de maior potencial elétrico (agente oxidante) por meio da atuação de campos elétricos no interior do material. O mesmo exerce força sobre os elétrons movendo-os e gerando uma corrente elétrica (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

A corrente elétrica (I) é definida como uma carga infinitesimal que atravessa um plano hipotético em 1 s. Quando a CCM é submetida a uma diferença de potencial entre os dois compartimentos uma corrente elétrica é produzida e pode ser determinada pela Equação 1 (BARD; FAULKNER, 2001). A diferença de potencial ($V_{célula}$) é medida nas extremidades de uma resistência elétrica externa conhecida, R_{ext} (Ω), conforme a lei de Ôhm. Para que o desempenho de diferentes CCMs sejam comparadas é necessária a realização de uma padronização, para isto como parâmetro conhecido do sistema foi utilizado a área superficial do eletrodo anódico, conforme Equação 2 (LOGAN, 2008).

$$I = \frac{V_{célula}}{R_{ext}} \quad (1)$$

$$I = \frac{V_{célula}}{R_{ext} * A_{ânodo}} \quad (2)$$

O mesmo ocorre para a potência (P) (em W) de uma CCM que é obtida a partir da corrente e da diferença de potencial e pode ser calculada pela Equação 3. Assim como a corrente, a potência pode ser normalizada por meio da área superficial (Equação 4) (LOGAN, 2008).

$$P = V_{célula} * I \quad (3)$$

$$P = \frac{V_{célula} * I}{A_{ânodo}} \quad (4)$$

O acompanhamento da potência é a forma mais usada para determinar o desempenho de uma CCM, outra forma é a determinação da Eficiência Coulomb (EC) do processo. A Eficiência Coulomb expressa a fração de carga transferida para o circuito em função da quantidade total de carga disponível no agente redutor e pode ser calculado de acordo com a Equação 5 (LOGAN, 2008).

$$EC = \frac{I * M * t}{b * V_{ânodo} * F * \Delta DQO} \quad (5)$$

Onde, I é a máxima densidade de corrente ($A.m^{-2}$), M a massa molar de O_2 ($gmol^{-1}$), t o tempo de duração da batelada do processo (s), b a quantidade total de elétrons que pode ser oxidada, $V_{ânodo}$ o volume de solução do compartimento anódico (m^3), F a constante de Faraday e ΔDQO (gL^{-1}) é a DQO de entrada menos a DQO de saída num período de 24 h.

3.7.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A análise de espectroscopia de impedância pode investigar e analisar as características elétricas da interface eletrodo-solução de sistemas eletroquímicos (SANTOS, 2007). Quando se estuda uma CCM, tem-se como objetivo, caracterizar os sistemas resistivos, obtendo a resistência interna do mesmo, pois, quando a resistência externa se iguala a resistência interna melhor é o desempenho de uma CCM (MANOHAR et al., 2008; LOGAN; REGAN, 2006).

A medida da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é realizada com o auxílio do potenciostato, o qual possui dois eletrodos, um eletrodo de trabalho (ET) e um eletrodo que atua como eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE). É programada para determinar os espectros de impedância numa faixa de 1 mHz a 100 kHz (HE; MANSFELD, 2008).

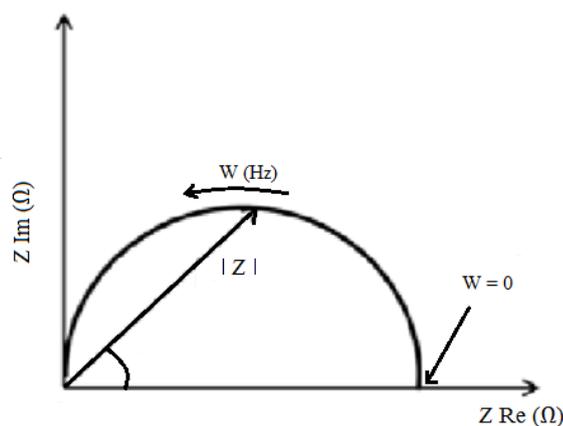
A técnica consiste em colocar o material entre os dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários estímulos podem ser considerados, o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternado tipo senoidal, e

medir a parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõe o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com o material e os dois eletrodos (MACDONALD, 1992).

Os resultados da medida da EIE podem ser representados através do diagrama de Nyquist e diagrama de Bode, apresentados na Figura 5 e 6, respectivamente.

O diagrama de Nyquist é graficamente expresso em termos reais e imaginários dos componentes de impedância. O eixo das abcissas corresponde à componente resistiva do sistema (parte real), enquanto que, no eixo das ordenadas, é representada sua componente capacitiva ou indutiva (parte imaginária) (KUMAR; SINGH; CHILANA, 2009).

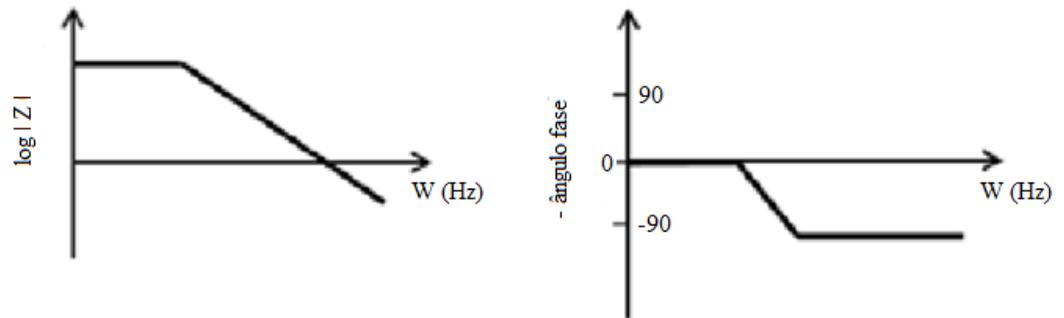
Figura 9- Diagrama de Nyquist.



Fonte: Adaptado de SEKAR; RAMASAMY, 2013.

O diagrama de Bode expressa o módulo do logaritmo da impedância (Z) e o negativo do ângulo de fase (Θ), ambos representados no eixo y e os dois em função do logaritmo da frequência (Hz) (HE; MANSFELD, 2008). A vantagem de se construir o diagrama de Bode é que os valores de todas as frequências medidas são mostrados e que um amplo intervalo dos valores de Z pode ser exibido (MARECI et al., 2009).

Figura 10- Diagrama de Bode (a) logaritmo do módulo da impedância em função da frequência (b) ângulo de fase (Θ) em função da frequência.



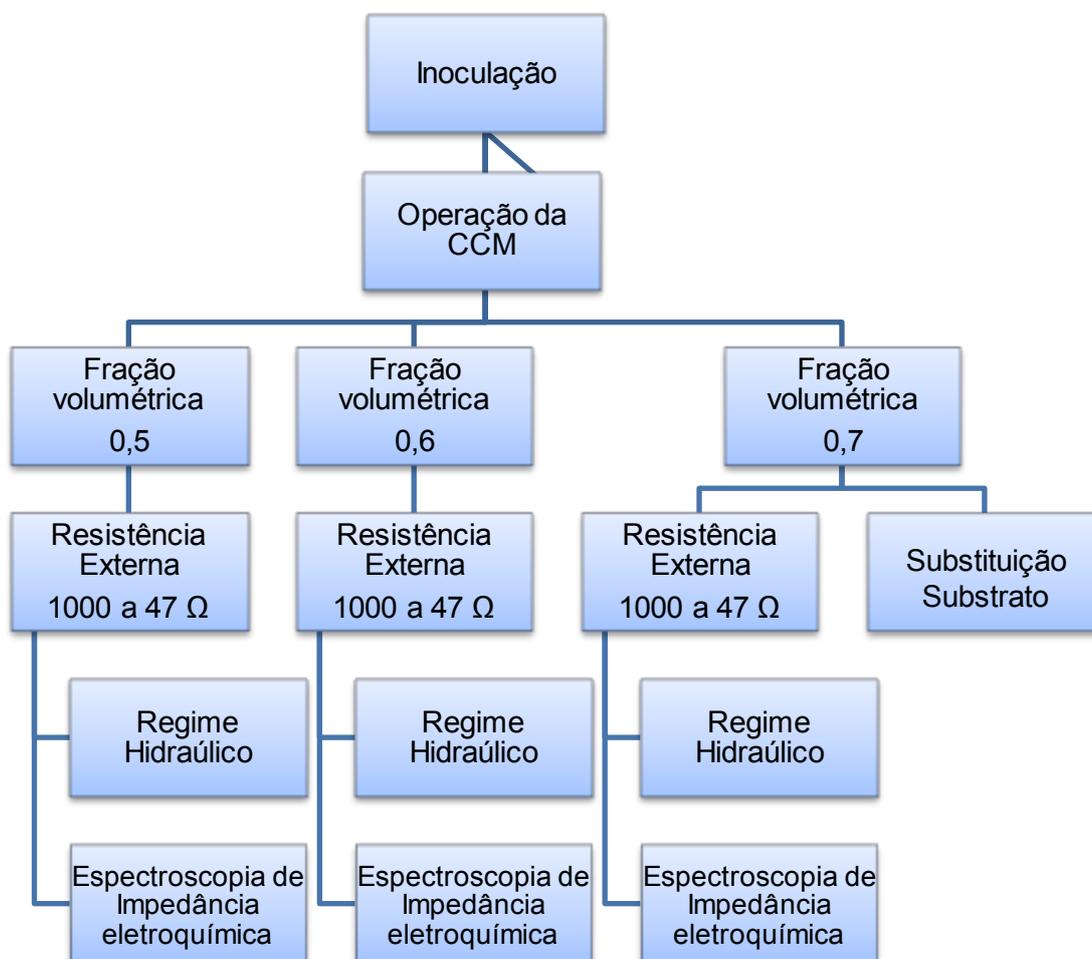
Fonte: Adaptado de SEKAR; RAMASAMY, 2013.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

As etapas para realização do trabalho estão apresentadas em um fluxograma (Figura 11). A CCM foi operada em três condições de frações volumétricas em valores de partículas de 0,5, 0,6 e 0,7 com o intuito verificar a influencia do preenchimento do compartimento anódico no desempenho da CCM. As trocas de resistências foram realizadas quando a voltagem se tornava estável atingindo seu máximo em torno de 0,5 V. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada ao final do processo na presença da R_{ext} de 47 Ω .

Figura 11- Fluxograma do processo.

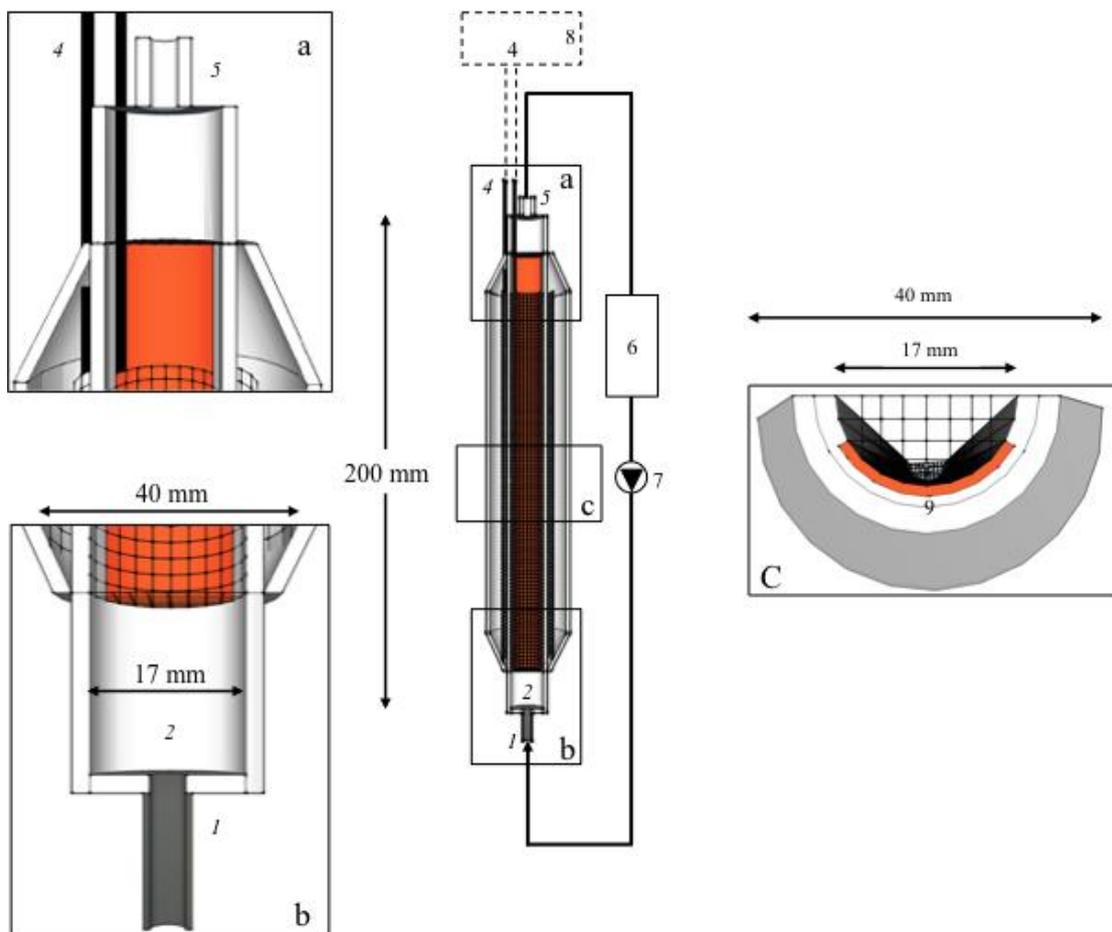


4.2. SISTEMA OPERACIONAL

A Figura 12 apresenta a ilustração da CCM utilizada para realização dos experimentos. A CCM-LF foi confeccionada por MORAES (2016), no Laboratório de Controle Ambiental, da Escola de Química e Alimentos (EQA), da Universidade Federal do Rio Grande, RS.

A CCM-LF apresenta dois cilindros concêntricos, sendo o compartimento interno correspondente ao ânodo (Fig. 1b – 2), com diâmetro interno de 1,77 cm e volume de 49 cm³, e o externo ao cátodo, com diâmetro interno de 4 cm e volume 210 cm³. Os dois compartimentos são separados por uma membrana catiônica (CMI-7000S - Membranas International Inc.) e uma tela de aço (316, 32 mesh, fio 0,25mm - TEGAPE) foi utilizada como coletor de corrente elétrica, estando localizada no interior do ânodo e do cátodo (Fig. 1a), envolvendo a membrana internamente e externamente. A conexão com o circuito elétrico foi realizada pelos terminais construídos com a mesma tela de aço (Fig. 1a – 4). O meio de cultivo era recirculado no sistema experimental, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Fig 1 – 7), do tanque de estoque (Fig. 1 – 6) até a base da MFC, nas vazões definidas para cada regime fluidodinâmico.

Figura 12- Ilustração do sistema operacional da CCM.



Legenda: (a) geometria de topo da CCM com destaque para os terminais (índice 4) e saída do meio de cultivo (índice 5); (b) geometria de base da CCM com destaque para a entrada do meio de cultivo (índice 1) e câmara anódica (índice 2) com a tela de suporte das partículas; (c) corte transversal da CCM destacando a localização da membrana catiônica (índice 9); índices 6, 7 e 8 representam o tanque de estoque de meio de cultivo, a bomba peristáltica e o circuito elétrico / sistema de aquisição de dados, respectivamente.

4.3. ENSAIO FLUIDODINÂMICO

O ensaio fluidodinâmico foi realizado com uma réplica do compartimento anódico de vidro com as mesmas dimensões do reator original com o intuito de avaliar o comportamento das partículas que compõe o leito frente às variações de velocidades, a fim de que sejam evidenciados os estágios de fluidização.

As vazões foram medidas utilizando uma bomba peristáltica (Modelo: DMC-100 Marca: CIENLAB), as leituras de volume (mL) foram realizadas com uma proveta graduada e um cronômetro digital para o controle do tempo (s).

O regime de escoamento foi classificado através do cálculo do número de Reynolds da partícula. O número de Reynolds (Re) é determinado através das características físicas do fluido (meio de cultivo), tais como, velocidade de escoamento (v), massa específica (ρ) e viscosidade dinâmica (μ) do mesmo, além do diâmetro das partículas (D_p) utilizadas, conforme apresentado na Equação 6.

$$Re = \frac{D_p \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (6)$$

Onde:

$Re < 0,4$ escoamento laminar

$0,4 < Re < 500$ escoamento intermediário

$Re > 500$ escoamento turbulento

4.4. INOCULAÇÃO E MEIO DE CULTIVO

O inóculo utilizado para a operação da CCM-LF foi oriundo do sedimento da dragagem do Porto de Rio Grande, deste foram utilizados 20 mL para inoculação em cada condição avaliada de porosidade.

A alimentação foi realizada diariamente empregando 1 L de meio de cultivo ao compartimento anódico atuando como líquido fluidizante. O meio de cultivo apresenta em sua composição: NaHCO_3 (2,5 g.L⁻¹), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g.L⁻¹), KCl (0,1 g.L⁻¹), NH_4Cl (1,5 g.L⁻¹), NaH_2PO_4 (0,6 g.L⁻¹), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (1,87 g.L⁻¹), NaCl (0,1 g.L⁻¹), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g.L⁻¹), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g.L⁻¹), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,005 g.L⁻¹), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,001 g.L⁻¹), extrato de levedura (0,05 g.L⁻¹) e acetato de sódio 5 g.L⁻¹ como fonte de carbono.

No compartimento catódico foi inserido uma solução de ferricianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 50 mM, constituindo o aceptor final de elétrons. A solução de ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) era substituída diariamente.

4.5. OBTENÇÃO DO SUBSTRATO COMPLEXO

O substrato complexo foi obtido através da extração da matéria orgânica do sedimento realizada segundo BENITES; MADARI; MACHADO, 2003. A extração foi otimizada através de planejamento experimental realizado por MESQUITA (2016) analisando a influência das variáveis massa de sedimento (g), concentração de NaOH (g/mL) e o volume de NaOH (mL) e concentração de carbono (mg/L) na fase sólida. As melhores condições encontradas por MESQUITA (2016) foram aplicadas neste trabalho.

O sedimento foi centrifugado a 13608 g por 10 min, para separação da fração sólida do líquido. A extração foi realizada no sólido e o líquido foi descartado. Foram pesadas 80 g do sólido e adicionados 100 mL de NaOH 0,1 M ficando em repouso por 24 h sendo após foi centrifugado por 30 min a 13608 g para separação do sobrenadante e mantido a temperatura de 4° C para posterior análise de carbono orgânico e a parte sólida foi seca em estufa a 35° C para posterior análise de carbono total.

O sobrenadante obtido foi usado como substrato complexo para operação da CCM-LF em substituição ao meio de cultivo.

4.6. OPERAÇÃO DA CCM

A CCM foi operada em batelada de 24 h utilizando meio de cultivo como líquido fluidizante pelo leito de grafite em sentido ascendente. O fluxo foi mantido com o auxílio de uma bomba peristáltica que recirculava o meio de cultivo no compartimento anódico. A resistência externa que compõe o circuito foi reduzida de 1000 até 47 Ω quando a CCM atingia a ddp máxima (0,5 V). A velocidade de escoamento foi variada com o intuito de determinar a influencia da expansão do leito anódico.

A temperatura do sistema foi mantida a 35° C em câmara termostaticada (Eletrolab. EL 101/2). O monitoramento do pH do meio de cultivo foi realizado diariamente após alimentação usando um pHmetro (TEKNA, T-1000).

No projeto e operação de um reator de leito fluidizado é necessário o conhecimento de alguns parâmetros como a porosidade do leito que é de fundamental importância para a caracterização do processo (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). Com isso, a porosidade do leito foi variada de 0,5 a 0,7 em leito fixo.

4.7. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada através do método colorimétrico de refluxo fechado, segundo Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1995). As leituras das absorvâncias foram feitas em Espectrofotômetro SP-22 a 600 nm. A DQO foi determinada com o auxílio de uma curva padrão de biftalato de potássio.

4.8. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE GRAFITE

As partículas de grafite foram utilizadas como eletrodo e material de suporte para o biofilme exoeletrogênico. A caracterização das mesmas foi realizada por MORAES (2016) e utilizadas neste trabalho.

4.8.1. Tamanho da partícula

O tamanho das partículas foi determinado pelo método de peneiramento, que consiste em realizar a separação das partículas em peneiras padrão série Tyler (GRANU TEST BRASIL) com a numeração 12, 14, 24, 28 e 32 (1,4 mm a 0,5 mm).

O ensaio granulométrico possibilitou a determinação da fração mássica retida em cada peneira (x_r), da fração retida acumulada (x_{ra}) e da fração passante (x_p).

$$x_r = \frac{m_{amostra}}{m_{total}} \quad (7)$$

$$x_{ra} = (x_{r1} + x_{r2}) \quad (8)$$

$$x_p = (1 - x_{ra}) \quad (9)$$

Dessa forma, foi possível calcular o diâmetro médio de Sauter (d_{ps}) através da relação entre a fração mássica retida na peneira (x_i) e o diâmetro médio (d_{im}) entre duas peneiras consecutivas. O diâmetro médio obtido foi de 0,65 mm.

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{im}}} \quad (10)$$

$$d_{im} = \frac{d-n+(d+n)}{2} \quad (11)$$

4.8.2. Massa específica

A massa específica real das partículas foi determinada através da técnica de picnometria, em temperatura ambiente de 27° C e utilizando álcool etílico como padrão de densidade ($\rho = 0,783 \text{ kg.L}^{-1}$). A densidade média encontrada foi de 2,14 kg.L^{-1} .

A massa específica aparente foi determinada através da relação entre a massa total de grafite (m_t) e o volume ocupado pelas partículas pesadas (V_t).

$$\rho_{ap} = \frac{m_t}{V_t} \quad (12)$$

4.8.3. Fração volumétrica

A fração volumétrica das partículas em repouso (fixo) utilizadas foi de 0,5, 0,6 e 0,7. A altura do leito fixo correspondia a 6,5 cm, 8,3 cm e 9,1 cm para as frações 0,5, 0,6 e 0,7, respectivamente.

O diâmetro médio das partículas foi utilizado para o cálculo da área superficial do eletrodo. A área superficial encontrada equivalente a uma única partícula foi de $1,32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ e a área correspondente a 18 g de grafite, fração volumétrica 0,5, foi de $284,87 \text{ cm}^2$, a área para 23 g de grafite, fração volumétrica 0,6, foi de 364 cm^2 e a área para 28 g de grafite, fração volumétrica 0,7, foi de 427 cm^2 .

Estes valores de áreas foram utilizados para o cálculo da densidade de corrente e densidade de potência na normatização dos resultados.

4.9. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Através do microcontrolador Arduíno, responsável pela aquisição e registro da diferença de potencial (ddp) obtidos a cada 2 min durante a operação da CCM-LF, foi possível realizar o comportamento cinético da densidade de potência e da densidade de corrente geradas durante todo o experimento.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada com o auxílio de um potenciostato (PALMSENS_Palmensens 3). Foi determinado a resistência ôhmica (R_{ohm}) e a resistência a transferência de carga (R_{ch}). A faixa de frequência utilizada foi de 1 mHz a 20 kHz, referente a um tempo de varredura de 30 min de duração. O ER assim como o contra eletrodo (CE) consistiram no terminal catódico, já o eletrodo de trabalho (ET) o terminal anódico.

4.10. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos referentes a corrente (I) e potência (P) em todas as condições em estudo foram comparados utilizando o teste de Tukey de diferença de médias, através do *software Statistica7.0* (StatSoft, EUA). Os valores foram considerados significativos a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

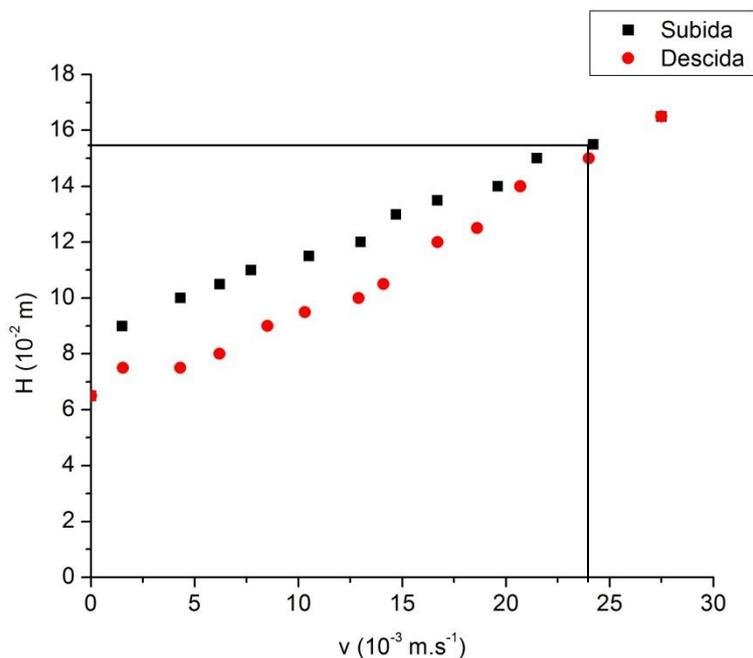
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ENSAIO FLUIDODINÂMICO

Alguns parâmetros, tais como, as características da partícula, a geometria do sistema e as velocidades aplicadas determinam o comportamento fluidodinâmico de qualquer sistema reacional. Para isto, determinou-se a relação entre a expansão do leito e a velocidade de escoamento aplicada, para determinar os estágios fluidodinâmicos e permitir a visualização do comportamento das partículas frente às velocidades estudadas ($1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$).

As figuras a seguir apresentam a curva fluidodinâmica para as frações volumétricas analisadas identificando as velocidades aplicadas para operação da CCM.

Figura 13- Curva fluidodinâmica para fração volumétrica 0,5.



A velocidade mínima de fluidização corresponde ao ponto de intersecção entre a curva crescente (subida) e a curva decrescente (descida). Conforme a Figura 13 a velocidade mínima de fluidização no ensaio realizado foi de $24,2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, portanto, na condição de fração volumétrica 0,5 a CCM operou até a velocidade mínima de fluidização.

Figura 14- Curva fluidodinâmica para fração volumétrica 0,6.

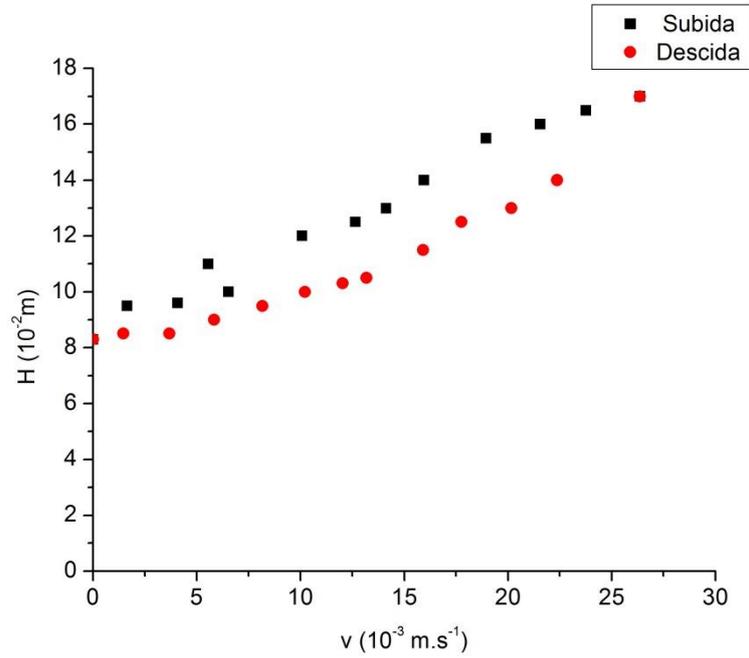
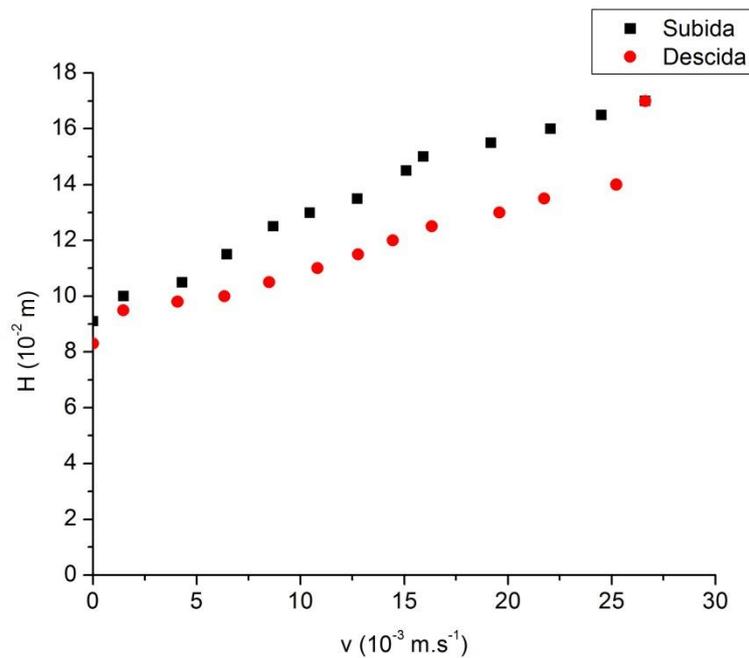


Figura 15- Curva fluidodinâmica para fração volumétrica 0,7.



Nas curvas fluidodinâmicas para fração volumétrica 0,6 e 0,7 não é possível constatar o instante em que as partículas iniciam o estágio de fluidização mínima dentro

das velocidades permitidas pela bomba peristáltica usada para os ensaios. O aumento da fração volumétrica, ou seja, o aumento da quantidade de partículas que compõe o leito exige que se trabalhe com velocidades maiores para se atingir o mesmo valor de expansão de leito que de frações menores.

O regime de escoamento foi caracterizado através do cálculo do número de Reynolds (equação 6). O número de Reynolds permite constatar que tipo de escoamento se está trabalhando para que seja possível planejar, dimensionar ou restaurar o sistema de acordo com suas necessidades.

O Reynolds obtido para cada velocidade de estudo foi de 1,34 para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3}$, 5,24 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, 10,83 para $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e 14,45 para $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ definindo o regime de escoamento como intermediário ($0,4 < Re < 500$), entretanto, a faixa para regime intermediário é muito ampla, sendo assim, considerou-se para esta análise o regime de escoamento como laminar ($Re < 0,4$). Este tipo de regime indica que a relação partícula-partícula e partícula-parede ocorridas durante o processo não foram significativas.

Na Tabela 2 está demonstrada a relação entre a altura final do leito e a altura inicial para as diferentes condições experimentais indicando o nível de expansão do leito no funcionamento da CCM.

Tabela 2- Relação entre altura final do leito e a altura inicial.

Velocidade	H/H ₀		
	0,5	0,6	0,7
v ₁	1,3 ± 0,16	1,1 ± 0,08	1,1 ± 0,02
v ₂	1,5 ± 0,21	1,2 ± 0,12	1,2 ± 0,1
v ₃	1,8 ± 0,27	1,5 ± 0,21	1,5 ± 0,15
v ₄	2,2 ± 0,11	1,7 ± 0,25	1,6 ± 0,15

O aumento da velocidade proporcionou um aumento na relação entre as alturas do leito, ou seja, ocorreu maior afastamento das partículas.

Segundo LIU et al. (2014a), aumentar a área de superfície do ânodo ocasiona no aumento da quantidade de biofilme, porém, o desempenho da CCM só irá melhorar, somente se, o ânodo situar-se perto do cátodo para minimizar a resistência interna do processo. Neste estudo, o grande número de partículas de carvão ativado utilizadas na câmara do ânodo em contato com o coletor proporcionou para a CCM um comportamento semelhante a um capacitor, ou seja, armazenamento de energia elétrica.

5.1. STARTUP DA CCM E GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

As Figuras 16e 17 apresentam a evolução temporal da densidade de corrente e densidade de potência, respectivamente, para o procedimento operacional realizado à velocidade de escoamento de $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ durante 15 dias nas resistências de 1000, 560, 100 e 47Ω com fração volumétrica de 0,5.

Figura 16- Densidade de corrente em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

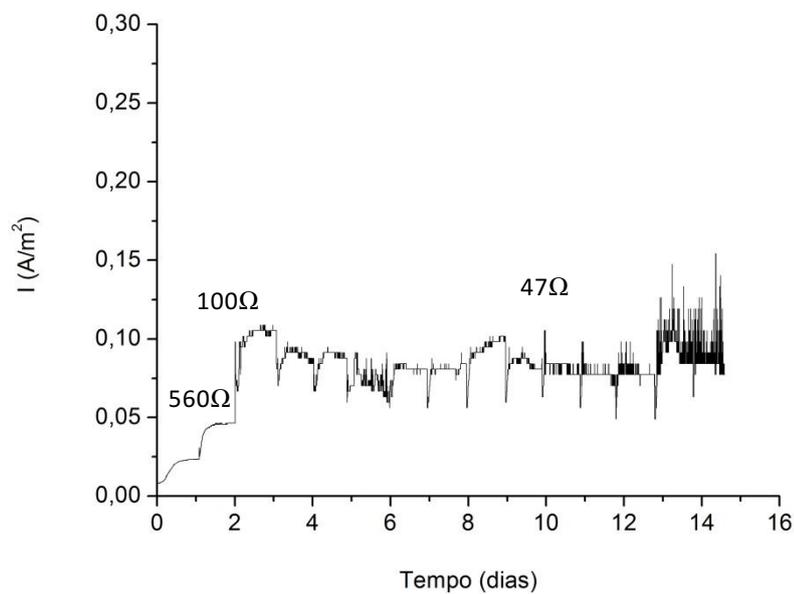
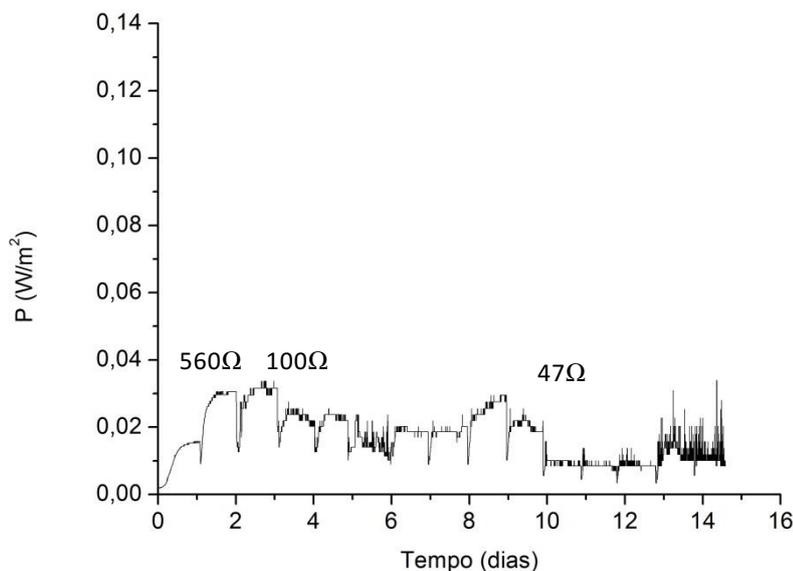


Figura 17- Densidade de potência em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$



De acordo com as Figuras pode se observar que com a diminuição da R_{ext} ocorreu um aumento temporal na geração de energia elétrica, apresentando maiores picos de densidade de corrente e densidade de potência na R_{ext} de 47Ω . A maior densidade de corrente obtida foi de $0,14 \text{ A.m}^{-2}$ e a maior densidade de potência foi de $0,035 \text{ W.m}^{-2}$.

Tabela 3- Comparação com outros autores.

Autores	Potência ou corrente gerada pela CCM
MORAES (2016)	$0,4 \text{ A.m}^{-2}$
LIU et al (2014a)	951 W.m^{-2}
LIU et al (2014b)	$1,37 \text{ A.m}^{-2}$

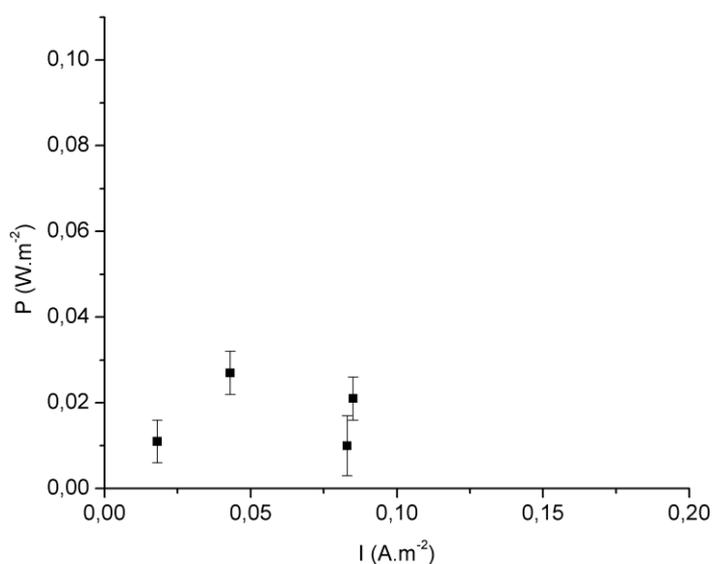
MORAES (2016) em condições de estudo semelhantes, obteve para esta mesma fração volumétrica $0,4 \text{ A.m}^{-2}$ e $0,2 \text{ W.m}^{-2}$ à uma velocidade inicial de $0,63 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

LIU et al. (2014a), utilizou partículas de carvão ativado enriquecidas com biofilme exoeletrogênico na câmara do ânodo, as mesmas foram fluidizadas por agitação, obteve uma potência máxima gerada de 951 mW.m^{-2} em comparação a 813 mW.m^{-2} a uma CCM controle sem agitação e 525 mW.m^{-2} na ausência de partículas de carvão ativado sem agitação.

LIU et al. (2014b), desenvolveu uma CCM de leito fluidizado para produção de hidrogênio, utilizando partículas de carvão ativado no ânodo, o uso destas partículas melhorou significativamente a produção de energia a uma vazão de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a densidade de corrente obtida foi de $1,37 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 25% maior do que um reator controle sem partículas de carvão ativado. Este aumento se deve a fluidização das partículas de carvão ativado em contato com o biofilme exoeletrogênico.

A Figura 18 demonstra o gráfico de erros para variação da corrente em função da potência.

Figura 188- Gráfico de erros para potência na fração volumétrica 0,5.



Através do gráfico de erros para a potência é possível realizar uma estimativa da potência máxima atingida pela CCM. Com o aumento da corrente é possível perceber um aumento na potência.

As Figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, a densidade de corrente e a densidade de potência para a fração volumétrica 0,6. A CCM foi operada inicialmente a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 12 dias nas resistências de 1000, 560, 100 e 47Ω .

Figura 19- Densidade de corrente em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

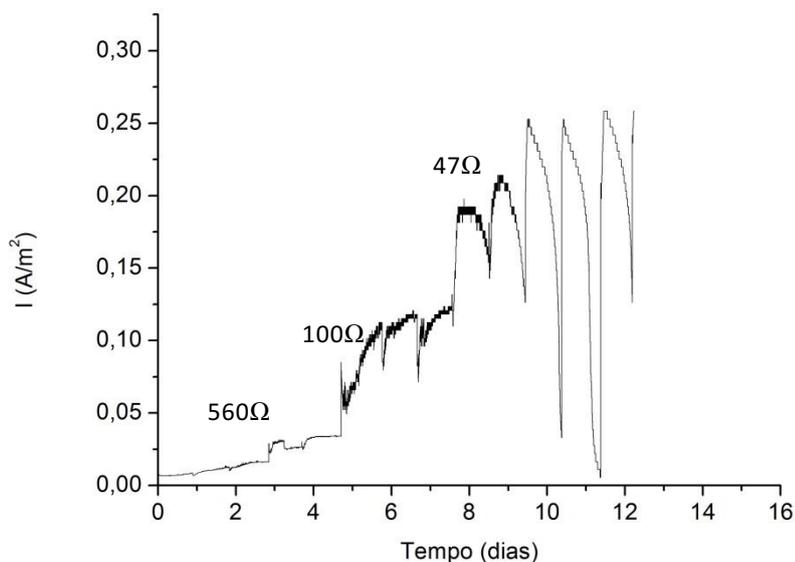
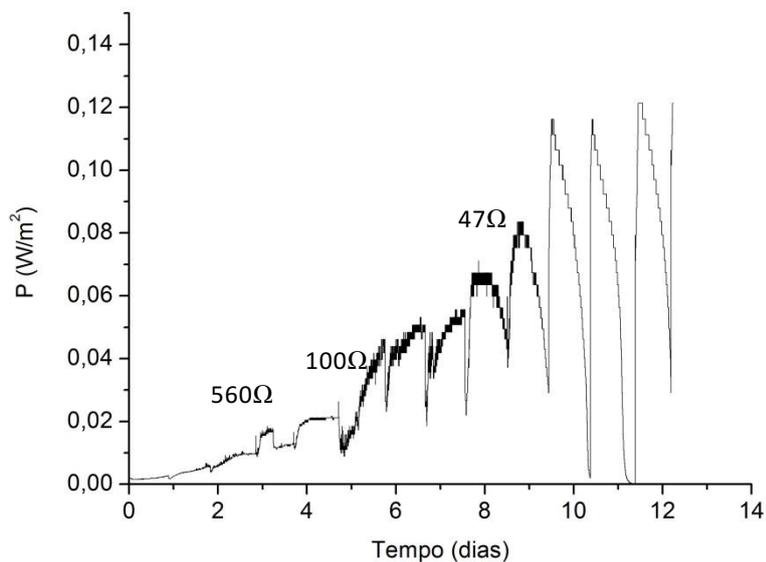


Figura 20- Densidade de potência em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.



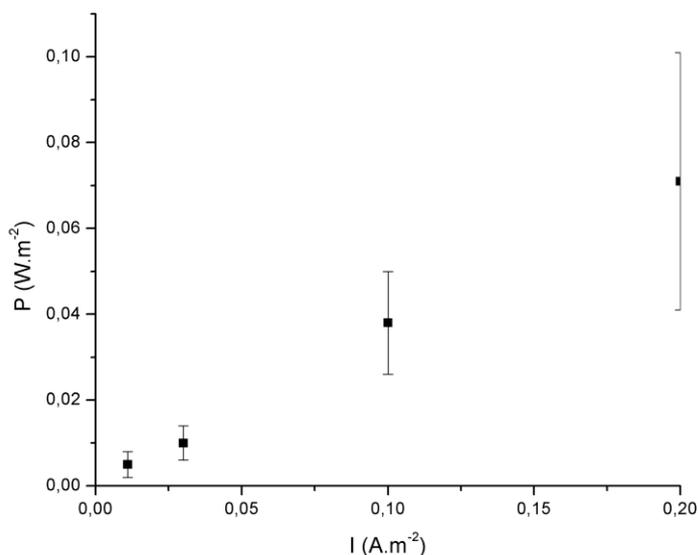
Com relação ao acompanhamento cinético, a CCM apresentou maiores picos de geração de energia e de maiores intensidades. A maior densidade de corrente corresponde a $0,25 \text{ A.m}^{-2}$ e densidade de potência igual a $0,12 \text{ W.m}^{-2}$. Durante este processo pode-se observar que na R_{ext} de 47Ω ao longo do dia a voltagem decrescia,

chegando muitas vezes próximas de zero, porém durante a alimentação, após a substituição do ferricianeto de potássio (doador de elétrons) a voltagem tornava a subir chegando ao seu ápice do dia.

Em comparação à cinética obtida para fração volumétrica 0,5 pode-se constatar que houve um aumento de 40% na densidade de corrente e de 70% na densidade de potência, isso implica que uma fração volumétrica maior proporciona um desempenho satisfatório na CCM devido a maior transferência de elétrons através do contato entre as partículas de grafite.

As Figuras 21 demonstra o gráfico de erros para variação da corrente em função da potência.

Figura 21- Gráfico de erros para potência na fração volumétrica 0,6.



Através do gráfico de erros para a potência é possível realizar uma estimativa da potência máxima atingida pela CCM. Com o aumento da corrente é possível perceber um aumento bem expressivo na potência em comparação a condição anterior (fração volumétrica 0,5).

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentados, respectivamente, a variação temporal da densidade de corrente e a densidade de potência para a fração volumétrica 0,7. A CCM

foi operada inicialmente a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ durante 8 dias nas resistências de 1000, 560, 100 e 47Ω .

Figura 22- Densidade de corrente em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

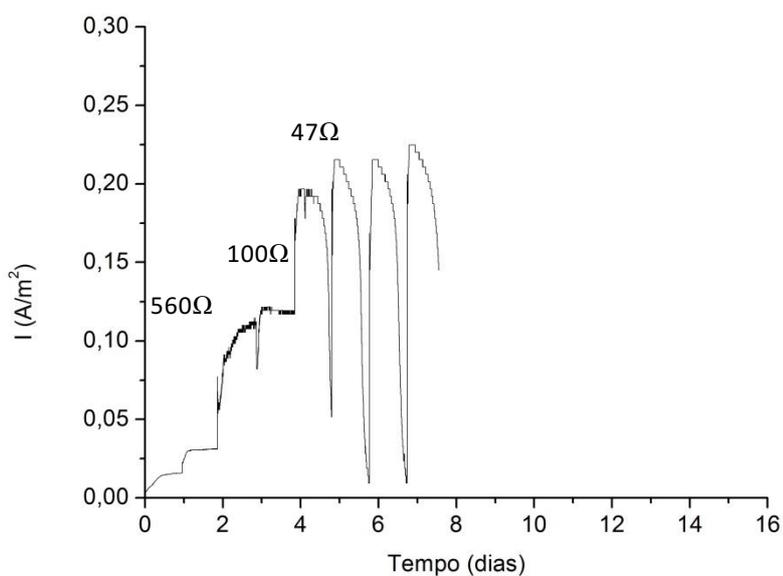
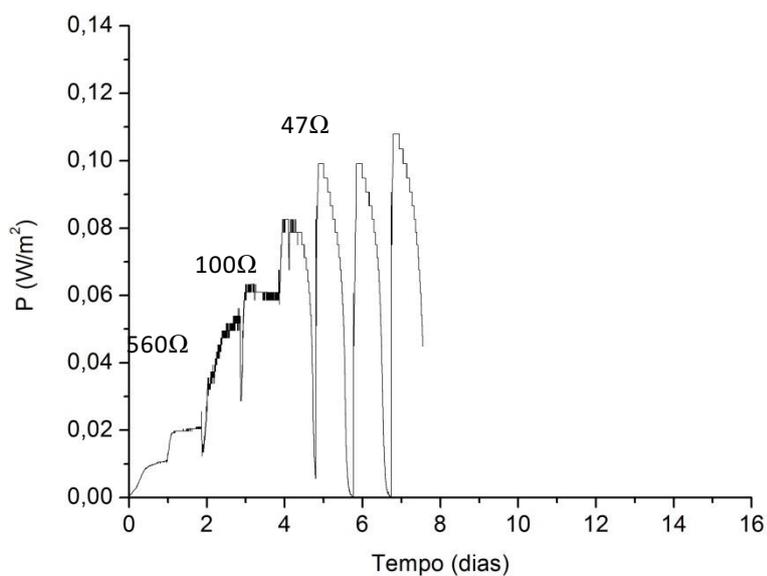


Figura 23- Densidade de potência em função do tempo operando a $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.



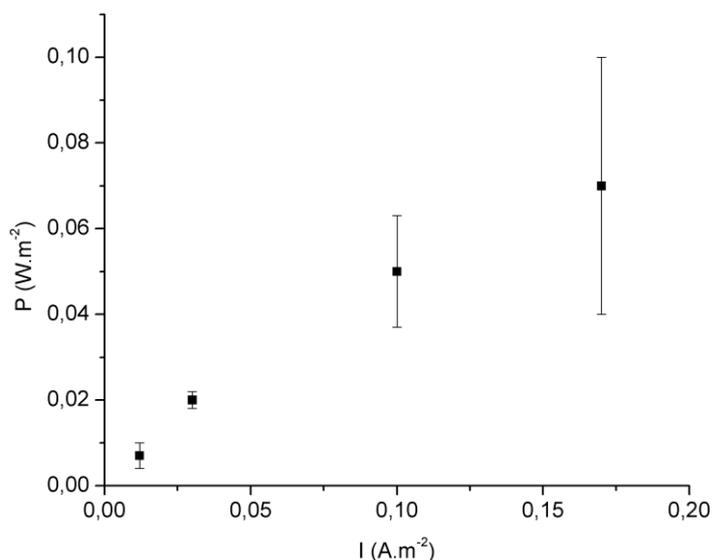
Nesta condição foi obtidos valores de densidade de corrente e densidade de potência próxima aos valores máximos obtidos durante a condição anterior (fração volumétrica 0,6). Porém chegou-se ao máximo num período de tempo menor ocasionando quedas mais bruscas na voltagem.

A ocorrência dessas quedas pode ser explicada porque o consumo do substrato é maior durante as resistências mais baixas, quando este substrato fica saturado a bactéria diminui sua produção de energia e a voltagem tende a cair. No entanto, com a reposição deste substrato a voltagem torna a subir e a performance do reator não é afetada.

Segundo TELEKEN (2013), na investigação do mecanismo de transferência elétrica deste tipo de micro-organismo em células bioeletroquímicas, é comum a variação na geração de corrente como resposta a renovação do meio de cultivo.

As Figuras 24 demonstra o gráfico de erros para variação da corrente em função da potência.

Figura 24- Gráfico de erros para potência na fração volumétrica 0,7.



Através do gráfico de erros para a potência é possível realizar uma estimativa da potência máxima atingida pela CCM. Com o aumento da corrente é possível perceber um aumento bem expressivo na potência semelhante a condição de fração volumétrica 0,6.

Os valores médios e desvio padrão de densidade de corrente e densidade de potência estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4- Valores médios de densidade de corrente para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

$R_{\text{ext}} (\Omega)$	$I_{\text{médio}} (\text{A.m}^{-2})$		
	0,5	0,6	0,7
1000	$0,018 \pm 0,005^{cA}$	$0,011 \pm 0,003^{cA}$	$0,012 \pm 0,004^{aC}$
560	$0,044 \pm 0,004^{bA}$	$0,030 \pm 0,003^{bcB}$	$0,030 \pm 0,002^{bB}$
100	$0,085 \pm 0,01^{aA}$	$0,100 \pm 0,02^{bA}$	$0,106 \pm 0,01^{bA}$
47	$0,085 \pm 0,01^{aB}$	$0,190 \pm 0,05^{aA}$	$0,175 \pm 0,05^{abA}$

Valor médio \pm desvio padrão. Letras minúsculas com subscritos diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Letras maiúsculas com subscritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Tabela 5- Valores médios de densidade de potência para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

$R_{\text{ext}} (\Omega)$	$P_{\text{médio}} (\text{w.m}^{-2})$		
	0,5	0,6	0,7
1000	$0,011 \pm 0,005^{bA}$	$0,005 \pm 0,003^{bA}$	$0,007 \pm 0,003^{cA}$
560	$0,027 \pm 0,005^{aA}$	$0,009 \pm 0,004^{bB}$	$0,020 \pm 0,002^{bcA}$
100	$0,021 \pm 0,005^{abB}$	$0,038 \pm 0,012^{abAB}$	$0,049 \pm 0,01^{abA}$
47	$0,017 \pm 0,007^{abB}$	$0,071 \pm 0,03^{aA}$	$0,072 \pm 0,02^{aA}$

Valor médio \pm desvio padrão. Letras minúsculas com subscritos diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Letras maiúsculas com subscritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

A resistência na qual se produziu maiores valores de corrente elétrica e potência foi a R_{ext} de 47 Ω . Ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), a produção de corrente elétrica na R_{ext} de 47 Ω não diferiu significativamente entre as frações 0,6 e 0,7, obtendo-se os maiores valores, no entanto, existe diferença significativa na corrente e potência da fração 0,5.

5.1.2. Eficiência do processo

Para estudar a eficiência do processo foram determinadas a eficiência de remoção (ER) e a eficiência Coulomb (EC), ambas baseadas na variação do teor de matéria orgânica medida como DQO. A Tabela 5 apresenta os resultados da variação de DQO, ER e EC com $b = 4$ e $V_{\text{ânodo}} = 50 \text{ mL}$.

Tabela 6- Resultados de DQO, eficiência de remoção e eficiência Coulomb.

Fração volumétrica	R_{DQO} (g.(L.min)⁻¹)	ER (%)	EC (%)
0,5	3,61	28,2	10,5
0,6	3,42	20,9	12,0
0,7	4,62	23,3	13,0

A eficiência de remoção de matéria orgânica informa sobre a relação entre o Δ DQO e a DQO de entrada, em outras palavras, é o quanto de matéria orgânica foi consumida através da oxidação do oxigênio. A condição de fração volumétrica 0,5 apresentou melhores resultados atingindo 28,24%.

MORAES (2016), em uma CCM inoculada com sedimento da dragagem em estágio de leito fixo constituído de partículas de grafite apresentou uma ER de 61,22%. RABAEY (2005) em uma CCM tubular com grafite utilizando água residual de hospitais apresentou uma ER de 20%.

A CCM apresentou maior eficiência Coulomb de 13%, na condição de fração volumétrica 0,7, isto significa que foi transportada uma maior quantidade de carga entre o eletrodo e o micro-organismo em relação às outras condições. Portanto, dos 23,3% de matéria consumida 13% foi convertida em energia elétrica.

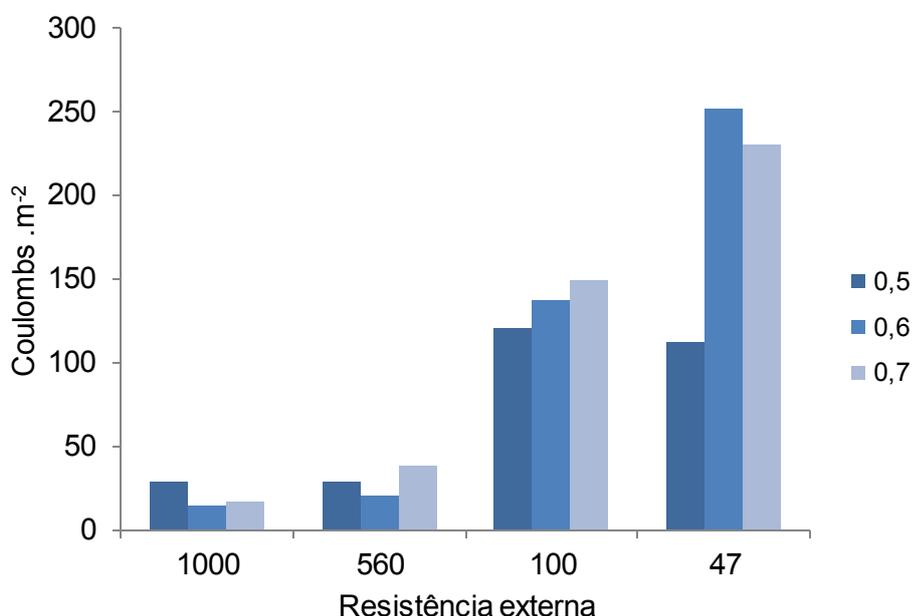
Baixos rendimentos de eficiência Coulomb podem ser explicados porque no início de cada ciclo é necessário renovar o meio eletrolítico e ao fazer isso o oxigênio difundido no ar atmosférico entra no compartimento anódico, promovendo desta forma a proliferação de bactérias aeróbicas. Essas bactérias competem com a flora eletroquímica para a oxidação do substrato, reduzindo a capacidade Da flora eletroquímica em gerar elétrons (ALBERNAZ, 2011).

De acordo com LIU et al. (2014a), uma CCM em estágio de fluidização apresentou maior eficiência coulomb de 27,7%, valor superior quando comparado a uma CCM sem partículas de carvão ativado.

A Figura 25 representa os Coulombs totais por área em cada uma das resistências estudadas. Observa-se que a fração volumétrica 0,7 apresentou maior Coulombs totais nas resistências de 100, 560 e 100 Ω , no entanto, na resistência de 47 Ω

a fração volumétrica 0,6 apresentou melhores resultados. MORAES (2016), também apresentou maiores Coulombs na resistência de 47 Ω no estágio de leito fixo.

Figura 25- Coulombs totais para cada resistência de estudo



5.2. EFEITO DO AUMENTO DA VELOCIDADE NO DESEMPENHO DA CCM

Como visto anteriormente, a célula foi operada inicialmente na velocidade de $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ nas resistências de 1000, 560, 100 e 47 Ω . Ao final do experimento quando a voltagem atingia em torno de 0,5 V na R_{ext} de 47 Ω partia-se para o estudo do impacto da fluidização na performance da CCM através da mudança da velocidade. Cada velocidade foi analisada num período de 1 h de operação, as velocidades estudadas foram as seguintes: $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

As Figuras 26 e 27 apresentam, respectivamente, a densidade de corrente e a densidade de potência para fração volumétrica 0,5 nas velocidades estudadas. O aumento da velocidade faz com que as partículas de grafite passam de um estágio de leito fixo para um estágio de leito fluidizado percorrendo os estágios intermediários de fluidização mínima e leito expandido, e assim, proporcionando maior contato entre as partículas e consequentemente facilitando a transferência de elétrons entre o cátodo e o ânodo ocasionando maiores densidades de corrente e densidade de potência.

Figura 26- Densidade de corrente na fração volumétrica 0,5 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

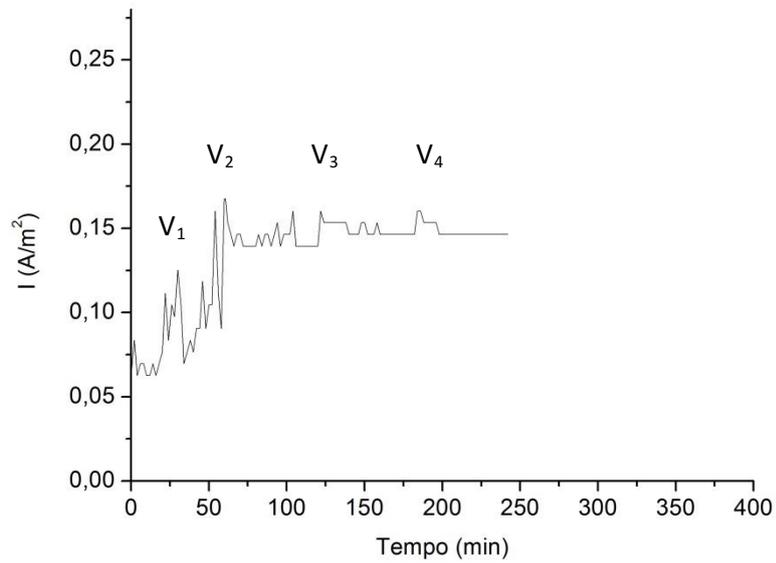
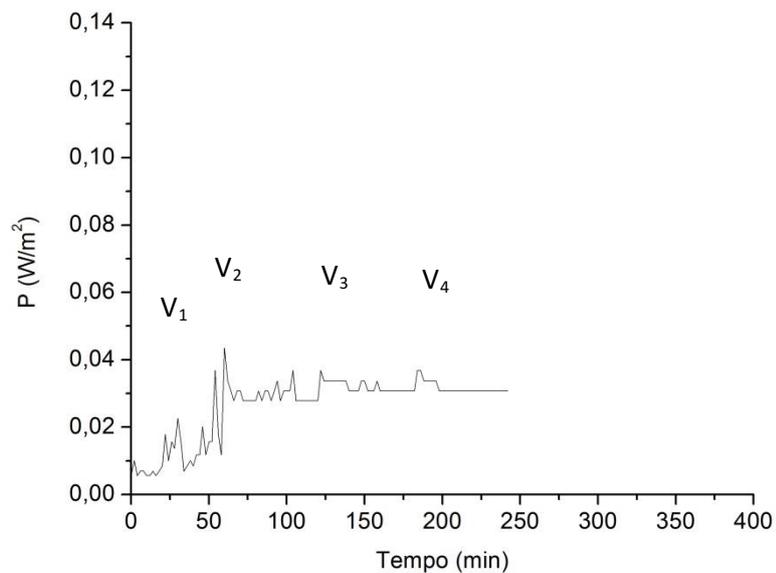


Figura 27- Densidade de potência na fração volumétrica 0,5 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.



Durante as velocidades v_1 , v_2 e v_3 , de acordo com o ensaio fluidodinâmico realizado, as partículas estão em estágio de leito fixo passando para o estágio de fluidização mínima que corresponde a v_4 . Observa-se que o aumento da velocidade proporcionou densidades de corrente e potências mais elevadas mantendo-se estável a partir da v_2 .

A passagem da v_1 para a v_2 ocasionou um aumento de 53% na densidade de corrente e um aumento de 75% na densidade de potência, isto ocorre porque com o acréscimo da velocidade o leito começa a expandir aumentando a distância entre as partículas propiciando maior transferência de elétrons para o eletrodo.

MORAES (2016), operando uma CCM-LF com eletrodo de grafite obteve, nas mesmas condições de estudo, densidades de potências equivalentes a $0,028 \text{ W.m}^{-2}$ a $12,43 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $0,23 \text{ W.m}^{-2}$ a $25,17 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $0,16 \text{ W.m}^{-2}$ a $37,33 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

De acordo com WANG; YUE; GUO (2014) em vazões mais elevadas a densidade de potência e a tensão de saída tendem a aumentar em uma CCM que opera em estágio de fluidização. As máximas densidades de potência obtidas em uma CCM-LF com eletrodo e carvão ativado foram $0,36 \text{ W.m}^{-2}$ a $2,15 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $0,397 \text{ W.m}^{-2}$ a $3,24 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $0,42 \text{ W.m}^{-2}$ a $4,24 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

Nas Figuras 28 e 29 estão apresentados a densidade de corrente e a densidade de potência para a fração volumétrica 0,6 e nas Figuras 33 e 34 para a fração volumétrica 0,7, respectivamente.

Figura 28- Densidade de corrente na fração volumétrica 0,6 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

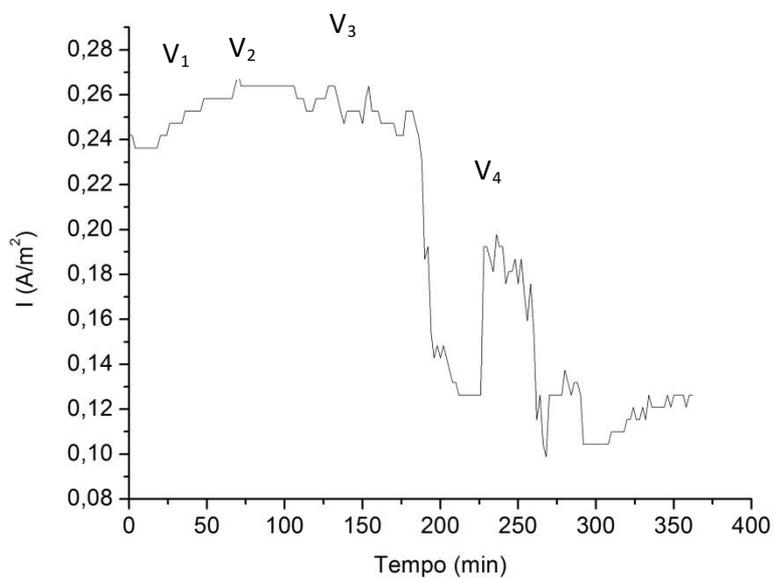
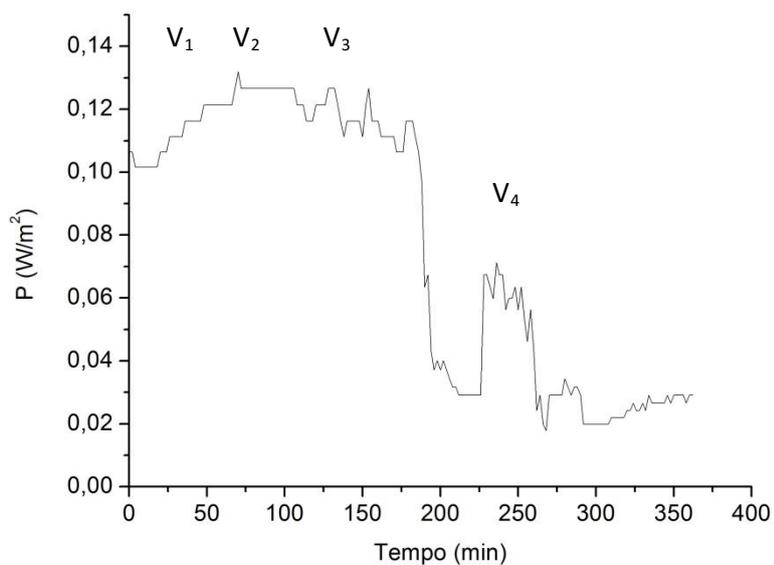


Figura 29- Densidade potência na fração volumétrica 0,6 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.



Nesta condição, no qual havia um aumento da fração do leito, constata-se que se inicia a operação com uma densidade de corrente mais elevada que na condição anterior.

A passagem da v_1 para a v_2 ocasionou um aumento de 8% na densidade de corrente e um aumento de 14% na densidade de potência, porém, durante a v_4 , em comparação a condição de fração volumétrica 0,5, ocorreu uma queda no desempenho da CCM de 24% na densidade de corrente e de 61% na densidade de potência.

Este mesmo comportamento foi observado por MORAES (2016), quando a CCM operava em estágio de leito fixo, quando as partículas de grafite que compõe o leito se encontravam empacotadas, a atividade da CCM decaiu quando as partículas entraram em regime de leito expandido, no entanto, no estágio de fluidização mínima os valores de densidade de corrente e densidade de potência tornavam a subir, proporcionando o melhor desempenho da CCM.

Um dos fatores que podem influenciar na queda da atuação da CCM é a existência de partículas de grafite menores, gerada pelo grande choque entre elas, que foram perdidas durante a fluidização.

Figura 30- Densidade de corrente na fração volumétrica 0,7 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

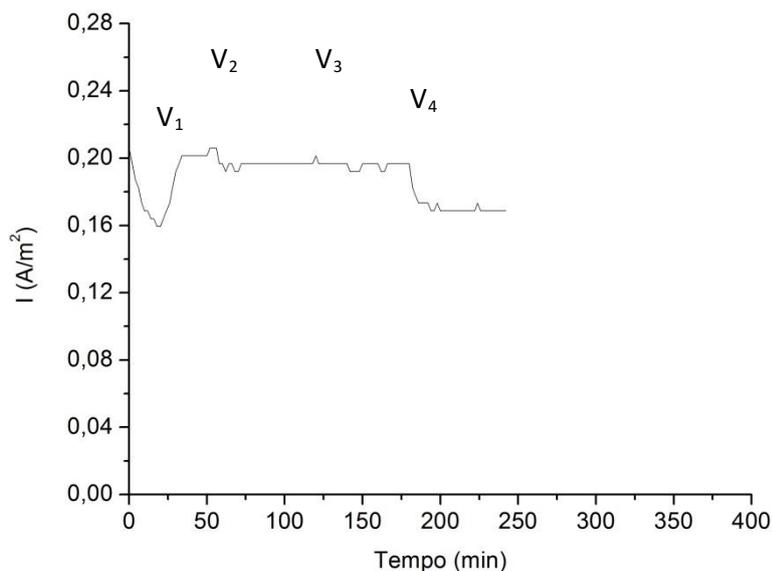
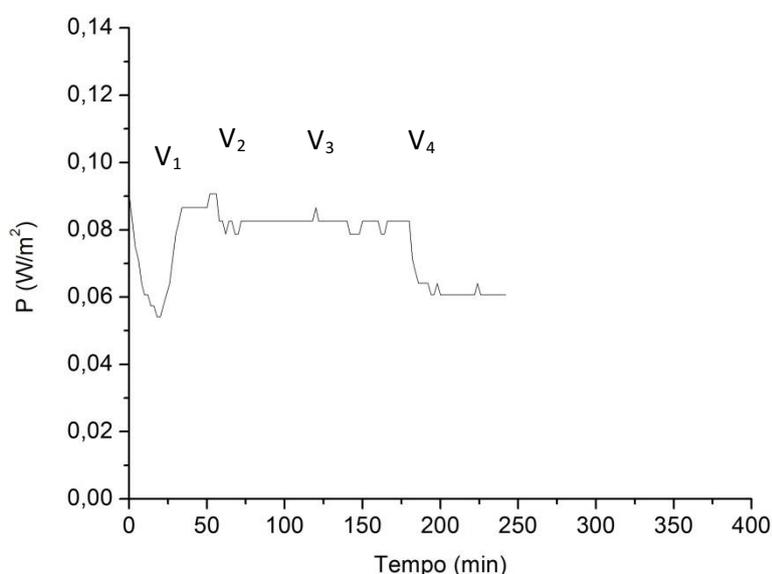


Figura 31- Densidade potência na fração volumétrica 0,7 para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.



De maneira geral, com o aumento da fração volumétrica a voltagem permaneceu mais estável com o aumento da velocidade proporcionando densidades de corrente e densidades de potência mais elevadas.

Os valores médios e desvio padrão de densidade de corrente e densidade de potência estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 7- Valores médios de densidade de corrente para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ nas frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7.

Velocidade (m.s^{-1})	$I_{\text{médio}} (\text{A.m}^{-2})$		
	0,5	0,6	0,7
v_1	$0,088 \pm 0,022^{\text{bC}}$	$0,248 \pm 0,008^{\text{aB}}$	$0,187 \pm 0,017^{\text{abA}}$
v_2	$0,144 \pm 0,007^{\text{aC}}$	$0,261 \pm 0,004^{\text{aA}}$	$0,196 \pm 0,001^{\text{bA}}$
v_3	$0,149 \pm 0,004^{\text{aA}}$	$0,155 \pm 0,12^{\text{aA}}$	$0,195 \pm 0,002^{\text{aA}}$
v_4	$0,148 \pm 0,004^{\text{aA}}$	$0,100 \pm 0,05^{\text{aA}}$	$0,170 \pm 0,003^{\text{bA}}$

Valor médio \pm desvio padrão. Letras minúsculas com subscritos diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Letras maiúsculas com subscritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Tabela 8- Valores médios de densidade de potência para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ nas porosidades 0,5, 0,6 e 0,7.

Velocidade (m.s^{-1})	$P_{\text{médio}} (\text{W.m}^{-2})$		
	0,5	0,6	0,7
v_1	$0,012 \pm 0,006^{\text{bB}}$	$0,111 \pm 0,007^{\text{aA}}$	$0,075 \pm 0,013^{\text{abC}}$
v_2	$0,030 \pm 0,003^{\text{aB}}$	$0,124 \pm 0,004^{\text{aA}}$	$0,082 \pm 0,001^{\text{bA}}$
v_3	$0,032 \pm 0,002^{\text{aB}}$	$0,071 \pm 0,05^{\text{abA}}$	$0,082 \pm 0,002^{\text{aA}}$
v_4	$0,031 \pm 0,002^{\text{aB}}$	$0,034 \pm 0,01^{\text{bB}}$	$0,062 \pm 0,002^{\text{bA}}$

Valor médio \pm desvio padrão. Letras minúsculas com subscritos diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Letras maiúsculas com subscritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

O aumento da velocidade proporcionou maiores valores de corrente e potência em todas as frações volumétrica, porém na velocidade v_4 ocorreu uma diminuição sendo possível identificar diferenças estatísticas ($p < 0,05$) com relação as demais.

Durante as velocidades v_1 a geração de potência nas frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7 diferiu significativamente entre si. Na velocidade v_2 e v_3 somente a fração 0,5 diferiu das demais. Na velocidade v_4 a fração volumétrica 0,7 diferiu das demais obtendo-se os maiores valores.

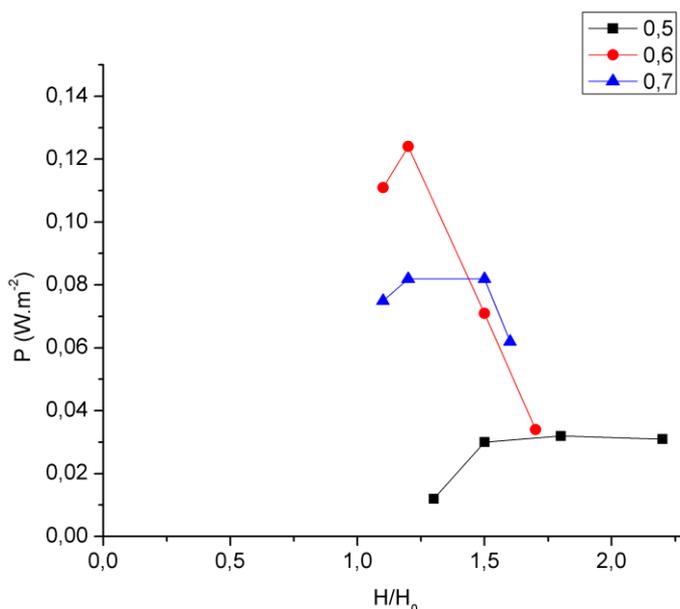
A resistência na qual se produziu maiores valores de corrente elétrica e potência foi a R_{ext} de 47Ω . Ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), a produção de corrente elétrica na R_{ext} de 47Ω não diferiu significativamente entre as frações 0,6 e 0,7, obtendo-se os maiores valores, no entanto, existe diferença significativa na corrente e potência da fração 0,5.

Ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) a produção de corrente elétrica e potência na CCM-LF, não apresentaram diferença significativa entre as trocas de velocidades. No entanto, elas diferem estatisticamente com a variação da fração volumétrica.

5.2.1. Efeito da expansão do leito

A Figura 32 apresenta o efeito da expansão do leito na potência gerada pela CCM nas condições de frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7. E a Figura 33 apresenta o efeito da expansão nos Coulombs totais.

Figura 32- Relação entre a expansão do leito e a potência gerada pela CCM.

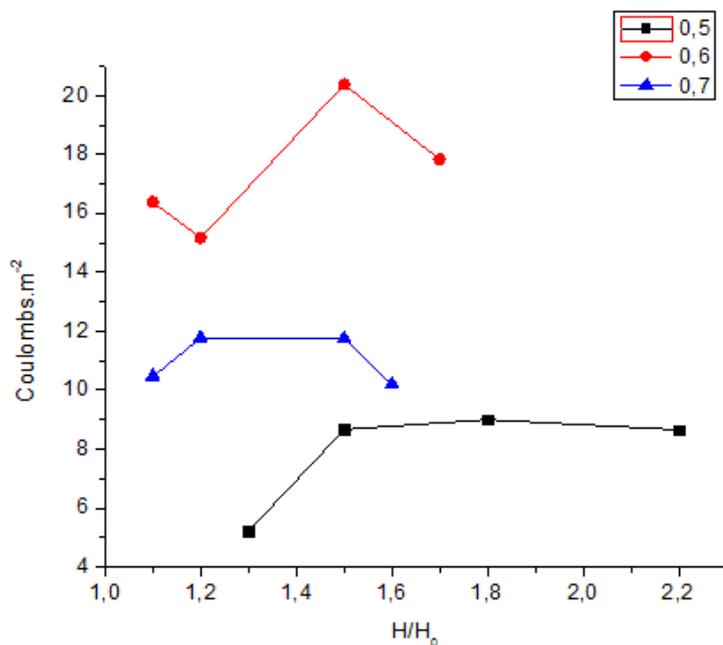


*Cada ponto na curva indica uma velocidade ($1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$)

Nota-se que com aumento da fração volumétrica atinge-se uma potência elevada com uma expansão menor do leito devido ao maior afastamento entre as partículas e dessa forma diminuindo o número de choques entre elas. Como pode ser visto, na condição de fração volumétrica 0,5, o leito expandiu-se mais e a potência gerada foi mais baixa.

LIU et al. (2014b), utilizou uma CCM com partículas de carvão agitado e um reator controle sem partículas. Observou que a densidade de corrente foi maior ($1,42 \text{ A.m}^{-2}$) à uma taxa de fluxo de 19 mL.min^{-1} em comparação com uma taxa de fluxo de 15 mL.min^{-1} ($1,37 \text{ A.m}^{-2}$) devido as colisões entre as partículas e o coletor de eletricidade do ânodo. No reator sem as partículas houve um ligeiro aumento de $1,10 \text{ A.m}^{-2}$ a $1,16 \text{ A.m}^{-2}$.

Figura 33- Relação entre a expansão do leito e os Coulombs totais.



Nota-se que com o aumento da expansão do leito ocorreu um acréscimo nos Coulombs totais. Na fração volumétrica 0,5 se manteve constante conforme se expandia o leito. Nas frações 0,6 e 0,7 a partir de 1,5 de expansão do leito juntamente com o aumento da velocidade os Coulombs totais começaram a cair.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

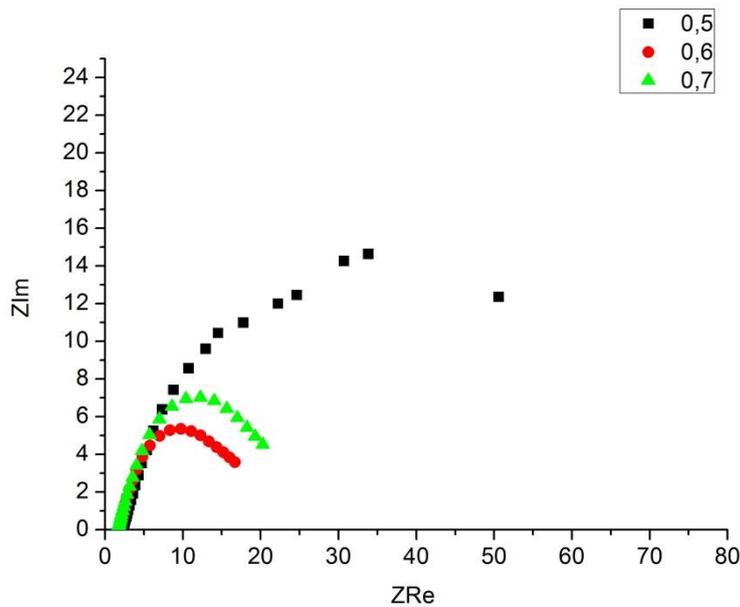
5.3.1. Startup da CCM

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada somente na R_{ext} de 47Ω e na velocidade de $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ para as três condições de fração volumétrica.

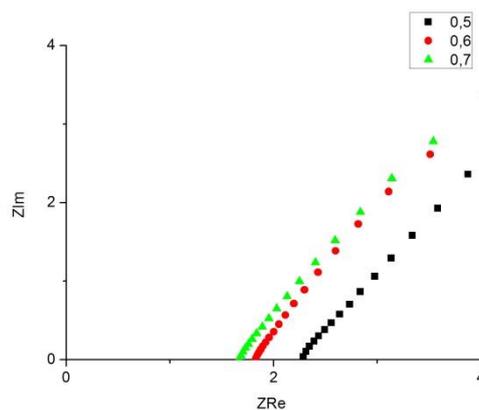
O método de EIE é utilizado para dar informações sobre a interface do eletrodo, a Figura 34 demonstra o comportamento da impedância real (Z_{Re}) em função da

impedância imaginária (Z_{Im}) para as frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7 respectivamente.

Figura 34- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7 com $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.



(a)



(b)

Através do diagrama de Nyquist é possível determinar os valores de resistência ôhmica, no qual é determinada no ponto onde a frequência é máxima. A Tabela 9, apresenta as propriedades resistivas da CCM nas diferentes condições estudadas.

Tabela 9- Valores de $R_{\delta_{hm}}$ para a fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7 com $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

Velocidade $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$		
Fração volumétrica	$R_{\delta_{hm}} (\Omega)$	RTC* (Ω)
0,5	2,09	64,09
0,6	1,84	17,39
0,7	1,83	21,59

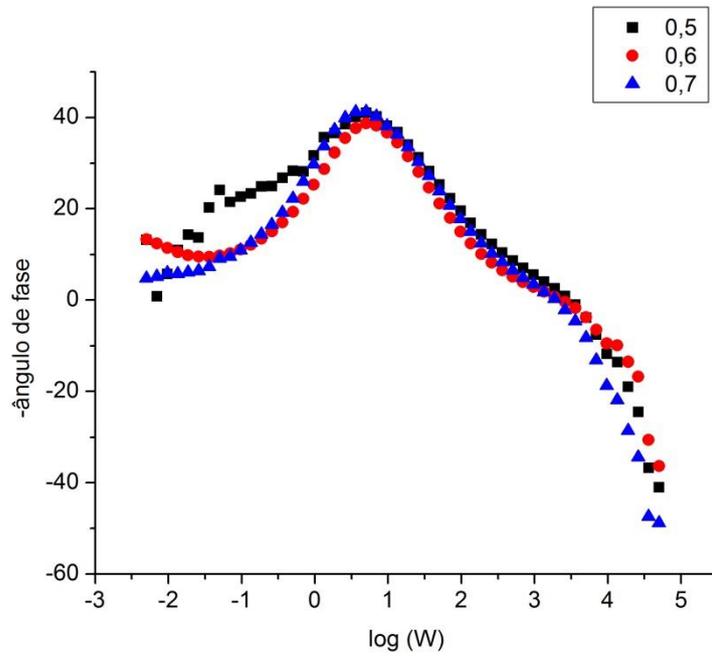
Resistência de transferência de carga* = R total - $R_{\delta_{hm}}$

A $R_{\delta_{hm}}$ e a RTC descreceu com o aumento fração volumétrica, obetendo o maior valor de 2,09 na fração 0,5. Em estágio de leito fixo, MORAES (2016) obteve $R_{\delta_{hm}}$ de 2,22 em uma R_{ext} de 47 Ω .

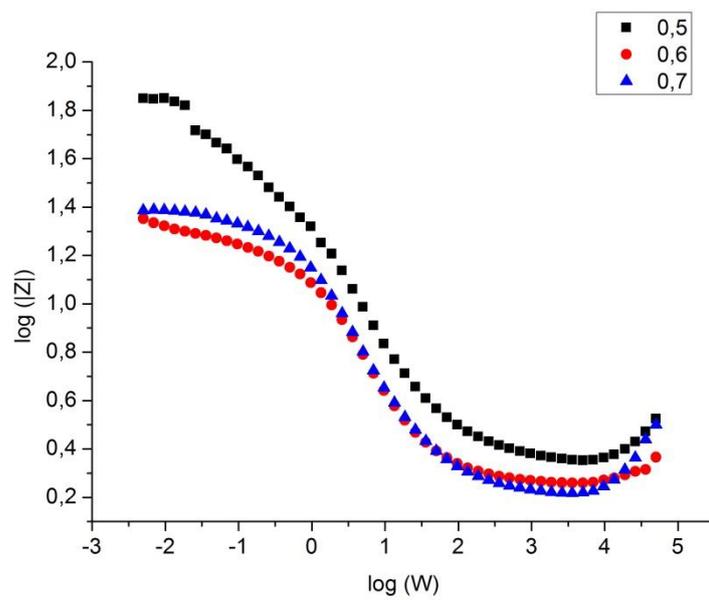
SEKAR e RAMASAMY (2013), relatam que a $R_{\delta_{hm}}$ esta associada a fatores como a membrana trocadora de prótons e a solução eletrolítica. Vários fatores afetam a reistência interna da CCM, tipos de substratos usadas na câmara anódica, tipos de aceitadores de eletrons, mediadores, geometria e desenho do reator, entre outras.

Uma alternativa para se reduzir $R_{\delta_{hm}}$ de um sistema é o que se observa na CCM projetada por YOU et al. (2008). Uma solução para se reduzir esta resistência seria diminuir o espaçamento entre os eletrodos. O projeto de uma CCM de fluxo ascendente foi adotada como uma abordagem quando combinada com uma operação de regime contínuo resultou em baixas resistências internas, levando a maior potência de saída (HE et al., 2006; RABAEY et al., 2005).

Figura 35- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7.



(a)



(b)

O diagrama de Bode do ângulo de fase (Figura 35a) demonstra que a CCM apresentou um comportamento semelhante frente a variação da fração volumétrica representadas pela curva em forma de sinus, indicando que a CCM atuou pelos mesmos mecanismos.

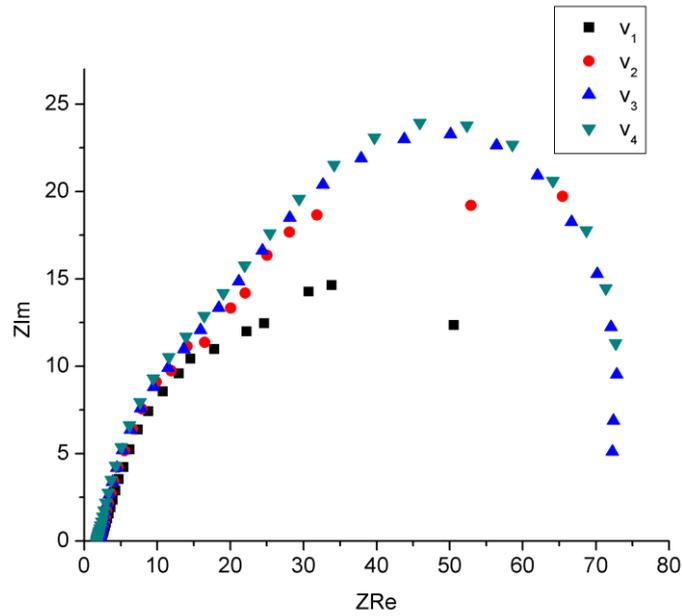
No diagrama de domínio da frequência (Figura 35 b) observa-se o decréscimo da impedância com o aumento da frequência, caracterizado pela queda na resistência interna. MANOHAR et al. (2008) relatou o mesmo comportamento, tal comportamento foi atribuído ao fato dos micro-organismos ao colonizarem o eletrodo produzirem um biofilme na extremidade do mesmo, ocasionando queda na resistência interna.

5.3.2. Aumento da velocidade no desempenho da CCM

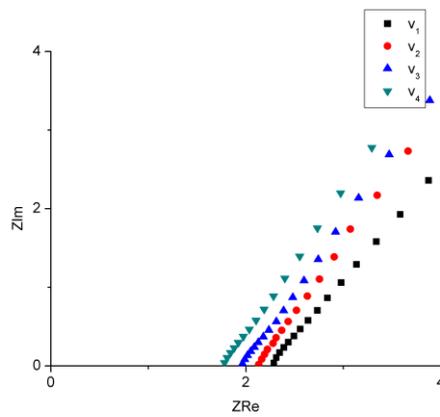
As Figuras demonstram a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizada na R_{ext} de 47Ω para as velocidades de $7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, para as três condições de fração volumétrica.

O método de EIE é utilizado para dar informações sobre a interface do eletrodo, as figuras 36, 37 e 38 apresentam o comportamento da impedância real (Z_{Re}) em função da impedância imaginária (Z_{Im}) para a fração volumétrica 0,5, 0,6 e 0,7 respectivamente.

Figura 36- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,5 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.

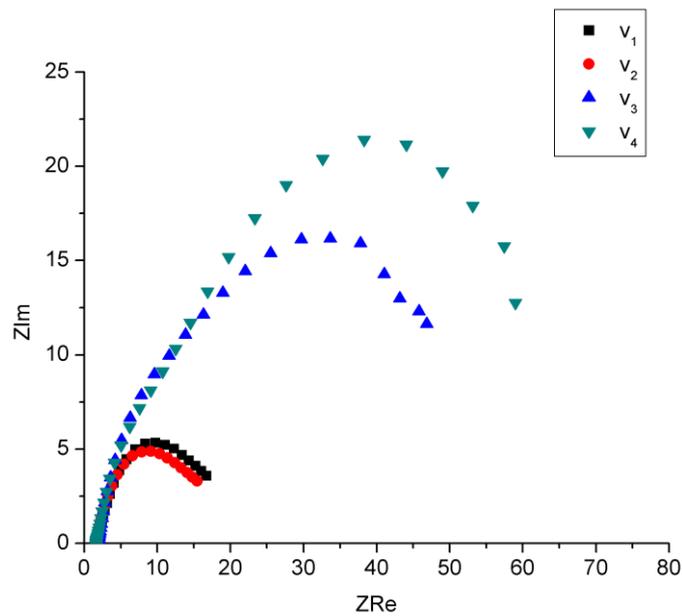


(a)

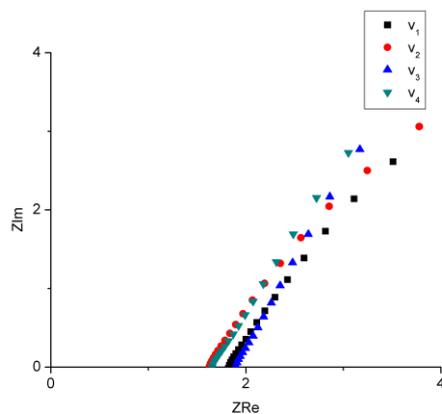


(b)

Figura 37- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,6 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.

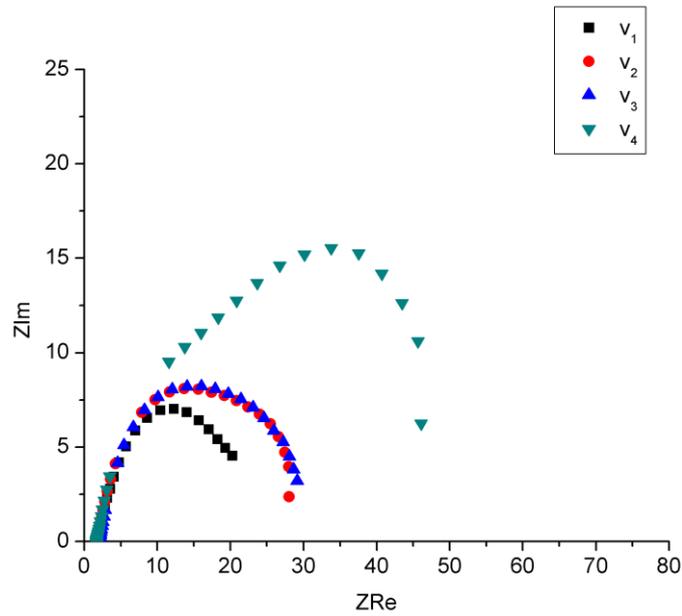


(a)

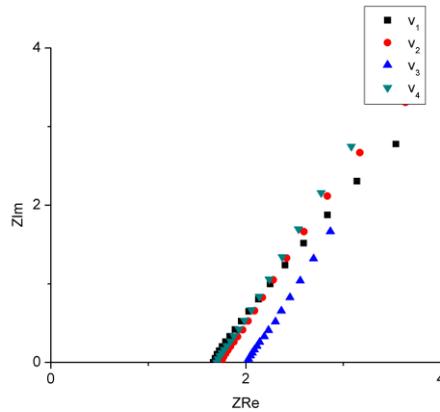


(b)

Figura 38- (a) Diagrama de Nyquist para fração volumétrica 0,7 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência.



(a)



(b)

Através do diagrama de Nyquist é possível determinar os valores de resistência ôhmica, no qual é determinada no ponto onde a frequência é máxima. A Tabela 10, apresenta as propriedades resistivas da CCM nas diferentes condições estudadas.

Tabela 10- Valores de $R_{\delta_{hm}}$ para as frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7 com $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

Velocidades	$R_{\delta_{hm}} (\Omega)$		
	0,5	0,6	0,7
v_1	2,09	1,84	1,83
v_2	1,89	1,67	1,73
v_3	1,89	1,66	1,96
v_4	1,73	1,52	1,63

A $R_{\delta_{hm}}$ decresceu com o aumento da velocidade do fluxo ascendente. Com o aumento da fração volumétrica a $R_{\delta_{hm}}$ obteve um comportamento sinuoso, na presença da velocidade V_2 a $R_{\delta_{hm}}$ foi maior na fração 0,5, com V_3 a $R_{\delta_{hm}}$ foi maior na fração 0,7 e com V_4 a $R_{\delta_{hm}}$ foi maior na fração 0,5.

Tabela 11- Valores de RTC para as frações volumétricas 0,5, 0,6 e 0,7 com

$$v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}, v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1} \text{ e } v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}.$$

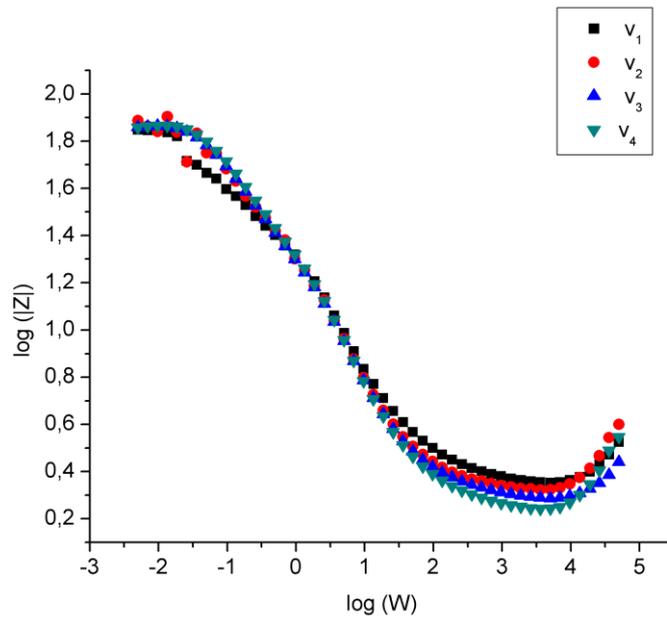
Velocidades	RTC* (Ω)		
	0,5	0,6	0,7
v_1	64,09	17,39	21,59
v_2	93,77	16,07	29,66
v_3	81,53	57,38	30,01
v_4	86,67	73,11	55,68

Resistência de transferência de carga* = R total - $R_{\delta_{hm}}$

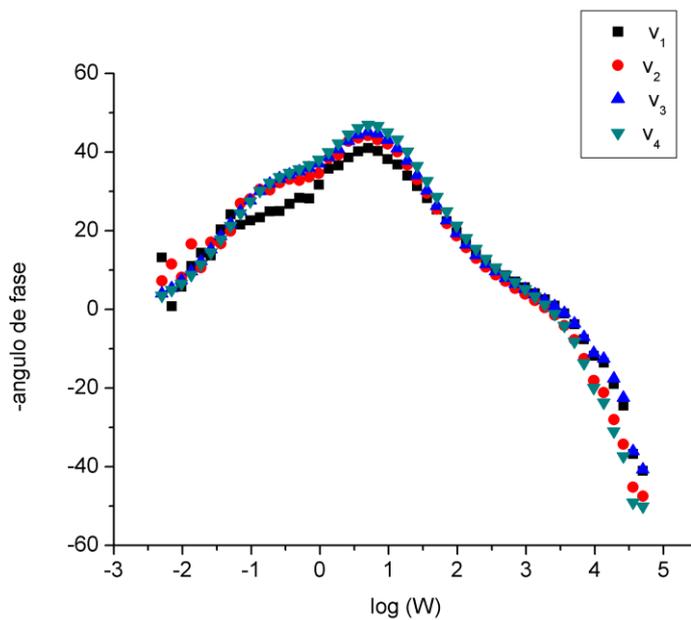
RAMASAMY et al. (2008), demonstrou que quando as bactérias crescem na superfície do ânodo, a RTC do ânodo diminui com o tempo, reduzindo a barreira de ativação e assim, aumentando a densidade de potência durante a fase inicial de crescimento bacteriano.

REN et al. (2011), observou que a RTC do ânodo reduziu de 9 k Ω no 3º dia para 2,5 k Ω após duas semanas, ou seja, RTC do ânodo é muito influenciada pelo crescimento da microbiota na superfície do ânodo.

Figura 39- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,5.



(a)

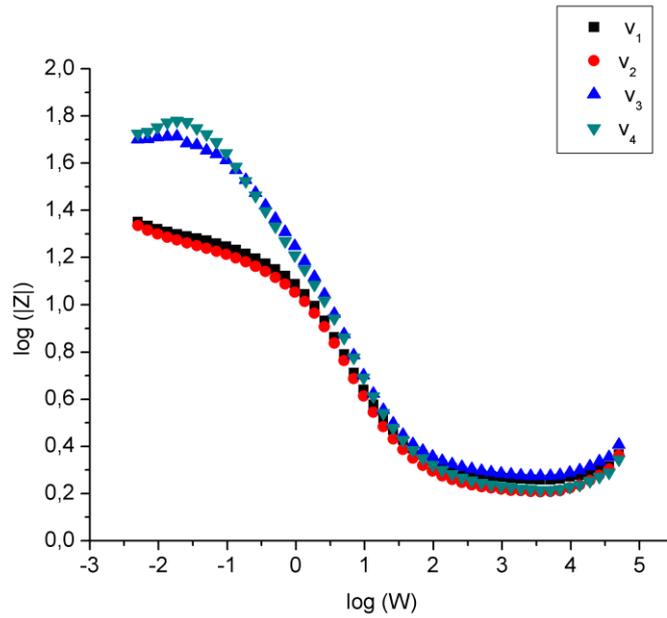


(b)

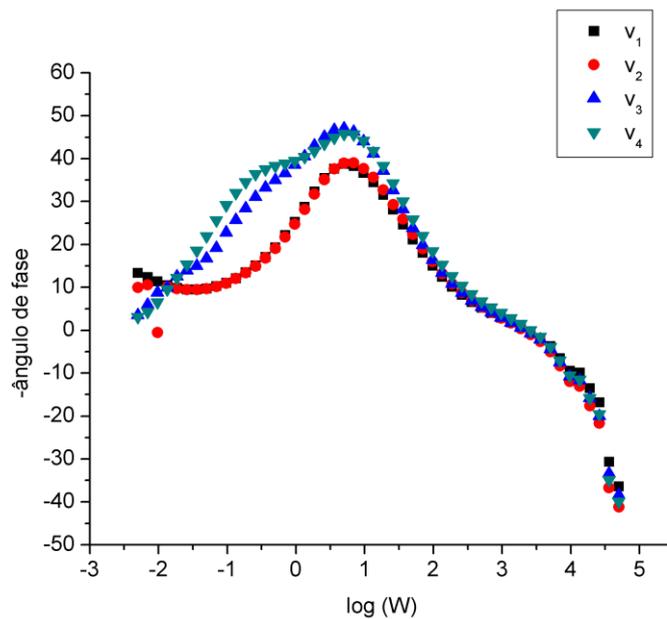
Na fração volumétrica 0,5, no diagrama de domínio da frequência (Figura 39 a) observa-se o decréscimo da impedância com o aumento da frequência, caracterizado pela queda na resistência interna e no diagrama de Bode do ângulo de fase (Figura 39 b)

demonstra que a CCM apresentou um comportamento semelhante frente a variação da velocidade representadas pela curva em forma de sinus, indicando que a CCM atuou pelos mesmos mecanismos.

Figura 40- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,6.



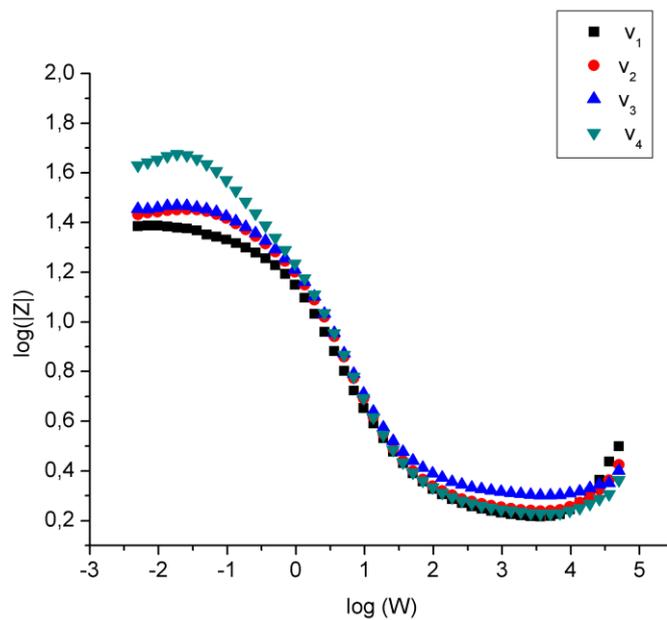
(a)



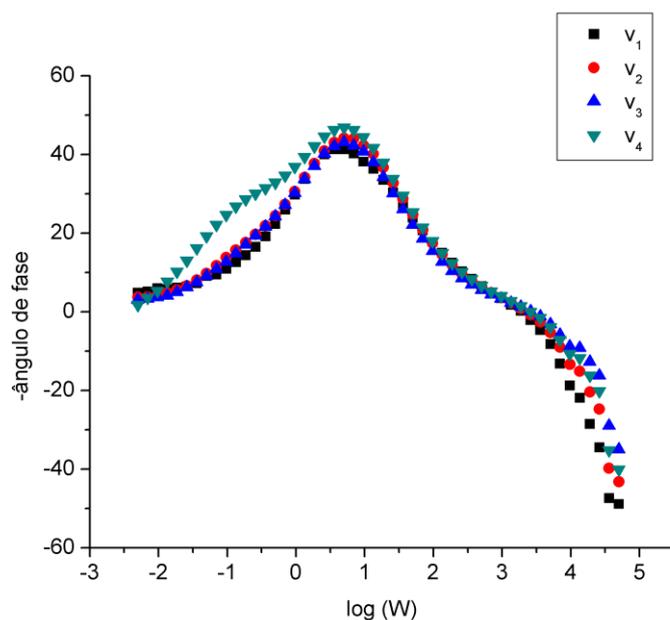
(b)

No entanto na fração volumétrica 0,6, observa-se que a CCM atua por diferentes mecanismos quando se atinge as maiores velocidades ($v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$). Esse comportamento explica as quedas na densidade de potência que ocorreram quando houve o aumento da velocidade, demonstrado na Figura 32.

Figura 41- Diagrama de Bode (a) módulo de Z (b) ângulo de fase para $v_2 = 7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $v_3 = 15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $v_4 = 20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fração volumétrica 0,7.



(a)



(b)

A fração volumétrica 0,7 obteve um comportamento semelhante a fração volumétrica 0,5 que demonstra que a CCM apresentou um desempenho semelhante frente a variação da velocidade representadas pela curva em forma de sinus, indicando que a CCM atuou pelos mesmos mecanismos.

5.4. SUBSTITUIÇÃO DO SUBSTRATO SINTÉTICO PELO COMPLEXO

A CCM-LF foi operada na condição que se obteve o melhor desempenho, com fração volumétrica 0,7, ao final do processo na R_{ext} de 47Ω se fez a substituição do substrato de maneira gradual nas frações de 20, 40, 60 e 100% de substrato complexo. Para este estudo utilizou-se o sedimento da dragagem do Porto de Rio Grande.

As Figuras 45 e 46 apresentam, respectivamente, a densidade de corrente e a densidade de potência obtida para este estudo. A substituição gradual do substrato complexo ocorre a partir do dia 29º dia de funcionamento da CCM operando durante três dias em cada condição.

Figura 42- Densidade de corrente.

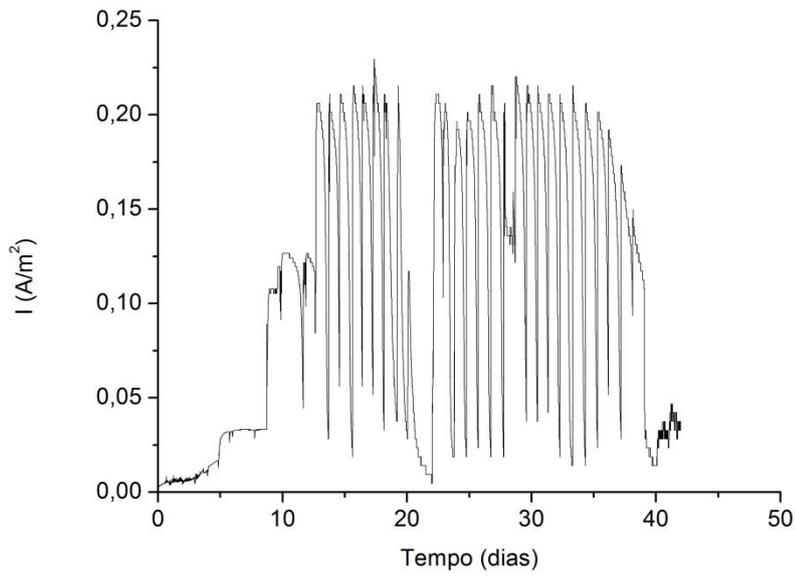
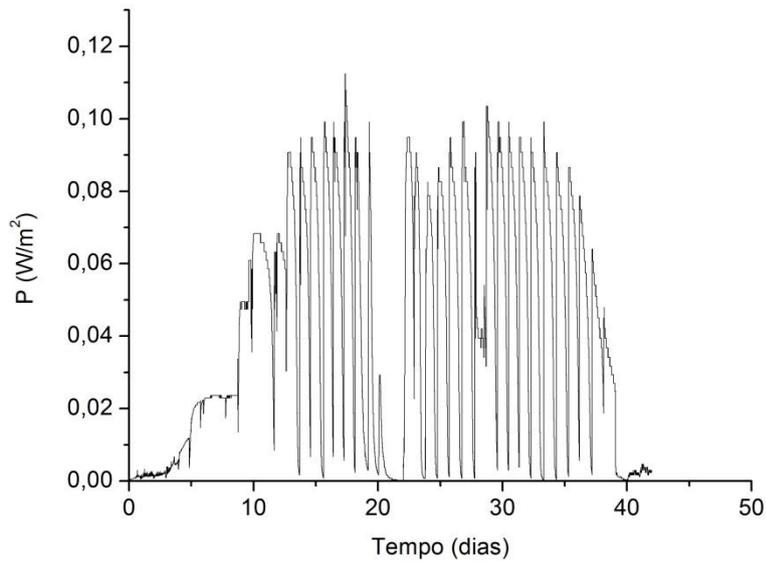


Figura 43- Densidade de potência.



Observa-se que o desempenho da CCM não foi afetado quando a alimentação era composta por 80% do substrato sintético e 20% substrato complexo, 60% do substrato sintético e 40% do substrato complexo, 40% do substrato sintético e 60% do

substrato complexo e 20% substrato sintético e 80% de substrato complexo atingindo densidades de corrente próximas de $0,20 \text{ Am}^{-2}$ e densidade de potência em torno de $0,10 \text{ W.m}^{-2}$, do mesmo modo que, se obteve na alimentação com 100% de substrato sintético. Porém na alimentação com 100% de substrato complexo houve uma queda no desempenho da CCM.

A Tabela 12 apresenta os valores pH da entrada e da saída do meio complexo. Essa queda no desempenho da CCM pode ser atribuída a diminuição no pH do substrato. Para um bom funcionamento e adaptação do micro-organismo o pH do meio deve estar entre 7,0-7,5, no entanto, o substrato complexo apresenta em composição NaOH e nenhum composto com efeito tampão para manter o pH na faixa adequada, o mesmo não ocorre com o substrato sintético.

Tabela 12- Variação do pH durante a alimentação da CCM.

Alimentação	pH entrada	pH saída
100% substrato sintético	7,50	8,10
20% substrato complexo	7,20	7,50
40% substrato complexo	7,15	7,10
60% substrato complexo	7,06	7,08
80% substrato complexo	7,30	6,83
100% substrato complexo	7,00	5,80

5.4.1. Eficiência do processo

Para estudar a eficiência do processo foram determinadas a eficiência de remoção (ER) e a eficiência Coulomb (EC), ambas baseadas na variação do teor de matéria orgânica medida como DQO. A Tabela 13 apresenta os resultados da variação de DQO, ER e EC com $b = 4$ e $V_{\text{ânodo}} = 50 \text{ mL}$.

Tabela 13- Resultados de DQO, eficiência de remoção e eficiência Coulomb obtidos a partir da substituição gradual de substrato sintético por substrato complexo.

Alimentação	DQO (g.L⁻¹)	ER (%)	EC (%)
100% substrato sintético	9,70	26,63	6,5
20% substrato complexo	9,66	22,20	7,3
40% substrato complexo	13,0	22,50	5,5
60% substrato complexo	12,0	39,31	5,5
80% substrato complexo	15,27	52,73	4,1
100% substrato complexo	8,22	54,11	3,6

De acordo com a Tabela 13, a eficiência de remoção de matéria orgânica teve um aumento com a substituição do substrato sintético pelo complexo. No entanto, a eficiência Coulomb do processo diminuiu com a substituição do substrato.

MESQUITA (2016) operou uma CCM realizando a substituição do substrato de forma gradual nas mesmas condições e encontrou para 20% substrato complexo uma ER e EC, respectivamente, de 68,25% e 6,36%, para 40% de substrato complexo obteve 64,28% e 7,82%, para 60% de substrato complexo encontrou 64,98% e 9,82%, para 80% de substrato complexo obteve 60,04% e 18,60% e para 100% de substrato complexo encontrou 78,91% e 15,09%. Com isso, conseguiu um aumento na eficiência de remoção e eficiência Coulomb com a substituição do substrato.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A CCM foi operada nas condições de 0,5, 0,6 e 0,7 de frações volumétricas nas velocidades de $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $7,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $15,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e $20,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$.

O aumento da velocidade proporcionou um aumento na relação entre as alturas do leito, indicando um maior afastamento entre as partículas. Com o aumento da fração volumétrica atingiu-se uma potência elevada conforme diminuía a expansão do leito, explicado pelo menor número de choque entre as partículas.

De maneira geral, o declínio da R_{ext} ocasionou um aumento no desempenho da CCM-LF. Na fração volumétrica 0,5 com $1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ a CCM apresentou $0,14 \text{ Am}^{-2}$ de densidade de corrente e $0,035 \text{ Wm}^{-2}$ de densidade de potência, com fração volumétrica 0,6 obteve $0,25 \text{ Am}^{-2}$ e $0,12 \text{ Wm}^{-2}$ e na fração volumétrica 0,7 obteve valores semelhantes a fração de 0,6 porém num período menor de tempo. Com isso, o aumento da fração volumétrica proporcionou densidades de corrente e potência maiores num período menor de tempo. A ER de matéria orgânica foi maior na fração volumétrica 0,5 com 28,25% e a EC foi maior na fração 0,7 com 13%.

A variação da velocidade faz com que a CCM passe de um estágio de leito fixo para um estágio de fluidização e espera-se que o choque entre as partículas do eletrodo facilite a transferência de elétrons, portanto isso só pode ser observado na condição de fração volumétrica 0,6 e 0,7, no qual o aumento da velocidade proporcionou maiores densidades de corrente e densidade de potência.

A substituição do substrato não afetou o desempenho da CCM atingindo $0,20 \text{ Am}^{-2}$ de densidade de corrente e $0,10 \text{ Wm}^{-2}$ de densidade de potência. Porém, a ER de matéria orgânica foi maior com a substituição obtendo-se 54,11%.

No estágio de leito fixo com $v_1 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, a R_{ohm} e a RTC do sistema decresceu com o aumento da fração volumétrica obtendo o maior valor de 2,09 na fração volumétrica 0,5.

Com a variação da velocidade a R_{ohm} e a RTC do sistema apresentou um comportamento sinuoso, na presença da velocidade v_2 a R_{ohm} foi maior na fração 0,5, com v_3 a R_{ohm} foi maior na fração 0,7 e com v_4 a R_{ohm} foi maior na fração 0,5.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERNAZ, F. O. **Avaliação de uma célula combustível microbiano com eletrodos de carbono vítreo reticulado**. 2011. 108f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

APHA; AWWA; WPFC. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, 21^a Ed, American Public Health Association, Washington, 1995.

ARAGÃO, C. F. S. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para padronização de extratos de *Cissampelos spondylioides* (milona)**. 2002. 201f. Tese (doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2002.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2^a Edition. 2001.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e Fracionamento e Quantificação de Substâncias Húmicas do Solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. **Comunicado técnico**. Embrapa, outubro, 2003.

BOND, D. R., HOLMES, D. E., TENDER, L. M. LOVLEY, D. R. *Science*. p. 295-483, 2002.

CALLIARI L.J. **Aspectos sedimentológicos e ambientais na região estuarial da Lagoa dos Patos**. 1980. 190f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.

CHAE, K. J., CHOI, M. J., LEE, J. W., KIM, K. Y., KIM, I. S., Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. **Bioresour. Technol.** 2009, p. 3518–3525.

CHARACKLIS, W. G.; NEVIMONS, M. J.; PICOLOGLOU, B. F. Influence of Fouling Biofilms on Heat Transfer. **Heat Transfer Engineering**. p. 23-37, 2011.

CHENG, S.; XING, D.; LOGAN, B. E. Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 1913–1917, 2011.

CÔRREA, L. J. **Estudo da secagem de sementes de embaúba em leite fluidizado**. Dissertação (mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de São Carlos, SP, 2012.

COSTERTON, J. W.; LEWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.; LAPPIN-SCOTT, H. Microbial biofilms. **Annual Reviews in Microbiology**, v. 49 p. 711-745, 1995.

DANIEL, D., MANKIDY, B., AMBARISH, K., MANOGARI, R., Construction and operation of a microbial fuel cell for electricity generation from wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2009.

DEEKE, A. **Capacitive bioanodes for electricity storage in Microbial Fuel Cells**. p. 168, Thesis (Doctorate degree) - Wageningen University, Netherlands, 2014.

FREGUIA S., RABAEY, K., YUAN, Z., KELLER, J. Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation. **Environmental Science & Technology**. v. 41, p. 2915-2921, 2007.

GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**. v. 23, p. 262-266, 1999.

GORBY, Y., YANINA, S., McLEAN, J. S., ROSSO, K.M., MOYLES, D., DOHNALKOVA, A., BEVERIDGE, T.J., CHANG, I.S., KIM, B.H., KIM, K.S., CULLEY, D.E., REED, S.B., ROMINE, M.F., SAFFARINI, D.A., HILL, E.A., SHI, L., ELIAS, D.A., KENNEDY, D.W., PINCHUK, G., WATANABE, K., ISHII, S., LOGAN, B., NEALSON, K.H., FREDRICKSON, J.K.

Electrically conductive bacterial nano wires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. **PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v.103, p. 11358-11363, 2006.

GRANATO, F. C. **Subsídios Técnicos para o estabelecimento de um plano de gerenciamento ambiental integrado do processo de dragagem do Porto de Rio Grande - RS**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica)- Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física 3: Eletromagnetismo**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012.

HARRIS, H. W.; EL-NAGGAR, M. Y.; BRETSCHGER, O.; WARD, M. J.; ROMINE, M. F.; OBRAZTSOVA, A. Y. Electrokinetic microbial behavior that requires extracellular electron transport. **Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.** v. 107, p. 326–331, 2010.

HE, Z.; MANSFELD, F. Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies. **Energy e Environmental Science**. v. 2, p. 215, 2008.

HE, Z.; WAGNER, N.; MINTEER, S. D.; ANGENENT, L. T. A upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy. **Environ Sci Technol**. v. 40, p. 5212-5217, 2006.

HERNANDEZ, M. E.; NEWMAN, D. K. Extracellular electron transfer Cell. **Life Sci**. v.58, p.1562-1571, 2001.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY Key World Energy Statistics 2015, 81. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2015.htm>> Acesso em: 23 de dezembro de 2016.

KATZ, E.; SHIPWAY, N.; WILLNER, I.; VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.A.; LAMMA, A. **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications**, Fundamentals and Survey of Systems. Wiley: New York, 2003.

KIELY, P. D.; REGAN, J.; M., LOGAN, B. E. The electric picnic: Synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 22, p. 378–385, 2011.

KIM, B. H.; CHANG, I. S.; GADD, G. M. Challenges in microbial fuel cell development and operation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, p. 485–494, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, P. K.; CHILANA, G. S. Study of Silicon Solar Cell at Different Intensities of Illumination and Wavelengths Using Impedance Spectroscopy. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 93, p. 1881-1884, 2009.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1991.

LEDEZMA, P.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. Maximising electricity production by controlling the biofilm specific growth rate in microbial fuel cells. **Bioresour Technol**. V. 118, p. 615-618, 2012.

LEE, H.S, PARAMESWARAN, P., MARCUS, A. K, TORRES, C. I, RITTMANN, B. E. Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells utilizing fermentable and non-fermentable substrates. **Water Res**. v. 42, p. 1501-10, 2008.

LEHNEN, D. R. **Desenvolvimento de células de combustível microbianas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

LIANG, P.; WANG, H.; XIA, X.; Huang X.; MO, Y., CAO, X. Carbon nanotube powders as electrode modifier to enhance the activity of anodic biofilm in microbial fuel cells. **Biosens. Bioelectron**. v. 26, p. 3000–3004, 2011.

LIU, H.; CHENG, S.; LOGAN, B. E. Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration.

Environmental Science and Technology.14, 2004, 5488–5493.

LIU, Y., TAY, J., Detachment forces and their influence on the structure and metabolic behaviour of biofilms. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 2000.

LIU, J.; ZHANG, F.; HE, W.; ZHANG, X.; FENG, Y.; LOGAN, B. E. Intermittent contact of fluidized anode particles containing exoelectrogenic biofilms for continuous power generation in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 278–284, 2014a.

LIU, J.; ZHANG, F.; HE, W.; YANG, W.; FENG, Y.; LOGAN, B. E. A microbial fluidized electrode electrolysis cell (MFEEC) for enhanced hydrogen production.

Journal of Power Sources, v. 271, p. 530–533, 2014b.

LOGAN, B. E. **Microbial fuel cells**, Wiley-Interscience Microbial fuel cells. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York, 2008.

LOGAN, B. E.; RABAHEY, K. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. **Science**.v. 337, p. 686 – 690, 2013.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Microbial fuel cells--challenges and applications. **Environmental Science e Technology**.v. 40, p. 5172–5180, 2006.

LOGAN, B.E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRODER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; VERSTRAETE, W.; RABAHEY, K. Microbial fuel cells: methodology and technology. **Environmental Science e Technology**. v. 40, p. 5181-5192, 2006.

MACDONALD, J. R., Impedance Spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**. v. 20, p. 289-305, 1992.

MANOHAR, A. K.; BRETSCHEGER, O.; NEALSON, K. H.; MANSFELD, F. The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell, **Bioelectrochemistry** v. 72, n. 149, 2008.

MARECI, D.; CHELARIU, R.; GORDIN, D. M.; UNGUREANU, G.; GLORIAN, T. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 3625-3639, 2009

MARSILI, E., BARON, D.B., SHIKHARE, I.D., COURSOLE, D., GRALNICK, J.A., BOND, D.R. *Shewanellasecretes flavins that mediate extracellular electron transfer.* **PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**.105, 2008a, 3968-3973.

MESQUITA, D. V. **Produção de energia elétrica em célula combustível microbiológica com sedimento de dragagem do porto de Rio Grande**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

MIN, B, CHENG, S, LOGAN, B, Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. **Water Research**, 2005.

MORAES, P. S. **Produção de energia em célula combustível microbiana de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

NICOLELLA, C.; CHIARLE, S.; DI FELICE, R.; and ROVATTI, M. Mechanisms of biofilm detachment in fluidized bed reactors. **Water Science & Technology**.v.36, nº 1, p.229-233. 1997.

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

PHAM, C. A., JUNG, S. J., PHUNG, N. T., LEE, J., CHANG, I. S., KIM, B. H., YI, H., CHUN, J. *FEMS Microbiol. Lett.* p. 129-223, 2003.

PHAM, T. H., RABAEY, K., AELTERMAN, P., CLAUWAERT, P., SCHAMPHELAERE, L., BOON, N., VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Eng. Life Sci.* v. 6, 285-292, 2006.

PHAM, H.T, AELTERMAN, P., VERSTRAETE, W. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects. **TRENDS in Biotechnology.** 27, 2009, 168-178.

RABAEY, K. BOON, N., SICILIANO, S. D., VERHAEGE, M., VERSTRAETE, W. *Appl. Environ. Microbiol.* v.70, p. 5373, 2004.

RABAEY, K., BOON, N., HOFTE, M., VERSTRAETE, W. *Environ. Sci. Technol.* v. 39, p. 3401, 2005.

RABAEY, K., RODRÍGUEZ, J., BLACKALL, L. L., KELLER, J., GROSS, P., BATSTONE, D., VERSTRAETE, W., NEALSON, K. H. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities. **The ISME Journal.** v.1, p. 9–18, 2007.

RAMASAMY, R. P.; REN, Z. MENCH, M. M.; REGAN, J. M. Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells. **Biotechnol Bioeng.** v. 101, p. 101-108, 2008.

REN, Z.; RAMASAMY, R. P.; CLOUD-OWEN, S. R.; YAN, H.; MENCH, M. M. Time-course correlation of biofilm properties and electrochemical performance in single-chamber microbial fuel cells. **Bioresour Technol.** v.102, p. 416-421, 2011.

RINGEISEN, B.R.; HENDERSON, E.; WU, P.K.; PIETRON, J.; RAY, R.; LITTLE, B.; BIFFINGER, J.C.; JONES-MEEHAN, J.M.; High power density from a miniature

microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. **Environ. Sci. Technol.** v.40, p. 2629–2634, 2006.

RITTMANN, B., MCCARTY, P. *Environmental Biotechnology – Principles and Applications*. McGraw. **Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering**. 2001.

ROCHA, S. C. S. Fluidodinâmica de sementes de brócolo se leite fluidizado e leite de jorro. **Scientia Agrícola**, v. 59, p. 645-652, 2002.

ROZENDAL, R. A.; HAMELERS, H. V. M.; MOLENKAMP, R. J.; BUISMAN, C. J. N. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. **Water Research**, v. 41, p. 1984–1994, 2007.

SANTOS, A. R. **Análise por impedância eletroquímica de conjuntos de eletrodo/membrana (MEA) de célula a combustível a membrana polimérica**. USP. 2007.

SCHÖDER, U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 9, 2619-2629, 2007.

SEKAR N.; RAMASAMY, R. P. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization, **Journal Microbial Biochemical e Technology**. p. 2-14, 2013.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. **Introdução a Eletroquímica. In: Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Pioneira, p. 464-492, 2006.

TELEKEN, J. T. **Modelagem matemática da geração de corrente elétrica em uma célula combustível microbiana inoculada com micro-organismos marinhos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

ZHOU, M.; CHI, M.; WANG, H., JIN, T.

Anodemodificationbyelectrochemicaloxidation: analternativeto improve theperformanceof microbial fuelcells. **BiochemicalEngJournal**n. 60, p.151–155, 2012.

ZHOU, M.; WANG, H.; HASSETT, D. J.; GU, T. Recentadvances in microbial fuelcells (MFCs) and microbial electrolyscells (MECs) for wastewatértreatment, bioenergyandbioproducts. **JournalChemical Technology Biotechnology**. n. 88, p. 508–518, 2013.

WANG, X.; YUE, X.; GUO, Q.

Productionofelectricityduringwastewatértreatmentusingfluidized-bed microbial fuelcells. **ChemicalEngineeringand Technology**. v. 37, n. 4, p. 703-708, 2014.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **CurrentOpinionBiotechnology**. v. 18, p. 213-219, 2007.

YOU, S.; ZHAO, Q.; ZHANG, J.; LIU, H.; JIANG, J.

Increasedsustainableelectricitygeneration in up-flowair-cathode microbial fuelcells. **BiosensBioelectron**. v.23, p. 1157-1160, 2008.