



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG

ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS – EQA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

**PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM CÉLULA
COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICA COM SEDIMENTO
DE DRAGAGEM DO PORTO DO RIO GRANDE**

DANIELA VIEIRA DE MESQUITA

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. CHRISTIANE S. OGRODOWSKI

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FABRÍCIO SANTANA

Rio Grande - RS
Março/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG

ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS – EQA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

**PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM CÉLULA
COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICA COM SEDIMENTO
DE DRAGAGEM DO PORTO DO RIO GRANDE**

DANIELA VIEIRA DE MESQUITA

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientadora: Dra. Christiane S. Ogrodowski

Co-orientador: Prof. Dr. Fabrício Santana

Rio Grande - RS

Março/2016

Ficha catalográfica

M582p Mesquita, Daniela Vieira de.
Produção de energia elétrica em célula combustível
microbiológica com sedimento de dragagem do Porto do Rio Grande
/ Daniela Vieira de Mesquisa. – 2016.
107 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química,
Rio Grande/RS, 2016.

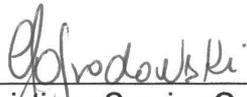
Orientadora: Dr^a. Christiane Saraiva Ogradowski.
Coorientador: Dr. Fabrício Santana.

1. Célula combustível microbiológica 2. Sedimento 3. Dragagem
4. Energia elétrica I. Ogradowski, Christiane Saraiva II. Santana,
Fabrício III. Título.

CDU 66.0:621.3.01

APROVAÇÃO

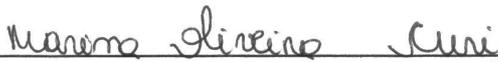
Dissertação defendida por Daniela Vieira de Mesquita e aprovada em 28 de março de 2016, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Profa. Dra. Christiane Saraiva Ogradowski – FURG



Prof. Dr. Fabrício Butierres Santana – FURG



Profa. Dra. Marina Oliveira Curi – FURG



Prof. Dr. Hugo Moreira Soares - UFSC

Dedicatória

A meu pai, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTO

A minha orientadora Profa. Dra. Christiane Ogrodowski pelo apoio, ensinamentos, amizade e orientações que me levaram à apresentação desta dissertação.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Fabricio Santana pelo apoio, ideias e orientações que contribuíram muito para o desenvolvimento do trabalho.

A todos os Professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande.

Ao Laboratório de Controle Ambiental (LCA), a Escola de Química e Alimentos (EQA) e a Universidade Federal do Rio Grande.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas de mestrado por toda a ajuda e companheirismo.

Aos alunos de iniciação científica Samara, Milena, Mirella, Renan e ao técnico do LCA Rafael pela tão valiosa ajuda no trabalho.

À Minha Família, em especial ao meu pai Antônio Mesquita e minha mãe Eroni Mesquita, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

Ao meu namorado Clovis Godinho, um agradecimento especial pelo apoio e carinho, pelas palavras doces e pela transmissão de confiança e de força, em todos os momentos.

Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

Madre Teresa de Calcut

RESUMO

Tendo em vista o grande volume de material dragado do Porto do Rio Grande, identificou-se a oportunidade de produção de energia elétrica a partir desse sedimento fazendo uso da tecnologia de célula combustível microbiológica (CCM), agregando valor e apresentando uma alternativa ao seu descarte. O objetivo geral deste estudo é a determinação da capacidade de produção de energia elétrica em CCM com o uso de sedimento de dragagem. Para isso foram confeccionadas células combustíveis microbiológicas de dois compartimentos com eletrodos de grafite, inoculadas com o sedimento *in natura* coletados dos diferentes pontos de dragagem do Porto do Rio Grande-RS, alimentadas com substrato sintético e/ou substrato complexo (compartimento anódico) e ferricianeto de potássio (compartimento catódico), com controle de pH e temperatura. Para avaliação dos resultados foram realizadas análises químicas, eletroquímicas e microscopias eletrônicas de varredura. As células foram conectadas a circuitos elétricos que, através de um sistema composto por Arduino Due e computador, fez a aquisição e armazenamento das diferenças de potenciais geradas durante o processo (tensões). A partir dos resultados obtidos pode-se observar o desempenho das CCMs e a capacidade do sedimento de dragagem na geração de corrente elétrica. Os melhores resultados de densidade de corrente foram alcançando ($1270 \pm 101 \text{ mA/m}^2$) na condição de 100% substrato complexo, temperatura de $35,5^\circ\text{C}$, pH 7,5, resistência externa de 180Ω em 45 dias de operação.

Palavras-chave: Célula combustível microbiológica, sedimento de dragagem e energia elétrica.

ABSTRACT

Given the large volume of dredged material from the Rio Grande Harbor, it identified the opportunity of electricity production from that sediment using microbial fuel cell technology (MFC), adding value and providing an alternative to disposal of dredged material. The objectives of this study are to determine the electricity production capacity in MFC with the use of dredging sediment and extraction of organic matter in the sediment to feed the MFCs. For this microbial fuel cell two compartments were made with electrodes graphite, inoculated with sediment *in natura* collected from different points of dredging the Rio Grande Harbor - RS, fed the extract obtained from the point under examination or acetate (anode compartment) and potassium ferricyanide (cathodic compartment), pH and temperature controlled. For data analysis were carried out chemical analysis, electrochemical and scanning electron microscopy. Cells were connected to electric circuits by Arduino Due and computer made the acquisition and storage of the voltages. With the results can observe the performance of the MFCs and the capacity of the electric power generation sediment. Were reaching 1270 ± 101 mA / m² in 100% condition extract, temperature of 35.5 °C, pH 7.5, external resistance of 180 Ω at 45 days of operation.

Keywords: Microbial fuel cell (MFC), renewable energy, wastewater treatment and dredging sediment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de transferência de elétrons. (a) Contato direto (b) Mediadores (c) Nanofios.	5
Figura 2: Fase do crescimento do biofilme.....	6
Figura 3: Representação do princípio de funcionamento de uma célula micro biológica combustível de dois compartimentos.	10
Figura 4: Voltamograma cíclico.	12
Figura 5: Resultados de análise de voltametria cíclica.....	13
Figura 6: Curva de polarização.	14
Figura 7: Efeito da resistência externa (A) tensão-corrente e (B) potencia – corrente.	15
Figura 8: Representação de EIE, (a) gráfico de Nyquist, (b) diagrama de Bode.....	16
Figura 9: Representação ideal do diagrama de Nyquist.....	17
Figura 10: Dados experimentais para EIE.....	18
Figura 11: Pontos de coleta de sedimento do Porto do Rio Grande, RS.	24
Figura 12: Peças de acrílico e borracha.....	27
Figura 13: Membrana catiônica (Membranes International Incorp; CMI-7000S, EUA).	27
Figura 14: Malha inox 304 e placa grafite para montagem dos eletrodos.	28
Figura 15: Montagem e fixação das peças.....	28
Figura 16: Esquema representativo do aparato experimental com sistema de medição e armazenamento dos dados.	29
Figura 17: Gráfico de Pareto com variáveis analisadas com significância de 95%. ...	41
Figura 18: Superfície de resposta da relação entre as variáveis independentes e variável dependente.	43
Figura 19: Sedimento do ponto 0. (A) <i>In natura</i> , (B) Seco	44
Figura 20: Diagrama de Shepard, para ponto 0. (Fonte: ROSA, 2016).....	44
Figura 21: Substrato complexo ponto zero. ((A) Sedimento (B) substrato complexo)	45
Figura 22: Densidade de corrente das CCMS com substituição gradual do substrato sintético pelo substrato complexo.	46
Figura 23: Espectros de Infravermelho dos substratos sintético e complexo.	48

Figura 24: Curva de polarização para substituição gradual.	49
Figura 25: Voltametria para substituição gradual.	50
Figura 26: Operação das CCMs substituição direta.	51
Figura 27: Polarização para substituição direta.....	52
Figura 28: Voltametria para substituição direta.	53
Figura 29: Perfil de consumo do substrato sintético em CCMs em 24 horas.	54
Figura 30: Perfil de consumo do substrato complexo em CCMs em 24 horas.	54
Figura 31: Densidade de corrente pelo tempo em 90 dias de operação da CCM-1 com substrato complexo.....	55
Figura 32: Polarização para operação com substrato complexo.....	56
Figura 33: Voltametria para polarização operação com substrato complexo.	57
Figura 34: Densidade de corrente alcançada para cada resistência.	58
Figura 35: Densidade de potência alcançada para cada resistência.	58
Figura 36: Densidade de corrente versus temperatura.	60
Figura 37: Sedimento Ponto 4. (A) <i>In natura</i> , (B) Seco	62
Figura 38: Diagrama de Shepard, para ponto 4. (Fonte: ROSA, 2016).....	62
Figura 39: Sedimento ponto 5. (A) <i>In natura</i> , (B) Seco	62
Figura 40: Diagrama de Shepard, para ponto 5. (Fonte: ROSA, 2016).....	63
Figura 41: Sedimento Ponto 6. (A) <i>In natura</i> , (B) Seco	63
Figura 42: Diagrama de Shepard para o Ponto 6. (Fonte: ROSA, 2016)	64
Figura 43: Sedimento ponto 7. (A) <i>In natura</i> , (B) Seco	64
Figura 44: Diagrama de Shepard, para ponto 7. (Fonte: ROSA, 2016).....	65
Figura 45: Infravermelho Ponto 4. (A) substrato complexo e (B) efluente da CCM...65	
Figura 46: Infravermelho Ponto 5. (A) substrato complexo e (B) efluente da CCM...66	
Figura 47: Infravermelho do Ponto 6. (A) substrato complexo e (B) efluente da CCM.	67
Figura 48: Infravermelho Ponto 7. (A) substrato complexo (B) efluente da CCM.....67	
Figura 49: Densidade de corrente apresentadas pelos 4 pontos de dragagem testados obtida em 60 dias de operação da CCMs. (Sendo alimentação: □ substrato sintético.....	68
Figura 50: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	71
Figura 51: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	72

Figura 52: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	72
Figura 53: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	72
Figura 54: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	74
Figura 55: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	74
Figura 56: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	75
Figura 57: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	75
Figura 58: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{img}$ versus Z_{re} , Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	76
Figura 59: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{img}$ versus Z_{re} , Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	76
Figura 60: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{img}$ versus Z_{re} , Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	77
Figura 61: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{img}$ versus Z , Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).....	77
Figura 62: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, Corrente versus tensão, Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo)...	78
Figura 63: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, corrente versus tensão, Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo)..	78
Figura 64: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, corrente versus tensão, Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo)...	79
Figura 65: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, corrente versus tensão, Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo)...	79
Figura 66: Análise de MEV para o Ponto 4.	80
Figura 67: Análise de MEV para Ponto 5.	80
Figura 68: Análise de MEV para o Ponto 6.	80
Figura 69: Análise de MEV para o Ponto 7.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Revisão da literatura. (Fonte: Adaptado de Pant, 2010 e completado pelo autor).....	21
Tabela 2: Pontos e coordenada geográficas de coleta do sedimento no estuário da Lagoa dos Patos. (Fonte: Superfície Engenharia).....	23
Tabela 3: Matriz do planejamento composto central 2 ³ , com triplicata no ponto central e valores codificados das variáveis.	26
Tabela 4: Condição inicial de operação e substituição das células.....	30
Tabela 5: Valores reais das variáveis massa de sedimento (g), concentração (g/mL) e volume da NaOH (mL).	39
Tabela 6: Planejamento composto central 2 ³ , com valores reais das variáveis independentes e concentração de carbono orgânico total.	40
Tabela 7: Efeitos estimados das variáveis e parâmetros da análise estatística.....	40
Tabela 8: Análise de variância para concentração de NaOH.....	42
Tabela 9: Cálculo do teste de Fisher.....	42
Tabela 10: Eficiências de remoção de DQO e Coulomb obtidos a partir da substituição gradual de substrato sintético por substrato complexo.....	45
Tabela 11: Eficiência Coulomb alcançada em cada resistência externa para as alimentações de substrato sintético e complexo e resistência interna. ..	59
Tabela 12: Comparação das eficiências Coulomb para subtrato sintético e complexo para diferentes temperaturas.	61
Tabela 13: Resistências internas para alimentação de substrato sintético e complexo para cada ponto e condição de operação.	73
Tabela 14: Eficiência Coulomb e Eficiência Global de remoção de DQO para os pontos 4,5,6, e,7.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCM – *Célula Combustível Microbiológica*

DQO - *Demanda Química de Oxigênio*

TC – *Carbono Total*

TOC – *Carbono Orgânico Total*

IC – *Carbono Inorgânico*

DDP – *Diferença de Potencial Elétrico*

EIE - *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

MEV - *Microscopia Eletrônica de Varredura*

IV - *Espectroscopia de Infravermelho*

EC – *Eficiência Coubomb*

ETE – *Estação de Tratamento de Efluente*

LCA – *Laboratório de controle Ambiental*

CONAMA - *Conselho Nacional do Meio Ambiente*

Re – *Resistência do eletrólito + eletrodo*

Rt_c - *Resistência de transferência de carga*

Cd - *Capacitância da dupla camada*

Co – *Coulomb total recuperados*

Ci - *Coulombs disponíveis na alimentação*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Objetivos.....	3
1.1.1	Objetivo geral.....	3
1.1.2	Objetivos específicos.....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Bactérias exoeletrogênicas e mecanismo de transferência de elétrons.....	4
2.2	Crescimento microbiológico e formação do biofilme.....	6
2.2.1	Efeito da Temperatura.....	7
2.2.2	Efeito do Substrato para alimentação.....	7
2.2.3	Efeito da Resistência externa.....	8
2.3	Célula combustível microbiológica (CCM).....	8
2.3.1	Histórico.....	8
2.3.2	Princípio de funcionamento da célula combustível microbiológica.....	9
2.3.2.1	Ânodo.....	10
2.3.2.2	Cátodo.....	11
2.4	Análises Eletroquímicas.....	11
2.4.1	Voltametria cíclica.....	11
2.4.2	Curva de polarização.....	13
2.4.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	15
2.5	Efeitos eletroquímicos que atuam na CCM.....	18
2.5.1	Corrente elétrica.....	18
2.5.2	Eficiência de Coulomb.....	19
2.5.3	Condições de operação, tipo de CCM e substratos utilizados.....	19
2.5.4	Sedimento da dragagem do Porto do Rio Grande - RS.....	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1	Inóculo e Meio de Cultivo.....	24
3.2	Fontes de Carbono.....	25
3.2.1	Meio de Cultivo.....	25
3.2.2	Substrato sintético.....	25

3.2.3	Substrato complexo	25
3.2.3.1	Extração de matéria orgânica do sedimento	26
3.3	Construção e operação dos reatores (CCM)	27
3.4	<i>Startup</i> e operação das CCMs	29
3.4.1	Substituição do substrato sintético pelo complexo	30
3.4.2	Efeito da resistência externa	31
3.4.3	Efeito da temperatura	31
3.4.4	Avaliação da capacidade de produção energética dos pontos de dragagem 32	
3.5	Caracterizações Químicas do Sedimento	34
3.5.1	TC e TOC	34
3.5.2	DQO	35
3.5.3	Espectroscopia de infravermelho (IV)	36
3.5.4	Cinética química	37
3.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
3.5.6	Análises eletroquímicas	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	Planejamento Experimental	39
4.2	Substituição do substrato sintético pelo complexo	43
4.2.1	Substituição gradual do substrato	45
4.2.2	Substituição direta do substrato	50
4.2.3	Operação da CCM com substrato complexo	55
4.3	Desempenho das células combustíveis microbiológicas em função da resistência externa	57
4.4	Efeito da troca de temperatura	59
4.5	Capacidade de geração de corrente do sedimento obtida nos diferentes trechos de dragagem	61
4.5.1	Caracterização do sedimento dos Pontos 4, 5, 6 e 7	61
4.5.2	Avaliação dos pontos 4, 5, 6 e 7 quanto à produção de energia	68
4.5.3	Análises eletroquímicas	71
5	CONCLUSÃO	82
6	SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO	84

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial atual de 7,2 bilhões para 9,6 bilhões em 2050 (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU, 2014), requer uma alta demanda de energia, que, pelos padrões atuais de produção, já está entrando em colapso, devido aos altos níveis de consumo. Atualmente a matriz energética do mundo é baseada nos combustíveis fósseis, sendo composta por petróleo (35,7%), carvão (23,3%), gás natural (20,3%), combustíveis renováveis (11,2%), nuclear (6,7%) e água (2,3%) (*STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY BP*, 2013). No entanto, o Brasil apresenta um panorama mais favorável à utilização de recursos hídricos, embora sua principal fonte ainda seja o petróleo e seus derivados (39,3%), (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014).

Segundo estimativas da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), com o aumento da população e as mudanças no padrão de consumo, a demanda de energia no Brasil em 2030 será aproximadamente duas vezes e meia quando comparado a 2005 (PIMENTEL, 2011).

Neste contexto, a busca por fontes renováveis de energia e a necessidade de tratamento dos resíduos gerados pelas populações têm sido alvo de muitas pesquisas por todo o mundo. Com esse intuito, surge a tecnologia da célula combustível microbiológica (CCM), com potencialidades no que se refere à produção de eletricidade pela degradação de matéria orgânica, sendo assim uma possível alternativa para ambos os problemas (HUGGINS et al., 2014).

A célula combustível microbiológica converte substratos orgânicos em eletricidade por intermédio da atividade metabólica dos micro-organismos, podendo fazer uso de efluentes industriais e domésticos como combustíveis. A geração da bioenergia é semelhante ao funcionamento de uma célula combustível química, que produz corrente contínua devido ao fluxo de elétrons que advém da reação de oxirredução (LOGAN, 2008).

A produção de bioenergia na forma de energia elétrica a partir de biomassa renovável, resíduo e efluente através da célula combustível microbiológica, tem grande potencial de desenvolvimento, tanto em termos de auto-suficiência de energia, bem para reduzir a concorrência com a produção de alimentos, como é a

apreensão com os métodos convencionais de produção de biocombustíveis. Espera-se que nos próximos anos, com a melhoria desta tecnologia, custos mais baixos, maior variedade de substratos serão usados, levando a uma sustentabilidade econômica e energética (PANT et al., 2010).

A pesquisa pela produção de energia elétrica com o uso de células combustíveis microbiológica vem crescendo nos últimos anos como os dados do sistema scopus que mostram que em 2006 foram publicados 106 artigos sobre o tema, já em 2015 foram mais de 600 artigos sobre o tema. Os estudos vão desde o tipo substrato à conformação do reator e suas condições operacionais.

São variáveis que influenciam na otimização e desempenho da célula combustível microbiológica, o substrato que interfere diretamente na composição da comunidade bacteriana (biofilme) (CHAE et al., 2009), a resistência externa que afeta a corrente e o potencial, de acordo com a Lei de Ohm (LOGAN, 2008) e a temperatura que influencia a eficiência Coulomb e a remoção da demanda química de oxigênio (LORROSA et al. 2010).

Tendo em vista o grande volume de sedimento oriundo da dragagem do Porto de Rio Grande (18 milhões de m³ previsto pelo edital de 2016), com considerável teor de matéria orgânica, identificou-se a oportunidade de produção de energia elétrica a partir desse sedimento, agregando valor e, principalmente, apresentando uma alternativa para um possível problema ambiental causado pelo descarte do material dragado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Estudar o processo de geração de eletricidade em célula combustível microbiológica com sedimento de dragagem do Porto do Rio Grande.

1.1.2 Objetivos específicos

Para contemplar o objetivo geral, este trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar o processo de extração de matéria orgânica da fração sólida do sedimento, para posterior alimentação da CCM;
- Estudar a influencia das variáveis temperatura de incubação e resistência externa da CCMs na produção de energia;
- Determinar a capacidade de produção de energia em CCM, utilizando sedimento de dragagem, em condições específicas de operação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item serão abordados temas considerados pertinentes à realização do trabalho como a contextualização de célula combustível microbiológica e dos elementos que a compõem, bem como as análises e avaliações a ela empregados, tornando possível a avaliação posterior do trabalho. Além de uma breve apresentação de alguns trabalhos já realizados referentes ao tema.

2.1 Bactérias exoeletrogênicas e mecanismo de transferência de elétrons

Nos primórdios da vida no planeta, ocorreu uma evolução sem a presença de oxigênio na atmosfera. Os organismos vivos se utilizaram do processo anaeróbico para evoluírem ao longo de milhões de anos, usando vários métodos para reduzir compostos para seu metabolismo celular. Tais bactérias eram provavelmente capazes de usar diferentes tipos de elétrons aceptores. Entre elas, existiam aquelas que eram capazes de transferir elétrons para fora da célula, diretamente para um material sólido, chamadas de bactérias exoeletrogênicas (LOGAN, 2008), o que permite o seu uso em células microbiológicas de combustível, pois estabelecem contato eletroquímico com o eletrodo (LOGAN; REGAN, 2006).

A troca de elétrons entre a bactéria e o eletrodo se dá através de três mecanismos (SCHÖDER, 2007), como apresenta a Figura 1, onde:

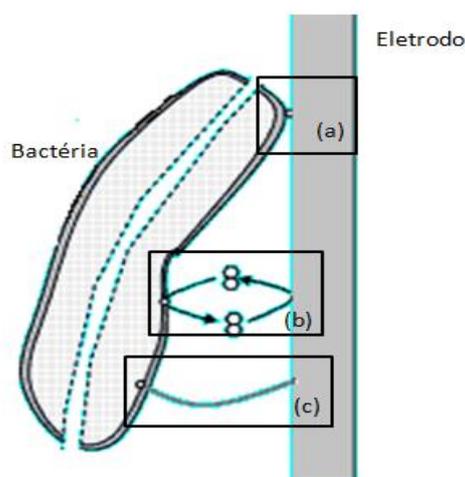
(a) Contato direto: ocorre por meio de contato físico entre a bactéria e a superfície do eletrodo. Isso ocorre devido à presença da proteína identificada como citocromo na membrana que transfere os elétrons do interior para fora da célula diretamente para um eletrodo. Tal fenômeno pode ser observado no anodo da célula microbiológica de combustível na presença de micro-organismos como *Geobacter*, *Rhodospirillum rubrum* e *Shewanella*, que apresentam a proteína citocromo na sua membrana celular (SCHÖDER, 2007).

(b) Mediadores são compostos químicos que, quando adicionados ao sistema, 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 no interior da mesma para a forma reduzida, captando os elétrons e transportando-os para o exterior da célula até o encontro com o eletrodo, onde volta à sua forma oxidada, realizando esse procedimento de maneira cíclica até o consumo total do substrato existente pelo micro-organismo (TELEKEN, 2013).

(c) Nanofios são estruturas que fazem parte do micro-organismo. Foram apresentados como cepas de *Geobacter sulfurreducens* e *Shewanella oneidensis*, que faziam conexão entre a bactéria e o eletrodo por Gorby et al. (2006). Os nanofios sustentam a hipótese do biofilme sobre a superfície do eletrodo ser mais espesso, pois garças a essas estruturas se poderia ter uma transferência de elétrons de micro-organismos mais afastados do eletrodo. Tal mecanismo possibilita uma transferência de elétrons de uma bactéria para outra não havendo necessidade de mediadores (SCHRÖDER, 2007).

Figura 1: Mecanismo de transferência de elétrons. (a) Contato direto (b) Mediadores (c) Nanofios.

(FONTE: Adaptando de RABAEY et al., 2007)

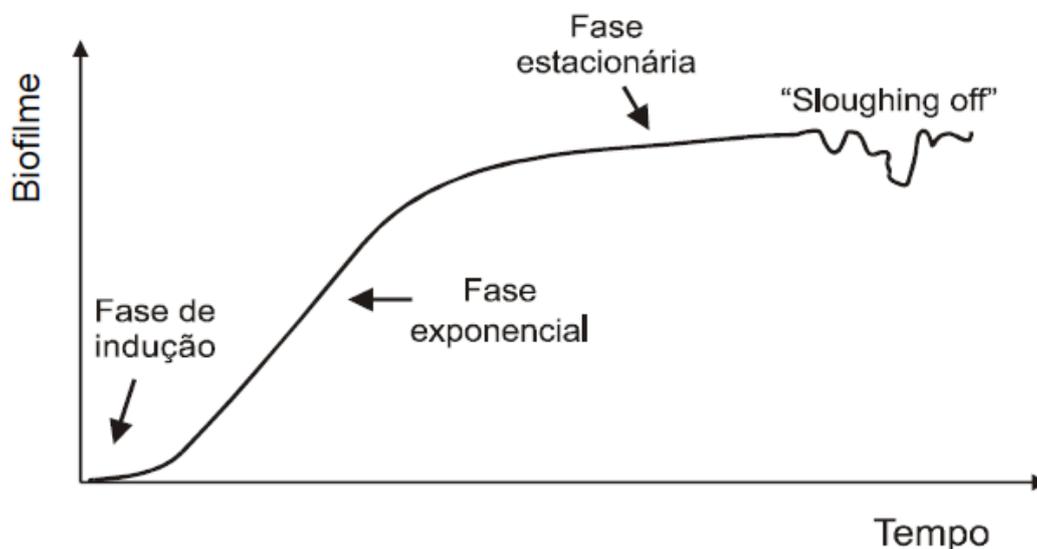


2.2 Crescimento microbológico e formação do biofilme

O biofilme é um sistema biológico organizado, onde os micro-organismos formam comunidades funcionais estruturadas e coordenadas, que aderem a uma superfície inerte (abiótica) ou viva (biótica). O crescimento celular microbológico é acompanhado pela excreção de produtos de caráter polimérico que envolvem as células, criando assim uma matriz que atua como escudo de proteção para agressões exteriores. A parte abiótica do biofilme é formada em sua maioria por substâncias poliméricas e água (95%-99%) (FLEMMING et al., 1991), apresenta uma grande diversidade de espécies microbianas (bactérias, fungos, vírus, protozoários e outros). Ocorrendo um crescimento de forma sigmoideal conforme apresentado na Figura 2, devido processos químicos, físicos e biológicos (BOTT, 1993).

Figura 2: Fase do crescimento do biofilme.

(FONTE: PEREIRA, 2001)



Onde:

Fase de indução: adesão dos micro-organismos a superfície sólida;

Fase exponencial: crescimento e reprodução do biofilme;

Fase estacionária: micro-organismos adaptados e estáveis.

Fase “Sloughing off”: desprendimento de porções de biofilme devido descolamento ou erosão superficial.

2.2.1 Efeito da Temperatura

A temperatura é uma variável de grande importância no crescimento dos micro-organismos e desenvolvimento do biofilme, pois em altas temperaturas ocorre à desnaturação das proteínas levando a um baixo crescimento dos micro-organismos, assim como baixas temperaturas também prejudicam o seu desenvolvimento. O limite de temperatura é variável para cada espécie de micro-organismos (STANIER; INGRAHAM, 1995). Para as células combustíveis microbiológicas, buscam-se os micro-organismos exoeletrogerênicos que apresentam um melhor desenvolvimento em torno dos 35°C (LOGAN, 2008).

Larrosa et al. (2010) e Li et al. (2013) estudaram também a influência da temperatura na densidade de corrente, potência, eficiência Coulomb, resistência interna e na capacidade de degradação orgânica da CCM. Podendo alcançar uma queda de 199% na potência máxima quando houve a mudança de temperatura de 37°C para 10°C (LI et al., 2013). Já para Larrosa et al. (2010) a eficiência na remoção de DQO encontrada foi de 58% em 4°C, 88% em 15°C, 95% em 30°C e 93,9% em 35°C para uma CCM de duas câmaras, alimentada com águas residuais de uma fábrica de cerveja diluída em águas residuais domésticas com DQO de 1200 mg L.

2.2.2 Efeito do Substrato para alimentação

O substrato é considerado um dos fatores mais importantes que afetam a geração de eletricidade em CCM (LIU et al., 2009), uma vez que serve como fonte de carbono para o crescimento microbiano. A eficiência e a viabilidade econômica de converter resíduos orgânicos à bioenergia depende das características e componentes apresentadas pelo efluente, em especial da sua composição química e das concentrações, que podem ser convertidos em energia (PANT et al., 2010). O substrato influencia a composição da comunidade bacteriana do biofilme do

ânodo e também o desempenho CCM, incluindo a densidade de potência e a eficiência Coulomb (EC) apresentada pela célula combustível microbiológica (CHAE et al., 2009). Na Tabela 1 do item 2.7.4 são apresentados uma variedade de substratos e valores de potência encontrados na literatura.

2.2.3 Efeito da Resistência externa

A resistência externa é um componente integrante do circuito da célula de combustível microbiológica. A resistência externa controla o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo, afetando o potencial e a corrente da CCM de acordo com a Lei de Ohm ($V=RI$) (LOGAN, 2008). Estudos apresentados por Borole et al. (2009), Aelterman et al. (2008) e Rismani-Yazdi et al. (2011) relatam a influência direta da resistência externa na corrente gerada e no desempenho da CCM, ou seja, quando se diminui a resistência externa se tem um aumento significativo da corrente. Segundo Logan (2008) a maior potência da CCM é alcançada quando se tem uma resistência externa mais próxima da resistência interna da célula. Sendo encontrado densidade de potências de 66, 57.5, 27 e 47 mW/m² para resistências externas de 20, 249, 480 e 1000 Ω , respectivamente. Nesse caso, a resistência interna da célula para a densidade de potência de 66 mW/m² foi de 315 Ω (RISMANI-YAZDI et al., 2011).

2.3 Célula combustível microbiológica (CCM)

2.3.1 Histórico

Por volta de 1790 têm-se os primeiros registros científicos de produção de eletricidade por organismos vivos, que relatam experimentos em pernas de rãs, foram destas observações que surgiu o termo bioeletricidade, sendo tal estudo atribuído a Luigi Galvani. Estudos relacionados à produção de energia elétrica por bactérias atuando sobre substrato orgânico foram apresentados em 1911 por

Michael Potter. Em 1931 uma nova pesquisa realizada por Cohen, utilizou-se dos princípios de Potter e descreveu um grupo de células combustíveis biológicas capazes de produzir eletricidade pelo crescimento microbiano com captura de elétrons (LORA; VENTURINI, 2012).

Já em 1962, Davis e Yarbrough propuseram um sistema de eletrodos para oxidação da glicose para uso em célula microbiológica de combustível. Em 1966, Williams publicou um livro que aborda os principais elementos da célula microbiológica de combustível. No ano de 1969 foi demonstrado como a glicose pode ser usada como substrato para geração de energia com uso de catalisador negro de platina (LORA; VENTURINI, 2012).

Mas com o desenvolvimento de outras tecnologias como a célula fotovoltaica, as pesquisas com micro-organismos para produção de energia perderam força sendo retomadas somente em 1980 com a crise do petróleo. A partir de então muitas pesquisas vem sendo desenvolvidas com o uso dessa tecnologia, desde a aplicação com uso de culturas puras de bactérias ao uso de efluentes industriais e domésticos seja com o foco de tratamento ou produção de energia ou ambos, sendo possível tornar sustentável energeticamente a infraestrutura de tratamento de água (LOGAN, 2009).

2.3.2 Princípio de funcionamento da célula combustível microbiológica

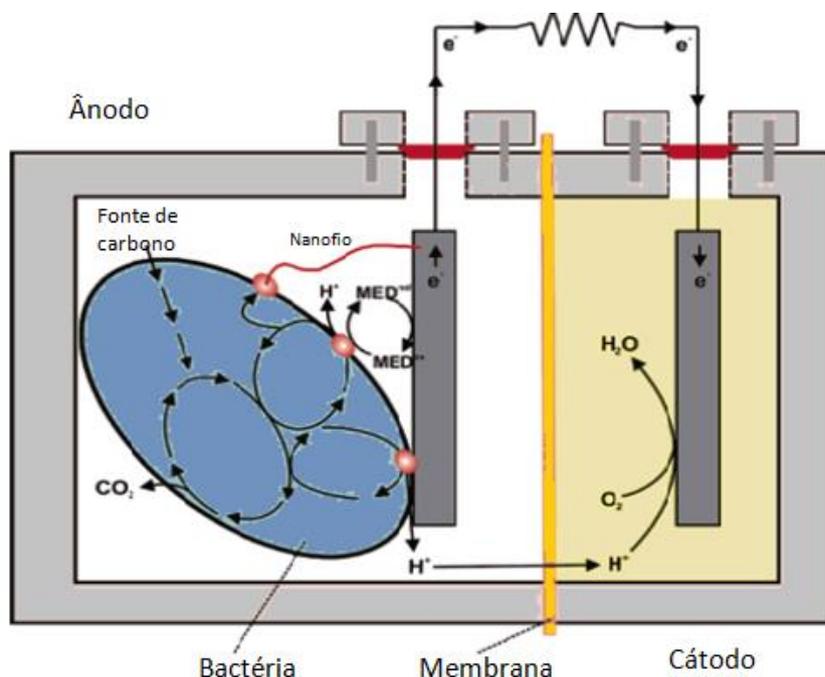
A célula combustível microbiológica se utiliza de micro-organismos como catalisador para oxidar matéria orgânica e gerar energia. Os elétrons produzidos pelas bactérias a partir do substrato são transferidos para o eletrodo no ânodo (pólo positivo) e o fluxo de elétrons ocorre do ânodo para o cátodo (pólo 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 sistema deve ser operado sob várias condições, como temperatura, pH, acceptor de elétrons (ferricianeto ou Platina), área de superfície do eletrodos, tamanho de reator, agitação e tempo de operação (LOGAN, 2008). A célula é

composta por um ânodo, um cátodo, uma membrana de troca catiônica e um circuito elétrico. Como apresenta o esquema da Figura 3.

Figura 3: Representação do princípio de funcionamento de uma célula micro biológica combustível de dois compartimentos.

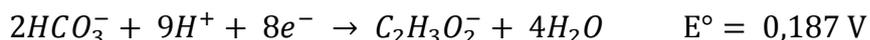
(FONTE: Adaptado de LOGAN et al., 2006.)



Os micro-organismos ficam no ânodo e convertem um substrato, como a glicose, acetato e também efluentes (esgoto doméstico ou industrial) em CO_2 , prótons e elétrons (LOGAN, 2008). Algumas bactérias se aderem ao eletrodo, formando um biofilme e os elétrons presentes na solução são transferidos para o eletrodo do ânodo, que através do circuito elétrico são transferidos para o cátodo. Os prótons seguem para o cátodo através da membrana catiônica permeável, no cátodo se encontra o aceptor de elétrons.

2.3.2.1 Ânodo

No ânodo da célula ocorre a oxidação do substrato alimentado produzindo um potencial que deve se aproximar do potencial máximo calculado para o substrato em questão que é limitado pela sua reação de oxidação. Visto que a termodinâmica limita a produção da energia global. Para 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 pH = 7 (LOGAN, 2008).

2.3.2.2 Cátodo

O cátodo tem função de receptor de elétrons provenientes do ânodo que atravessam a membrana. Podendo ser usado oxigênio com catalisador de platina (Pt) com potencial padrão de 0,695 V e também soluções de ferricianeto que tem um potencial padrão de 0,361 V, é altamente solúvel em água, e que não requer um metal de alto custo sobre o cátodo, como a Platina (LOGAN, 2008).

2.4 Análises Eletroquímicas

2.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica de modo geral compreende um grupo de métodos eletroquímicos nos quais as informações da concentração do analito são derivadas a partir das medidas das correntes em função do potencial aplicado sobre condição de completa polarização do eletrodo de trabalho, sendo esse onde ocorre as reações de interesse que envolvem o analito. Esse eletrodo é constituído por material inerte a reação redox como o carbono e platina, enquanto o eletrodo de referência utiliza-se para sustentar o potencial constante na célula eletroquímica normalmente fabricado de hidrogênio, calomelano ou prata/cloreto de prata.

Já o contra-eletrodo tem como função completar o circuito eletroquímico, permitindo assim o fluxo de corrente entre os eletrodos de trabalho e o de referência tornando possível a medida com maior exatidão do potencial entre os eletrodos (BRETT; BRETT, 1993). Para realização deste procedimento, se faz necessário um amplificador eletrônico, denominado potenciostato, que controla a queda de potencial entre o eletrodo de trabalho e a solução de eletrólitos. Ele geralmente é constituído de um eletrodo de referencia como componente sensor e

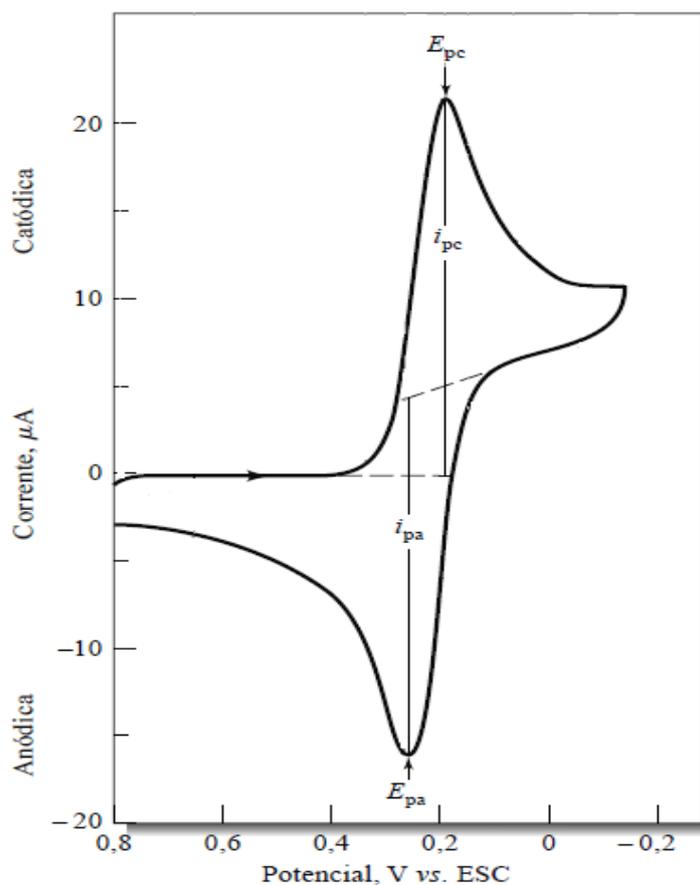
um contra eletrodo para equilibrar o fluxo de corrente (HARNISCH; FREGUIA, 2012).

A voltametria cíclica é uma modificação da técnica de varredura rápida em que se inverte a direção de varredura, segundo a redução de interesse. Para conseguir isso, se aplica uma tensão chamada onda triangular a célula eletrolítica (BRETT; BRETT, 1993).

Tem-se como resultado do uso da técnica de voltametria cíclica um gráfico denominado voltamograma cíclico, conforme mostrado na Figura 4, que fornece parâmetros importantes como potencial de pico catódico (E_{pc}), o potencial de pico anódico (E_{pa}), a corrente de pico catódica (i_{pc}) e a corrente de pico anódica, (i_{pa}) (SKOOG, 2006).

Figura 4: Voltamograma cíclico.

(FONTE: Adaptado SKOOG, 2006)

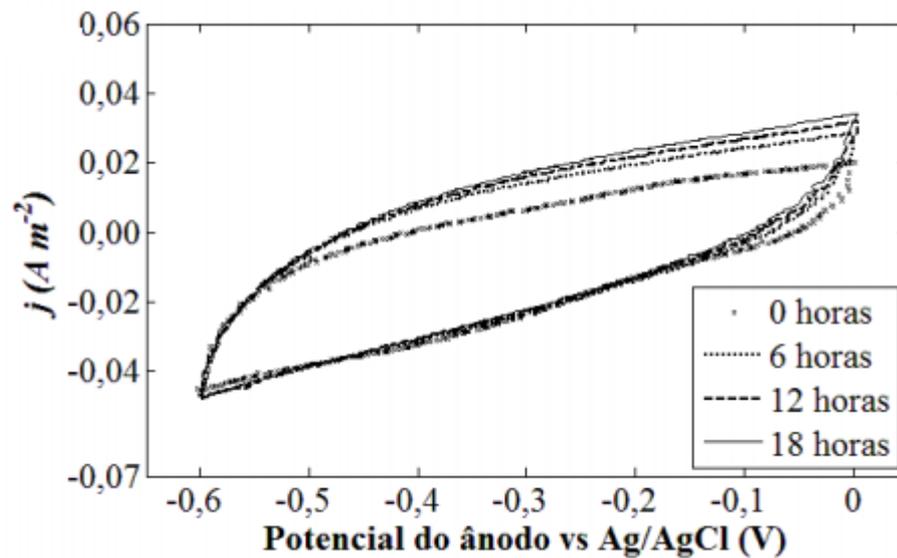


Na Figura 5 pode-se observar um voltamograma cíclico obtido de uma CCM inoculada com sedimento marinho e alimentado com acetato, durante o processo

de lavagem com velocidade de escaneamento de 1mV/s após 0, 6, 12 e 18 horas de início do processo de lavagem, onde foi observado uma pequena variação de corrente durante este processo (TELEKEN, 2013).

Figura 5: Resultados de análise de voltametria cíclica.

(FONTE: TELEKEN, 2013)

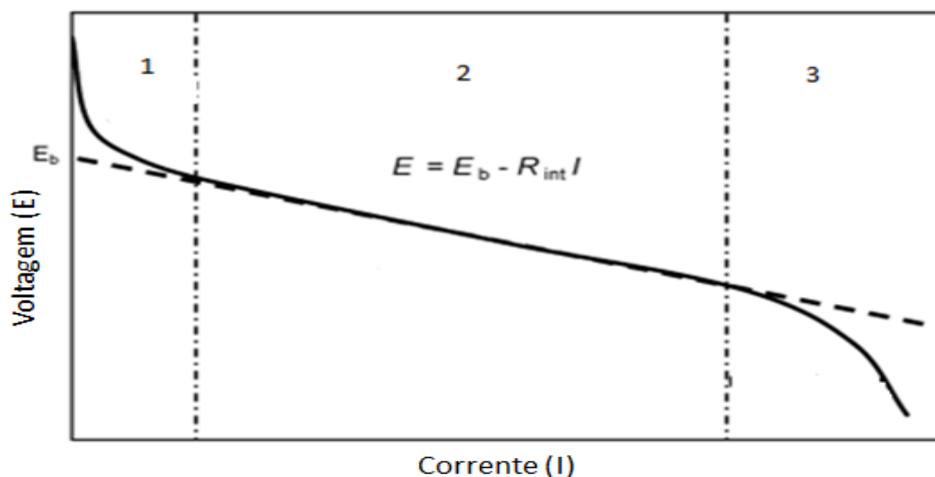


2.4.2 Curva de polarização

Na construção de uma curva de polarização em uma célula eletroquímica usa-se um potenciostato que aplica diferentes valores de resistores conhecidos e realiza leitura da diferença de potencial elétrico (DDP) gerada entre o ânodo e o cátodo para cada uma das resistências aplicadas. A representação da corrente elétrica em função da DDP é chamada de curva de polarização.

A curva de polarização pode geralmente ser dividida em três zonas, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6: Curva de polarização.
(FONTE: Adaptado de FAN et al., 2008)



Zona 1: DDP máxima na densidade de corrente igual a zero, havendo uma diminuição acentuada da DDP, nesta zona os sobre potenciais por ativação são dominantes.

Zona 2: A DDP cai de forma mais lenta sendo razoavelmente linear com a corrente: nesta zona os sobre potenciais ôhmicos são dominantes, esta região segue a lei de Ohm, e com essa região pode-se calcular a resistência interna (R_{int}) fazendo uso da Equação 1.

$$R_{int} = \frac{E + E_b}{I} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: E= voltagem inicial;

E_b =Voltagem final;

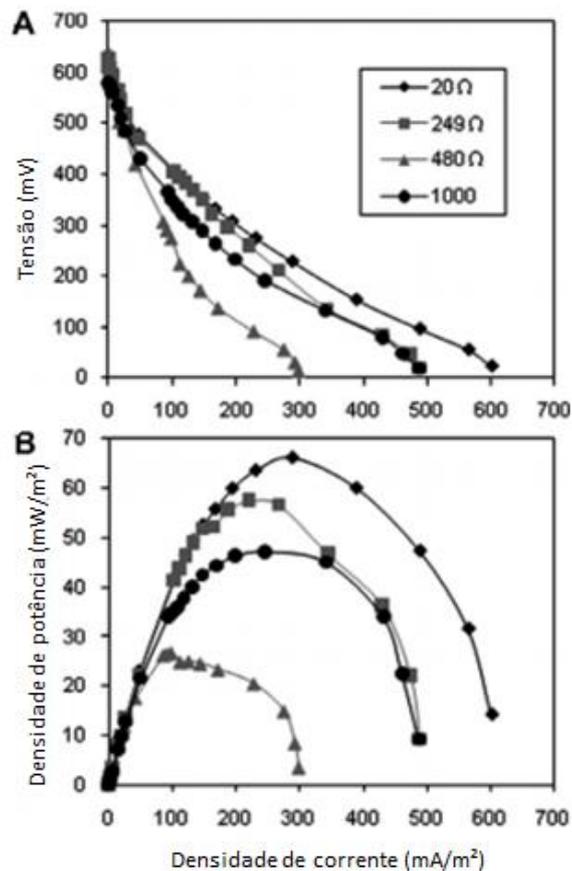
R_{int} = resistência interna;

I=Corrente.

Zona 3: há uma rápida queda da corrente em altas densidades de corrente: zona dominada pelos sobre potenciais de concentração (LOGAN et al., 2006).

A Figura 7 apresenta os resultados da polarização encontrado por Rismani-Yazdi et al. (2011) após 10 semanas de operação da CCM com celulose, como substrato, com diferentes resistências externas, que mostra a comparação dos resultados da polarização para cada resistência utilizada.

Figura 7: Efeito da resistência externa (A) tensão-corrente e (B) potencia – corrente.
(FONTE: RISMANI-YAZDI et al., 2011)



2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

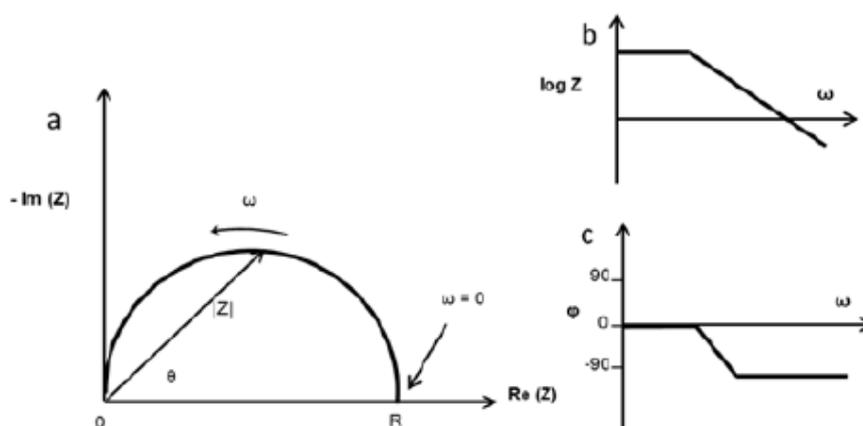
A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão das características elétricas da interface eletrodo/solução de sistemas eletroquímicos. A técnica realiza medidas relativamente rápidas, sem causar danos ao sistema em estudo e permite analisar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorrem em diferentes velocidades (SANTO, 2007).

A resposta da aplicação de um pequeno sinal, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos. Esses, na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas, seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total.

A impedância possui ângulo de fase e magnitude, normalmente representada sob a forma de um número complexo, sendo a parte imaginária reatância e a real, resistência. Sua unidade é a mesma da resistência ohm (Ω) (SEKAR; RAMASAM, 2013). Uma maneira de representar a impedância é através do gráfico de Nyquist, onde a parte real está disposta no eixo X e a fração imaginária no eixo Y, sendo Z a impedância e ω é o ângulo entre o vetor Z e o eixo X. Outra representação gráfica da impedância se dá pelo diagrama de Bode, ambos representados na Figura 8.

Figura 8: Representação de EIE, (a) gráfico de Nyquist, (b) diagrama de Bode.

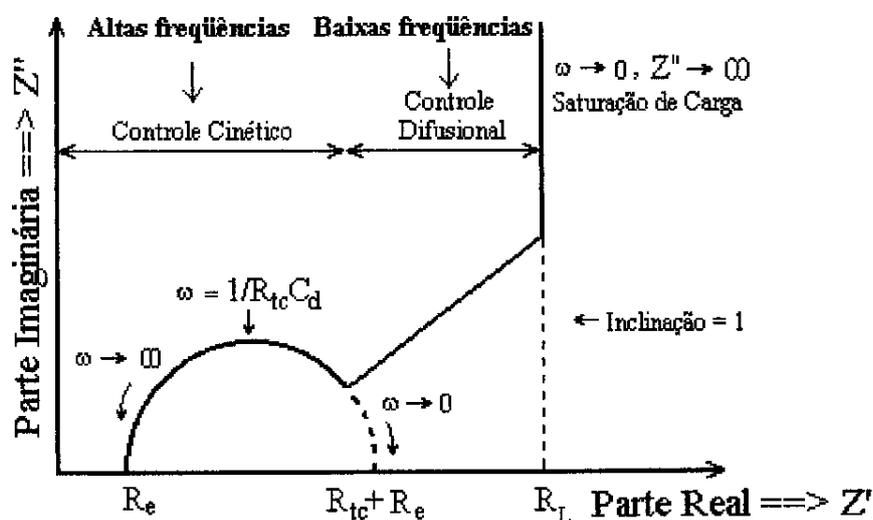
(FONTE: SEKAR; RAMASAMY, 2013)



A EIE é utilizada em estudos que abrangem desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio (BUENO et al., 2003), células fotovoltaicas (BISQUERT, 2004), sistemas de corrosão e processos eletrocatalíticos (ALVES et al., 1998) e células microbiológicas de combustíveis (RAMASAMY et al., 2009), que são um sistema heterogêneo, altamente complexo em sua interface eletroquímica eletrodo/microorganismo (SEKAR; RAMASAMY, 2013). Uma representação do diagrama de Nyquist ideal para biofilme e apresentado na Figura 9.

Figura 9: Representação ideal do diagrama de Nyquist.

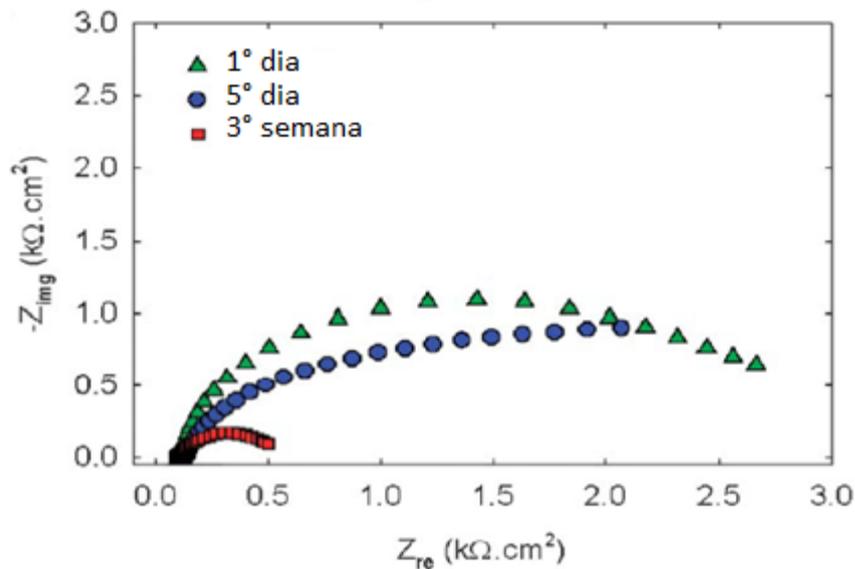
(FONTE: GIROTTI; PAOLI, 2008)



O diagrama deve apresentar um semicírculo na região de altas frequências (controle cinético), o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo, do qual estima-se os valores de R_e que representa a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real. Na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$, R_{tc} a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrólito e C_d é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface, e uma variação linear em médias e baixas frequências (controle difusional), ou seja, em altas frequência ocorre transferência de elétrons e em baixa frequência ocorre transferência de massa (GIROTTI; PAOLI, 2008).

Na Figura 10 estão apresentados os resultados, obtidos por Ramasamy et al., 2008, de uma análise de EIE para o ânodo com 1 e 5 dias e 3 semanas de operação de uma CCM de duas câmaras e alimentada com acetato.

Figura 10: Dados experimentais para EIE.
(FONTE: RAMASAMY et al., 2008)



2.5 Efeitos eletroquímicos que atuam na CCM

2.5.1 Corrente elétrica

Corrente elétrica é definida como uma carga infinitesimal que atravessa um plano hipotético em um 1s. Quando um circuito elétrico é submetido a uma diferença de potencial elétrico (DDP) entre suas extremidades, campos elétricos atuam no interior do material, exercendo força sobre os elétrons, fazendo-os se mover, estabelecendo uma corrente elétrica (BARD; FAULKNER, 2001).

Já aplicado esses conceitos em CCM, tem-se a medida da diferença de potencial (DDP) entre o ânodo e o cátodo com uma resistência elétrica externa ($R_{ext.}$) conhecida, podendo assim calcular a corrente gerada pela célula, quando se aplica Lei de Ohm (LOGAN, 2008).

Corrente elétrica (I) calculada pela Equação 2 :

$$I = \frac{DDP}{R_{ext.}} \quad \text{Equação 2}$$

Que pode ser normalizada pela área do eletrodo para efeitos de comparação. Podendo o mesmo ser feito para a potência (P) que é dada pela Equação 3 que é obtida a partir da corrente e da diferença de potencial.

$$P = I * ddp \quad \text{Equação 3}$$

2.5.2 Eficiência de Coulomb

A Eficiência de Coulomb pode ser definida como a percentagem de elétrons recuperada a partir da matéria orgânica pelo máximo teórico de elétrons disponível na matéria orgânica calculada de acordo com a Equação 4:

$$EC = \frac{Co}{Ci} * 100\% \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

Co = Coulomb total recuperados, resultado da corrente elétrica;

Ci = quantidade teórica de Coulombs disponíveis na alimentação por obtida por análise DQO.

Sendo este um fator de relevância juntamente com potência para a avaliação do desempenho da CCM (LOGAN, 2008; LOGAN; REGAN, 2006).

2.5.3 Condições de operação, tipo de CCM e substratos utilizados

Como verificado na literatura existem varias abordagens de CCM, os substratos utilizados sejam sintético ou complexo interferem na eficiência energética da CCM e o mesmo acontece com a configuração do reator e inoculo. Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de operação de CCMs realizados por pesquisadores de várias partes do mundo. Utilizando os mais variados

substratos, concentração de alimentação, tipo de inóculo, área do eletrodo ou volume da CCM utilizada, além da densidade de corrente observada durante a operação. Onde pode se observar uma ampla variedade de inóculo e substratos que podem ser usados para a produção de energia em célula combustível microbiológica.

Onde pode-se notar claramente a influência do substrato na produção de densidade de corrente da CCM, pois quando se alimenta uma carga maior de DQO foi observada uma maior densidade de corrente. Também foi possível observar que para alguns substratos como é o caso do chorume de aterro estudado por Greenman et. al., (2009) que a densidade de corrente é muito baixa, que o torna pouco viável para o uso em CCM para produção de energia.

Tabela 1: Revisão da literatura. (Fonte: Adaptado de Pant, 2010 e completado pelo autor).

Substrato	Concentração	Inóculo	CCM utilizada (área do eletrodo ou volume da célula)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Referência
Acetato	1g/L	Bactéria adaptadas	Câmara formato cubo, ânodo em escova de fibra de grafite de 7,170m ²	0,8	LOGAN et al., (2007)
Arabitol	1220mg/L	Bactéria adaptadas	CCM ar, ânodo 2cm ² e cátodo 7cm ²	0,68	CATAL et al., (2008)
Biomassa de milho	1g/L DQO	Esgoto Sanitário	CCM a ar, papel de carbono no ânodo com 7,1cm ²	0,15	ZUO et al., (2006)
Chorume de Aterro	6000mg/L	Lixiviado e lodo	CCM de duas câmaras, eletrodo de carbono de 30cm ²	0,0004	GREENMAN et al., (2009)
Cisteína	385mg/L	Sedimento com 30 cm de profundidade	CCM de duas câmaras, eletrodo de papel carbono de 11,25cm ²	0,0186	LOGAN et al., (2005)
Efluente de cervejaria	2240 mg/L	Água residual cervejaria	CCM ar, anodo de carbono de 7 cm ²	0,2	Ferg et al., (2008)
Etanol	10mM	Lodo de ETE	CCM de duas câmaras, eletrodos de papel de grafite de 22,5cm ²	0,025	KIM et al., (2007)
Estrume de Fazenda	3kg em água (20% m/v)	Biomassa do processo	Reator único, ânodo inferior e cátodo superior, eletrodo de 256cm ²	0,004	SCOOT; MURANO, (2007)
Efluente de processo alimentos	1672 mg/L DQO	Lodo anaeróbico	CCM de duas câmaras com papel de carbono como eletrodo de 22,5cm ²	0,115	OH; LOGAN, (2005)
Sedimento de Lago	18 mg/g de carbono	Sedimento de lago	CCM a ar, eletrodo de grafite com 54 cm ²	0,00134	SONG; JIANG, (2011)
Glicose	200mg/L	Sedimento de lago doce	CCM de câmara única, eletrodo de pano de carbono de 30 cm ²	0,019	SONG et al., (2012)
Sedimento de rio de maré	17,7 mg/g de carbono	Sedimento de rio de maré	CCM de ar, eletrodo de pano de carbono de 12,65 cm ²	0,03	TOUCH et al., (2014)

2.5.4 Sedimento da dragagem do Porto do Rio Grande - RS

A necessidade de garantir as condições de navegabilidade dos Portos leva ao processo de dragagem, que nada mais é do que a retirada do material do leito, que é realizado sazonalmente na grande maioria dos portos do mundo com a finalidade de manter a profundidade do canal propiciando a movimentação de embarcações de vários tamanhos em portos e marinas. Tal atividade é considerada potencialmente poluidora, e é regulamentada pela resolução 344/2004 do CONAMA.

Sendo o Porto do Rio Grande de grande importância para toda a região sul do Brasil e para o Mercosul, e tendo em vista que a movimentação portuária depende principalmente da capacidade de carga dos navios, a qual é cada vez maior, é necessário manter a profundidade do porto para propiciar a sua navegabilidade.

No Porto do Rio Grande a operação de dragagem realiza-se anualmente com volume aproximado de 4 milhões de m³ de sedimento retirado, estando previsto no edital para 2016 a retirada de 18 milhões de m³ (site do Porto do Rio Grande). Esse resíduo marinho possui uma grande quantidade de nutrientes, micro-organismos e considerável quantidade de matéria orgânica. Pois a Laguna dos Patos recebe despejos de várias fontes, como agrícolas, urbanas e industriais de várias cidades localizadas nos seus arredores, além das inundações marinhas no canal que arrastam grandes quantidades de sedimentos (TORRES, 2000).

O sedimento retirado durante o processo de dragagem é descartado em mar aberto a 5 milhas náuticas da costa (site do Porto de Rio Grande).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este item abordará a metodologia adotada para a realização do trabalho. Apresentando um fluxograma com as etapas realizadas em ordem cronológica, bem como todos os procedimentos e materiais utilizados durante os 14 meses ininterruptos de trabalho experimental.

Os estudos foram realizados utilizando o sedimento de dragagem obtido de diferentes pontos do Estuário da Lagoa dos Patos próximo ao Porto do Rio Grande (Figura 11). Na Tabela 2 estão especificadas as coordenadas geográficas de coleta de cada ponto.

Tabela 2: Pontos e coordenada geográficas de coleta do sedimento no estuário da Lagoa dos Patos. (Fonte: Superfície Engenharia)

Trechos de Dragagem	Coordenadas Geográficas
Ponto 0	32°02'69.27"S/52°0'98.78"O
Ponto 7	32°12'19.52"S/52°3'32.64"O
Ponto 6	32°10'58.44"S/52°4'47.67"O
Ponto 5	32°09'09.32"S/52°5'27.69"O
Ponto 4	32°07'38.14"S/52°5'44.91"O

Figura 11: Pontos de coleta de sedimento do Porto do Rio Grande, RS.

3.1 Inóculo e Meio de Cultivo

O inóculo para as células combustíveis microbiológicas foi estabelecido usando sedimento *in natura* da dragagem do Porto do Rio Grande, coletado nos pontos 4, 5, 6 e 7 de dragagem. O sedimento do ponto zero foi coletado para os testes preliminares de extração de matéria orgânica do sedimento, substituição do substrato sintético pelo complexo, troca de resistências, troca de temperaturas, análises eletroquímicas (Polarização, Voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

A metodologia de coleta do sedimento de dragagem, do estuário da Lagoa dos Patos nos trechos estabelecidos, bem como a identificação das amostras, foi de responsabilidade do Porto do Rio Grande - RS e da empresa Superfície Engenharia.

Cada um dos pontos foi devidamente homogeneizado com o uso de agitador elétrico (Fisatom 715) e só então foi retirada uma amostra para as análises de sólidos totais, carbono total, extração do substrato complexo e para realização dos ensaios nas CCMs (inóculo).

3.2 Fontes de Carbono

3.2.1 Meio de Cultivo

O meio de cultivo é composto por NaHCO_3 (2,5 g/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), KCl (0,1 g/L), NH_4Cl (1,5 g/L), $\text{NaH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,6 g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1,87 g/L), NaCl (0,1 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,005 g/L), $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,001 g/L), extrato de levedura (0,05 g/L) e água destilada (TELEKEN, 2013).

3.2.2 Substrato sintético

O substrato sintético é composto por acetato de sódio $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ (5g/L) e meio de cultivo (item 3.2.1). Com condutividade de 86,4 $\mu\text{S}/\text{m}$ a 25°C, obtida com condutivimetro (IQ Sensor Net – MIQ/TC 2020 XT).

3.2.3 Substrato complexo

O substrato complexo foi extraído do sedimento utilizando a metodologia proposta por Benites et al. (2003), para solos e otimizada, neste trabalho, através de planejamento experimental, ao material dragado. Com condutividade de 66,2 $\mu\text{S}/\text{m}$ a 25°C determinada com condutivimetro (IQ Sensor Net – MIQ/TC 2020 XT).

3.2.3.1 Extração de matéria orgânica do sedimento

Para a adaptação do método, proposto por Benites et al. (2003), de extração de matéria orgânica de solos, para ser utilizado em sedimento marinho foi realizado um planejamento experimental composto central 2^3 , com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais (Tabela 3). Neste planejamento foi analisada a influência das variáveis independentes massa de sedimento (g), concentração de NaOH (g/mL) e o volume de NaOH (mL), na variável dependente concentração de carbono (mg/L) na fase sólida.

Todos os ensaios foram realizados utilizando sedimento centrifugado a 13608 g por 10 minutos, para separação da fração de sólido do líquido. A extração foi realizada somente no sólido e o líquido foi descartado.

Tabela 3: Matriz do planejamento composto central 2^3 , com triplicata no ponto central e valores codificados das variáveis.

Ensaio	Massa de sedimento (g)	Concentração de NaOH (g/mL)	Volume de NaOH (mL)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Cada ensaio do planejamento foi conduzido por 24 horas, sendo após centrifugado para separação do sobrenadante, que foi mantido a temperatura de 4°C para posterior análise de carbono orgânico (Equipamento Analisador TOC - VCPN e SSM-5000A - Shimadzu). A parte sólida foi seca em estufa (Eletrolab, modelo EL101/2, Brasil) a 35°C para posterior análise de carbono total (Equipamento Analisador TOC - VCPN e SSM-5000A - Shimadzu).

Os resultados obtidos foram tratados utilizando Software Statistica 7.0, para definir a melhor condição de extração da matéria orgânica.

3.3 Construção e operação dos reatores (CCM)

As CCMs foram construídas em peças de acrílico nas dimensões de 5 x 5 cm e borrachas para vedação (Figura 12), tendo volume total de 40 mL, sendo 20 mL de compartimento anódico e 20 mL de compartimento catódico, ambos separados por membrana catiônica (Membranes International Incorp; CMI-7000S, EUA) (Figura 13). Em cada compartimento é colocado um eletrodo de placa de grafite com área de 10,05 cm², suportado em malha inox 304 e espaçado da membrana de 1,5 cm (Figuras 14 e 15). Foram montadas um total de 23 CCMs para realização de todos os experimentos.

Figura 12: Peças de acrílico e borracha.



Figura 13: Membrana catiônica (Membranes International Incorp; CMI-7000S, EUA).



Figura 14: Malha inox 304 e placa grafite para montagem dos eletrodos.

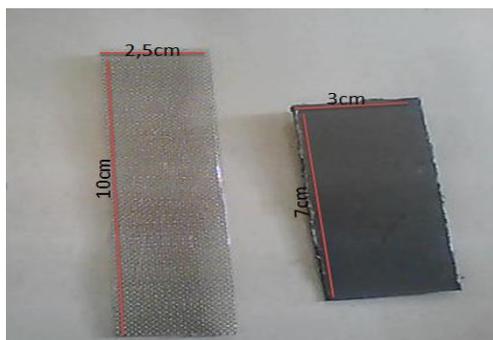
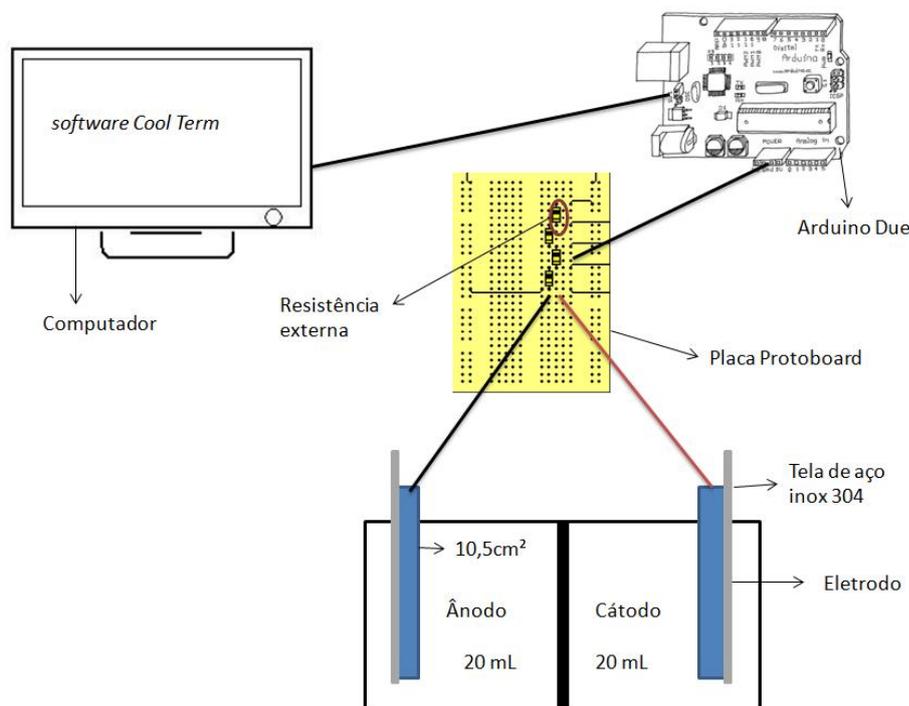


Figura 15: Montagem e fixação das peças



Cada uma das células é conectada a um circuito elétrico com resistência externa variável em uma placa Protoboard e a um sistema de leitura de diferença de potencial multímetro (Minipa MDM-8145A) ou Arduino Due. Os dados foram armazenados a cada 60s com auxílio do *software Cool Term data*. Conforme esquema apresentado na Figura 16.

Figura 16: Esquema representativo do aparato experimental com sistema de medição e armazenamento dos dados.



3.4 Startup e operação das CCMs

De acordo com o objetivo de cada estudo as CCMs foram montadas e operadas em diferentes condições. Os estudos foram divididos em substituição do substrato sintético pelo complexo no compartimento anódico, troca da resistência externa e troca (variação) da temperatura, as metodologias estão descritas nos itens 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3.

Em todas as células, o compartimento catódico foi alimentado com solução de ferrocianeto de potássio ($K_3 Fe(CN)_6$) na concentração de 16,46 g/L, que funciona como acceptor de elétrons. A troca da solução foi realizada a cada 24 horas.

As células foram mantidas em câmara termostatizada (Eletrolab, modelo EL101/2, Brasil) a 35,5°C e pH mantido entre 6,8 e 7,5, sendo ajustado com HCl 30% ou NaOH 0,1 mol/L. O pH foi monitorado diariamente com o uso de *peagâmetro* (Tekna, modelo T1000).

Para cada condição de alimentação foram realizadas análises eletroquímicas (curva de polarização, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância) bem como análise química tanto para alimentação quanto para o efluente da célula.

3.4.1 Substituição do substrato sintético pelo complexo

Para o procedimento de substituição do substrato sintético pelo complexo foram montadas 7 CCMs, utilizando o sedimento *in natura* do ponto 0 como inóculo., A CCM-1 foi alimentada apenas com substrato complexo (item 3.2.3), a CCM-X alimentada apenas com substrato sintético (item 3.2.2), as CCMs-5 e 6 tiveram substituição direta e as CCMs-2, 3 e 4 substituição gradual, assim como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Condição inicial de operação e substituição das células

CCM	Sedimento <i>in natura</i>	Substrato complexo	Substrato sintético	Meio de cultivo	Substituição do substrato
X	X		X		não
1	X	X		X	não
2	X		X		Gradual 20 – 100%
3	X		X		Gradual 20 – 100%
4	X		X		Gradual 20 – 100%
5	X		X		Direta 100%
6	X		X		Direta 100%

O startup da CCM-1 foi realizado com alimentação inicial do ânodo de 10mL de sedimento de dragagem (*in natura*) juntamente com 6 mL de meio de cultivo (item 3.2.1) e mais 4 mL de substrato complexo extraído (item 3.2.3) do sedimento de dragagem, sendo essa célula alimentada diariamente com 20% de substrato complexo.

O startup das CCMs X, 2, 3, 4, 5 e 6 foi realizado com alimentação inicial do ânodo de 13,3 mL de sedimento *in natura* e 6,6 mL de meio de cultivo contendo acetato de sódio na concentração de 5 g/L, tendo diariamente 20% do seu volume retirado e repostado com meio de cultivo contendo acetato na concentração de 5 g/L.

Esta renovação do substrato foi realizada, em 6 CCMs, até a estabilização da diferença de potencial.

Após o valor da diferença de potencial das células (45 dias de operação) manter-se constante, iniciou-se a substituição nas proporções de 20, 40, 60, 80 e 100% do substrato sintético (item 3.2.2) pelo substrato complexo (item 3.2.3) extraído do sedimento nas CCMs 2, 3 e 4. As substituições ocorreram num intervalo de 10 dias (tempo de restabelecimento da perturbação ocorrida no sistema quanto variação da ddp) para cada concentração, totalizando 60 dias para o processo de substituição. Enquanto que para as CCMs 5 e 6 a substituição da alimentação foi realizada de maneira direta, ou seja, a alimentação passou de 100% substrato sintético para 100% substrato complexo.

3.4.2 Efeito da resistência externa

Para as mesmas células do item 3.4.1, realizou-se a troca das resistências externas, a cada 6 dias de operação, de maneira decrescente nos valores 1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω por um período total de 36 dias. Mantendo as demais condições de operação constantes, ou seja, alimentação, temperatura e pH.

3.4.3 Efeito da temperatura

Para as mesmas células do item 3.4.2 realizou-se a troca da temperatura, a cada 7 dias, de maneira decrescente 35, 30, 25, 20 e 15°C e com resistência externa de 180 Ω (determinada no item 3.4.2). Esse procedimento foi realizado após operação de 240 dias. Mantendo as demais condições de constantes, ou seja, alimentação, temperatura e pH.

3.4.4 Avaliação da capacidade de produção energética dos pontos de dragagem

Para esta etapa foram montadas 16 CCMs (Quadro 1), sendo 4 para cada ponto de dragagem (Tabela 2), destas 4, uma CCM foi operada com substrato sintético e 3 com o substrato complexo do ponto em estudo.

Inicialmente o compartimento anódico, das CCMs 4Ac, 5Ac, 6Ac e 7Ac foi alimentado com 13,3 mL de sedimento *in natura* do ponto em estudo e 6,6 mL de meio de cultivo (item 3.2.1) contendo acetato de sódio (5 g/L), tendo diariamente 20% do seu volume substituído por meio sintético (item 3.2.2).

Já o *startup* das CCMs 4.1, 4.2, 4.3 (Ponto 4), 5.1, 5.2, 5.3 (Ponto 5), 6.1, 6.2, 6.3 (Ponto 6) e 7.1, 7.2, 7.3 (Ponto 7) foi realizado com alimentação inicial do ânodo de 10 mL de sedimento de dragagem *in natura* oriundo de cada ponto de dragagem, juntamente com 6 mL de meio de cultivo (item 3.2.2) e mais 4 mL de substrato complexo extraído (item 3.2.3) do sedimento do mesmo ponto. A alimentação foi realizada diariamente com a substituição de 20% do volume do ânodo pelo mesmo volume de substrato complexo.

As células foram mantidas a 35,5°C em câmara termostatizada (Eletrolab, modelo EL101/2, Brasil) e a resistência externa utilizada nos primeiros 30 dias de operação foi de 1000 Ω e substituída de maneira decrescente a cada 8 dias pelas resistências de 560, 180, 56 Ω .

O Quadro 1 apresenta as condições operacionais das CCMs, quanto a concentração e substituição da alimentação, variação da resistência externa e da temperatura de incubação.

Quadro 1: Condições de alimentação, substituição de meio, resistência externa e temperatura das CCMs.

	CCM	Condições de Alimentação	Substituição da Alimentação	Resistencia Externa Ω	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
Ponto 0	X	100% sub. sintético	Não	1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω	35, 30, 25, 20 e 15 $^{\circ}\text{C}$
	1	100% sub. Complexo	Não	–	–
	2	100% sub. sintético, X de sub. sintético + y de sub. complexo 100% sub. Complexo	Substituição gradual de 20, 40, 60,80 e 100% do sub. sintético / sub. complexo	1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω	35, 30, 25, 20 e 15 $^{\circ}\text{C}$
	3	100% sub. sintético, X de sub. sintético + y de sub. complexo 100% sub. Complexo	Substituição gradual de 20, 40, 60, 80 e 100% do sub. sintético / sub. complexo	1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω	35, 30, 25, 20 e 15 $^{\circ}\text{C}$
	4	100% sub. sintético, X de sub. sintético + y de sub. complexo 100% sub. Complexo	Substituição gradual de 20, 40, 60, 80 e 100% do sub. sintético / sub. complexo	–	–
	5	100% sub. Sintético 100% sub. Complexo	Substituição direta do sub. sintético / sub. complexo	1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω	35, 30, 25, 20 e 15 $^{\circ}\text{C}$
	6	100% sub. Sintético 100% sub. Complexo	Substituição direta do sub. sintético / sub. complexo	1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω	35, 30, 25, 20 e 15 $^{\circ}\text{C}$
Ponto 4	4AC	100% sub. Sintético	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	4.1	100% sub. complexo do ponto 4	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	4.2	100% sub. complexo do ponto 4	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	4.3	100% sub. complexo do ponto 4	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
Ponto 5	5AC	100% sub. Sintético	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	5.1	100% sub. complexo do ponto 5	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	5.2	100% sub. complexo do ponto 5	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	5.3	100% sub. complexo do ponto 5	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
Ponto 6	6AC	100% sub. Sintético	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	6.1	100% sub. complexo do ponto 6	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	6.2	100% sub. complexo do ponto 6	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	6.3	100% sub. complexo do ponto 6	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
Ponto 7	7AC	100% sub. Sintético	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	7.1	100% sub. complexo do ponto 7	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	7.2	100% sub. complexo do ponto 7	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–
	7.3	100% sub. complexo do ponto 7	–	1000, 560, 180, 56 Ω	–

3.5 Caracterizações Químicas do Sedimento

A caracterização química do sedimento foi realizada quanto a concentração de carbono total, demanda química de oxigênio e espectroscopia de infravermelho. Os itens 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3. descrevem as metodologias utilizadas em cada análise e os equipamentos utilizados.

A análise de Carbono total (TC) foi realizada para determinar a concentração de carbono existente no sedimento disponível para o crescimento e metabolismo dos microorganismos.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada para avaliar a disponibilidade de elétrons e quanto desses elétrons foram consumidos pela reação e possibilitar o cálculo de eficiência e eficiência Coulomb.

A análise de Espectroscopia de infravermelho (IV) foi realizada para identificação de ligações e grupos funcionais presentes no substrato complexo, na alimentação e no efluente das CCMs.

3.5.1 TC e TOC

A análise de carbono total foi realizada nas frações sólido e líquido do sedimento, retirados dos pontos de dragagem (Tabela 2) utilizando o Analisador de TOC - VCPN e SSM - 5000A (Shimadzu).

Análise no sólido:

Foram realizadas análises no sedimento seco, antes e após a aplicação do processo de extração. Para a realização das análises antes e após a extração o sedimento foi seco em estufa a 35,5°C e macerado.

Pesou-se 0,3 g de sedimento seco, na própria barca do TC, com o uso de balança analítica (marca modelo), colocou-se as barcas no dessecador até o forno do TC atingir 900°C.

Análise no líquido:

As amostras foram duplamente filtradas a vácuo. A primeira filtração utilizou papel filtro Quanty com poros de 28 µm (J. Prolab) e a segunda filtração utilizou filtro

de acetato de celulose com microporos de 0,45 μm (Sartorius Stedim Biotech). A filtração foi utilizada no preparo da amostra para evitar a obstrução do capilar do equipamento durante a análise.

Para análise da fração líquida o TOC atingiu 200°C para essa análise. Sendo realizadas primeiramente a análise de carbono total (TC) com as amostra no sentido crescente de concentração, logo após passa-se água milliq e então se da início as leituras de carbono inorgânico (IC), entre cada amostra deve-se se passar água para garantir que não ocorra a contaminação com interferentes.

3.5.2 DQO

Preparo das soluções para a realização da análise:

Solução Digestora

Em 500 mL de água destilada foram adicionados 10,216 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ previamente seco em estufa a 150 °C por 2 horas. A mistura foi solubilizada, adicionando lentamente 167 mL de H_2SO_4 . Então, adicionou-se 33,3 g de HgSO_4 , que foi dissolvido a temperatura ambiente e diluiu-se a 1000 mL com água destilada.

Solução Catalítica

Pesou-se 5,5 g de Ag_2SO_4 para cada kg de H_2SO_4 e adicionou-se lentamente o H_2SO_4 PA. ao Ag_2SO_4 .

Solução Padrão de Biftalato de Potássio

Pesou-se 1,707 g do sal, dissolvendo com água destilada e transferindo para um balão volumétrico, completando o volume da solução a 1000 mL. Esta solução equivale a uma DQO de 1000 mg/L O_2 .

Metodologia para realização da análise

Preparo da Curva de Calibração:

A partir da solução padrão de biftalato, equivalente a uma DQO de 1000 mg/L de O_2 , são preparados soluções com diferentes concentrações para a realização da curva de calibração.

Após foram retiradas alíquotas de 2,5 mL de cada diluição, adicionando a cada uma, respectivamente, 1,5 mL de solução digestora ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) e

3,5 mL da solução catalítica. A solução foi homogeneizada e levada ao digestor por duas horas.

Ao final da digestão, as soluções apresentaram colorações nas tonalidades de verde à amarelo, devido à formação do íon Cr^{3+} . Após a reação colorimétrica foram medidas as absorbâncias no espectrofotômetro Biospectro SP 22 no comprimento de onda de 600 nm. A curva de calibração é traçada com os valores de absorbância versus concentração da amostra.

O procedimento descrito anteriormente foi realizado em triplicata com tubos contendo alíquotas de 2,5 mL da amostra e 1 tubo contendo 2,5 mL de água destilada (teste branco) (American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF, 1999)).

Também usou-se kits para análise de DQO, solução de digestão para DQO 20 - 1500mg/L (HACH®).

3.5.3 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Utilizou-se para análise de espectroscopia de infravermelho dos substratos complexo e sintético o equipamento IRPrestige – 21 (SHIMADZU).

Para as análises as amostras foram secas em estufa a 35,5°C, por 48 horas e maceradas. No momento das análises se macera uma pequena quantidade de KBr juntamente com uma ponta de espátula da amostra e homogeneiza-se. Esta mistura é prensada, formando uma pastilha que é analisada no IV. Fez-se o mesmo procedimento com a pastilha pura de KBr para análise do branco.

Caracterização eletroquímica e bioquímica

Para a realização da caracterização eletroquímica do sedimento foram realizadas as seguintes análises:

Curva de polarização - eficiência da CCM (potencial);

Voltametria cíclica - eficiência e produção de energia (potencial), reações eletroquímicas;

Espectroscopia de impedância - crescimento e espessura de biofilme;

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - observar a morfologia dos micro-organismos e biofilme.

Cinética química - para obter concentração de carbono em função tempo (consumo de matéria orgânica).

3.5.4 Cinética química

A cinética foi realizada por 24 horas, onde foram retiradas amostras de 1 mL em intervalos de 4 horas, considerando o ponto inicial. Para cada ponto foram realizadas análises de DQO (item 3.5.2).

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Preparo da amostra MEV

Os eletrodos, assim que retirados da célula foram colocados em uma placa Petry e cobertos com solução de glutaraldeído 1% (v/v) e deixados em repouso por 4 horas. Em seguida, os eletrodos foram mergulhados em soluções de álcool etílico em concentrações crescentes de 50, 60, 70, 80, 90 e 100% e deixados em repouso por 20 minutos em cada concentração. Após este procedimento foram retirados e deixados em repouso com acetona PA durante 10 minutos. Passado este intervalo de tempo, foram retirados e colocados em repouso dentro de um dessecador por 24 horas antes da realização das análise de MEV (ARAÚJO, 2011).

Após as amostras foram coladas com fita dupla face de carbono (condutora) em um suporte próprio do equipamento, onde foram recobertas de ouro logo e após levadas para a análise em MEV Jeol, JSM - 6610LV.

3.5.6 Análises eletroquímicas

As análises eletroquímicas de impedância, voltametria cíclica e curva de polarização foram realizadas em potenciaostato Palm Sens3. Para as análise de impedância e curva de polarização usou-se como eletrodo de trabalho o eletrodo do ânodo e o eletrodo do cátodo como eletrodo de referência e contra eletrodo e para a

voltametria cíclica o eletrodo de trabalho o eletrodo do ânodo e o eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl de 2mV (012168 RE-1S, ALS Co., Ltd) que foi colocado no ânodo e como contra eletrodo utilizou-se o eletrodo do cátodo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados os resultados e suas considerações na ordem cronológica de realização do trabalho experimental, com apresentação de figuras e tabelas com valores obtidos e discussões dos resultados.

4.1 Planejamento Experimental

Avaliou-se através do planejamento experimental composto central, a influência das variáveis independentes: massa de sedimento, concentração e o volume de NaOH, na concentração de carbono total contida na fase sólida (variável dependente). Para esta análise, montou-se um planejamento 2^3 com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais, conforme Tabela 3.

A Tabela 5 apresenta os valores reais das variáveis independentes massa de sedimento (g), concentração (g/mL) e volume da NaOH (mL). A faixa avaliada, para cada variável, foi estabelecida levando em consideração a metodologia proposta por Benites et al. (2003), para solos em geral.

Tabela 5: Valores reais das variáveis massa de sedimento (g), concentração (g/mL) e volume da NaOH (mL).

Variáveis	Níveis das variáveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Massa de sedimento (g)	27,2	40	60	80	92,8
Concentração de NaOH (g/mL)	0,034	0,05	0,1	1,15	0,166
Volume de NaOH (mL)	54,4	80	100	120	145,6

Os valores de concentração de carbono total, obtidos em cada ensaio do planejamento 2^3 , estão apresentados Tabela 6, juntamente com os valores reais das variáveis.

Tabela 6: Planejamento composto central 2³, com valores reais das variáveis independentes e concentração de carbono orgânico total.

Ensaio	Massa de sedimento (g)	Concentração NaOH (mol/L)	Volume de NaOH (mL)	Carbono Total (%)
1	40	0,05	80	2,16
2	80	0,05	80	2,20
3	40	1,15	80	0,0035
4	80	1,15	80	0,003
5	40	0,05	120	2,223
6	80	0,05	120	2,390
7	40	1,15	120	0,003
8	80	1,15	120	0,003
9	27,2	0,1	100	0,0052
10	92,8	0,1	100	0,035
11	60	0,034	100	1,856
12	60	0,166	100	0,0049
13	60	0,1	54,4	0,0059
14	60	0,1	145,6	0,005
15	60	0,1	100	0,0058
16	60	0,1	100	0,00577
17	60	0,1	100	0,006

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise estatística, onde observa-se a influência individual e combinada das variáveis massa de sedimento (g), concentração (mol/L) e volume (mL) de NaOH, na concentração de carbono total, através do efeito estimado, erro padrão, t-student, nível de significância e índice de determinação (R^2) da análise.

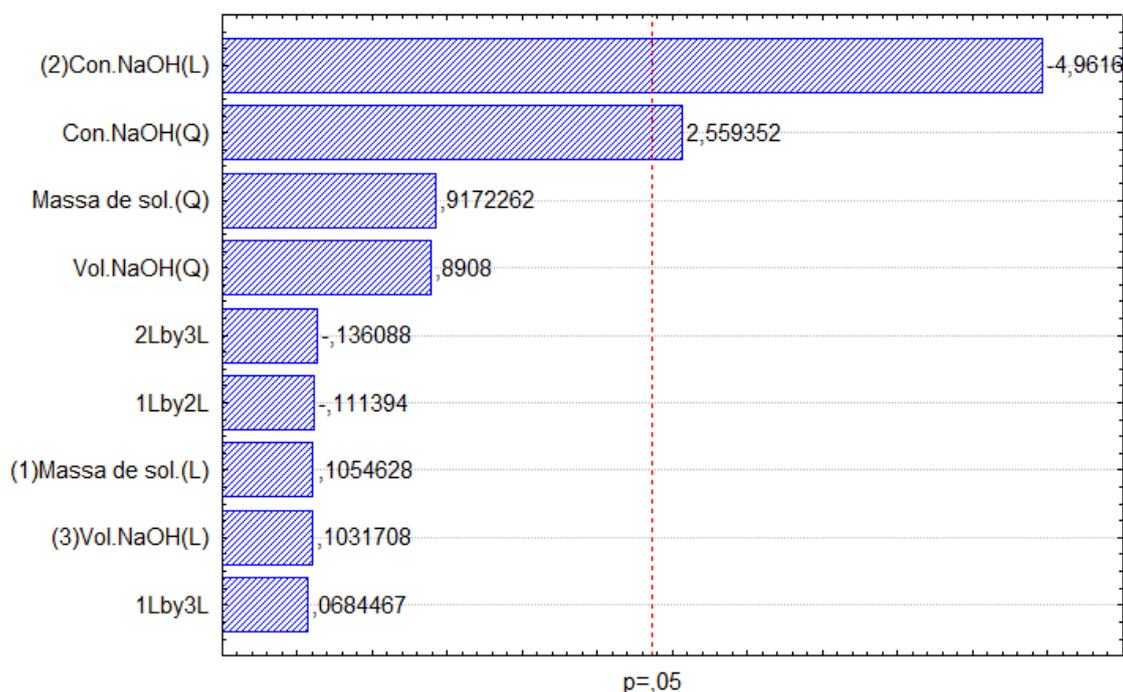
Tabela 7: Efeitos estimados das variáveis e parâmetros da análise estatística.

	Estimativas e efeitos					
	Efeito estimado	Erro padrão	t-student	Nível de significância -95%	Nível de significância +95%	Índice de determinação (R^2)
Interação	-0,04647	0,379437	-0,12246	0,905975	-0,94369	0,850758
(1) Massa de sedimento (L)	0,03761	0,356582	0,10546	0,918967	-0,80558	0,880788
Massa de sedimento (Q)	0,36032	0,392838	0,91723	0,389532	-0,56859	1,289236
(2) Concentração de NaOH (L)	-1,76922	0,356582	-4,96162	0,001635	-2,61240	-0,926041
Concentração de NaOH (Q)	1,00541	0,392838	2,55935	0,037587	0,07650	1,934325
(3) Volume de NaOH (L)	0,03679	0,356582	0,10317	0,920721	-0,80639	0,879971
Volume de NaOH (L)	0,34994	0,392838	0,89080	0,402614	-0,57897	1,278854
1L x 2L	-0,05187	0,465691	-0,11139	0,914431	-1,15306	1,049309
1L x 3L	0,03187	0,465691	0,06845	0,947344	-1,06931	1,133059
2L x 3L	-0,06337	0,465691	-0,13609	0,895583	-1,16456	1,037809

Os valores dos efeitos, graficados na Figura 17, indicaram que a variável concentração de NaOH, linear e quadrática, foi a que apresentou influencia estatística significativa, ao nível de 95% de confiança, na concentração de carbono orgânico. Através da análise é possível observar a influencia desta variável, no nível negativo, o que indica que a maior concentração de carbono orgânico foi obtida para os menores valores de concentração de NaOH.

A Figura 17 apresenta o gráfico de Pareto, com o valor dos efeitos para todas as variáveis analisadas. Observa-se que, para um nível de significância de 95%, a variável concentração de NaOH 0,1 molar, linear e quadrático, foi a que apresentou efeito significativo, enquanto as variáveis massa de sedimento e volume de NaOH não apresentaram efeito significativo, bem como a interação entre estas.

Figura 17: Gráfico de Pareto com variáveis analisadas com significância de 95%.



A Tabela 8 apresenta a análise de variância da variável independente, concentração de NaOH, frente a variável dependente concentração de carbono total.

Tabela 8: Análise de variância para concentração de NaOH.

	ANOVA				
	SS	df	MS	F	p
(2) Concentração de NaOH (L)	10,67757	1	10,67757	41,42071	0,000016
Concentração de NaOH (Q)	2,31094	1	2,31094	8,96468	0,009664
Erro	3,60897	14	0,25778		
Total SS	16,59748	16			

A análise da variância serve para validar a análise através do valor de F no teste de Fisher (Tabela 9).

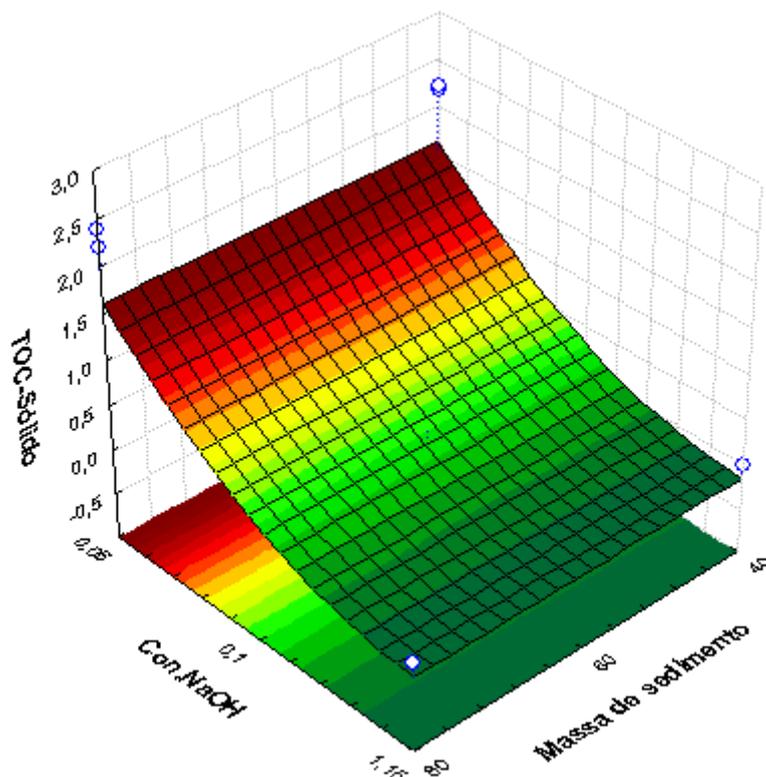
Tabela 9: Cálculo do teste de Fisher.

Fonte de Variação	Soma	N° GL (GL)	Média	F calculado
	Quadrática (SQ)		Quadrática (MQ)	
Regressão	12,98851	2	6,494255	25,1930
Resíduos	3,60897	14	0,25778	
Falta de ajuste	0	0		
Erro puro	3,60897	14		
Total	16,59748	16		

O F calculado foi de 25,1930, sendo o F tabelado com um nível de significância de 95% e de 3,74, conforme Anexo I. Portanto o calculado é 6,736 vezes maior que o F tabelado e o modelo é significativamente válido.

A superfície de resposta, apresentada na Figura 18, mostra a relação entre as variáveis independentes concentração de NaOH, massa de sedimento e variável dependente concentração de carbono orgânico. Observa-se, pela inclinação da superfície, que a concentração de NaOH tem maior influencia na resposta quando trabalhada nos níveis inferiores (0,034 mol/L) enquanto a massa de sedimento não apresenta influencia na faixa estudada.

Figura 18: Superfície de resposta da relação entre as variáveis independentes e variável dependente.



Baseando-se no resultado da análise estatística definiu-se as condições de extração da matéria orgânica do sedimento, para obtenção do substrato complexo com maior concentração de matéria orgânica. Estas condições é o inverso das condições estabelecidas no planejamento, cuja resposta é concentração de matéria orgânica no sólido. Logo as condições para uma maior concentração de matéria orgânica no líquido são massa de sedimento de 80 gramas e 100 mL e NaOH a 0,1 mol/L.

4.2 Substituição do substrato sintético pelo complexo

As CCMs 2, 3 e 4 (Tabela 4) foram operadas nas mesmas condições onde se fez a substituição do substrato de maneira gradual, já nas CCMs 5 e 6 realizou-se a substituição de forma direta e na CCM 1 teve sua operação com o substrato

complexo. Para esse estudo utilizou-se o sedimento do ponto zero, que apresentou as seguintes características visuais e classificação conforme o diagrama de Shepard.

Ponto 0: Aparência de lama escura como observado na Figura 19 e foi classificado como areia siltica no diagrama de Shepard conforme o apresentado na Figura 20 .

Figura 19: Sedimento do ponto 0. (A) *In natura*, (B) Seco

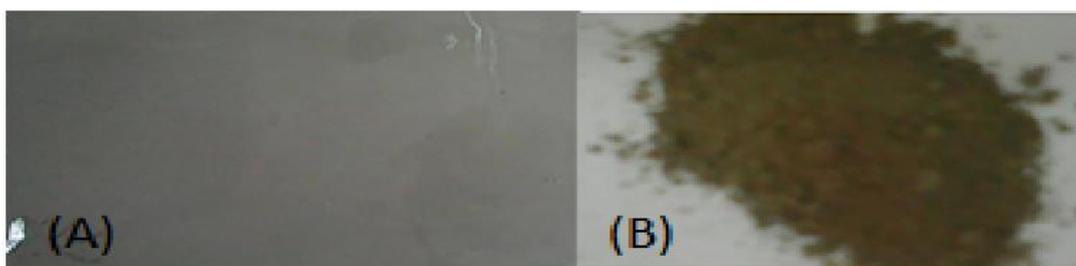
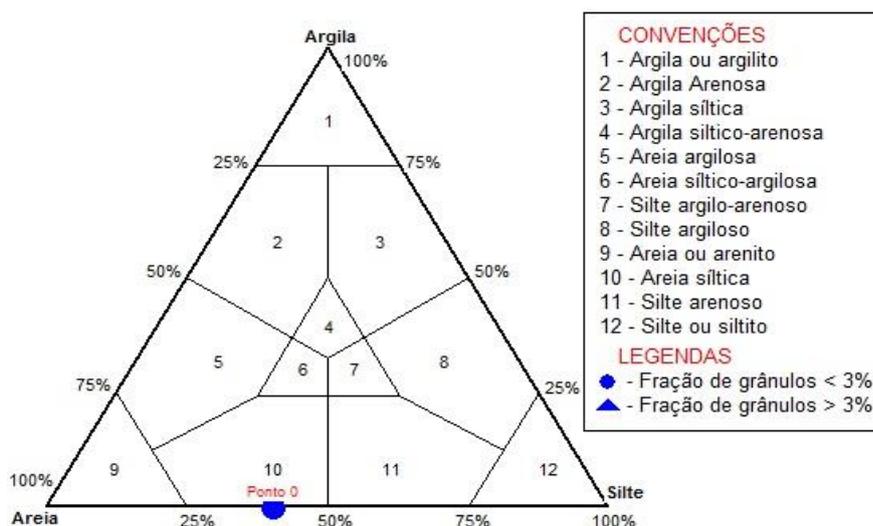


Figura 20: Diagrama de Shepard, para ponto 0. (Fonte: ROSA, 2016)



Na Figura 21 está apresentado o sedimento e o substrato complexo do ponto zero com DQO de 1731,94 mL/L O_2 que foi usado na alimentação das células do ponto zero.

Figura 21: Substrato complexo ponto zero. ((A) Sedimento (B) substrato complexo)

4.2.1 Substituição gradual do substrato

A Tabela 10 apresenta os valores de concentração de DQO na alimentação, concentração da DQO no efluente, eficiência de remoção de DQO e eficiência Coulomb para as CCMs 2, 3 e 4 que tiveram a alimentação sintética substituída, de maneira gradual nas percentagens de 20, 40, 60, 80 e 100%, por substrato complexo.

Tabela 10: Eficiências de remoção de DQO e Coulomb obtidos a partir da substituição gradual de substrato sintético por substrato complexo.

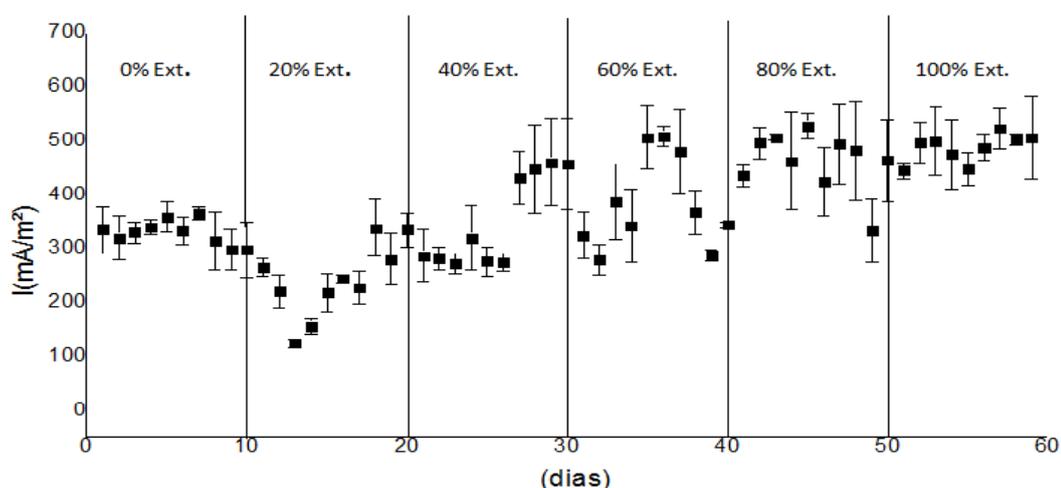
Alimentação	Concentração de DQO na alimentação (mg/L)	Concentração média* de DQO no efluente (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Eficiência Coulomb (%)
100% Sub. sintético	3671,05	1538,93 ± 35	58,07	8,73
20% Sub. complexo	3464,73	1099,97 ± 24	68,25	6,36
40% Sub. complexo	2563,93	915,83 ± 36	64,28	7,82
60% Sub. complexo	2354,79	824,49 ± 11	64,98	9,82
80% Sub. complexo	1827,39	730,10 ± 71	60,04	18,60
100% Sub. complexo	1731,94	365,11 ± 35	78,91	15,09

*Média de triplicata

Pode-se observar na Tabela 10 decréscimo no valor da DQO na alimentação com o aumento da concentração do substrato complexo o mesmo comportamento foi observado na concentração do efluente. Já na eficiência de remoção de DQO e Eficiência Coulomb foi observado aumento com a substituição com substrato sintético pelo complexo.

Observou-se uma queda no desempenho com relação à densidade de corrente da CCMs (Figura 22) de 30,18% quando a alimentação era composta por 80% de substrato sintético e 20% de substrato complexo e de 1,20% quando a percentagem de substrato complexo era de 40%, quando comparados com a alimentação de 100% substrato sintético. Já quando a alimentação era composta de 60% de substrato complexo observou-se um aumento de 20,9% da densidade de corrente quando comparado a uma alimentação de 100% de substrato sintético, aumentando para 41,30% quando a alimentação composta por 80% de substrato complexo e 52% quando a alimentação passou para 100% de substrato complexo.

Figura 22: Densidade de corrente das CCMs com substituição gradual do substrato sintético pelo substrato complexo.



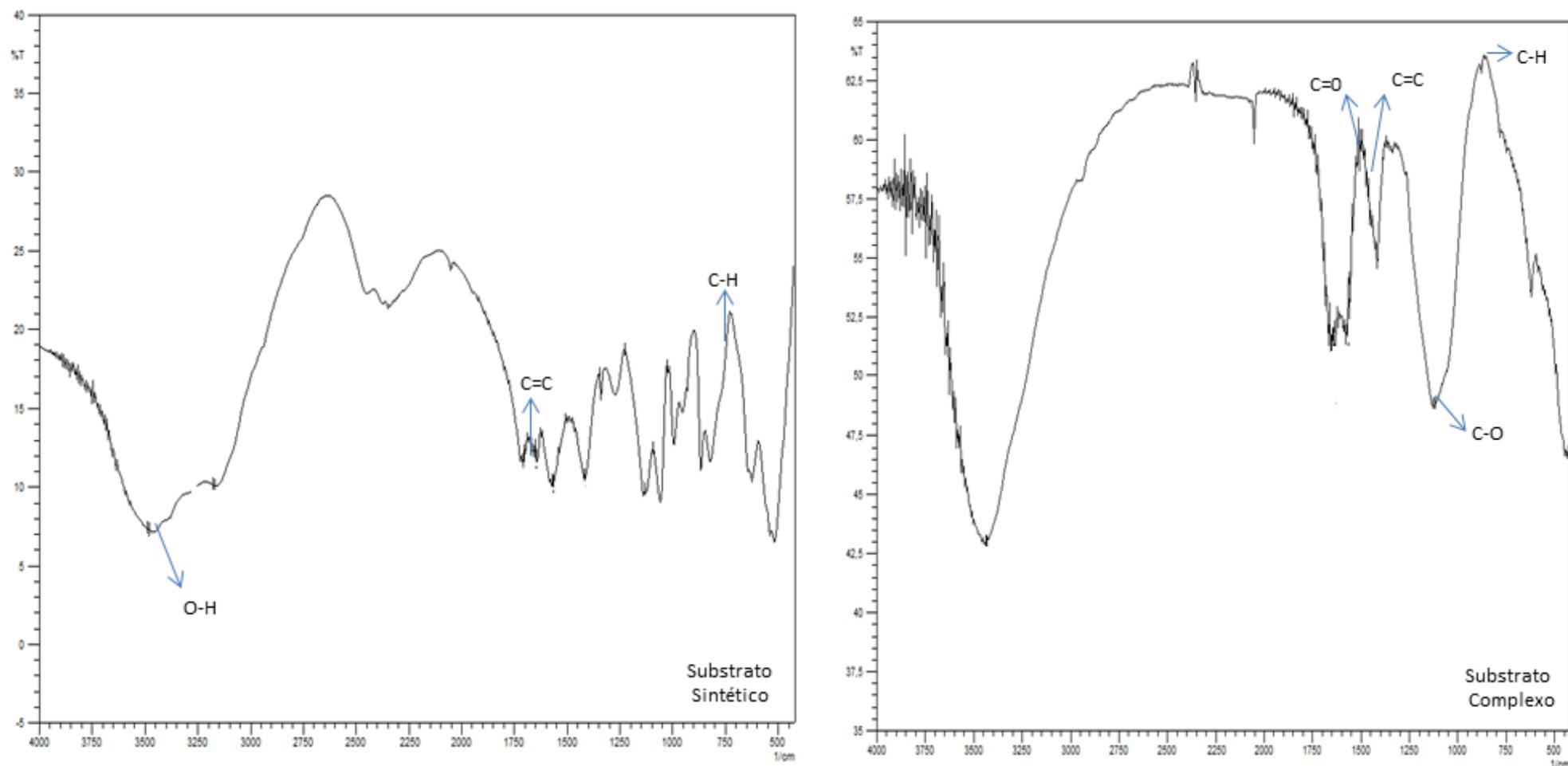
Os valores máximos de corrente por m² de eletrodo (densidade de corrente), encontrados para cada condição de alimentação de 0, 20, 40, 60, 80, 100% de substrato complexo são respectivamente 435,83mA/m², 339,04mA/m², 463,73mA/m², 442,88mA/m², 495,54mA/m², 523,58mA/m², como observa-se na Figura 25, que apresenta a corrente média de 3 CCMs por dia de operação. O aumento da corrente com o aumento da concentração de substrato complexo, provavelmente pode ser explicado pela presença de grupos funcionais presente, os quais são necessários para a realização das reações metabólicas dos micro-organismos exoeletrogênicos, presentes nas CCMs e que não estão presentes no substrato sintético ou estão em menor quantidade.

Atribui-se o comportamento de queda inicial na densidade de corrente, no início de cada substituição (20, 40, 60, 80, 100% de substrato complexo), a

adaptação dos micro-organismos ao novo substrato. A medida que a adaptação ocorreu, obteve-se o aumento da densidade de corrente, até superar o valor anterior produzida quando alimentada com substrato sintético. Isso pode ser explicado pela presença de grupos funcionais presentes no substrato complexo, os quais são necessários para a realização das reações metabólicas dos micro-organismos exoeletrogênicos, presentes nas CCMs e que não estão presentes no substrato sintético ou estão em menor quantidade.

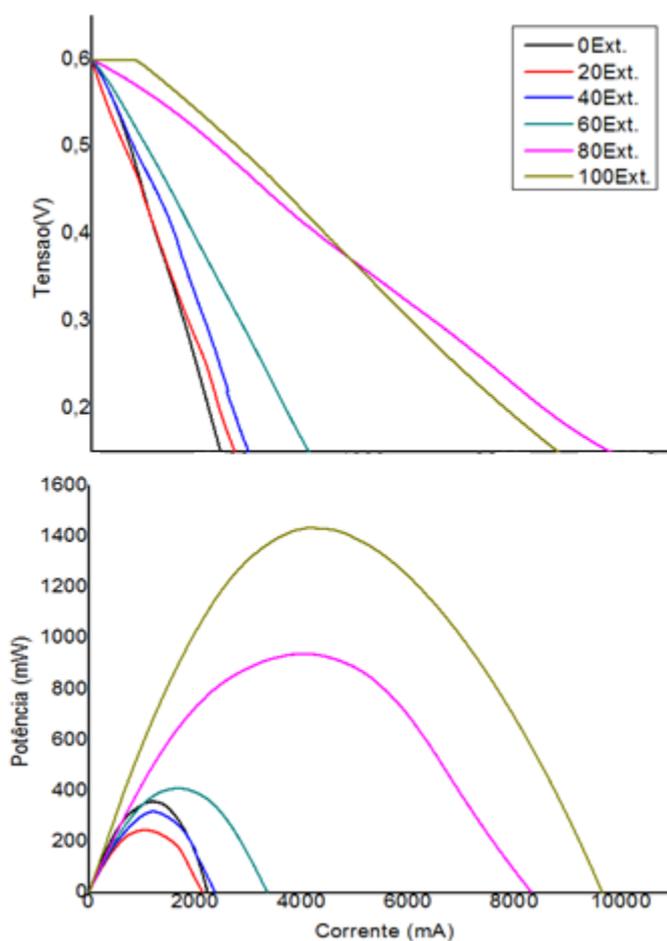
Na análise de infravermelho (IV) mostrada na Figura 23 pode-se observar a presença de grupos C-H, C=C e C=O em grandes picos no substrato complexo e que não são observados no substrato sintético.

Figura 23: Espectros de Infravermelho dos substratos sintético e complexo.



Para cada condição de alimentação (0, 20, 40, 60, 80, 100% de substrato complexo) foram realizadas análises eletroquímicas, cujos resultados de polarização podem ser observados na Figura 24 e os de voltametria cíclica na Figura 25. Observa-se em ambas as análises, assim como nos resultados da operação (Figura 22) que os maiores valores de densidade de corrente (472 e 480 mA/m²) e corrente foram obtidos nas condições de 80 e 100% substrato complexo. Esta elevação também está associada à presença dos grupos funcionais, apresentados na Figura 23, em maior concentração.

Figura 24: Curva de polarização para substituição gradual.

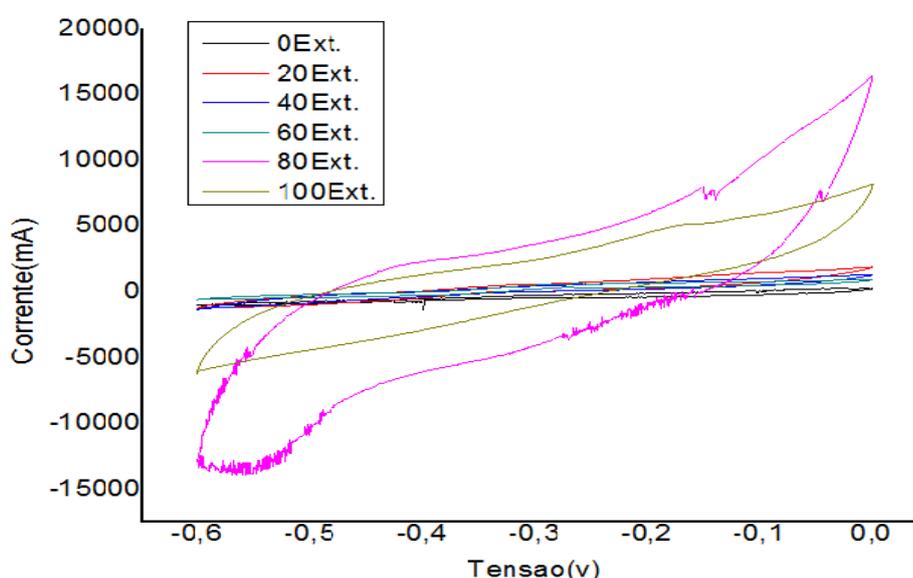


A influência do tempo de operação nas análises eletroquímicas das Figuras 24 e 25 foi desconsiderada, pelo fato do procedimento de substituição ter sido realizado em CCMs com biofilme formado e estável para que fosse possível observar apenas o efeito da substituição do substrato. A partir dos resultados da

Figura 24 foi possível calcular a resistência interna (R_{int}), na região que segue a Lei de Ohm, utilizando a Equação 1 para cada uma das condições de alimentação, sendo encontrada resistência interna de 245, 196, 175, 172, 183 e 193 Ω para as alimentações de 0, 20, 40, 60 80 e 100% de substrato complexo, respectivamente. Onde foi possível observar uma pequena redução da resistência interna com a substituição do substrato sintético pelo complexo, isso ocorreu provavelmente devido as composições diferentes dos substratos alimentados, conforme apresentado nos espectros de infravermelhos da Figura 23.

Na Figura 25 foi possível observar os voltamogramas cíclicos em cada concentração de substrato complexo alimentado, onde foi verificada uma pequena variação nos voltamogramas, para 0, 20, 40 e 60% de substrato complexo, já para as concentrações de 80 e 100% de substrato complexo na alimentação houve uma variação maior, atribui se a este fato as diferentes composições do substrato, pois com a partir de 80% passou-se a ter a maior parte de substrato complexo.

Figura 25: Voltametria para substituição gradual.

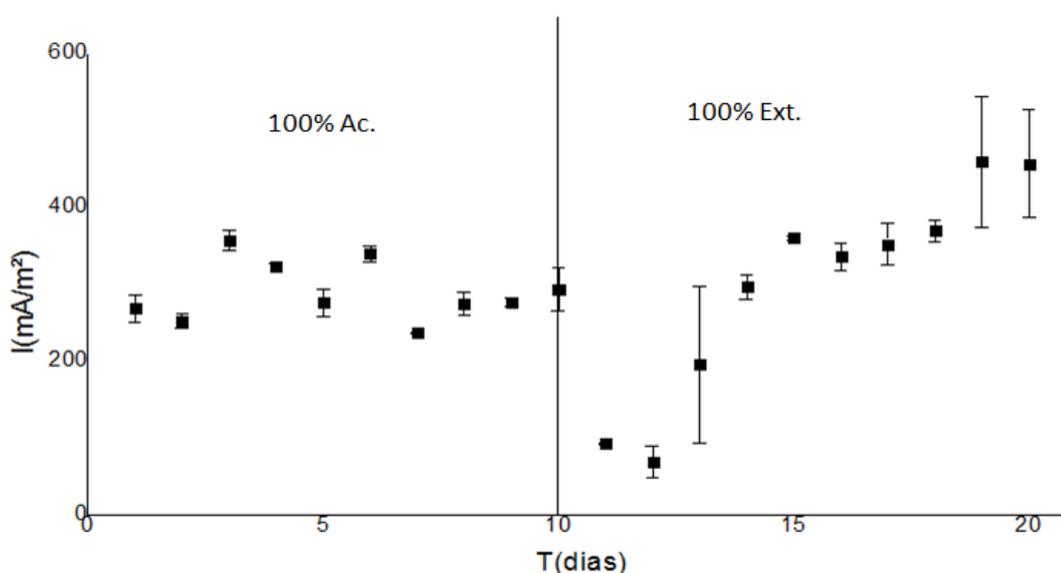


4.2.2 Substituição direta do substrato

As CCMs 5 e 6 tiveram seu startup com alimentação de acetato na concentração de 5g/L (substrato sintético) e quando apresentaram comportamento

estável, substituiu-se a alimentação para 100% substrato complexo. Então observou-se o comportamento da densidade de corrente antes e após da troca da alimentação como apresentado na Figura 26. Onde foi observado uma queda nos primeiros 3 dias após a troca da alimentação de 100% substrato sintético para 100% de substrato complexo, sendo esse comportamento atribuído a adaptação dos micro-organismos (fase lag) a nova alimentação. Logo após este período de adaptação de 3 dias a densidade de corrente voltou ao patamar anterior de 390 mA/m².

Figura 26: Operação das CCMs substituição direta.

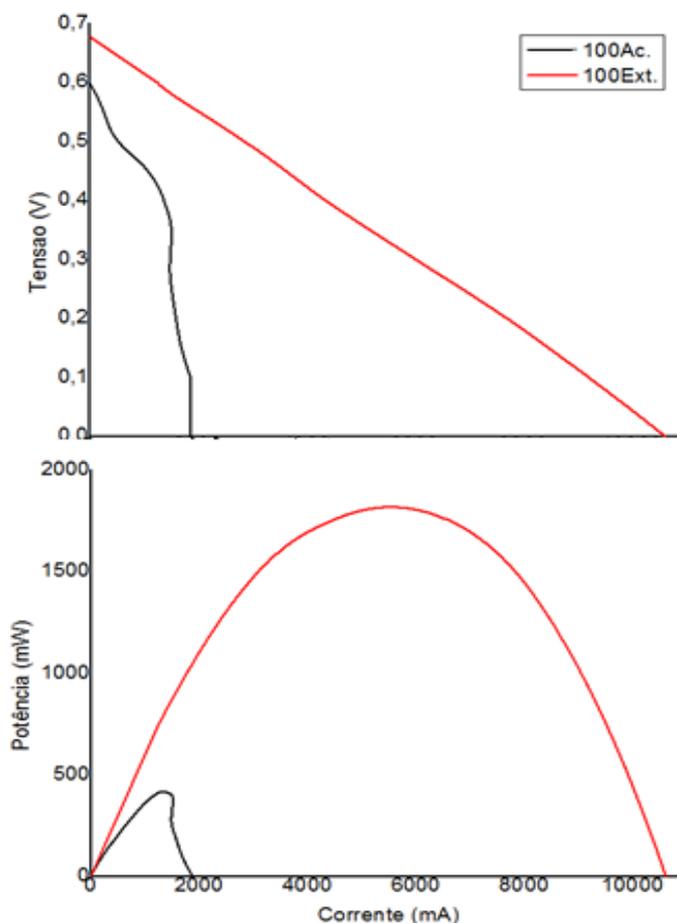


O comportamento apresentado pela substituição gradual (Figura 22) e o apresentado pela substituição direta (Figura 26) foi semelhante, pois se pode observar uma queda na densidade de corrente que ocorreu logo após o contato do substrato complexo com a CCM e o reestabelecimento da densidade de corrente com os passar dos dias, o que mostra uma adaptação dos micro-organismos ao novo substrato.

Para cada condição de alimentação foram realizadas análises de polarização e voltametria que estão apresentadas nas Figuras 27 e 28. Onde pode se observar as diferenças de comportamento de cada operação havendo um considerável aumento (potência máxima para o substrato sintético de 480mW e de 1800mW para o complexo) nas medidas quando alimentado com o substrato complexo, atribuída às características químicas estudadas na Figura 23 de cada substrato alimentado. A

influência do tempo nas análises eletroquímicas foi desconsiderada, pelo fato do procedimento de substituição ter sido realizado em células, operadas por 60 dias, o que indica que o biofilme formado no eletrodo estava estabelecido e estável, para que fosse possível observar apenas o efeito da substituição do substrato na CCM.

Figura 27: Polarização para substituição direta.

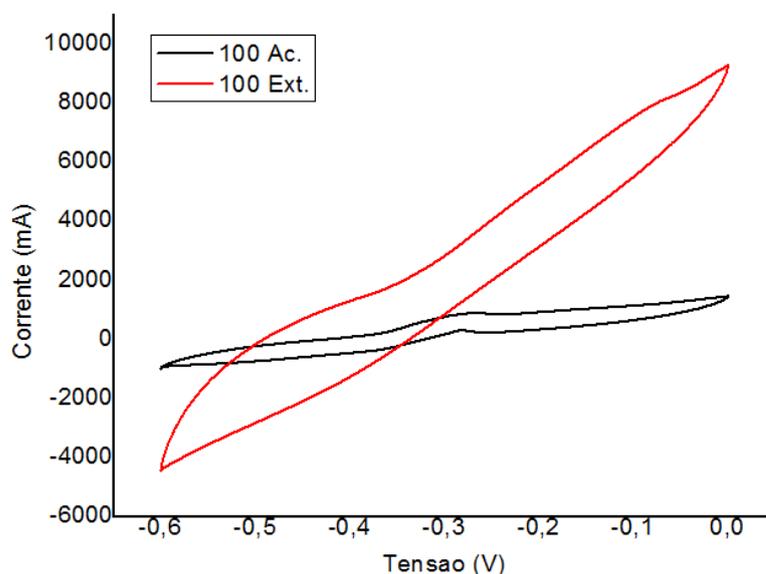


A partir dos resultados das curvas de polarização (Figura 27) calculou-se a resistência interna (R_{int}), na região que segue a Lei de Ohm, utilizando a Equação 1, para as duas condições de alimentação de 100% substrato sintético e 100% substrato complexo, os valores calculados foram respectivamente R_{int} de 205Ω e R_{int} de 189Ω . Observou-se uma redução de 7,8% da resistência interna com a substituição do substrato sintético pelo substrato complexo, isso ocorreu provavelmente devido as diferentes composições dos substratos alimentados.

Na curva de voltametria cíclica (Figura 28) observou-se uma variação no comportamento da corrente versus tensão de 78,59% (o mesmo comportamento

encontrado na substituição gradual item 4.2.1), comportamento atribuído à troca da alimentação da célula, ou seja, a presença de diferentes grupos funcionais nos substratos.

Figura 28: Voltametria para substituição direta.



Com os dados de corrente (mA) e DQO (mg/L) calculou-se a eficiência Coulomb, utilizando a Equação 4. Os valores de eficiência calculados foram de 8,7% para a alimentação com o substrato sintético e 15% para a alimentação com substrato complexo. Igualmente como observado no item 4.1.1 observa-se uma queda na produção de corrente com a troca do substrato sintético pelo complexo, e logo após adaptação do micro-organismo ocorreu um aumento de 10 a 15% na densidade corrente produzida o que pode ser atribuído a presença de grupos funcionais C-H, C=C e C=O no substrato complexo o que não é encontrado no substrato sintético (Figura 23).

Além das análises eletroquímicas e do cálculo da eficiência Coulomb realizou-se uma avaliação no consumo dos substratos sintético e complexos por um período de 24 horas, através da DQO. Esta análise foi realizada com o objetivo de determinar a curva de consumo de substrato, ou seja a disponibilidade de substrato ao micro-organismo entre os períodos de alimentação (24 horas). Para esta análise foi realizada a cinética de consumo de substrato por 24 horas, com amostra coletadas a cada 4 horas. O consumo de matéria orgânica pelo microrganismo esta

representado pela redução da concentração de substrato com o tempo nas Figuras 29 e 30. Sendo que a Figura 29 apresenta os resultados para a alimentação com substrato sintético e a Figura 30 para a alimentação com substrato complexo. Como as concentrações iniciais dos substratos são diferentes, há uma variação no perfil de consumo de DQO, bem como na eficácia de remoção, sendo esta de 52% para o substrato sintético e 71% para o substrato complexo.

Figura 29: Perfil de consumo do substrato sintético em CCMs em 24 horas.

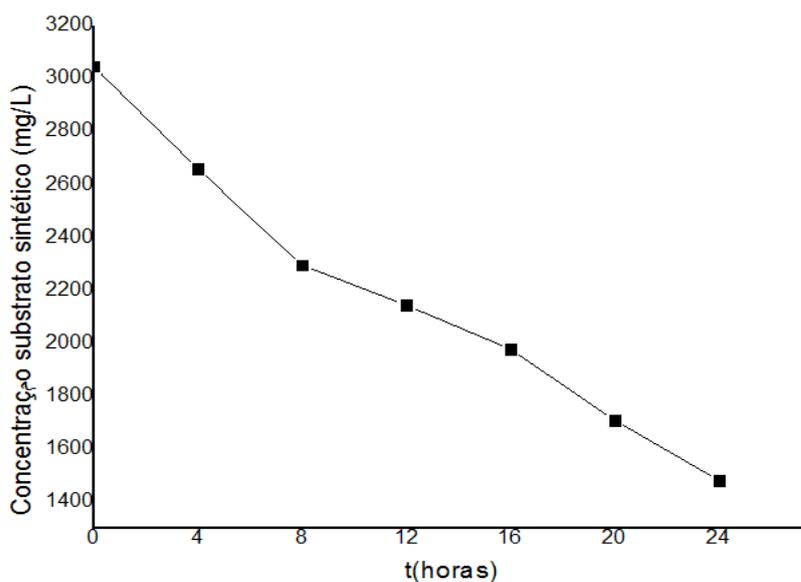
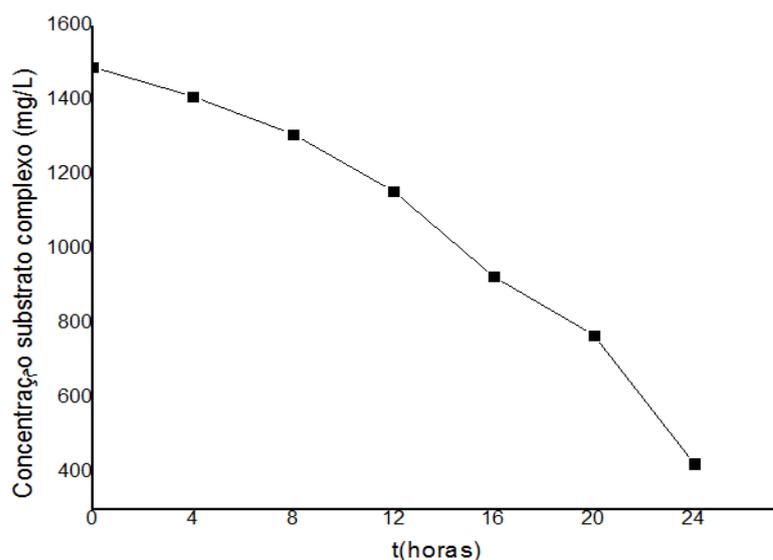


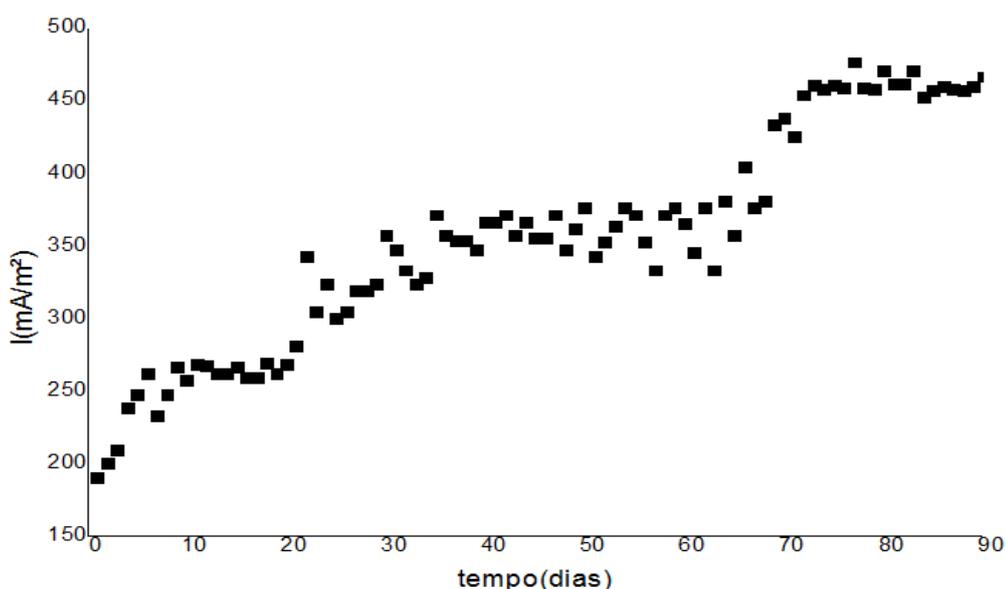
Figura 30: Perfil de consumo do substrato complexo em CCMs em 24 horas.



4.2.3 Operação da CCM com substrato complexo

Para confirmar a viabilidade de operação de uma célula combustível microbiológica, tendo como única fonte de carbono o substrato complexo obtido do sedimento de dragagem, foi realizado um experimento com 100% de substrato complexo na alimentação por 90 dias. O desempenho da CCM-1, com relação a produção de elétrons, nos 90 dias de operação é apresentado na Figura 31. Onde observa-se o aumento da densidade de corrente com o passar dos dias o que indica o estabelecimento do biofilme no eletrodo anódico, confirmando que é possível operar uma CCM com alimentação oriunda do sedimento de dragagem como única fonte de carbono.

Figura 31: Densidade de corrente pelo tempo em 90 dias de operação da CCM-1 com substrato complexo.

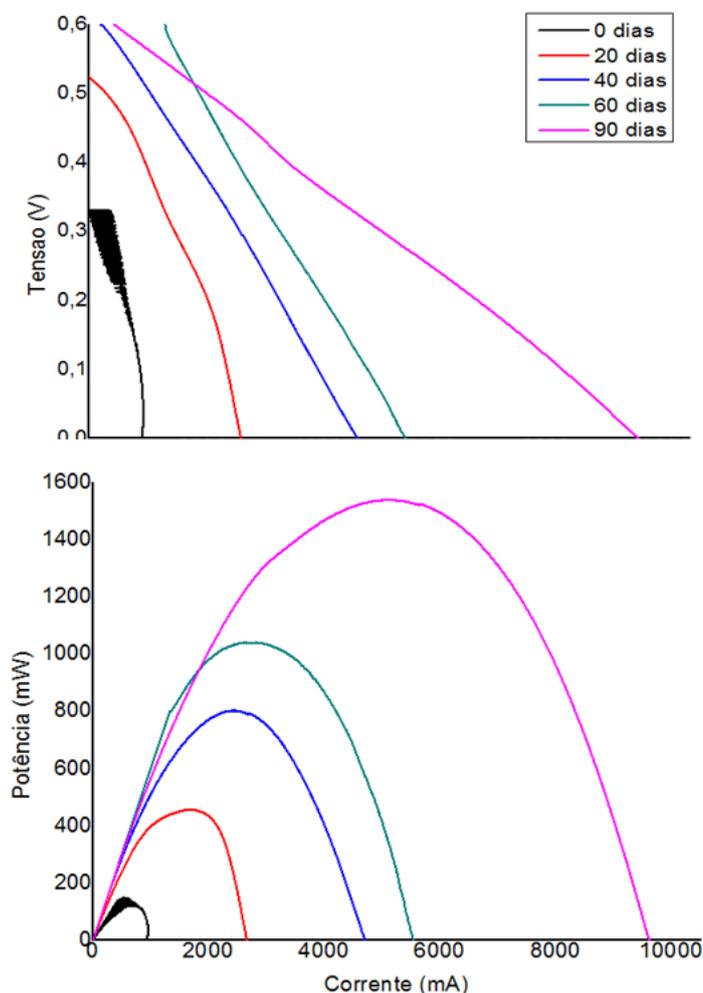


A corrente produzida pela CCM e o potencial de degradação do substrato pelo micro-organismo exoeletrogênico é limitado pela reação de conversão de matéria orgânica em metabólitos e elétrons, a corrente e a potência são apresentados por área do eletrodo para efeito de comparação com outras CCMs.

Através das Figuras 32 e 33 (análises eletroquímicas) é possível observar o comportamento da CCM-1, em relação à potência e corrente ao longo do tempo com estabelecimento do biofilme, visto que, todas as demais variáveis foram mantidas

constante sendo o tempo à única variável. As análises foram realizada em 0, 20, 40, 60 e 90 dias de operação da CCMs.

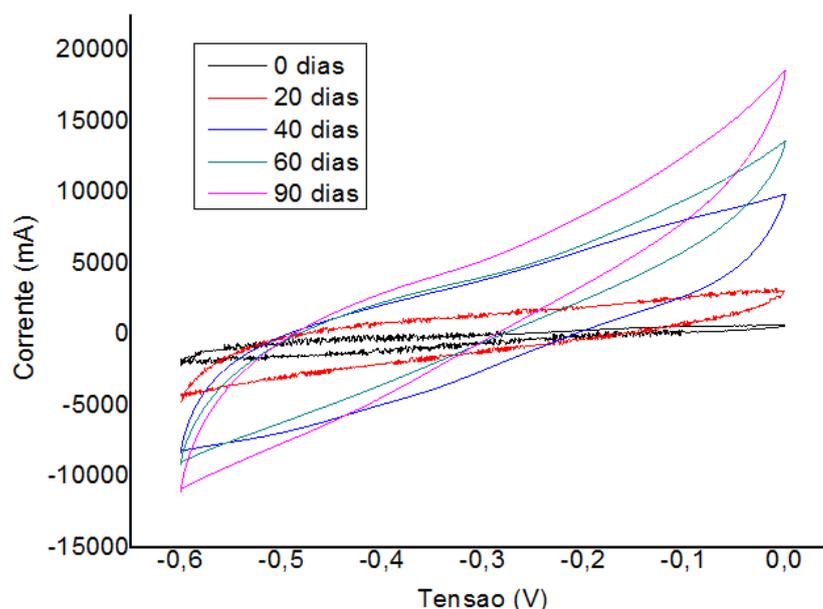
Figura 32: Polarização para operação com substrato complexo.



A partir do resultado obtido da Figura 32 foi possível calcular a resistência interna (R_{int}), na região que segue a Lei de Ohm, utilizando a Equação 1 para cada intervalo de tempo, que foi realizada a análise, para acompanhar o desenvolvimento do biofilme da CCM-1 foram encontradas resistências internas de 245, 196, 180, 176 e 161 Ω para os tempos de 0, 20, 40, 60 e 90 dias de operação, respectivamente. Onde foi possível observar uma redução da resistência interna com o passar do tempo, isso ocorreu provavelmente devido a a formação do biofilme, pois quanto maior a espessura do biofilme aderido ao eletrodo menor é a resistência a transferência de elétrons do micro-organismo para o eletrodo.

Na Figura 33 pode-se observar os voltamogramas aumentando com o passar do tempo, o que indica a formação do biofilme ao longo do tempo e com isso o aumento do consumo do substrato favorecendo o aumento da produção de corrente.

Figura 33: Voltametria para polarização operação com substrato complexo.



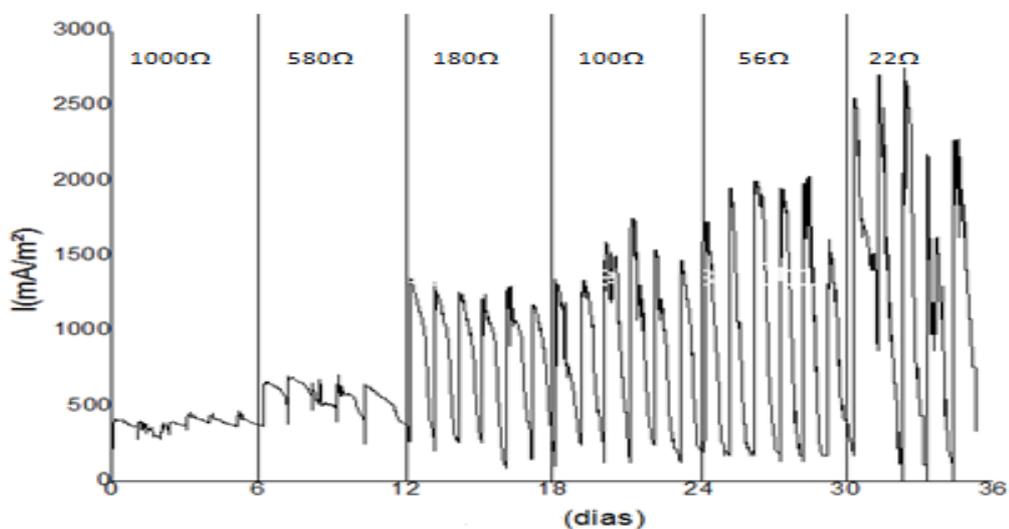
4.3 Desempenho das células combustíveis microbiológicas em função da resistência externa

A resistência externa afeta o desempenho das células combustíveis microbiológicas (CCMs), pois controla o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo. As seis resistências externas testadas foram de 1000, 580, 180, 100, 56 e 22 Ω . Cada uma das CCMs foi conectada ao circuito com resistência externa, tendo início pela resistência de maior valor (1000 Ω) e a cada 6 dias trocada pelo próximo valor até a de menor valor (22 Ω), totalizando 36 dias de operação. Os resultados de operação podem ser observados na Figura 34 que mostra a densidade de corrente alcançada para cada resistência externa utilizada.

A densidade de corrente aumenta com a redução da resistência externa, como observado na Figura 34, chegando a alcançar 2500 mA/m² para resistência

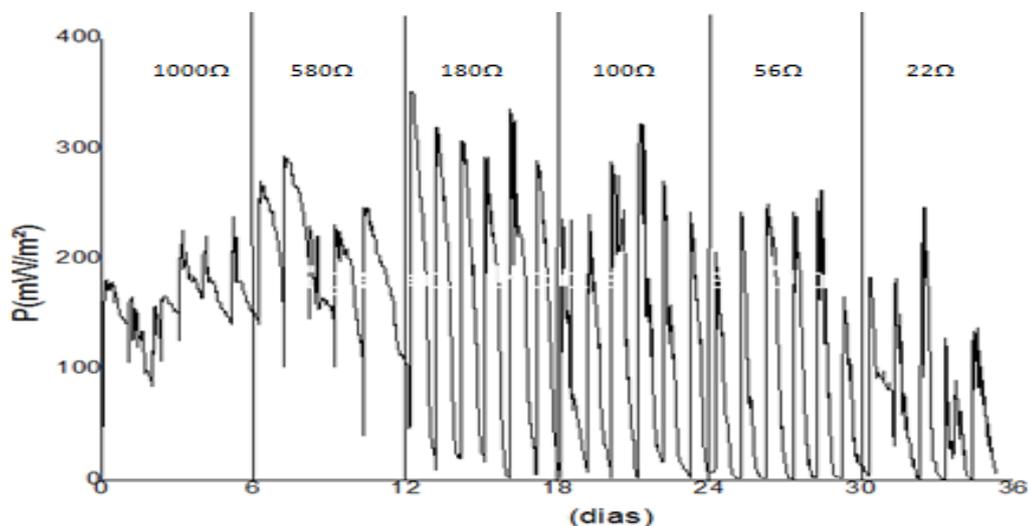
externa de 22Ω . No entanto é possível observar um comportamento variável com a resistência externa de 22Ω , onde a densidade de corrente varia rapidamente de uma densidade de corrente alta para valores próximos à zero, devido o rápido consumo do substrato alimentado, pois quando se reduz a resistência externa se aumenta a velocidade de consumo do substrato (LOGAN, 2008). Então, para as CCMs que são operadas em regime de batelada alimentada a redução da resistência externa é limitada pelo substrato.

Figura 34: Densidade de corrente alcançada para cada resistência.



Na Figura 35 está apresentada a densidade de potência alcançada por m^2 em cada resistência.

Figura 35: Densidade de potência alcançada para cada resistência.



A densidade de potência máxima média alcançada foi de 255 mW/m² com 180 Ω de resistência, resultado de densidade de potência, este que confere com o esperado pois a resistência interna de 173,86 Ω encontrada foi a que mais se aproximou da externa de 180 Ω (Tabela 11), enquanto com 1000, 580, 100, 56 e 22 Ω de resistências externas produziram 160, 196, 245, 243 e 186 mW/m², respectivamente. Na Tabela 11 estão apresentados os valores de Eficiência Coulomb e resistência interna para cada uma das resistências externas testadas bem como a eficiência Coulomb para cada condição.

Tabela 11: Eficiência Coulomb alcançada em cada resistência externa para as alimentações de substrato sintético e complexo e resistência interna.

Resistência Externa (Ω)	Eficiência Coulomb (%) (sub. sintético)	Eficiência Coulomb (%) (sub. complexo)	Resistência Interna (Ω)
1000	10,23	14,29 \pm 2,51	102,16
580	13,15	18,98 \pm 4,20	118,70
180	17,24	25,33 \pm 3,95	173,86
100	34,92	50,41 \pm 5,96	141,96
56	38,79	66,83 \pm 4,75	153,53
22	38,33	77,86 \pm 6,67	164,02

Os valores de eficiência Coulomb para as alimentações com substrato sintético e substrato complexo apresentaram uma diferença mínima de 28,4% e máxima de 50,77% (Tabela 11) que é explicada pela diferença de densidade de corrente produzida em cada CCM.

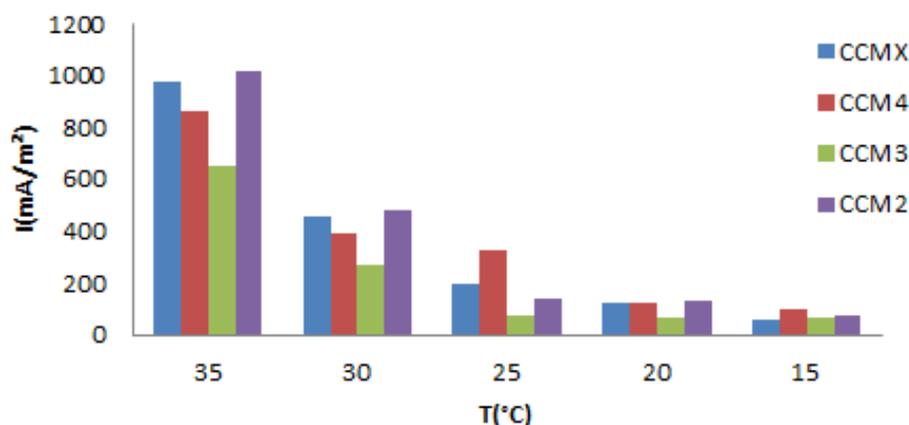
A resistência externa escolhida foi a de 180 Ω , pois foi a condição onde a CCMs apresentaram o maior valor de densidade de potência de 255 mW/m².

4.4 Efeito da troca de temperatura

A troca de temperatura foi realizada a cada 7 dias de maneira decrescente 35, 30, 25, 20 e 15°C, com resistência externa de 180 Ω (definida no item 4.2) nas

CCMs – X, 2, 3 e 4 com biofilme estabelecido em operação há 240 dias. Apresentando um resultado de densidade corrente em mA/m² para cada temperatura, conforme o gráfico da Figura 36.

Figura 36: Densidade de corrente versus temperatura.



Foi possível observar um decréscimo na densidade de corrente com a queda da temperatura, que ficou na faixa dos 50% para a temperatura de 30°C e chegou a 90% com temperatura de 15°C, quando comparados com a geração a 35°C que é a temperatura ideal para o crescimento dos micro-organismos exoeletrogenerico (LOGAN, 2008). Temperaturas maiores que 35°C não foram testados porque se tinha como objetivo observar o comportamento das CCMs em temperaturas menores, ou seja, mais próximas às temperaturas alcançadas no local de recolhimento do sedimento de dragagem, e assim analisar a perda de produção de corrente com a queda da temperatura. Sendo todas as demais condições de operação mantidas constantes, variando apenas a temperatura. Na Tabela 12 são apresentados os resultados de eficiência Coulomb para cada condição de operação, e em ambos os casos é possível observar um decréscimo desta com a diminuição da temperatura para ambos os casos.

Tabela 12: Comparação das eficiências Coulomb para substrato sintético e complexo para diferentes temperaturas.

T (°C)	Eficiência Coulomb (%) (Sub. sintético)	Eficiência Coulomb (%) (Sub. complexo)
15	1,65	6,38 ±0,07
20	3,11	6,83±0,10
25	3,86	7,06±0,39
30	7,09	11,36±1,14
35	15,42	24,59±4,86

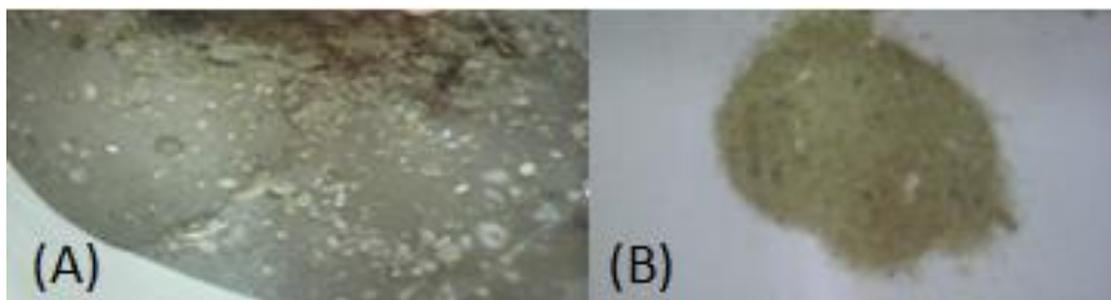
O aumento da eficiência Coulomb e da densidade de corrente com a temperatura se deve a aproximação da temperatura ideal de crescimento dos micro-organismos exoeletrogênicos que é de aproximadamente 35°C (LOGAN,2008).

4.5 Capacidade de geração de corrente do sedimento obtida nos diferentes trechos de dragagem

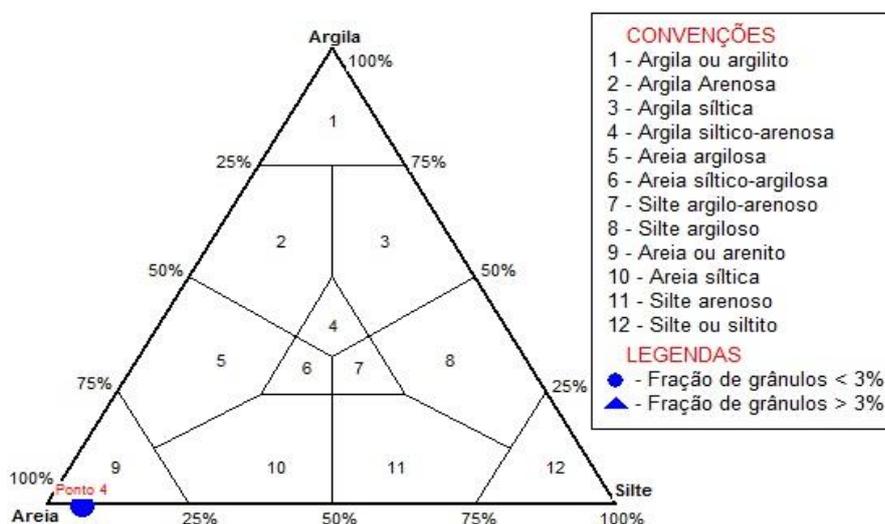
Para este estudo foram operadas 16 células combustíveis microbiológicas (4Ac, 4.1, 4.2, 4.3, 5Ac, 5.1, 5.2, 5.3, 6Ac, 6.1, 6.2, 6.3, 7Ac, 7.1, 7.2 e 7.3). Sendo 4 CCMs para cada ponto testado, 1 com alimentação de substrato sintético e 3 com substrato complexo do ponto em estudo. A operação se deu durante um período de 60 dias. A resistência externa nos primeiros 30 dias de operação foi mantida em 1000 Ω e posteriormente substituída de maneira decrescente pelas resistências de 560, 180 e 56 Ω . As células foram operadas simultaneamente e nas mesmas condições de temperatura, pH e concentração de substrato.

4.5.1 Caracterização do sedimento dos Pontos 4, 5, 6 e 7

Ponto 4: apresentou aparência de areia com fragmento de conchas de moluscos como pode ser observado na Figura 37 e foi classificado como areia ou arenito pelo diagrama de Shepard conforme o apresentado na Figura 38.

Figura 37: Sedimento Ponto 4. (A) *In natura*, (B) Seco

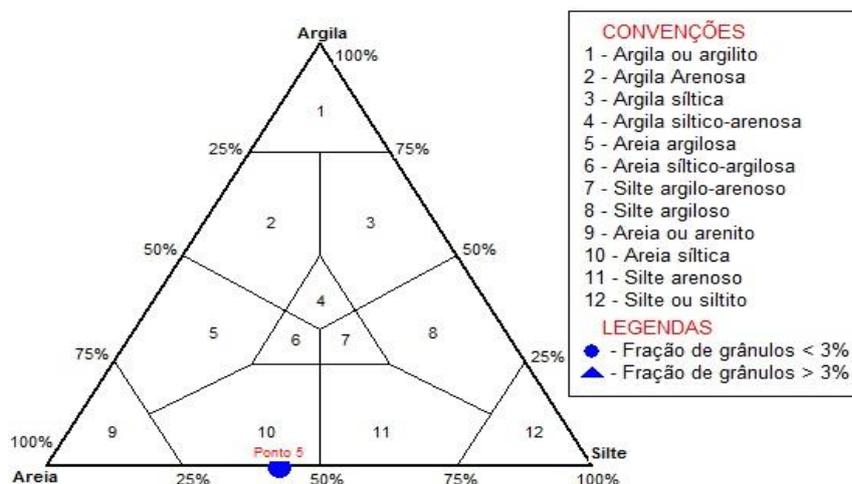
Com sólidos totais de 90% e carbono total de 0,1562% e o substrato complexo do Ponto 4 apresentou DQO de 221,11 mg O₂/L .

Figura 38: Diagrama de Shepard, para ponto 4. (Fonte: ROSA, 2016)

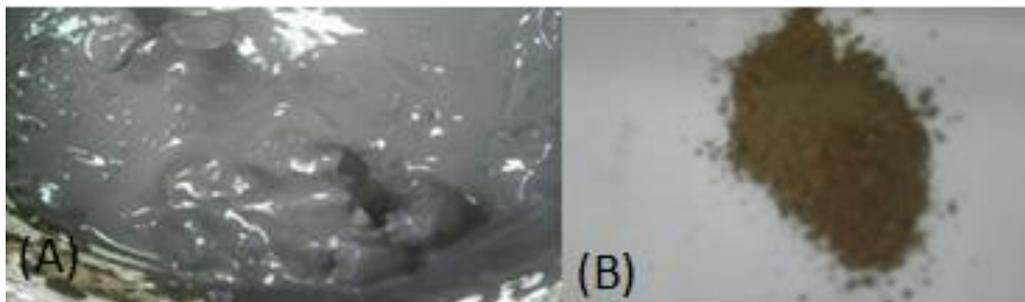
Ponto 5: apresentou aparência de lama como verifica se na Figura 39 e foi classificado como areia siltica pelo diagrama de Shepard conforme o apresentado na Figura 40.

Figura 39: Sedimento ponto 5. (A) *In natura*, (B) Seco

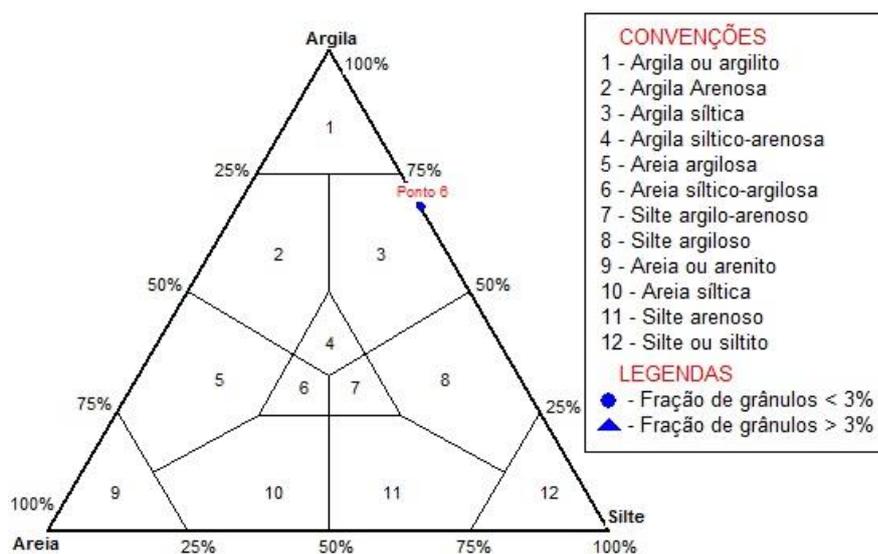
Com sólidos totais de 77,44% e carbono total de 0,26881% e o substrato complexo apresentou uma DQO de 476,67 mg O₂/L.

Figura 40: Diagrama de Shepard, para ponto 5. (Fonte: ROSA, 2016)

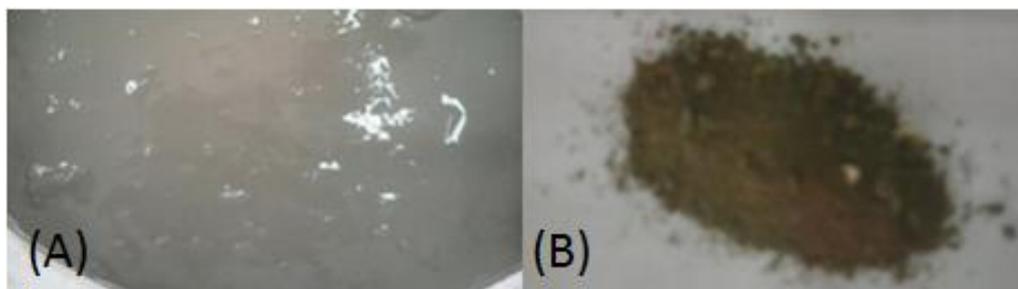
Ponto 6: apresentou aparência de lama bem escura como apresentado na Figura 41 e foi classificado pelo diagrama de Shepard como argila sílica como apresentados na Figura 42.

Figura 41: Sedimento Ponto 6. (A) *In natura*, (B) Seco

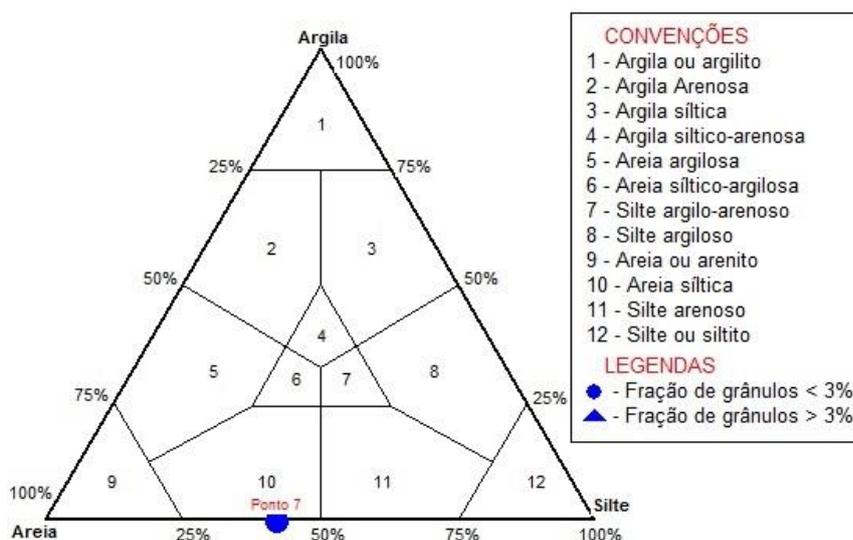
Com sólidos totais de 76,61% e carbono total de 1,476% e apresentou substrato complexo com DQO de 1698,9 mg O₂/L.

Figura 42: Diagrama de Shepard para o Ponto 6. (Fonte: ROSA, 2016)

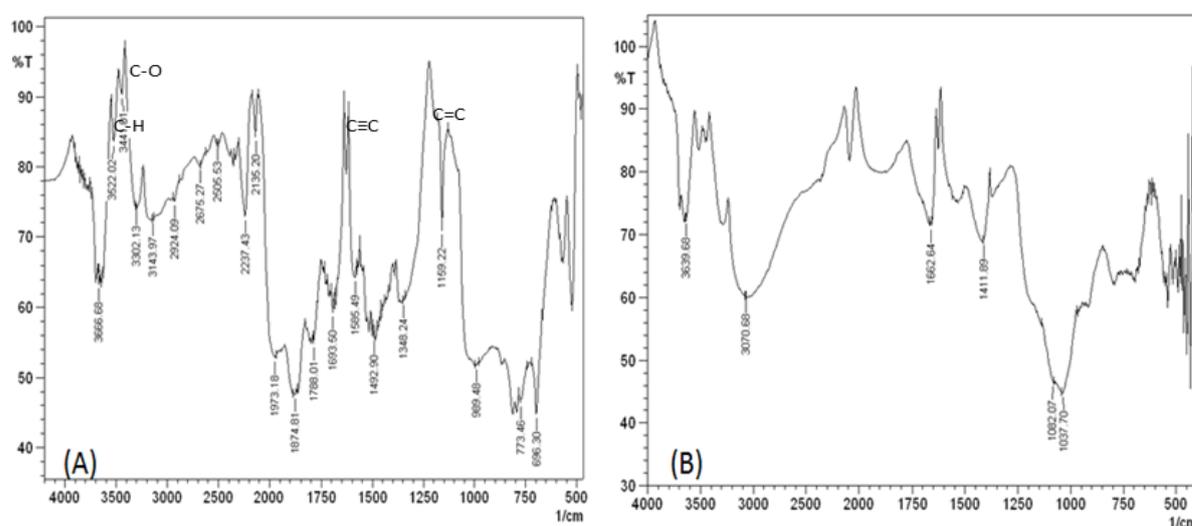
Ponto 7: apresentou aparência de lama como mostrado na Figura 43 e foi classificado como areia siltica pelo diagrama de Shepard conforme o apresentado na Figura 44.

Figura 43: Sedimento ponto 7. (A) *In natura*, (B) Seco

Com sólidos totais de 65,57% e carbono total de 0,753% e o substrato complexo do ponto 7 com DQO de 1354,4 mg O₂/L.

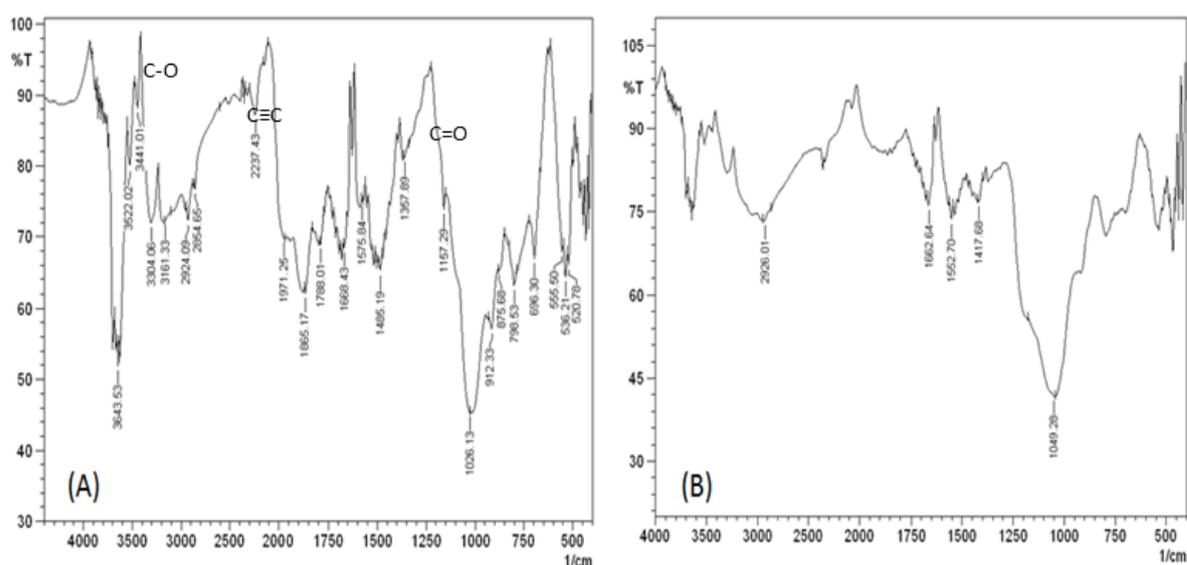
Figura 44: Diagrama de Shepard, para ponto 7. (Fonte: ROSA, 2016)

Na Figura 45 pode-se observar os espectros de infravermelho obtidos do Ponto 4, sendo o (A) correspondente ao substrato complexo obtido a partir do sedimento do Ponto 4 e (B) o efluente da célula do Ponto 4 alimentado com o substrato complexo do mesmo ponto. Onde foi possível verificar uma considerável diferença entre os espectros principalmente nas regiões de 3400 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , equivalentes a grupos funcionais de N-H, C-O e C-H e 2150 e 1100 cm^{-1} que compreende os grupos funcionais $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$ (PAIVA et al. 2012). Mostrando haver consumo de alguns grupos pelo metabolismo dos micro-organismos presentes na CCM.

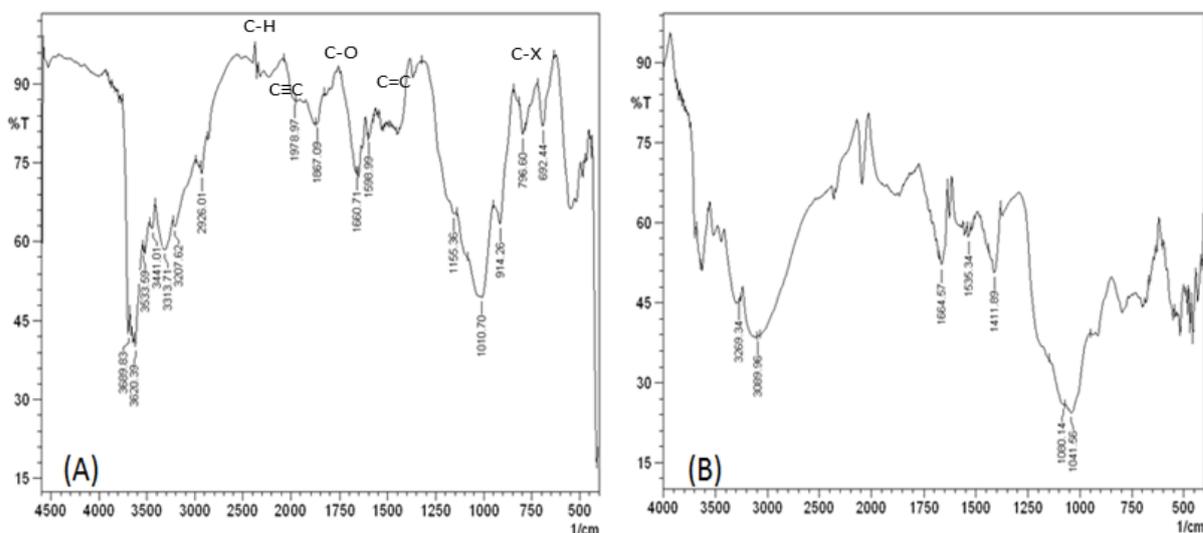
Figura 45: Infravermelho Ponto 4. (A) substrato complexo e (B) efluente da CCM

Pode-se observar na Figura 46 os espectro de infravermelho obtidos do Ponto 5, sendo o (A) correspondente ao substrato complexo obtido a partir do sedimento do Ponto 5 e (B) o efluente da célula do Ponto 5 alimenta com o substrato complexo do Ponto 5. Onde foi possível verificar uma considerável diferença entre os espectros principalmente nas regiões de 3400 cm^{-1} , equivalentes a grupos funcionais de N-H e C-O $2250\text{ a }2100$ que compreende os alcinos ($\text{C}\equiv\text{C}$) e 1100 cm^{-1} correspondente aos grupos funcionais, C=O, C=C e C-O (PAIVA et al. 2012). Mostrando haver consumo grupos funcionais pelo metabolismo dos micro-organismos presentes na CCM.

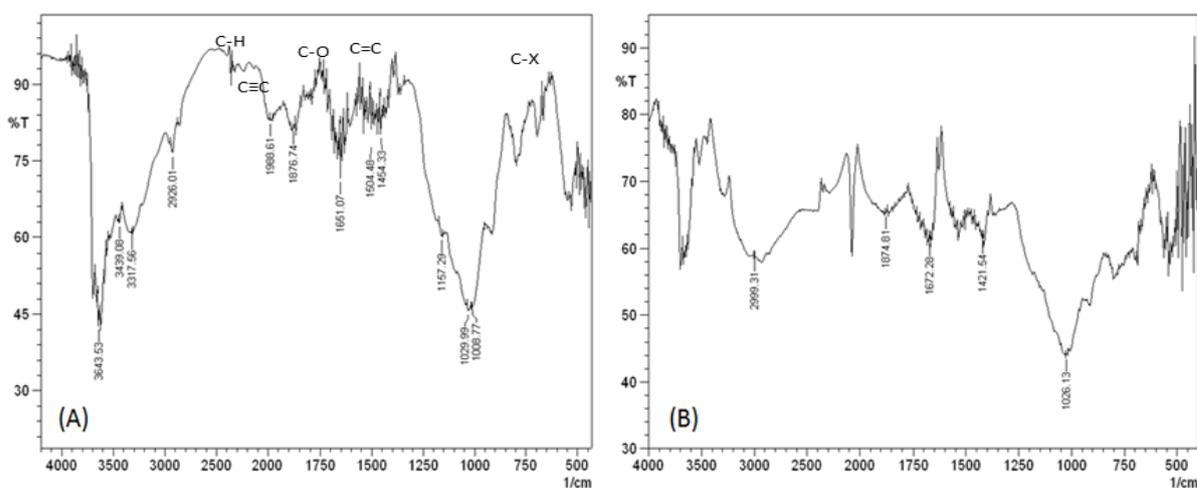
Figura 46: Infravermelho Ponto 5. (A) substrato complexo e (B) efluente da CCM



Na Figura 47 pode-se observar os espectro de infravermelho, sendo o (A) correspondente ao substrato complexo obtido a partir do sedimento do Ponto 6 e (B) o efluente da célula do Ponto 6 alimento com o substrato complexo do mesmo Ponto 6. Onde foi possível verificar uma considerável diferença entre os espectros principalmente nas regiões de 2900 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} , onde se encontram os grupos funcionais, C-H, $\text{C}\equiv\text{C}$, C=O, C=C e C=O e $785\text{ a }540\text{ cm}^{-1}$ que compreende os grupos funcionais C-X e cloretos (PAIVA et al. 2012). Mostrando haver consumo de alguns grupos pelos micro-organismos presentes na CCM.

Figura 47: Infravermelho do Ponto 6. (A) substrato complexo e (B) efluente da CCM.

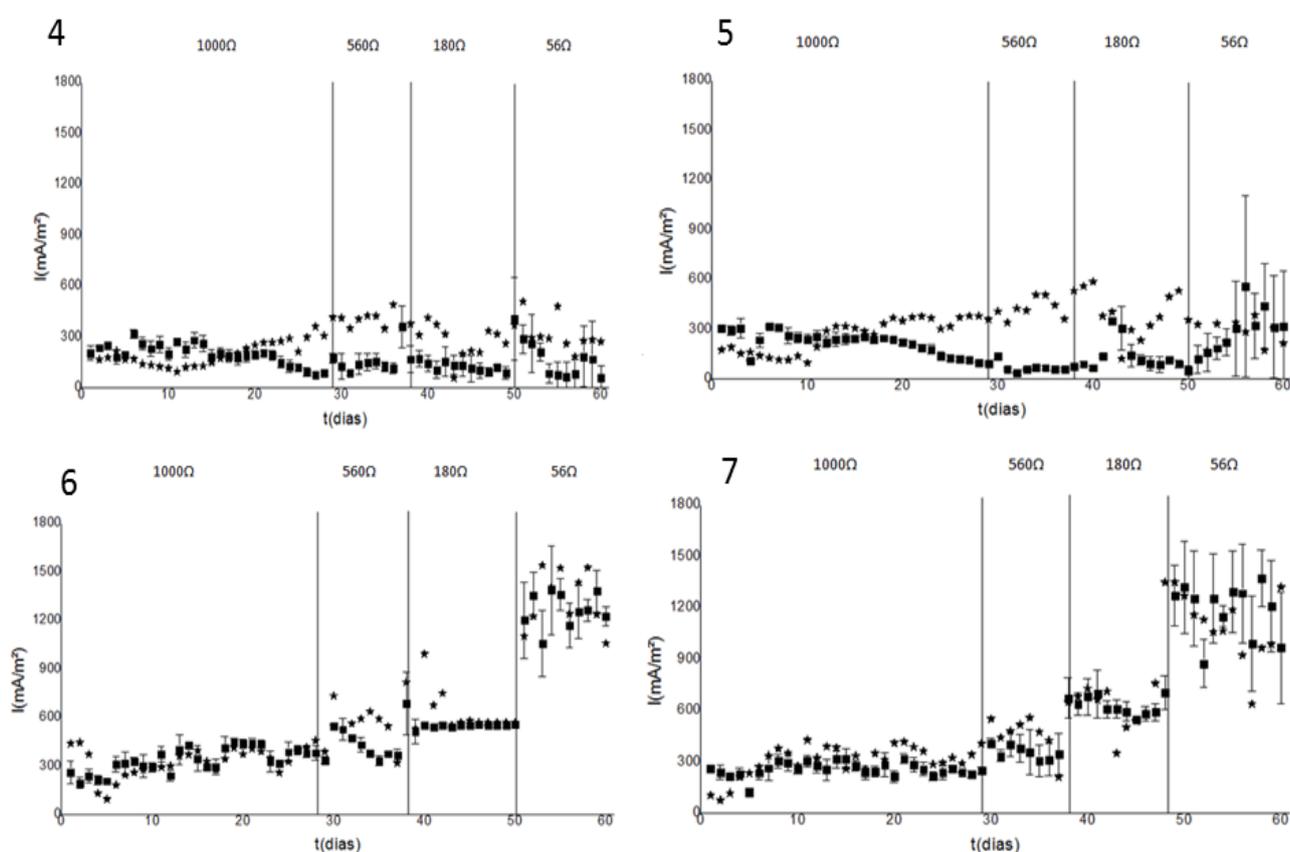
Na Figura 48 pode-se observar os espectro de infravermelho obtidos do Ponto 7, sendo o (A) correspondente ao substrato complexo obtido a partir do sedimento do Ponto 7 e (B) o efluente da célula do Ponto 7 alimenta com o e substrato complexo do mesmo ponto. Onde foi possível verificar uma considerável diferença entre os espectros principalmente nas regiões de 2900 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} , onde se encontram os grupos funcionais, C-H, C≡C, C=O, C=C e C=O e 785 a 540 cm^{-1} que compreende os grupos funcionais C-X e cloretos (PAIVA et al. 2012). Mostrando haver consumo de alguns grupos pelo metabolismo dos micro-organismos presentes na CCM, o comportamento do Ponto 7 foi muito semelhante ao observado no Ponto 6.

Figura 48: Infravermelho Ponto 7. (A) substrato complexo (B) efluente da CCM.

4.5.2 Avaliação dos pontos 4, 5, 6 e 7 quanto à produção de energia

Dentre os pontos testados 4, 5, 6 e 7 foi possível observar uma variação de densidade de corrente. Observa-se na Figura 49, que para todas as condições de resistência externa testadas (1000, 560, 180 e 56 Ω) a densidade de corrente é consideravelmente maior nos pontos 6 e 7. Quando utilizou-se a resistência externa de 1000 Ω , ocorreram variações de 36,85 % entre o ponto 4 e 5; 70, 91% entre o ponto 4 e 6 e 58,78% entre os pontos 4 e 7. Já quando a resistência externa foi reduzida para 56 Ω tem se um aumento da percentagem de densidade de corrente ainda maior entre os pontos, sendo de 11,54% entre os pontos 4 e 5, 315,53% entre os pontos 4 e 6 e de 246,30% quando os pontos 4 e 7 são comparados.

Figura 49: Densidade de corrente apresentadas pelos 4 pontos de dragagem testados obtida em 60 dias de operação da CCMs. (Sendo alimentação: \square substrato sintético \blacksquare substrato complexo).



Observa-se, também, na Figura 49 que as densidades de corrente para alimentação com substrato complexo ou com substrato sintético seguem o mesmo

comportamento para todas as resistências externas testadas, ou seja, os pontos 4 e 5 apresentaram densidade máxima de corrente de 408,5 mA/m² quando foram trocadas as resistências externas e os pontos 6 e 7 apresentaram comportamento semelhante, para os dois tipos de alimentação, porém com densidade de corrente máxima de 1266 com a diminuição de resistência externa.

O sedimento obtido do trecho de dragagem referente ao Ponto 4 (in natura) apresentou, quando testado em CCM, a uma temperatura de 35°C uma corrente média de 193,42 ± 67; 408,5 ± 44; 287,46 ± 95; 320,09 ± 96 mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω, respectivamente, quando alimentado com substrato sintético em concentração de DQO de 3049 mg O₂/L. Já, quando alimentado com o substrato complexo que tem DQO 92,72% menor do que a do substrato sintético, ou seja, de 221,11 mg O₂/L, apresentou 198,22 ± 56; 128,99 ± 28; 144,47 ± 67; 171,2 ± 113 mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω, respectivamente.

O comportamento apresentado tanto para alimentação de substrato sintético quanto para a alimentação do substrato complexo obtido do ponto 4 é semelhante e com valores pouco elevados de densidade de corrente e potência produzidos, esses resultados podem ser atribuídos ao baixo teor de matéria orgânica de 0,1562% presente no sedimento o que não é favorável para o desenvolvimento dos micro-organismos, a inversão na densidade de corrente nos dias 16 e 17 para a CCM operada com substrato sintético foi atribuída ao maior (DQO de 3049 mg O₂/L) teor de carbono disponível na alimentação sintética que favoreceu o crescimento dos micro-organismos.

O sedimento do Ponto 5 (in natura) apresentou, quando testado em CCMs, uma corrente média de 264,7±100, 425±60, 403,49±143, 283,04±75 mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω, respectivamente, quando alimentado com substrato sintético. Já, quando alimentado com substrato complexo do ponto 5 com DQO de 476,67 mg O₂/L, ou seja 84,87% menor que a DQO da alimentação do substrato sintético, apresentou 217,71±67, 68,6±29, 139,15±91, 273,13±145 mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω, respectivamente.

Assim como no Ponto 4, o comportamento apresentado no Ponto 5, tanto para alimentação com substrato sintético quanto para com o complexo, obtido do ponto 5 é semelhante e com valores pouco elevados de densidade de corrente produzidos, esses resultados podem ser atribuídos ao baixo teor de matéria orgânica (0,26881%) presente no ponto o que não é favorável para o desenvolvimento dos micro-organismos.

Já o sedimento do Ponto 6 apresentou uma densidade de corrente média de $330,58 \pm 89$; $563,91 \pm 118$; $640,78 \pm 135$; $1330,1 \pm 179$ mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω , respectivamente, quando alimentado com substrato sintético e quando alimentado com o substrato complexo do Ponto 6 com DQO de 1698,9 mg O₂/L, apresentou $336,81 \pm 75$; $429,55 \pm 78$; $559,51 \pm 39$; 1266 ± 106 mA/m², para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω , respectivamente. O comportamento apresentado no Ponto 6 tanto para alimentação com substrato sintético quanto para alimentação com substrato complexo obtido do Ponto 6 é semelhante para os valores de densidade de corrente e densidade de potência produzidos (Figura 49), esses resultados pode ser atribuídos ao teor de matéria orgânica (DQO de 1698,9 mg O₂/L) presente no substrato o que é favorável para o desenvolvimento dos micro-organismos.

O sedimento do Ponto 7 apresentou densidade de corrente média de $307,13 \pm 91$; $457,24 \pm 110$; $616,78 \pm 124$; $1108,5 \pm 202$ mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω , respectivamente, quando alimentado com substrato sintético. Já, quando alimentado com substrato complexo do ponto 7 que apresentou uma DQO de 1354,4 mg O₂/L, apresentou densidade de corrente de $256,67 \pm 40$; $355,72 \pm 37$; $621,56 \pm 48$; 1150 ± 202 mA/m² para as resistências externas de 1000, 580, 180 e 56 Ω , respectivamente.

Assim como no Ponto 6 o comportamento apresentado no Ponto 7 tanto para alimentação de substrato sintético quanto para o complexo é semelhante para os valores de densidade de corrente (Figura 49).

4.5.3 Análises eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas em cada condição de operação em relação à resistência externa. Nestes experimentos as variáveis pH (7,5), temperatura (35°C) e alimentação foram mantidas constantes.

As análises foram realizadas antes de iniciar a operação da CCM (tempo 0) com resistência de 1000 Ω , e após o “start up” com 10 e 20 dias de operação com resistência de 1000 Ω , aos 35 dias com resistência de 580 Ω , aos 45 dias com resistência externa de 180 Ω e com 55 dias com resistência de 56 Ω .

Análise de polarização

Nas Figuras 50, 51, 52 e 53 estão apresentadas as análises de polarização, tensão versus corrente, para cada condição de operação para os pontos 4, 5, 6 e 7.

Figura 50: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

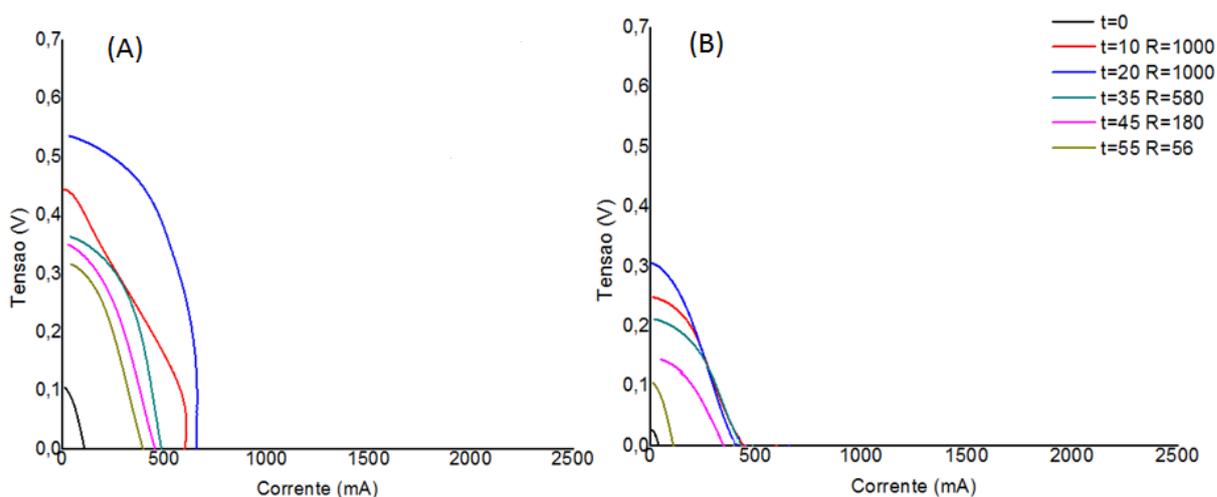


Figura 51: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo)

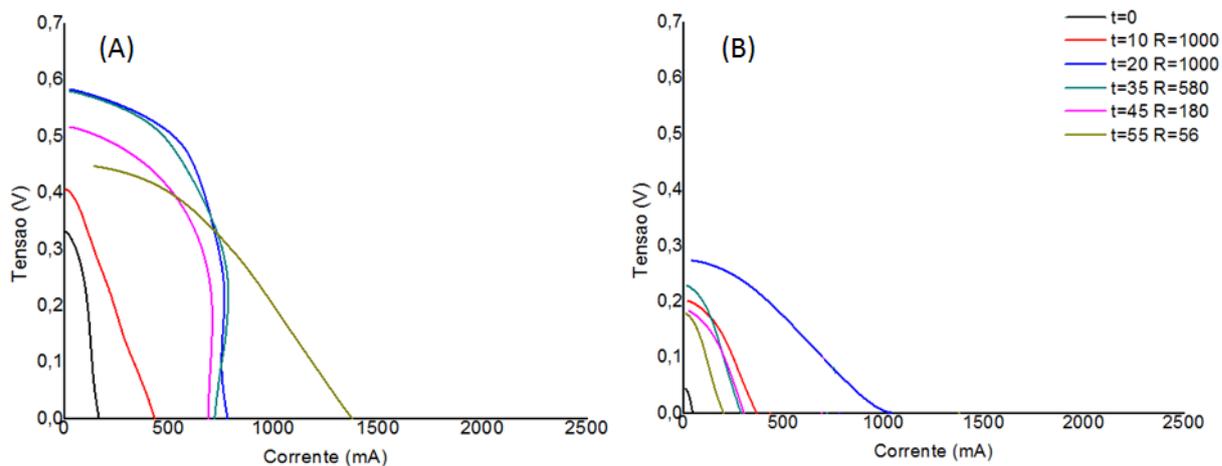


Figura 52: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

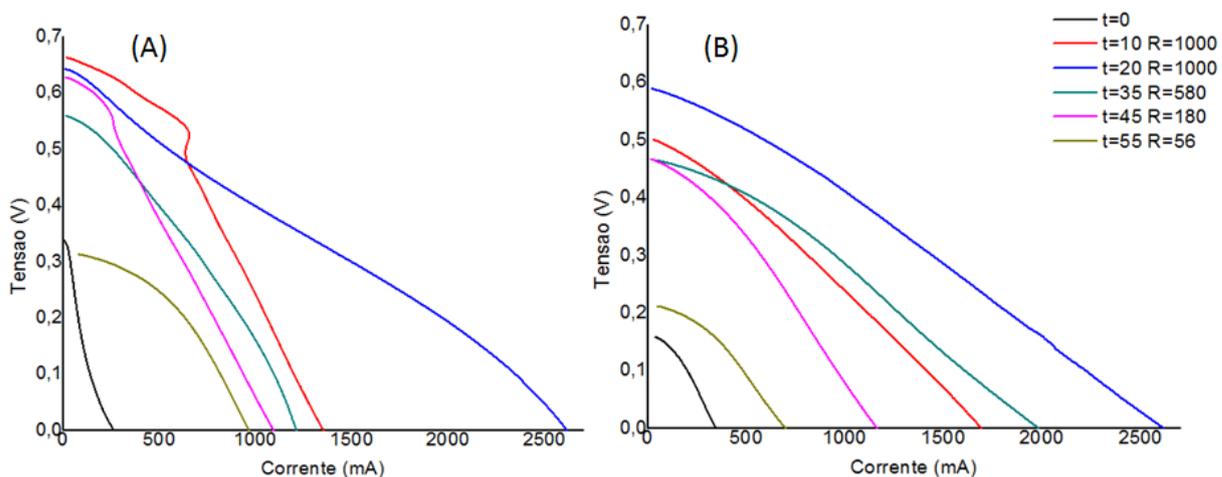
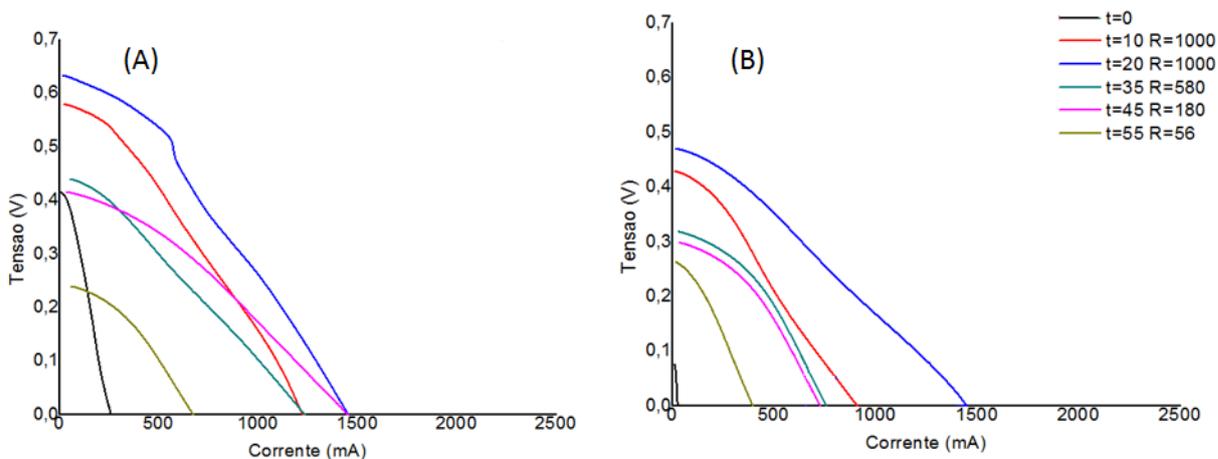


Figura 53: Análise de polarização para cada condição de operação, tensão versus corrente, Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).



A partir dos resultados das Figuras 50, 51, 52 e 53 calculou-se a resistência interna (R_{int}), na região que segue a Lei de Ohm, utilizando a Equação 1, para cada uma das condições de alimentação (substrato sintético ou complexo) e para cada resistência externa (1000, 580, 180 e 56 Ω) utilizada, conforme apresentado na Tabela 13. Onde observou-se as resistências internas para cada alimentação do substrato sintético e complexo, sendo constatado variação entre as resistências internas encontradas, isso ocorreu devido as composições diferentes dos substratos alimentados (substrato sintético ou complexo), variação da resistência externa e com a formação do biofilme com o decorrer do tempo.

Tabela 13: Resistências internas para alimentação de substrato sintético e complexo para cada ponto e condição de operação.

		Condição de operação					
		t=0	t=10 dias R=1k Ω	t=20 dias R=1k Ω	t=35 dias R=580 Ω	t=45 dias R=180 Ω	t=55 dias R=56 Ω
Ponto 4	R_{int} (Ω) (sub. sintético)	245	187	176	240	183	176
	R_{int} (Ω) (sub. complexo)	258	177	186	120	204	212
Ponto 5	R_{int} (Ω) (sub. sintético)	239	186	184	176	172	174
	R_{int} (Ω) (sub. complexo)	235	182	180	152	114	146
Ponto 6	R_{int} (Ω) (sub. sintético)	245	97	99	169	153	151
	R_{int} (Ω) (sub. complexo)	240	108	113	145	183	164
Ponto 7	R_{int} (Ω) (sub. sintético)	243	118	173	141	153	164
	R_{int} (Ω) (sub. complexo)	236	125	175	151	148	141

Através da análise de polarização potência versus corrente foi possível visualizar a máxima potência que a CCM poderia alcançar em cada condição de operação conforme apresentado nas Figuras 54, 55, 56 e 57. Que sofre variação

com tempo devido à formação do biofilme e com a troca da resistência externa que controla o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo (LOGAN, 2008).

Figura 54: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

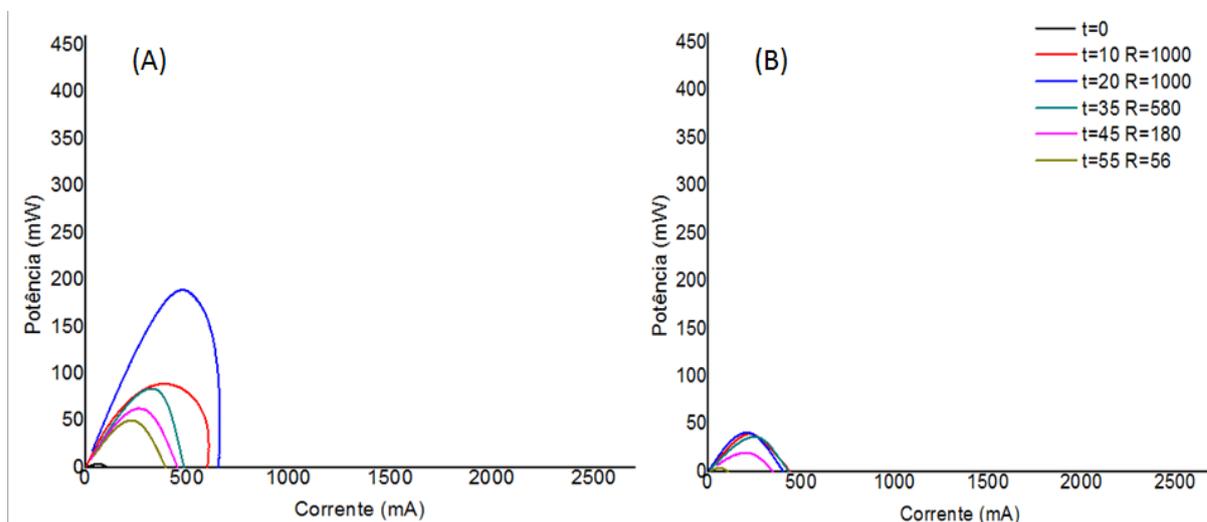


Figura 55: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo)

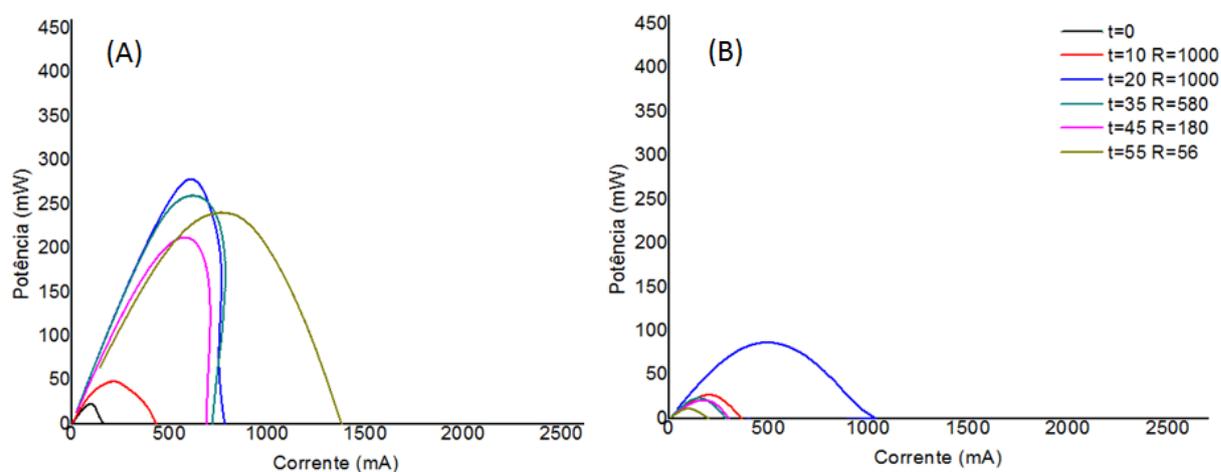


Figura 56: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

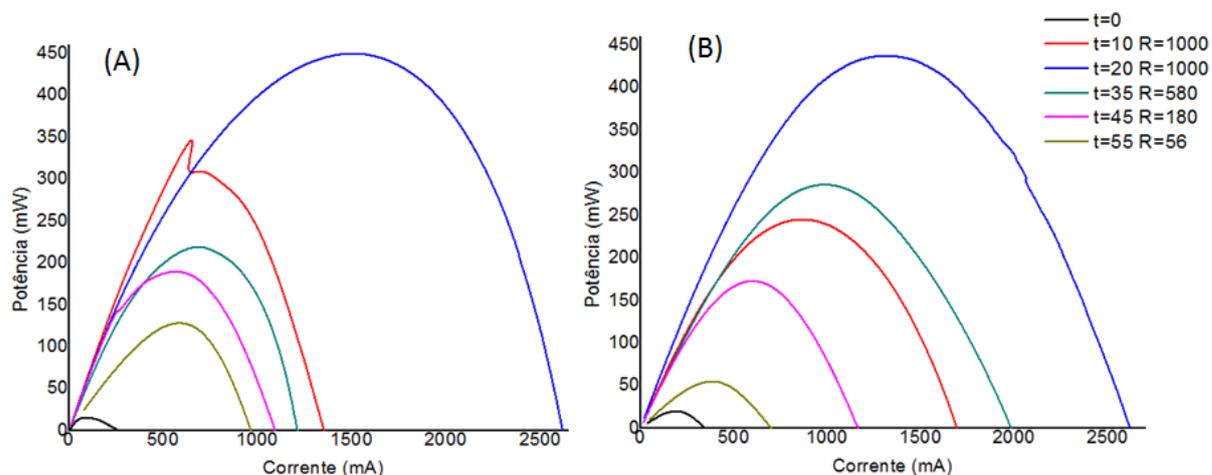
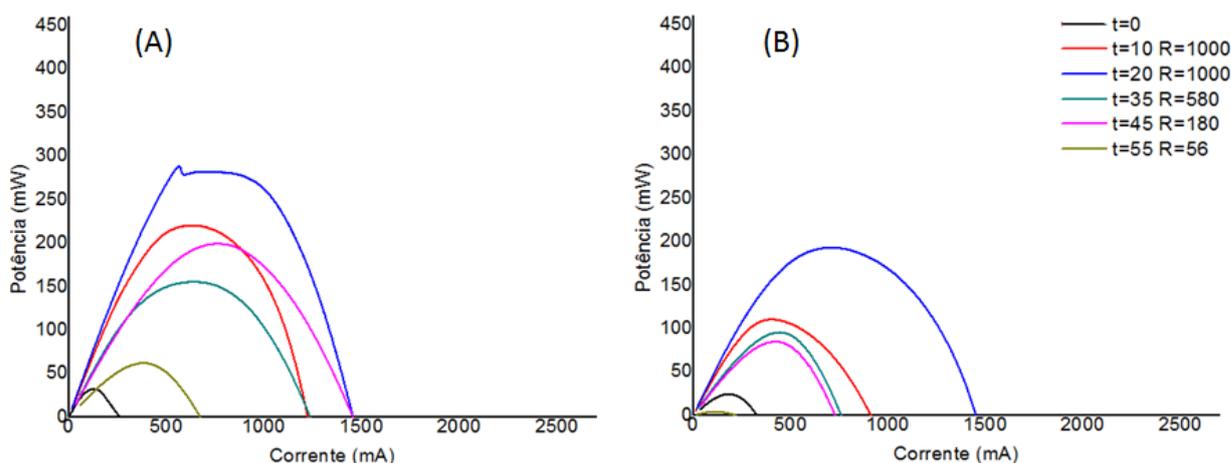


Figura 57: Análise de polarização para cada condição de operação, potência versus corrente, Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).



Impedância

Nas Figuras 58, 59, 60 e 61 podem-se visualizar as análises de impedância realizadas ao longo do tempo e a cada condição de operação das CCMs, os espectros de impedância apresentaram variação com o tempo devido à formação do biofilme como relatado no estudo de Ramasamy (2008) e também pode-se observar comportamento semelhante ao de uma célula inoculada com uma cultura mista que apresenta *Geobacter Sulfurreducens* em sua composição conforme estudado por Jung (2012) que sugere que os espectros de impedância podem ser usados como assinaturas eletroquímicas dos micro-organismos exoeletrogênicos. Estudos

realizados anteriormente no sedimento de dragagem do Porto de Rio Grande indicam a presença de *Geobacter Sulfurreducens* no sedimento (TELEKEN, 2013).

Figura 58: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{img}$ versus Z_{re} , Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

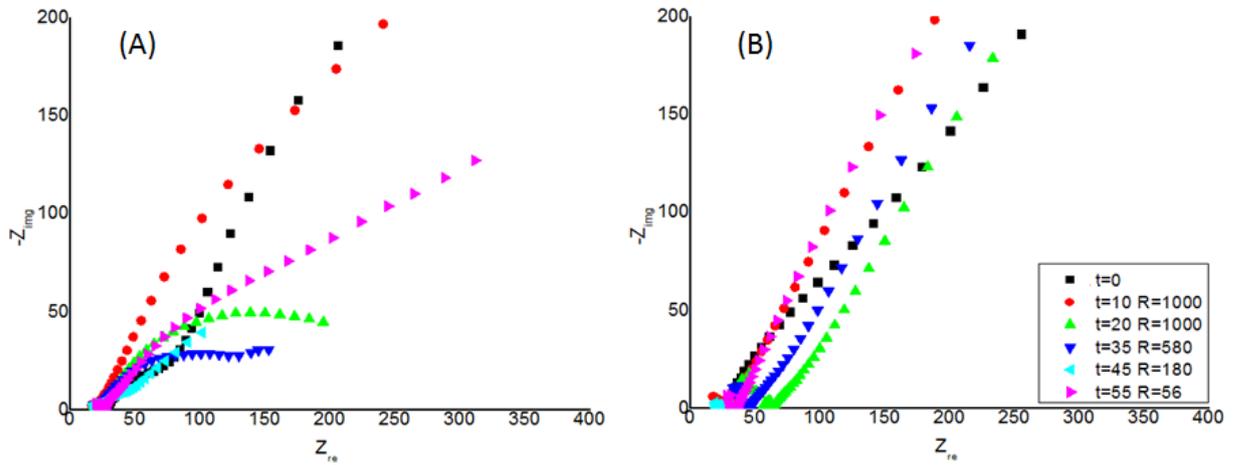


Figura 59: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{img}$ versus Z_{re} , Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo)

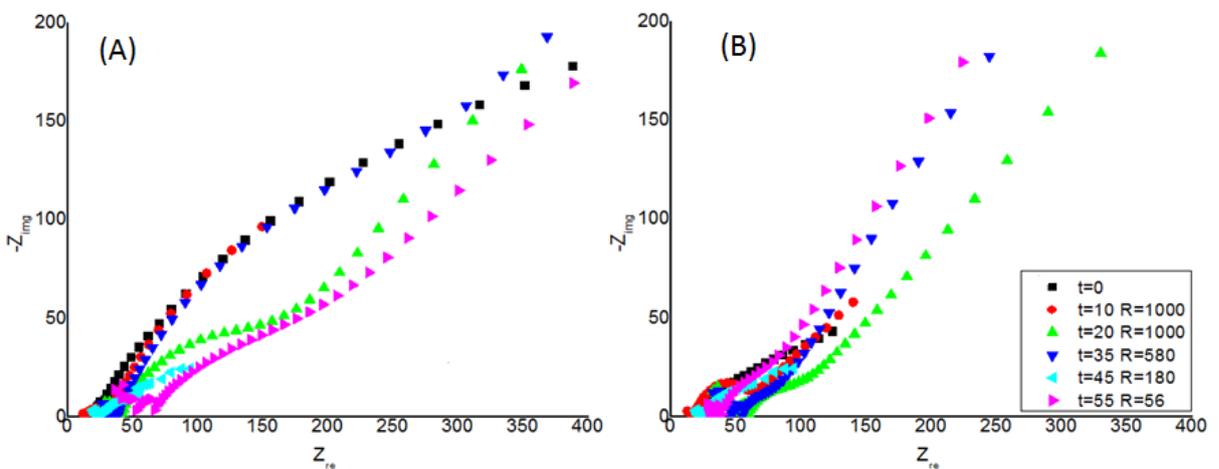


Figura 60: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{\text{img}}$ versus Z_{re} , Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

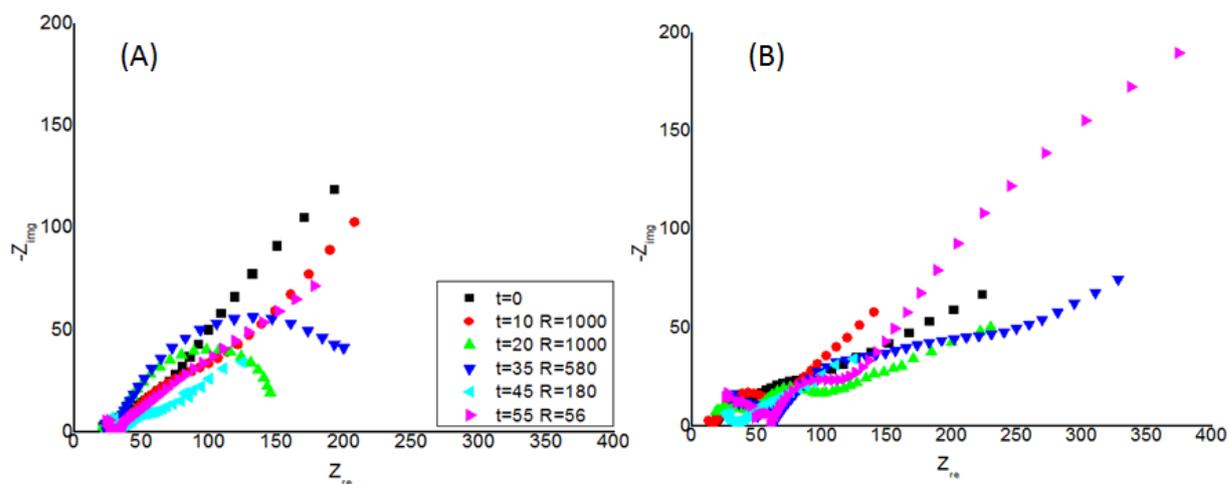
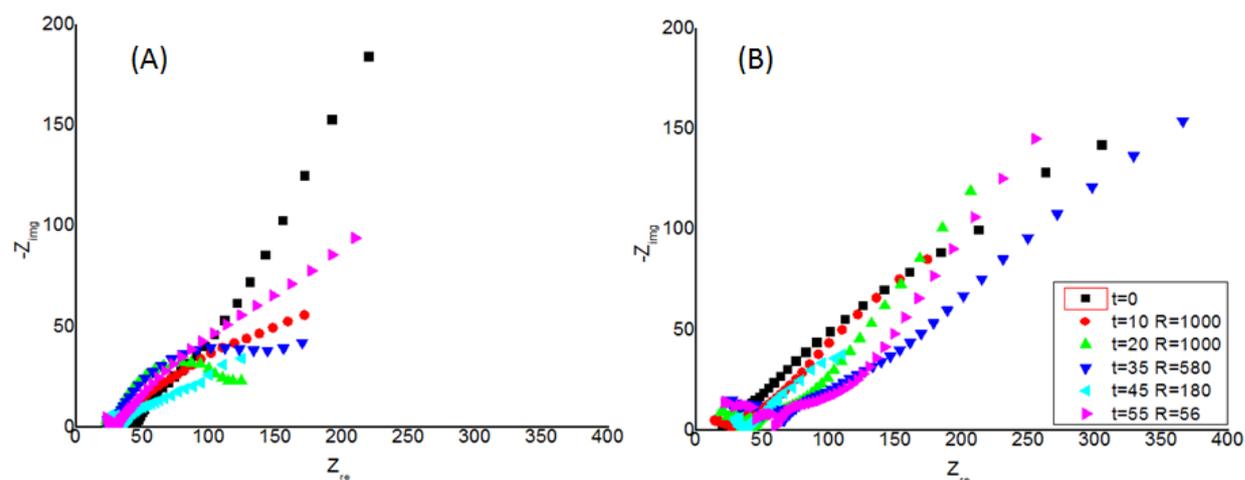


Figura 61: Análise de impedância para cada condição de operação, $-Z_{\text{img}}$ versus Z , Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).



Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos obtidos com velocidade de escaneamento de 1mV/s (Figuras 62, 63, 64 e 65) a partir do tempo 0 onde pode-se observar um comportamento crescente dos voltamogramas para $t=10$ (s) seguido por uma pequena variação em $t=20$ (s) que pode indicar uma estabilização do sistema. Já em $t=35$ (s) e resistência externa de 580 Ω foi possível observar uma considerável variação do sistema provocada pela troca da resistência externa, assim como as alterações que ocorreram nas resistências de 180 e 56 Ω .

Figura 62: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, Corrente versus tensão, Ponto 4 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

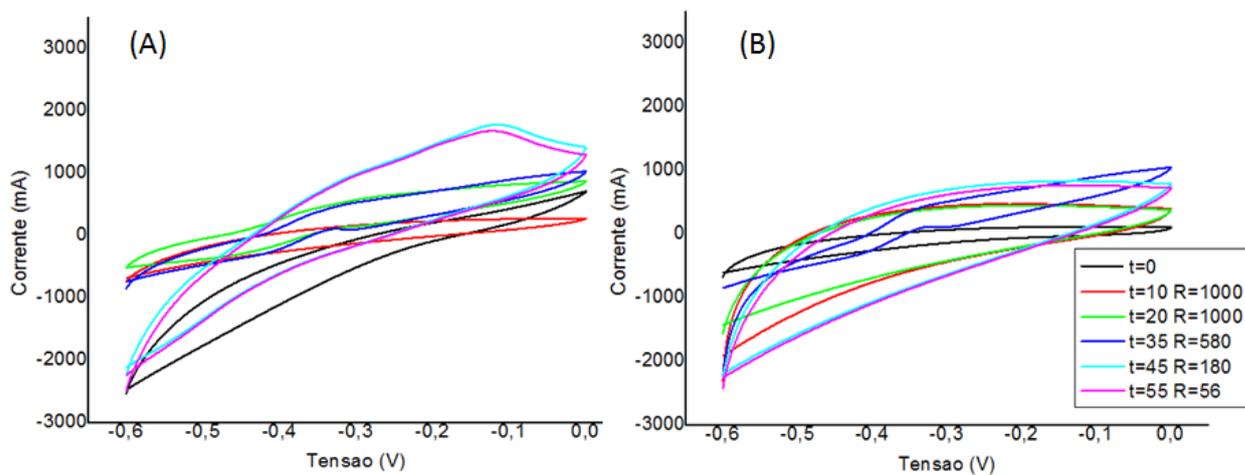


Figura 63: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, corrente versus tensão, Ponto 5. (A: substrato sintético, B: substrato complexo)

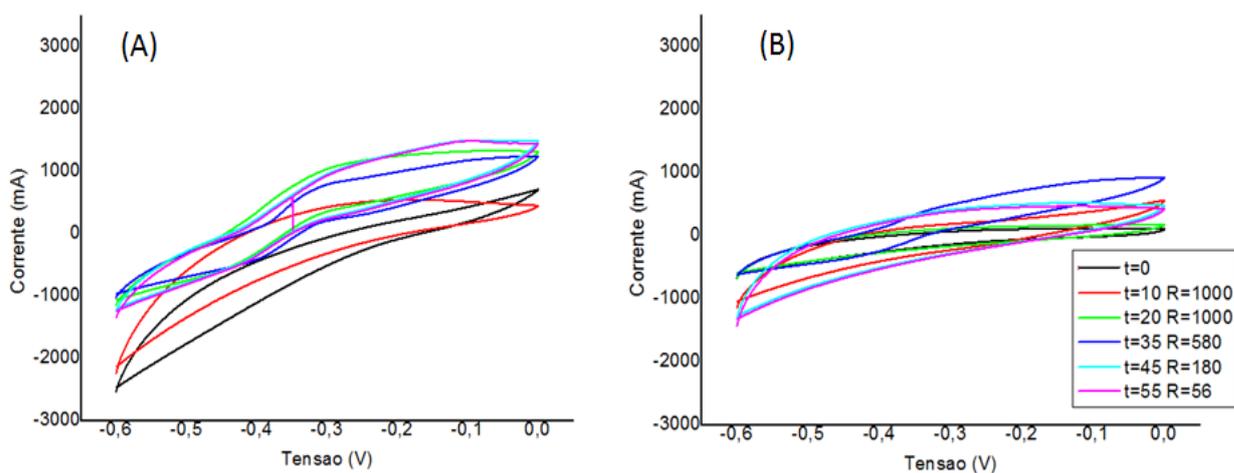


Figura 64: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, corrente versus tensão, Ponto 6 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).

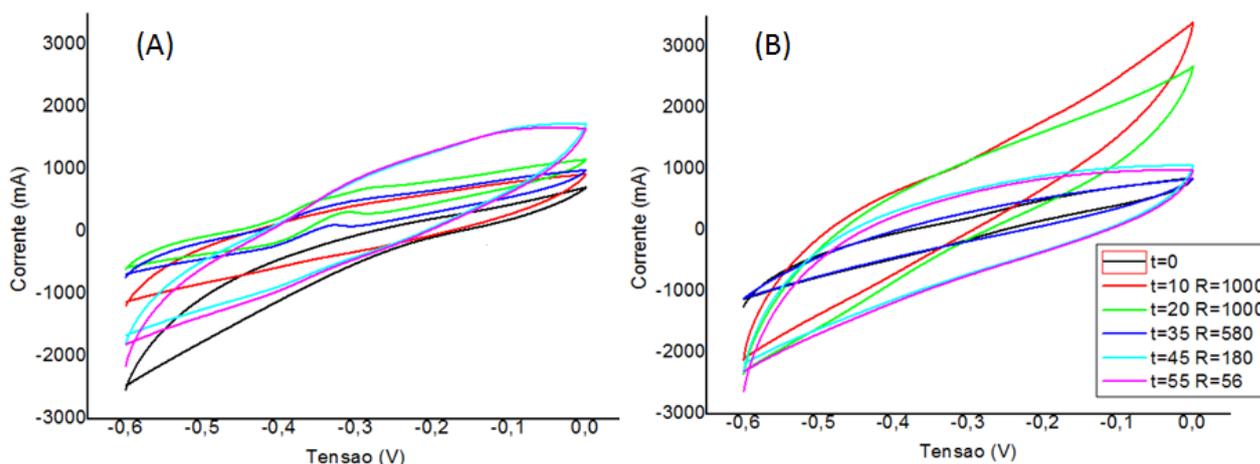
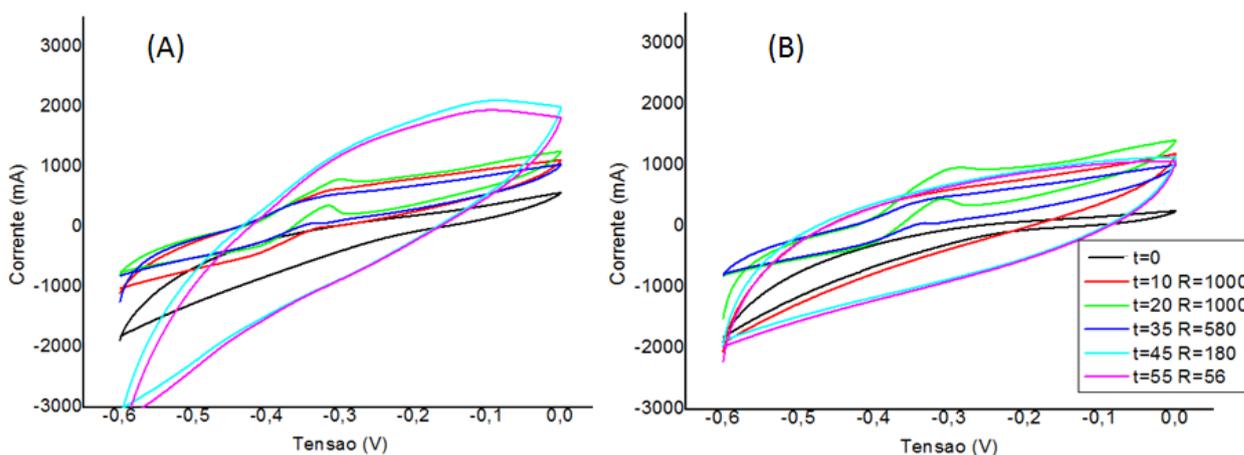


Figura 65: Análise de voltametria cíclica para cada condição de operação, corrente versus tensão, Ponto 7 (A: substrato sintético, B: substrato complexo).



Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 66, 67, 68 e 69 podem-se observar os resultados obtidos através da análise de MEV para os Pontos 4, 5, 6 e 7, onde se podem o verificar o crescimento do biofilme no eletrodo a um aumento de 1000 vezes para ambas as amostras. Podendo ser visualizado o eletrodo de grafite em A, antes de ser colocado na célula sem a presença de biofilme, em B o eletrodo no final do experimento com alimentação de substrato complexo e em C o eletrodo no final do experimento para a alimentação de substrato sintético.

Figura 66: Análise de MEV para o Ponto 4.

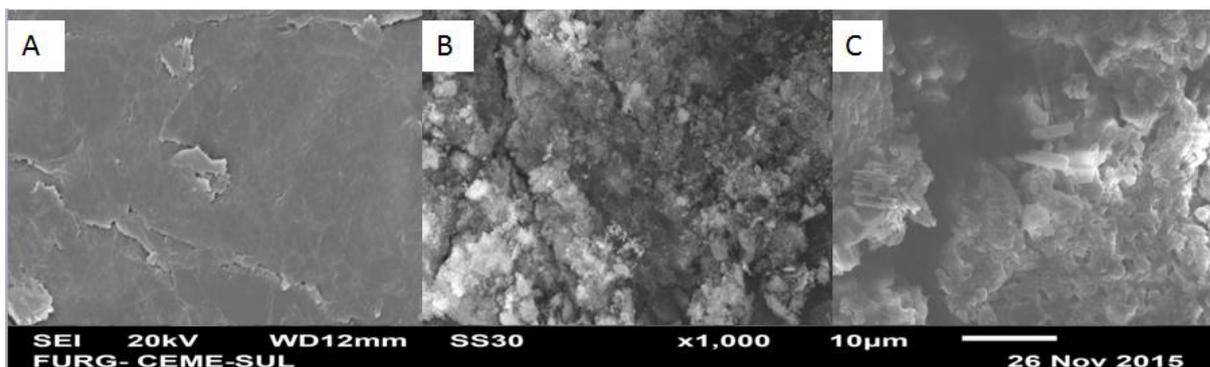


Figura 67: Análise de MEV para Ponto 5.

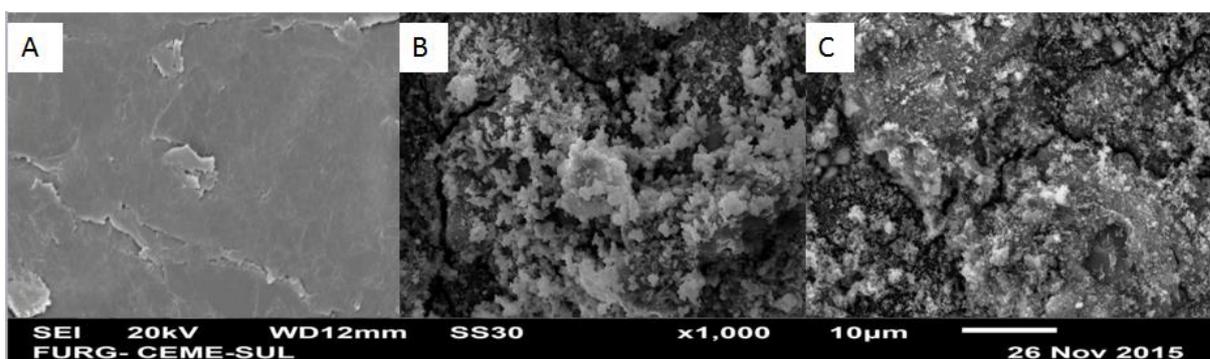


Figura 68: Análise de MEV para o Ponto 6.

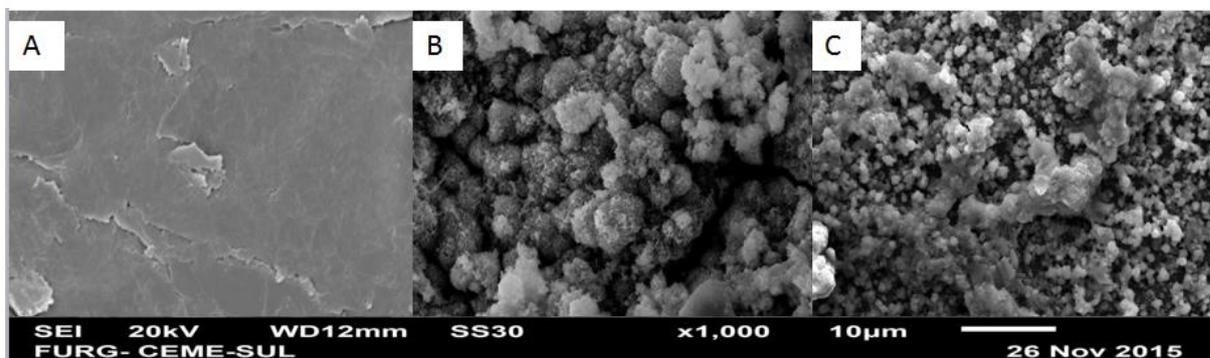
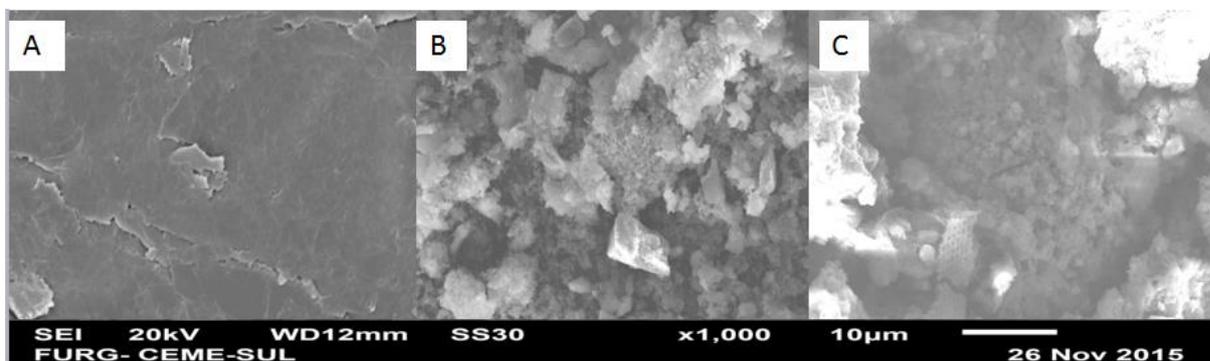


Figura 69: Análise de MEV para o Ponto 7.



Na Tabela 14 podem ser observadas as eficiências Coulomb e eficiências globais de remoção de DQO para cada ponto da dragagem.

Tabela 14: Eficiência Coulomb e Eficiência Global de remoção de DQO para os pontos 4,5,6, e,7.

Resistência (Ω)		Eficiência Coulomb(%)				Eficiência Global de remoção de DQO(%)			
		1000	560	180	56	1000	560	180	56
Ponto 4	Sub. sintético	10,9	16,6	6,5	6,0	21,8	29,1	58,2	65,5
	Sub. complexo	8,1 ± 5,5	24,2±5,6	26,8±13,2	27,6±15,2	90,2±2,5	92,7±2,5	95,2±2,4	96,6±2,9
Ponto 5	Sub. sintético	4,8	21,0	11,6	8,7	9,9	23,6	41,8	45,5
	Sub. complexo	3,4±1,3	11,1±1,6	17,3±0,9	29,2±23	53,4±1,4	55,8±1,6	60,4±2,3	63,9±3
Ponto 6	Sub. sintético	9,1	15,0	11,1	17,4	43,7	45,5	69,2	76,5
	Sub. complexo	9,8±0,54	12,6±0,8	13,8±0,4	24,1±1,7	75,1±0,5	76,8±0,3	90,9±0,1	97,1±0,5
Ponto 7	Sub. sintético	8,8	13,8	10,2	17,8	41,8	41,8	65,5	74,6
	Sub. complexo	10,3±1,1	13,1±2,3	16,6±2,5	31,5±5	69,2±1,8	71,3±0,8	91,7±0,6	97,5±0,4

Observa-se através dos resultados obtidos de eficiência Coulomb e eficiência de remoção de DQO (Tabela 14), que, assim como nos demais resultados apresentados, que os Pontos 6 e 7 se comportaram de maneira mais coerentes não havendo grande variação nos resultados encontrados, com eficiência Coulomb e com valores de remoção de DQO, que podem chegar a 97% com resistência externa 56 Ω . Já os Pontos 4 e 5, demonstram uma alta variação na eficiência Coulomb em relação aos tipos de alimentação, apesar de terem bons resultados de remoção de DQO para o substrato complexo, apresentaram baixos valores para o substrato sintético. Essa diferença pode ser explicada pela baixa concentração de DQO presente no substrato complexo desses pontos de 221,11 mL/L O₂ para o Ponto 4 e de 476,6 mL/L de O₂ para o Ponto 5, pois alimentados com essa baixa carga. Isso, associado com aos baixos resultados de densidade de corrente e densidade de potência produzida por esses dois pontos, os torna não recomendados para produção de energia elétrica em CCM.

5 CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho comprovaram que é possível utilizar a matéria orgânica extraída do sedimento de dragagem (substrato complexo) para alimentar as Células Combustíveis Microbiológicas como única fonte de carbono para produção de elétrons.

A resistência externa interfere na densidade de corrente produzida pela célula combustível microbiológica, pois à medida que foi reduzida a resistência externa foi observado um aumento na densidade de corrente que chegou a 77,38% para a resistência externa de 180 Ω quando comparada com a de 1000 Ω .

A densidade de potência também foi afetada pela resistência externa, pois a maior densidade de potência foi alcançada quando ocorreu a aproximação entre a resistência externa e a resistência interna, ou seja, de 180 Ω para resistência externa e de 173,86 Ω para a resistência interna.

A redução da temperatura de operação da CCM provocou perdas na densidade de corrente, que foram de 54,4 \pm 1,62% para 30°C, 78,86 \pm 8,32% para 25°C, 87,36 \pm 1,02% para 20°C e de 91,02 \pm 2,1% para 15°C quando foram comparados com a temperatura de 35°C.

Dos 4 pontos de dragagem testados, foi observado uma produção de densidade de corrente 369,78% maior para o Ponto 6 quando comparado com o Ponto 4 e de 315,53% em relação ao Ponto 5. Já o Ponto 7 apresentou 291,50% maior densidade de corrente quando comparado com o Ponto 4 e de 246,30% maior em relação ao Ponto 5.

O Ponto 6 quando comparado ao Ponto 7 apresentou 16,66% maior densidade de corrente.

O Ponto 4 apresentou 11,54% menos densidade de corrente quando comparado ao Ponto 5.

Sendo o melhor ponto para produção de energia elétrica em CCM o Ponto 6 seguido pelos pontos 7, 5 e 4.

Foi possível determinar que a melhor condição de operação para uma célula combustível microbiológica de duas câmaras para produção de energia elétrica, com 20 mL cada câmara, sem agitação, no regime de batelada alimentada, tendo como aceptor de elétrons ferricianeto de potássio. Dentre os parâmetros testados, foi a CCM inoculada com sedimento de dragagem *in natura* do Porto do Rio Grande oriundo do Ponto 6, com resistência externa de 180 Ω , temperatura de 35°C e tendo como única fonte de carbono para a produção de elétrons o substrato complexo do Ponto 6.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

Como sugestão para possível estudo temos o teste de inibidores de para protozoários que atacam as bactérias exoeletrogênicas e o biofilme no ânodo da CCM. Tendo como referência o artigo “*Protozoan grazing reduces the current output of microbial fuel cells*” de Holmes et al, 2015. Que com o uso desses inibidores conseguiu-se um aumento de corrente entre 2 a 5 vezes em células operadas com sedimento marinho.

Fazer o balanço de energia para as temperaturas abaixo de 35°C, para verificar a possibilidade de operar as células em temperaturas menores.

Realizar estudo com membranas aniônicas e comparar com os resultados obtidos das catiônicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; Electrochemical impedance spectroscopic study of dimensionally stable anode corrosion. **Journal of Applied Electrochemistry**. 28, 1998, 899.

American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th Edition, American Public Health Association, Washington 2005.

ARAÚJO, L. C. A., Avaliação da corrosão induzida microbiologicamente em aço carbono aisi 1020 revestido com tinta pigmentada com óxido de nióbio. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2011.

Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2014. Ministério de Minas e Energia – MME.

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

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

BISQUERT, J., Impedance Spectroscopy applied on solar cells. Nordic Workshop on Solar Electricity Sonnerupgaard Gods, Denmark. 4, 2004, 27-29.

BOTT, T. R. Aspects of biofilm formation and destruction. *Corrosion Reviews*. 11, 1993, 1-24.

BRETT, CHRISTOPHER M. A.; BRETT, ANA MARIA O., *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford, 1993, 174-197.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; Nanostructured Li ion insertion electrodes. 2. Tin dioxide nanocrystalline layers and discussion on “nanoscale effect” .**Journal of Physical Chemistry**. 107, 2003, 8878-8883.

CATAL, T., XU, S., LI, K., BERMEK, H., LIU, H., Electricity production from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**. 24, 2008, 855–860.

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. **Bioresource Technology**. 100, 2009, 3518–3525.

DE ANDRADE, A. R.; DONATE, P. M.; ALVES, P. P. D.; FIDELLIS, C. H. V.; BOODTS, J. F. C.; Ethanol Electro-oxidation in Ruthenium-Oxide-Coated Titanium Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society** 145, 1998, 3839-3843.

FAN, Y., SHARBROUGH, E., LIU, H., Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. **Environmental Science and Technology**. 42, 2008, 8101–8107.

FEMMING, H.C., SCHAULE, G., MCDONOG, R., RIDGWAY, H.F. Effects and Extent of Biofilm Accumulation in Membrane systems. *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*;(1991) 63-90.

FENG, Y., WANG, X., LOGAN, B.E., LEE, H., Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**. 78, 2008, 873–880.

FREGUIA, S.; HARNISCH, F., A Basic Tutorial on Cyclic Voltammetry for the Investigation of Electroactive Microbial Biofilms, **Chemistry – An Asian Journal**. 7, 2012, 466 – 475.

GIROTTI, E. M., DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**. 22, 1999, 358-368.

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 nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. **PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. 103, 2006, 11358-11363.

GREENMAN, J., GÁLVEZ, A., GIUSTI, L., IEROPOULOS, I.,. Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter. **Enzyme and Microbial Technology**. 44, 2009, 112–119.

HOLMES, D. E., NEVIN, K. P., SNOEVENBOS-WEST, O. L., WOODARD, T. L., STRICKLAND, J. N., LOVLEY, D. R., Protozoan grazing reduces the current output of microbial fuel cells. **Bioresource Technology**. 193, 2015, 8–14.

HUGGINS, T.; WANG, H.; KEARNS, J.; JENKINS, P.; REN, Z. J. Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**. 157, 2014, 114-119.

International Society of Microbial Electrochemistry and Technology [internet] [Acesso em: 10 de outubro de 2014] Disponível em: <http://www.ismet.ugent.be/>

KIM, J.R., JUNG, S.H., REGAN, J.M., LOGAN, B.E., Electricity generation and sludge waste. **Journal of Chemical and Technology and Biotechnology.** 82, 2007, 809–817.

Jung, S. Impedance Analysis of *Geobacter sulfurreducens* PCA, *Shewanella oneidensis* MR-1, and their Coculture in Bioelectrochemical Systems **Int. J. Electrochem. Sci.**, 7, 2012, 11091 - 11100

LARROSA-GUERRERO, A.; SCOTT, K. E HEAD, I. M., MATEO, F., GINESTA, A., GODINEZ, C. Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. **Fuel.** 98, 2010, 3985-3994.

Li, L. H., Sun, Y. M., Yuan, Z. H., Kong, X. Y., Li, Y. Effect of temperature change on power generation of microbial fuel cell. **Environmental Technology.** 34, 2013, 1929-1934.

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, 2005, 5488–5493.

LOGAN, B. E. *Microbial Fuel Cells.* New Jersey: Wiley & Sons, 2008.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. **Science Direct.** 14, 2006, 512- 518.

LOGAN, B.E., CHENG, S., WATSON, V., ESTADT, G., Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology.** 41, 2007, 3341–3346.

LOGAN, B.E., HAMELERS, B., ROZENDAL, R. SCHRODER, U., KELLER, J., FREGUIA, S., AELTERMAN, P., VERSTRAETE, W., RABAEY, K. Microbial fuel

cells: methodology and technology. **Environmental Science and Technology**. 40, 2006, 5181-5192.

LOGAN, B.E., MURANO, C., SCOTT, K., GRAY, N.D., HEAD, I.M., Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. **Water Research**. 39, 2005, 942–952.

LOGAN, B.E.; Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. **Nature Reviews**. 7, 2009, 375- 381.

LORA, E. S., VENTURINI, O. J., *Biocombustíveis: volume 2* Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

OH, S., LOGAN, B.E., Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. **Water Research**. 39, 2005, 4673–4682.

Organização das Nações Unidas Brasil [internet]. A ONU e população mundial 2014. [Acesso em: 09 de outubro de 2014]. <http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-populacao-mundial/>.

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

PAIVA, D. L., LAMPMAN, G. S., VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. 4ª edição. [tradução Pedro Barros].- São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEREIRA, M. O. B. O. Comparação da eficácia de dois Biocidas (Carbamato e Glutaraldeído) em sistemas de Biofilme. Tese de Doutorado. Universidade do Minho. Portugal (2001).

PIMENTEL, F. *O fim da Era do Petróleo e a Mudança do Paradigma Energético Mundial: Perspectivas e Desafios para Atuação Diplomática Brasileira*. Brasília: Fundação Alexandre de Gusmão, 2011.

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*. 1, 2007, 9–18.

RAMASAMY, R. P., REN, Z., MENCH, M. M., JOHN M. REGAN, J. M., Impact of Initial Biofilm Growth on the Anode Impedance of Microbial Fuel Cells. ***Biotechnology and Bioengineering***. 101, 2008, 101-108.

RAMASAMY, R. P., GADHAMSHETTY, V., NADEAU, L. J., JOHNSON, G. R., Impedance spectroscopy as a tool for non-intrusive detection of extracellular mediators in microbial fuel cells. ***Biotechnology and Bioengineering***, 104, 2009, 882-891.

RISMANI-YAZDI, H., CHRISTY, A. D., CARVER, S. M., YU, Z., DEHORITY, B. A., TUOVINEN, O. H. Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells. ***Bioresource Technology***. 102, 2011, 278–283.

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***. 9, 2007, 2619-2629.

SCOTT, K., MURANO, C., A study of a microbial fuel cell battery using manure sludge waste. ***Journal of Chemical and Technology and Biotechnology***. 82, 2007, 809–817.

SEKAR, N.; RAMASAMY, R. P., Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization. **Journal of Microbial and Biochemical Technology** 2013. 5, 2013.

Site da Scopus - Artigos que citaram célula combustível microbiológica/ano [internet] [Acesso em: 14 de dezembro de 2015]. Disponível em: <http://www.scopus.com/term/analyzer.url?sid=81BDDC52F2D739E4C4932282E28BAD77.iqs8TDG0Wy6BURhzD3nFA%3a20&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28microbial+fuel+cell%29+AND+DOCTYPE%28ar%29&sort=plff&sdt=b&sot=b&sl=34&count=3838&analyzeResults=Analyze+results&txGid=0>.

Site do Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA [internet] [Acesso em: 15 de dezembro de 2015]. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>.

Site do Porto de Rio Grande – Edital de Dragagem [internet] [Acesso em: 14 de dezembro de 2015]. Disponível em: http://www.portoriogrande.com.br/site/noticias_detalhes.php?idNoticia=1746.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. Introdução a Eléctroquímica. In: *Fundamentos de química analítica*. Tradução: Marco Tadeu Grassi. São Paulo: Pioneira, 2006, Cap 18, 464-492.

SONG, T. S., CAI, H. Y., YAN, Z. S., ZHAO, Z. W., JIANG, H. L., Various voltage productions by microbial fuel cells with sedimentary inocula taken from different sites in one freshwater lake, **Bioresource Technology**. 108, 2012, 68–75.

SONG, T. S., JIANG, H. L., Effects of sediment pretreatment on the performance of sediment microbial fuel cells. **Bioresource Technology**. 102, 2011, 10465–10470.

Stanier, R. Y., Ingraham, J. L. *General Microbiology*. 5th edition. MacMillan Press, Londres; 1995, 200-225,.

Statistical Review of World Energy 2012 BP [internet] BP Statistical Review of World Energy June 2013. [Acesso em: 09 de outubro de 2014]. Disponível em:http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2013/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2013.pdf.

TELEKEN, J. T., Modelagem matemática da geração de corrente elétrica em uma célula combustível microbiana inoculada com micro-organismos marinhos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (2011).

TORRES, R. J., Uma Análise Preliminar dos Processos de Dragagem do Porto de Rio Grande, RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande (2000).

TOUCH, N., HIBINO, T., NAGATSU, Y., TACHIUCHI, K., Characteristics of electricity generation and biodegradation in tidal river sludge-used microbial fuel cells. **Bioresource Technology**. 158, 2014, 225–230.

ZUO, Y., MANESS, P.-C., LOGAN, B.E.,. Electricity production from steam-exploded corn stover biomass. **Energy Fuels** 4, 2006, 1716–1721.