

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Pós-Graduação em Engenharia Química
Engenheira de Alimentos Paola Silveira Moraes

**PRODUÇÃO DE ENERGIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA DE
LEITO FLUIDIZADO**

Rio Grande
2016

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Pós-Graduação em Engenharia Química
Engenheira de Alimentos Paola Silveira Moraes

**PRODUÇÃO DE ENERGIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA DE
LEITO FLUIDIZADO**

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

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Butierres Santana
Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Christiane Saraiva Ogrodowski

Rio Grande

2016

Ficha catalográfica

M827p Moraes, Paola Silveira.

Produção de energia em célula combustível microbiana de leite fluidizado / Paola Silveira Moraes. – 2016.

82 f.

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

Orientador: Dr. Fabrício Butierres Santana.

Coorientadora: Dr^a. Christiane Saraiva Ogradowski.

1. Células de combustível microbianas 2. Velocidade 3. Resistência 4. Dinâmica dos fluídos I. Santana, Fabrício Butierres II. Ogradowski, Christiane Saraiva III. Título.

CDU 532.5

Catálogo na Fonte: Bibliotecário Me. João Paulo Borges da Silveira CRB 10/2130



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E DE ALIMENTOS – EQA
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ
Campus Carreiros - Av. Itália km 8, Rio Grande – RS, CEP: 96203-900
Fone: (053) 3293-5437 www.ppgeq.furg.br



ATA DO EXAME DA DISSERTAÇÃO

Às 14h do dia 21 de março de 2016 reuniu-se na sala de 4110 do Prédio 4, campus carreiros desta universidade, a Comissão Examinadora de Dissertação de Mestrado, constituída para o exame da dissertação intitulada "PRODUÇÃO DE ENERGIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA DE LEITO FLUIDIZADO", da Engenheira de Alimentos Paola Silveira Moraes, matrícula número 102436, tendo como orientador o Prof. Dr. Fabrício Butierres Santana. As argumentações apresentadas demonstram que a aluna tem domínio do conhecimento utilizado na sua Dissertação. Portanto, a Comissão a considera APROVADA e APTA para receber o Título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA e recomenda que esta ata acompanhe os documentos necessários para a emissão do referido título.

Prof. Dr. Fabrício Butierres Santana – FURG

Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe – FURG

Prof. Dra. Marina Oliveira Curi – FURG

Prof. Dra. Christiane Saraiva Ogradowski – FURG

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi - UFSC

AGRADECIMENTOS

Deus é responsável por tudo e a ele agradeço.

A meus pais Mariloiva Rodrigues Silveira e Paulo Gonçalves Moraes. Mãe, sem você nem um dia escuro teria saída das trevas, nenhuma derrota teria sido superada, nenhum sorriso faria o mesmo sentido, obrigada por ser o maior bem da minha vida. Pai, sem você nenhum capítulo desse sonho teria sido escrito, obrigada por me fornecer o que nunca ninguém será capaz de me tirar e que é a maior riqueza desse mundo: educação. Obrigada meus amados pais vocês sempre serão a razão de tudo e a quem quero sempre encher de orgulho.

Aos meus familiares Geneci Silveira, minha vó, Marinalva Silveira Barreto, minha tia, Luiza Barreto, minha afilhada amada, Gustavo Silveira meu afilhado precioso, Cléo Silveira, Nicolas Silveira Moraes, Fernanda Gonzalez Moraes e Otávio Moraes, meus irmãos, vocês mesmo longe sempre me apoiaram, torceram e me encheram de forças, fizeram tudo valer a pena, obrigada por fazerem parte de mim.

Aos meus ICs: Roberta Nuêz, Guilherme Montzel, Renan Branco, Je Nan Junior, Layoan Mascarenhas, Sabrina Borba vocês sabem que fizeram mais do que experimentos, mais do que alimentações, preparo de meios, ou o que for, vocês foram meus amigos, companheiros, maiores incentivadores, sem essa equipe, acho que estaria colando reator até hoje, obrigada nunca serei capaz de agradecer tamanha dedicação e paciência que tiveram para me ajudar, vocês foram meu alicerce e o que mais desejo a cada um de vocês é que encontrem anjos em suas vidas como eu os encontrei.

Aos amigos que longe ou perto, entendidos ou não do que eu fiz e faço neste sonho de vida na academia, sempre me apoiaram, divertiram e estiveram ao meu lado ontem hoje e espero que pra sempre: Ivana Lima, Liére Ramos, João César Araujo, Kamila Coradini, Aline Mássia e Mariana Oliveira e você Eduardo da Rosa que se tornou mais do que um colega de mestrado mas sim um amigo, confidente, maior incentivador e meu maior zoador também, agradeço muito por cada abraço, correção, sorriso, conselho, agradeço por teres entrado em minha vida e sido o anjo bom desta etapa de minha vida.

Aos novos colegas e amigos que principalmente na fase final me apoiaram, orientaram, disponibilizaram tempo e dedicação para me ajudar, deixo o meu mais sincero obrigada a Jaqueline Moura, Jenifer Engelmann, Silvia Rocha, Alison, Janaina Oliveira e a todo laboratório de operações unitárias (LOU) por sempre estarem de portas abertas, disponíveis para ajudar.

As minhas meninas da limpeza, Ana Paula Porciuncula, Clarisse Bastos, Maria Romilda dos Santos, Dona Ana, minhas manhãs de sábado trabalhando não poderiam ter sido mais animadas e nutritivas, obrigada pela simplicidade, carinho e exemplo de vida, nunca vou esquecê-las.

Ao meu pai rio grandinho Seu Luiz, o senhor foi o meu amigo, conselheiro, aquele que sempre estava disposto a me ajudar sem se quer reclamar, pelo contrário, fazia tudo com um sorriso no rosto e me confortava com suas delícias culinárias, obrigada Seu Luizinho, seu carinho e sua ajuda foram essenciais e agradeço a Deus por ter o colocado em meu caminho.

Ao meu orientador Fabrício Butierres Santana, por todas as lições de vida aprendidas, por ter me recebido de portas abertas, obrigada pela oportunidade.

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

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

“O mundo não será destruído por aqueles que fazem o mal, mas por aqueles que os observam e não fazem nada”.

(Albert Einstein)

RESUMO

As células combustíveis microbianas (CCMs) são dispositivos eletroquímicos que proporcionam a produção de eletricidade associada à degradação de matéria orgânica, oriunda de efluentes domésticos e industriais como combustível. O aperfeiçoamento do dispositivo, proporcionando o aumento na área superficial consiste em uma alternativa promissora para o futuro desta tecnologia. Neste contexto, a fluidização incide em proporcionar maior transferência de massa devido ao contato intermitente entre as partículas sólidas e o fluido, além de garantir a homogeneidade do sistema reacional. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma célula combustível microbiana de leito fluidizado (CCM-LF), identificando a influência das condições hidrodinâmica no desempenho deste reator. Foi confeccionada uma CCM de dois cilindros concêntricos, um o ânodo (compartimento interno) e um cátodo (compartimento externo), separados por uma membrana catiônica. O ânodo foi inoculado com sedimento oriundo do processo de beneficiamento do sedimento de dragagem do Porto de Rio Grande, a CCM foi alimentada com acetato de sódio e o cátodo foi preenchido com ferrocianeto de potássio. Análises físicas, químicas e eletroquímicas foram realizadas para a caracterização do material do eletrodo do ânodo, do processo hidrodinâmico e elétrico da CCM-LF confeccionada. O declínio da R_{ext} em todas as condições hidrodinâmicas de maneira geral proporcionou o aumento do desempenho da CCM-LF. Quando a célula foi operada no estágio de mínima fluidização, foi obtida a melhor condição proporcionando maior densidade de corrente e densidade de potência com qualquer uma das R_{ext} estudadas. A EC da CCM-LF apresentou as melhores condições quando foi operada em leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$) com R_{ext} de 47Ω atingindo 88,66% de eficiência e quando a CCM-LF foi operada na velocidade de mínima fluidização ($25,17 \text{ mm.s}^{-1}$), nas resistências de 100Ω e 47Ω , atingindo, respectivamente, 90% e 83,26% de rendimento. A ER de matéria orgânica de maneira geral apresentou maior eficiência quando a célula foi operada com uma R_{ext} de 560Ω em leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$) atingindo 77,06 % de eficiência e também na condição de mínima fluidização ($12,47 \text{ mm.s}^{-1}$) alcançando 81,58 % de eficiência.

Palavras-chaves: célula combustível microbiana, velocidade, resistência, fluidização.

ABSTRACT

Microbial fuel cells (MFCs) are electrochemical devices that provide electricity production associated with the degradation of organic matter derived from domestic and industrial waste as fuel. The improvement of the device, providing increased surface area consists of a promising alternative for the future of this technology. In this context, the fluidization relates to providing higher mass transfer due to intermittent contact between the solid particles and fluid, and ensure the homogeneity of the reaction system. Thus, this study aims to develop a microbial fuel cell fluidized bed (FD-MFC), identifying the influence of hydrodynamic conditions on the performance of this reactor. MFC's was made one of two concentric cylinders, the anode (inside enclosure) and a cathode (outer housing) are separated by a cationic membrane. The anode was inoculated with sediment coming from the beneficiation process of dredging sediment from the Port of Rio Grande. The MFC was fed with sodium acetate and the cathode was filled with potassium ferrocyanide. Physical, chemical and electrochemical analyzes were performed to characterize the anode electrode material, the hydrodynamic and electrical process of the develop FD-MFC. The decline in all R_{ext} hydrodynamic conditions generally provided increasing FD-MFC performance. The decline in all R_{ext} hydrodynamic conditions generally provided increasing FD-MFC performance. The biggest current density and power density to any one of the R_{ext} studied was found at the minimum fluidization conditions for this cell operatios. The CE FD-MFC shows the best conditions when it was operated in a fixed bed (0.63 mms^{-1}) with R_{ext} of 47Ω showing efficiency around 88.66%. When FD-MFC was operated at minimum fluidization conditions (25.17 mm.s^{-1}) with resistances of 100Ω and 47Ω was found efficieneyes around 90% and 83.26% respectively. In general, for a fixed bed (0.63 mm.s^{-1}), higher RE of organic matter was reach when the cell was operated with a R_{ext} 560Ω , reaching 77.06%. For the minimum fluidization (12.47 mm.s^{-1}) condition, efficiency reaches 81.58% efficiency.

Keywords: microbial fuel cell, velocity, resistance, fluidization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética brasileira.....	21
Figura 2. Célula combustível microbiana convencional	23
Figura 3. Exemplos de reações ocorrentes no compartimento do ânodo	24
Figura 4. Representação dos mecanismos de transferência de elétrons (a) via citocromos associados à superfície externa da membrana celular e (b) através da condução por meio de nanofios e (c) através de compostos mediadores.....	27
Figura 5. Fluxograma mostrando os diferentes critérios para classificação de uma CCM	28
Figura 6. Representação do mecanismo de carga de um capacitor eletroquímico	31
Figura 7. Perfil de um processo de carga-descarga em um processo capacitivo e não capacitivo	33
Figura 8. Ilustração dos estágios de fluidização (a) leito fixo, (b) leito expandido, (c) fluidização mínima e (d) fluidização homogênea	36
Figura 9. Diagrama da altura do leito versus velocidade de fluido	37
Figura 10. Diagrama de Nyquist	41
Figura 11. Diagrama de Bode (a) log do módulo da impedância $ Z $; (b) ângulo de fase (Θ), ambos em função da frequência (ω).....	41
Figura 12. Andamento do processo experimental	44
Figura 13. Ilustração do reator.....	45
Figura 14. Partículas de grafite moídas	52
Figura 15. Distribuição granulométrica das partículas de grafite utilizadas como eletrodo anódico	53
Figura 16. Imagens de MEV.....	54
Figura 17. Análise visual dos estágios do processo.....	55
Figura 18. Curva fluidodinâmica referente a expansão do leito versus velocidade superficial do fluido.....	56
Figura 19. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	57
Figura 20. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	58

Figura 21. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$	58
Figura 22. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$	59
Figura 23. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	59
Figura 24. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na.....	60
Figura 25. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	60
Figura 26. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	61
Figura 27. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$	61
Figura 28. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	62
Figura 29. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$	62
Figura 30. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$	63
Figura 31. Eficiência Coulombs (EC)	67
Figura 32. Eficiência de remoção de matéria orgânica (ER)	67
Figura 33. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência	68
Figura 34. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência	69
Figura 35. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência	69
Figura 36. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência	70

Figura 37. Diagrama de Bode: (a) módulo de Z_e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$	71
Figura 38. Diagrama de Bode: (a) módulo de Z e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_2 = 12,47 \text{ mm.s}^{-1}$	71
Figura 39. Diagrama de Bode: (a) módulo de Z_e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$	72
Figura 40. Diagrama de Bode: (a) módulo de Z e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção de energia primária (%)	21
Tabela 2 - Exemplos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para representar o comportamento elétrico de CCMs	42
Tabela 3 - A tabela apresenta o tempo de operação e cada variação de parâmetro externo	46
Tabela 4 - Velocidades (ou vazão) do fluxo ascendente utilizadas para a visualização dos estágios fluidodinâmicos.....	48
Tabela 5 - Distribuição granulométrica das partículas de grafite utilizadas como eletrodo anódico.....	53
Tabela 6 - Valores médios respectivo aos 40 dias de acompanhamento cinético da densidade de corrente em cada uma das velocidades estudadas.....	64
Tabela 7 - Valores médios respectivo aos 40 dias de acompanhamento da densidade de potência em cada uma das velocidades estudadas.....	64
Tabela 8 - Resultados DQO e eficiências	66
Tabela 9 - Propriedade resistiva da CCM-LF nas diferentes condições de R_{ext} e velocidades do fluxo	70

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

CCM	Célula à combustível microbiana
CCM-LF	Célula à combustível microbiana de leite fluidizado
R_{ext}	Resistência externa
EC	Eficiência Coulomb
ER	Eficiência de remoção
DQO	Demanda química de oxigênio
DE	Doador de elétrons (agente redutor)
AE	Aceptor de elétrons (agente oxidante)
e^-	Elétrons
C	Capacitor
L_f	Altura leite fixo
L_e	Altura leite expandido
L_m	Altura leite fluidização mínima
L_{mf}	Altura leite fluidização homogênea
v_{mf}	Velocidade mínima de fluidização
ddp	Diferença de potencial
$V_{célula}$	Potencial da célula
I	Corrente elétrica
P	Potência elétrica
I	Densidade de corrente elétrica
P	Densidade de potência elétrica
$A_{\hat{a}nodo}$	área superficial do ânodo
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ET	Eletrodo de trabalho
ER	Eletrodo de referência
CE	Contra eletrodo
ρ	Massa específica
ε	Porosidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EMR	Erro médio relativo
$I_{médio}$	Densidade de corrente média
v	Velocidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Energia, dragagem e meio ambiente	20
3.2 Célula combustível microbiana (CCM)	23
3.2.1 <i>Microrganismos exoeletrogênicos</i>	26
3.2.2 <i>Modelos de Célula Combustível Microbiana</i>	27
3.3. Célula de combustível microbiana de leito fluidizado (CCM-LF)	29
3.3.1 <i>Utilização de capacitores eletroquímicos em célula combustível microbiana</i> ...	31
3.3.2 <i>Processo de carga-descarga</i>	32
3.3.3 <i>Fluidização</i>	34
3.3.3.1 <i>Regimes fluidodinâmicos da célula combustível microbiana de leito fluidizado</i>	
.....	36
3.4 Parâmetros químicos e eletroquímicos	38
3.4.1 <i>Diferença de potencial (ddp), corrente elétrica e potência de uma CCM</i>	38
3.4.2 <i>Eficiência de Coulomb</i>	39
3.4.3 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	40
4.1 Confecção da Célula Combustível Microbiana	44
4.2 Inoculação e Meio de Cultivo	47
4.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	47
4.4 Ensaio fluidodinâmico	48
4.5 Caracterização das partículas de grafite	48
4.5.1 <i>Tamanho de partícula</i>	48
4.5.2 <i>Massa específica (ρ)</i>	49
4.5.3 <i>Porosidade ou fração de vazio</i>	50
4.6 Caracterização Eletroquímica	50
4.7 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)	50
4.8 Análise estatística	51
5.1 Definição das etapas de leito fixo, leito expandido e de leito fluidizado	52

5.2 Operação fluidodinâmica	56
5.2.1 <i>Determinação das eficiências do processo</i>	65
5.2.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	68
6. CONCLUSÃO	74
7. REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia sustentável é uma necessidade atual. Desenvolver tecnologias que, além de minimizar e substituir os combustíveis fósseis, não agridam o meio ambiente, supriria tanto a crescente demanda energética quanto a qualidade ambiental. O crescente interesse pelas Células Combustíveis Microbianas (CCM) está apoiado nessas duas habilidades que vão ao encontro dos atuais anseios da sociedade: geração de energia em paralelo ao tratamento de efluentes (TELEKEN, 2013).

A electricidade gerada por fontes renováveis vem desempenhando um papel fundamental, sendo responsável por cerca de 90% da nova geração de energia elétrica em 2015 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015). O desenvolvimento de alternativas que possibilitem a geração de energia limpa tem sido cada vez mais explorados, como por exemplo: os sistemas bioeletroquímicos, estes consistem em um ramo da biotecnologia que visa o uso da atividade de algumas espécies de microrganismos para aplicações industriais, tais como: produção de bioeletricidade a partir de resíduos; produção de compostos de elevado valor (por exemplo, hidrogênio) e biosensoriamento (PELCZAR; REID; CHAN, 1980; PELCZAR; CHAN; KRIEG, 1996).

Uma CCM consiste em um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica. A configuração convencional de uma CCM, consiste em dois compartimentos (geralmente retangulares ou cilíndricos): o ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação da matéria orgânica, catalisadas por microrganismos; o cátodo, onde ocorre a as reações de redução do acceptor de elétrons. Estes compartimentos são separados por uma membrana ou ponte salina, garantindo o equilíbrio iônico. Os eletrodos são externamente ligados por uma resistência externa (LOGAN, 2008).

Para o aperfeiçoamento do desempenho desta biotecnologia vem sendo cada vez mais estudadas formas que proporcionem um maior contato entre as partículas que compõe o leito. Uma alternativa interessante consiste na fluidização, pois esta proporciona um elevado coeficiente de transferência de massa (LIU *et al.*, 2014), maior contato superficial entre o sólido e o fluido, garantindo a melhor homogeneização do meio reacional (DEEKE, 2014).

Engenheiros e pesquisadores buscam usufruir destas vantagens que este tipo de operação unitária oferece empregando-a em diversas etapas de processos industriais, como: secagem, mistura, revestimento de partículas, aglomeração de pós, aquecimento e resfriamento de sólidos e também em diversas reações químicas. Neste contexto, o presente trabalho tem

como objetivo desenvolver uma célula combustível microbiana de leito fluidizado (CCM-LF), identificando a influência das condições hidrodinâmica no desempenho deste reator.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma célula combustível microbiana (CCM-LF) de leito fluidizado, identificando a influência das condições hidrodinâmicas no desempenho deste reator.

2.2 Objetivos específicos

- caracterizar o leito através de uma curva fluidodinâmica determinando assim as etapas de leito fixo, leito expandido e de leito fluidizado;
- estudar o desempenho de um bioânodo frente às variações de resistência externa (R_{ext});
- avaliar a eficiência Coulomb e a eficiência de remoção de DQO em cada uma das condições de estudo;
- determinar a melhor condição experimental aplicada ao sistema eletroquímico, na qual, proporcione maior geração de energia elétrica e remoção de matéria orgânica;
- estudar a influência da velocidade da corrente ascendente na degradação da matéria orgânica através da determinação da análise de DQO;
- determinar a melhor condição de operação em estudo para a CCM-LF projetada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Energia, dragagem e meio ambiente

A energia consumida mundialmente é predominantemente originária da queima de combustíveis fósseis. Sendo esta a principal fonte energética desde o início do século XVIII. Em 2013, os combustíveis fósseis corresponderam 81,6% da produção global de energia. A queima desses combustíveis proporciona elevados índices de poluição atmosférica, tornando-se um dos mais graves problemas ambientais que a sociedade tem enfrentado (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

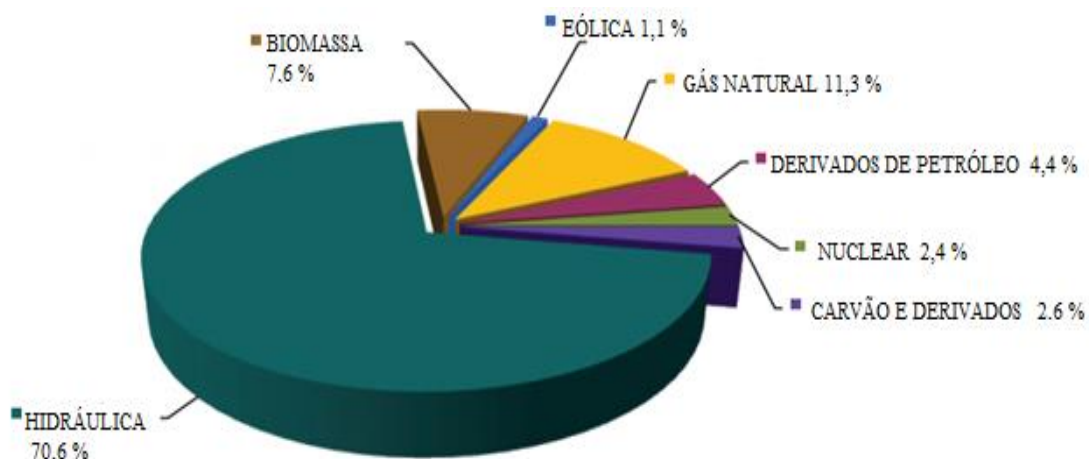
As fontes renováveis como, por exemplo, energia solar e eólica, apesar de representarem apenas 1,2% da produção total, contabilizou elevadas taxas de crescimento. Em 2013, a produção de energia eólica aumentou quase 22%, a geração de energia solar térmica em 28% e a solar fotovoltaica em 41%. A electricidade gerada por fontes renováveis foram responsáveis por cerca de 90% da nova geração de energia elétrica em 2015 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

A demanda energética brasileira em 2014 foi de 2,5 %, sendo que sua participação mundial no consumo foi de 2,3 % e a oferta de 2,0 % (STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY BP, 2015). Diferentemente da maioria dos países em desenvolvimento, a matriz energética brasileira é predominantemente oriunda de fonte renovável, dando destaque as hidroelétricas que abrangem aproximadamente 70% da oferta interna de energia, conforme demonstra a Figura 1, (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015).

Porém, apesar das hidroelétricas serem consideradas uma fonte renovável, suas consequências ao meio ambiente pode torná-la insustentável, devido, por exemplo, à diminuição da atividade pesqueira na região tornando as usinas hidroelétricas uma preocupação social além de ambiental (GRANATO, 2005). Esta matriz energética é característica do Brasil, Figura 1, que apresenta 12% das águas doces mundiais.

Segundo a EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (2014), o Brasil tem consumido cada vez mais combustíveis fósseis, devido principalmente a sua disponibilidade. Consequentemente vem gradualmente progredindo no consumo de suas fontes energéticas renováveis, conforme ilustrado bianualmente na Tabela 1.

Figura 1. Matriz energética brasileira



Fonte: Adaptado de EPE (2014)

Tabela 1- Produção de energia primária (%)

Fontes	2008	2010	2012	2014
Energia não renovável	53,9	54,9	57,6	60,6
Petróleo e Derivados	36,7	37,8	39,2	40,4
Gás Natural	10,3	10,2	11,5	13,5
Carvão mineral e Coque	5,5	5,4	5,4	5,7
Urânio U ₃ O ₈	1,5	1,4	1,5	1,3
Energia renovável	46,1	45,1	42,4	39,4
Hidroelétrica	14,1	14,0	13,8	11,5
Lenha/Carvão Vegetal	11,6	9,7	9,1	8,1
Derivados de Cana-de-açúcar	17,0	17,5	15,4	15,7
Outras fontes	3,4	3,9	4,1	4,1

Fonte: EPE (2013)

Dessa forma, a produção de energia e bens de consumo a partir de recursos naturais renováveis, que não tragam prejuízos ao meio ambiente e o tratamento de resíduos gerados durante a produção e o pós-consumo são grandes desafios a serem superados (ALBERNAZ, 2011). Pois além do impacto associado ao uso direto de combustíveis fósseis, deve-se observar

a quantidade de resíduos gerados durante as diferentes atividades industriais, tornando-se evidente a necessidade do tratamento e reutilização destes compostos.

Neste contexto, a ciência vem buscando técnicas para associar o tratamento de resíduos e geração de energia, podendo citar: a depuração anaeróbia dos efluentes domésticos e posterior utilização do biogás produzido como fonte de energia e mais recentemente as células de combustível microbianas (ALBERNAZ, 2011).

Dentro do ramo da bioenergia as CCMs consistem em uma promissora tecnologia, pois possuem a capacidade de produzir energia elétrica em paralelo ao tratamento de resíduos. Uma das vantagens consiste no fato que reações bacteriológicas podem ser realizadas em vários intervalos de temperatura, desde temperaturas moderadas (15-35 °C), temperaturas elevadas (50-60 °C), toleradas pelas bactérias termófilas e à baixas temperaturas (< 15 °C) suportadas pelas bactérias psicotróficas (LOGAN, 2008).

A CCM apresenta a possibilidade de empregar diversos compostos como combustíveis, inclusive efluentes domésticos e industriais (LOGAN, 2008). Estes microrganismos podem ser encontrados em sedimentos marinhos, são tolerantes a valores elevados de salinidade e conduzem seus metabolismos agregados a sólidos, utilizando este sólido como substrato, receptor de elétrons ou simplesmente como suporte físico para seu crescimento (TELEKEN, 2013).

Dessa forma, utilizar o material oriundo da dragagem de manutenção de Portos para a geração de energia elétrica passa a ser uma possibilidade promissora, pois a atividade é aplicada para fins de implantação, aprofundamento, manutenção ou ampliação de canais hidroviários (BRASIL, 2012). A dragagem do Porto de Rio Grande, realizada entre dezembro de 2013 a janeiro de 2014 captou um volume equivalente a 1,6 milhões de m³ de sedimento, necessitando um investimento de 22 milhões de reais. O volume dragado é destinado a uma área localizada a cerca de 13 milhas náuticas da costa da praia do Cassino e comporta todo o material retirado durante as dragagens de manutenção (GRANATO, 2005).

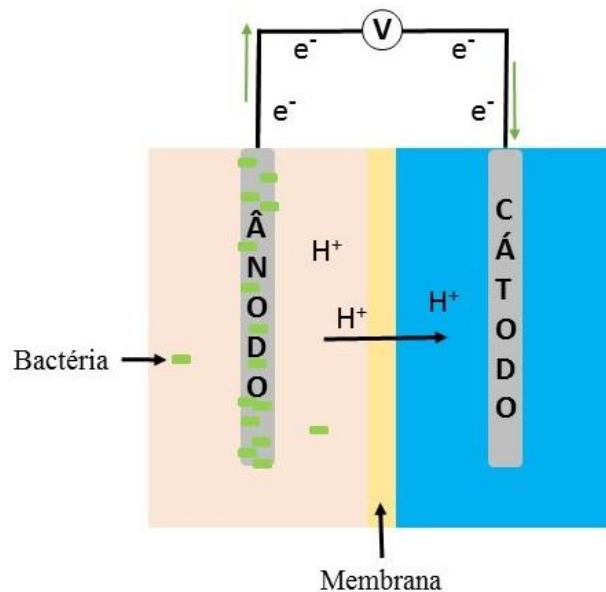
Neste sedimento há atividade biológica de microrganismos associados ao funcionamento de uma CCM (TELEKEN, 2013), fato este que impulsiona o uso desta tecnologia para o tratamento deste tipo de resíduo e redução dos custos com a disposição deste material em alto mar. Seu emprego ainda proporciona a vantagem de gerar um sedimento limpo (areia) podendo assim ser utilizado na construção civil e em aterros.

3.2 Célula combustível microbiana (CCM)

Uma CCM opera de modo semelhante a uma célula eletroquímica clássica, onde a eletricidade é proveniente de uma reação de oxirredução. Os microrganismos presentes no compartimento do ânodo atuam como catalisadores da reação de oxidação do doador de elétrons (DE), o agente redutor, liberando prótons e elétrons no meio reacional (LOGAN; REGAN, 2006). Os elétrons produzidos são transferidos para um eletrodo (ânodo) que através de uma resistência elétrica são transportados até o eletrodo do cátodo, onde reagem com os prótons e com o acceptor de elétrons final (AE), o agente oxidante presente no meio (TELEKEN, 2013).

Segundo Logan (2008), existe uma grande variedade de configurações para a construção de uma CCM. Sendo uma das formas mais difundidas consistir na CCM de dois compartimentos, separados por uma membrana de permuta iônica ou por uma ponte salina responsáveis por manter a neutralidade da solução, conforme ilustração na Figura 2.

Figura 2. Célula combustível microbiana convencional



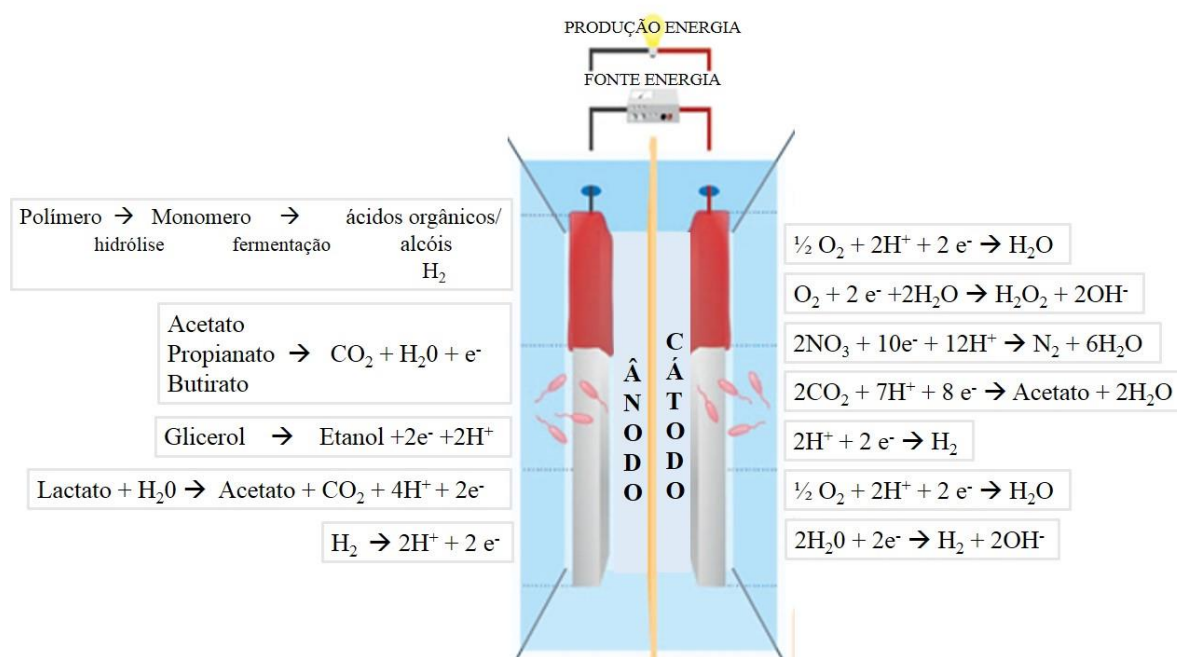
Fonte: Adaptado de LOGAN *et al.* (2006)

O compartimento do ânodo é constituído basicamente por um eletrodo insolúvel, por microrganismos, por uma fonte de energia e pelo meio de cultivo. O eletrodo que compõe o ânodo atua como agente redutor no processo respiratório microbiano, necessitando ter alta condutividade elétrica, biocompatibilidade e estabilidade química em solução (LOGAN, 2008).

A principal vantagem da CCM comparado ao sistema convencional é a possibilidade de produzir energia, empregando quaisquer fonte de matéria orgânica ou inorgânica biodegradável como combustível (LOGAN, 2008). Desde moléculas orgânicas simples, como: acetato, etanol e glicose; polímeros como os polissacarídeos, proteínas e celulose, além de águas residuais domésticas, de processamento de alimentos e efluentes agrícolas, sem a necessidade da presença de oxigênio no processo de degradação (LOGAN; RABAEY, 2013).

As reações ocorrentes no ânodo são basicamente reações degradativas, transformando material polimérico em substâncias simples, como ácidos orgânicos, hidrogênio e dióxido de carbono. As reações podem resultar na geração de energia ou de outro produto, como por exemplo a conversão de glicerol em etanol (Figura 3). A estequiometria é fundamentalmente teórica, pois há em paralelo a formação de produtos secundários, bem como a formação de biomassa (KIELY *et al.* 2011).

Figura 3. Exemplos de reações ocorrentes no compartimento do ânodo



Fonte: Adaptado de LOGAN e RABAEY (2013)

A complexa natureza de alguns substratos utilizados como combustível em uma CCM precisam muitas vezes da presença de uma diversificada comunidade microbiana para a degradação desses compostos. Microrganismos como *Geobacteraceae* apresentam a capacidade de produzir corrente elétrica, com alta densidade de corrente, porém estes

microrganismos necessitam de substratos específicos, como por exemplo, o acetato (KIELY *et al.*, 2011).

Pesquisadores como (LIU *et al.* 2005), utilizaram como fonte de carbono acetato e butirato em mesmas proporções, produzindo uma densidade de corrente de 2,2 A.m⁻² e 0,77 A.m⁻² respectivamente; Greenman *et al.* (2009) empregaram chorume de aterro como sua principal fonte de carbono e geraram uma densidade de corrente máxima equivalente a 3,24 A.m⁻². Oh e Logan (2005), utilizaram como fonte de energia efluente oriundo do processamento de alimentos atingindo uma máxima densidade de potência de 371,0 mW.m⁻².

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

Em uma CCM de dois compartimentos (Figura 4) o AE se encontra dissolvido na solução. O oxigênio e o ferrocianeto de potássio são comumente empregados como AE. Sendo que o ferricianeto de potássio (K₃Fe(CN)₆) apresenta melhor desempenho, gerando maiores densidades de corrente quando comparado ao oxigênio (LOGAN; REGAN, 2006). Muitos materiais vêm sendo utilizados como eletrodos neste compartimento, como tecido e papel carbono, esponjas de grafite e de carbono, assim como carbono vítreo reticulado entre outros.

O desempenho de cada um deles foi avaliado conforme dados de potencial e de densidade de potência (SCOTT *et al.*, 2008). Normalmente, estes materiais são acrescidos de compostos químicos que atuam como catalisadores das reações de redução do aceptor de elétrons final, entretanto no cátodo também pode haver a presença de microrganismos, sendo que neste caso, o eletrodo passa a ser o doador de elétrons no metabolismo microbiano (LOVLEY, 2006).

A eficiência energética de uma CCM está intimamente ligada ao pH e à temperatura do meio. O potencial hidrogeniônico necessita estar em equilíbrio em ambos os compartimentos (ânodo e cátodo) para que o desempenho da célula não seja prejudicado (ROZENDAL *et al.*, 2007). Faixas de pH fora da neutralidade, suprimem o metabolismo microbiano, levando à queda na densidade de corrente e também ao aumento no potencial de oxidação do substrato (KIM *et al.*, 2007). Variações de temperatura provocam mudanças na cinética, natureza e

distribuição das comunidades microbianas. Estudos apontam que em algumas faixas de temperatura a eficiência energética diminui, assim como a composição do biofilme do ânodo (CHENG *et al.*, 2011).

3.2.1 *Microrganismos exoeletrogênicos*

Nas reações biológicas, coenzimas como: a nicotinamida-adenina-dinucleotídeo (NAD⁺), nicotinamida-adenina-dinucleotídeo-fosfato (NADP⁺) e flavina-adenina-dinucleotídeo (FAD⁺), recebem elétrons provenientes das reações oxidativas do DE, ficando na forma reduzida (NADH, NADPH e FADH respectivamente). Na manutenção do processo é vital que as coenzimas sejam periodicamente reoxidadas e isto é alcançado pela transferência dos prótons e elétrons para um aceptor de elétrons final (AE) (LEHNINGER *et al.*, 2011).

Vias fermentativas ou ainda a seleção de um AE solúvel (quando o ambiente possibilita) podem ser favorecidas, porém quando o ambiente proporciona AE insolúvel, os microrganismos exoeletrogênicos presentes no meio transportam elétrons para fora da célula, reduzindo o AE (TELEKEN, 2013). A transferência de elétrons (e⁻) é realizada devido à diferença de potencial elétrico (ddp) existente entre as soluções do ânodo e do cátodo. Os elétrons são transferidos do composto com menor potencial de redução elétrico em módulo (DE) para o de maior potencial elétrico (AE).

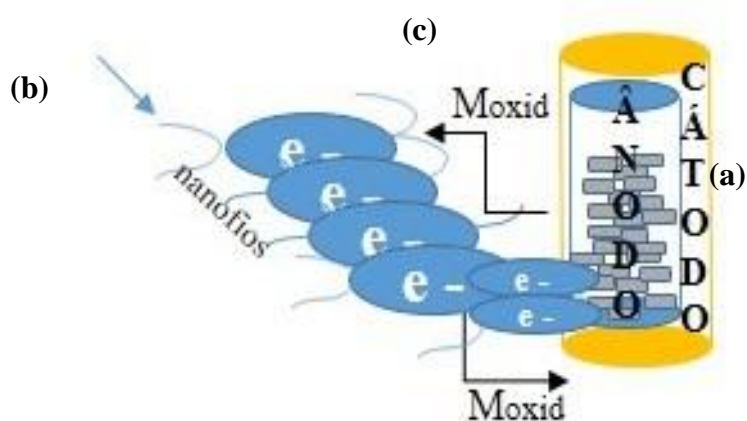
Este mecanismo é denominado de Transferência de Elétrons Extracelular (TEE) e tal capacidade é designada aos microrganismos que utilizam minerais como AE externos, denominadas de microrganismos exoeletrogênicos. Em uma CCM o eletrodo anódico é quem atua como AE insolúvel (LOGAN; RABAEY, 2013; TELEKEN, 2013). A presença destas comunidades nesse compartimento (ânodo) insolúvel possibilita à formação de um biofilme sobre este eletrodo.

Através de análises moleculares foram identificadas diversas espécies bacterianas em um biofilme, tais como os filos *Protobacteria* e *Firmicutes* (LOGAN; REGAN, 2006). Dentre os filos citados as espécies bacterianas *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens* e *Rhodospirillum rubrum* foram identificados em sedimentos marinhos, fluviais e de esgoto doméstico (RACHINSK *et al.* 2010).

Estudos sobre os mecanismos de TEE por diferentes bactérias ainda estão em andamento, assim como identificar as espécies capazes de possuir tal capacidade (FENG *et al.*, 2014). Logan (2008), Rabaey *et al.*, (2004), Rabaey *et al.* (2005) e Teleken (2013), afirmam a existência de três vias de transferência de elétrons extracelular.

De forma direta, através de enzimas respiratórias (citocromos, principalmente do tipo-c, que é um composto eletroquimicamente ativo) presentes na membrana celular microbiana, Figura 4 (a). Através de nanofios, que consistem em terminações condutivas interespecies que possibilitam a transferência direta de um microrganismo a outro, como por exemplo, microrganismos encontrados no fundo do mar, em sedimento marinho por El-Naggar *et al.* (2010), conforme a Figura 4 (b). E de forma indireta através de espécies químicas solúveis (mediadores redox), conforme a Figura 4 (c), produzidos pelos próprios microrganismos, ou adicionados ao meio reacional possibilitando reações de oxirredução, transportando os elétrons até o eletrodo.

Figura 4. Representação dos mecanismos de transferência de elétrons (a) via citocromos associados à superfície externa da membrana celular e (b) através da condução por meio de nanofios e (c) através de compostos mediadores

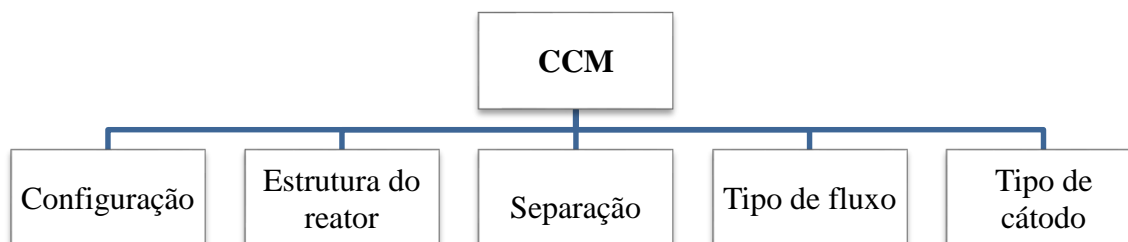


Fonte: Adaptado de TEEKEN (2013)

3.2.2 Modelos de Célula Combustível Microbiana

Segundo Zhou *et al.* (2013), os critérios mais relevantes que vêm sendo estudados e avaliados e que podem classificar estes dispositivos, estão demonstrados na Figura 5.

Figura 5. Fluxograma mostrando os diferentes critérios para classificação de uma CCM



Fonte: Adaptado de ZHOU *et al.*(2013)

Sendo subdividida, segundo Zhou *et al.*(2013) em:

- a configuração da CCM pode ser de câmara única, de câmara dupla, apresentar multicâmaras ou ainda concêntrica.
- a estrutura do reator: de placa plana, de disco, tubular e de cilindros concêntricos.
- a separação dos compartimentos por ponte salina, por uma membrana aniônica ou catiônica e ainda sem membrana.
- o tipo de fluxo, pode ser em batelada ou fluxo contínuo.
- e o tipo de cátodo, que pode ser a ar, biocátodo ou ainda cátodo químico.

O número de compartimentos em uma CCM pode variar desde uma única câmara, para câmara dupla, multicâmaras ou ainda câmaras concêntricas, de acordo com as necessidades e objetivos de sua aplicação. Quando a CCM apresenta uma única câmara, possuindo somente o compartimento do ânodo, sua aplicação é delimitada, pois restringe a oxidação de matéria orgânica e de outros compostos inorgânicos DE. Nesta configuração, o AE é o oxigênio atmosférico, cuja reação de redução ocorre na fase gasosa, não possibilitando agregar outros benefícios ambientais como, por exemplo, a redução de poluentes químicos (ZHOU *et al.*, 2012).

Já CCMs de câmara dupla, múltiplas ou de câmaras concêntricas apresentam uma vasta aplicabilidade no tratamento de compostos que necessitam ser oxidados ou reduzidos, agregando valor ao processo de geração de eletricidade. Adicionalmente, o uso de múltiplas câmaras permite associar o processo de dessalinização ao tratamento de resíduos e geração de energia (ZHOU *et al.*, 2012).

Há uma grande variedade de estruturas de reatores bioeletroquímicos sendo estudados atualmente. Os reatores de placa plana, de disco, tubulares e de cilindros concêntricos,

consistem em exemplos das estruturas de CCM empregadas para a geração de energia. Liu *et al.* (2014), entre outros pesquisadores, estudam formas de aperfeiçoar a tecnologia propondo alternativas estruturais que minimizem as resistências internas do sistema.

Outra maneira de se classificar as CCMs é pela forma de separação dos compartimentos ânodo e cátodo. Podendo ser através de pontes salinas, membranas de permuta aniônica ou catiônica, ou ainda sem a presença de membrana. Tanto a separação por pontes salinas, quanto por membranas semipemeáveis o fluxo iônico que é procedente, completa a reação na célula, mantendo o equilíbrio eletrônico dos compartimentos (ZHOU *et al.*, 2013).

Da mesma forma o tipo de fluxo que o sistema é submetido consiste em um critério de classificação das CCMs, podendo ser operadas de modo contínuo ou em batelada. Liu *et al.* (2004), demonstraram em seus estudos a possibilidade de se gerar energia em paralelo ao tratamento biológico, atingindo elevadas eficiências de remoção de DQO, quando operado de forma contínua.

O compartimento catódico da CCM também vem sendo estudado e aperfeiçoado. Os tipos de cátodos mais utilizados atualmente em CCMs consistem em cátodos biológico ou biocátodos normalmente confeccionados de carbono e grafite (ZHANG *et al.* 2012; SCOOT *et al.*, 2008), cátodos químicos geralmente feitos de platina ou ainda os cátodos a ar (SEVDA *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013).

Pesquisadores como: Scott *et al.* (2008), Ieropoulos *et al.* (2005), Jiang; Li (2009), Liu *et al.*, (2014), Jung; Regan (2011), Yazdi *et al.* (2011), Lyon *et al.* (2010), assim como Deeke (2014), entre outros pesquisadores, buscam alternativas, estudam mudanças e pesquisam inovações que venham a aprimorar esta tecnologia.

3.3. Célula de combustível microbiana de leito fluidizado (CCM-LF)

Uma abordagem promissora que vem sendo estudada por muitos cientistas como Liu *et al.* (2014); Deeke (2014); Wang *et al.* (2014) consiste na operação de uma célula combustível microbiana de leito fluidizado (CCM-LF). A fluidização consiste em uma operação unitária que ocorre em meios compostos por partículas sólidas submetidas a um fluxo ascendente. Seu emprego vem sendo cada vez mais explorado em diversas áreas da engenharia (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). A operação possibilita melhorias tanto no transporte de massa, quanto na homogeneização de misturas, como demonstrado na geração de energia por Kong *et al.* (2011), em uma CCM anaeróbica de leito fluidizado.

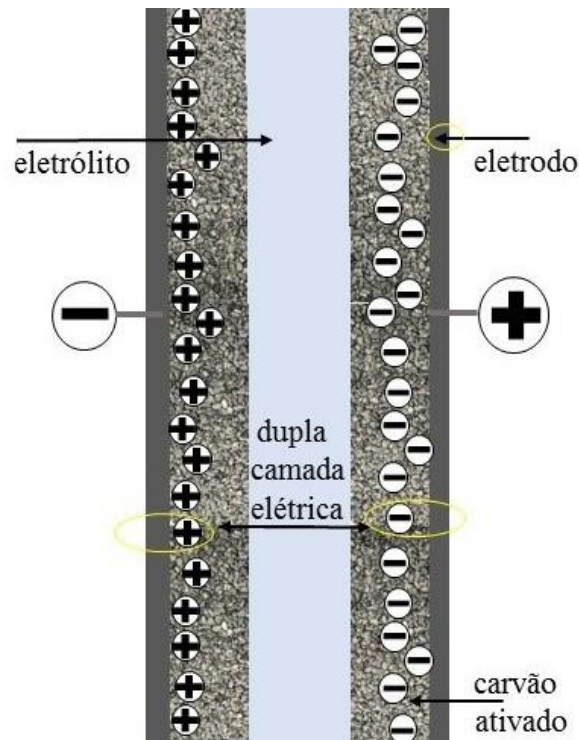
Segundo Liu *et al.* (2014); Deeke (2014), a fluidização trouxe significativas melhorias no desempenho da CCM. O leito fluidizado proporciona maior transferência de massa, proveniente da maior área de contato disponibilizado pela fluidização, além disso, a operação proporcionou maior liberdade às partículas favorecendo a homogeneização do meio reacional. Este tipo de sistema baseia-se na capacidade capacitiva ou biocapacitiva dos microrganismos exoeletrogênicos, proporcionando o armazenamento da eletricidade produzida.

Durante certos intervalos de tempo, não ocorre contato entre o eletrodo (partículas de grafite, por exemplo) e o coletor de eletricidade, mantendo a CCM-LF operando em circuito aberto, após com o contato destas, a carga armazenada pode ser recuperada, tendo-se um aumento da corrente elétrica captada. Dessa forma, muitos pesquisadores vêm investigando o uso de um bioânodo capacitivo em CCM-LF como uma opção de armazenamento de energia renovável a partir de efluentes (DEEKE *et al.*, 2012).

Um capacitor (C) eletroquímico consiste basicamente em um dispositivo capaz de armazenar energia elétrica por meio da polarização de dois eletrodos separados por um material dielétrico que permite o transporte de íons (ZHU *et al.*, 2007). Um capacitor, representa o comportamento capacitivo estabelecido pela separação de cargas na interface sólido (eletrodo) / líquido (solução), a qual é normalmente conhecida como dupla camada elétrica.

Nos capacitores de dupla camada elétrica, a carga eletrostática é armazenada no interior da dupla camada na interface eletrodo / eletrólito. Na Figura 6 se pode observar o princípio do processo de carregamento de um capacitor eletroquímico. Os íons do eletrólito são atraídos pelo eletrodo com carga oposta formando uma dupla camada elétrica próximo ao eletrodo, cujos se encontram revestida por uma camada de eletrodo particulado (carvão ativado) (DEEKE, 2014).

Figura 6. Representação do mecanismo de carga de um capacitor eletroquímico



Fonte: Adaptado de DEEKE (2014)

A quantidade de carga que pode ser armazenada num capacitor eletroquímico é determinada pelas propriedades do material, tais como: escolha do eletrólito (condutividade), a concentração de sal e as propriedades do carvão ativado, tais como a espessura e área de superfície específica (DEEKE, 2014).

3.3.1 Utilização de capacitores eletroquímicos em célula combustível microbiana

A integração entre uma CCM e um capacitor eletroquímico utilizada para potencializar a produção de energia elétrica consiste em uma abordagem vantajosa, pois possibilita o armazenamento direto da energia gerada. Segundo Deeke (2014), existem duas possíveis formas de realizar tal combinação: com um capacitor externo, quando o circuito elétrico da CCM está ligado ao dispositivo e a energia elétrica produzida é armazenada no interior deste capacitor e com um capacitor interno, quando o dispositivo é inserido no compartimento do ânodo, formando assim um bioânodo capacitivo.

Kim *et al.* (2011), investigaram a utilização de uma CCM, com e sem o uso de um capacitor externo mostrando que uma maior densidade de corrente foi produzida quando a CCM-LF foi operada com um capacitor externo. Deeke *et al.* (2012), avaliou o desempenho de

um dispositivo eletroquímico inserido à CCM comparando a um sistema com um eletrodo não capacitivo. O dispositivo integrado a CCM apresentou maior densidade de corrente que o sistema não capacitivo, chegando a armazenar cerca de $0,2 \text{ kWh.g}^{-1}$ de pó de carvão ativado.

Existem algumas vantagens que preponderam o uso de um bioanodo capacitivo em relação ao dispositivo acoplado externamente ao sistema, como por exemplo: o sistema integrado apresentar menor custo material, pois a membrana que separa os compartimentos anódico do catódico também atua como separador do capacitor da água residual, na qual, contém o substrato para os microrganismos agirem como eletrólito além de ser mais simples do que o sistema com capacitor externo (DEEKE, 2014).

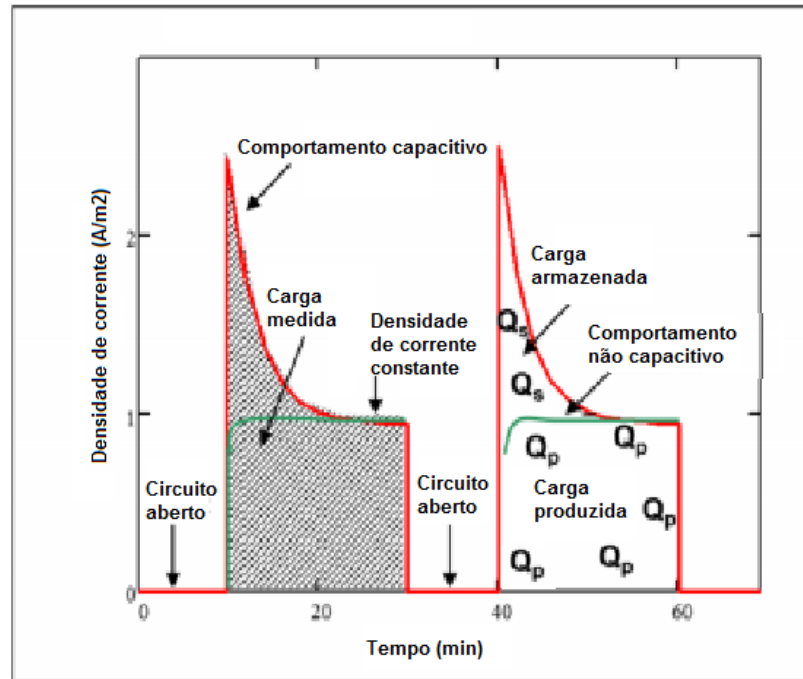
Outra opção deste tipo de dinâmica de processo está associada a capacidade dos próprios microrganismos exoeletrogênicos presentes no ânodo de armazenar carga elétrica no biofilme e no interior de suas células, como descrevem muitos autores (GARRIDO *et al.*, 2015; BONANNI *et al.*, 2012). Conforme descrito por Bonanni *et al.* (2012), bactérias eletroativas podem utilizar os eletrodos polarizados como AE final e quando estes eletrodos deixam de estarem polarizados, os microrganismos mantêm sua velocidade de respiração, estocando os elétrons nos citocromos localizados na parte externa do citoplasma. Estes mesmos autores demonstraram que a carga estocada nas células é de uma ordem de magnitude maior que a carga acumulada na matriz do biofilme, pela presença de mediadores de elétrons.

3.3.2 Processo de carga-descarga

A integração entre a CCM com este tipo de habilidade dos microrganismos exoeletrogênicos possibilita o carregamento e o descarregamento do eletrodo, ou seja, o circuito elétrico pode ser aberto, com a desconexão elétrica do ânodo com o cátodo, necessário para o período de carga e fechando a conexão elétrica do ânodo com o cátodo, para o período de descarga (DEEKE, 2014).

A Figura 7 ilustra o perfil da densidade de corrente (A/m^2) pelo tempo (min) em um procedimento de carga-descarga com a presença do biocapacitor (linha vermelha) e sem o biocapacitor (linha verde). Foi observado que a carga armazenada em um sistema capacitivo durante o período de carregamento foi parcialmente recuperada quando retorna o contato elétrico entre os eletrodos. O bioânodo capacitivo superou o bioânodo não-capacitivo, alcançando uma densidade de corrente máxima de $1,02 \text{ A.m}^{-2}$, sendo capaz de armazenar $22,831 \text{ C.m}^{-2}$. O incremento da fração de carga recuperada durante o período de circuito aberto tem sido o principal objeto de vários grupos de pesquisa.

Figura 7. Perfil de um processo de carga-descarga em um processo capacitivo e não capacitivo



Fonte: Adaptado de DEEKE, (2014).

Com o objetivo de minimizar a R_{int} da solução, deve-se procurar manter o material do ânodo próximo ao do cátodo, conforme descreve Liu *et al.* (2014). Posteriormente, com o mesmo intuito, estes autores demonstraram que o biofilme não precisava estar constantemente conectado ao eletrodo anódico ou ao coletor de eletricidade para a produção de corrente elétrica. Em seus estudos, fluidizaram partículas de carvão ativado colonizadas com microrganismos exoeletrogênicos, por meio de um sistema de agitação, utilizada para manter um contato intermitente entre as partículas e o coletor de eletricidade, demonstrando que a corrente elétrica somente é produzida quando estas estão sendo agitadas. Seus resultados apresentaram um comportamento similar ao ilustrado na Figura 7, conforme foi apresentada anteriormente.

Este conceito de carga e descarga baseado em um regime hidrodinâmico, onde o período de carregamento corresponde ao tempo em que a partícula está circulando fora do contato com o coletor de eletricidade e o período de descarregamento, corresponde ao período em que a partícula está em contato com o coletor de eletricidade, permite um incremento nos valores de área específica utilizada nas CCM e conseqüentemente, em melhores velocidades de degradação de substrato e produção de energia. Sendo comprovado em seus experimentos (LIU *et al.*, 2014) quando as partículas são fluidizadas na presença de carvão ativado a máxima densidade de potência atingida foi de 951 mW.m^{-2} superior quando comparado aos reatores

padrões, que obtiveram 813 mW.m^{-2} quando a agitação era interrompida, na presença das partículas e 525 mW.m^{-2} sob agitação sem as partículas.

3.3.3 Fluidização

Os regimes fluidodinâmicos na fluidização dependem das características físicas da fase particulada como: distribuição granulométrica, tamanho médio das partículas, forma e massa específica, além das condições operacionais da coluna (temperatura, vazão da fase fluida, altura efetiva e diâmetro). A fluidização pode ser homogênea, heterogênea e ainda com transporte e ou arraste de sólidos, em casos que se utiliza líquido enquanto fase fluida a resultante é uma fluidização homogênea (CREMASCO, 2012).

A fluidização homogênea apresenta uma distribuição uniforme referente a concentração de partículas no leito, ou seja, a matriz porosa é isotrópica. No estágio em que o leito se encontra fixo (empacotado), segundo Cremasco (2012), segue-se as seguintes hipóteses:

- a fase fluida comporta-se como fluido newtoniano e incompressível;
- regime permanente, o que leva qualquer variação temporal ser nula ($\partial/\partial t = 0$);
- meio poroso isotrópico, levando a porosidade (fração volumétrica de vazios) ser constante ao longo do leito (aceitável na iminência da fluidização mínima);
- escoamento uniforme e estabelecido, o que leva ao campo de velocidade ser uniforme, acarretando na variação espacial da velocidade ser nula ($\nabla \cdot \tau = 0$);
- uniformidade do campo de velocidade da fase particulada, a qual, em conjunto com a hipótese de meio isotrópico, de modo que a pressão exercida na fase particulada é nula $\nabla P_p = \nabla \cdot \tau = 0$;
- escoamento unidimensional.

Com base nessas hipóteses a equação do movimento da fase fluida (Escoamento Darcyano) e da fase particulada se resume respectivamente em:

$$-\left(\frac{dP}{dz}\right) - \rho g = m \quad (1)$$

$$m = (1 - \epsilon)(\rho_p - \rho)g \quad (2)$$

Quando a fluidização inicia, as forças resistivas associadas a interação entre as partículas expandidas, devido a corrente de fluxo ascendente, iguala-se ao peso aparente das partículas, dessa forma a Equação 2 se torna:

$$m_{mf} = (1 - \epsilon_{mf})(\rho_p - \rho)g \quad (3)$$

sendo o subscrito mf se referir ao estágio de mínima fluidização.

O estágio de mínima fluidização é estabelecido quando as forças resistivas se igualam ao peso aparente das partículas. É importante salientar que esse fenômeno se caracteriza por uma transição entre o leito fixo e leito fluidizado, tendo em vista as seguintes hipóteses:

- o fluido que percola o meio poroso: isotrópico e homogêneo,
- fluido newtoniano,
- escoamento uniforme para o campo de velocidades na fase fluida e
- se considerando a pressão piezométrica do fluido. A queda de pressão na mínima fluidização se iguala a sua força peso por área da seção transversal, conforme Equação 4.

$$-\Delta P = \left(\frac{g m_p}{A} \right) \quad (4)$$

e a fração de vazios do leito no estágio de mínima fluidização pode ser calculada conforme a Equação (5)

$$\epsilon_{mf} = 1 - \left[\frac{m_p}{H_{mf}(A)(\rho_p - \rho)} \right] \quad (5)$$

sendo, m_p a massa das partículas contidas no meio, H_{mf} a altura do leito na condição de mínima fluidização, A a área da seção transversal, ρ_p a massa específica da fase particulada e ρ a massa específica da fase fluida. A porosidade nesta condição, por sua vez será superior a do leito empacotado (CREMASCO, 2012).

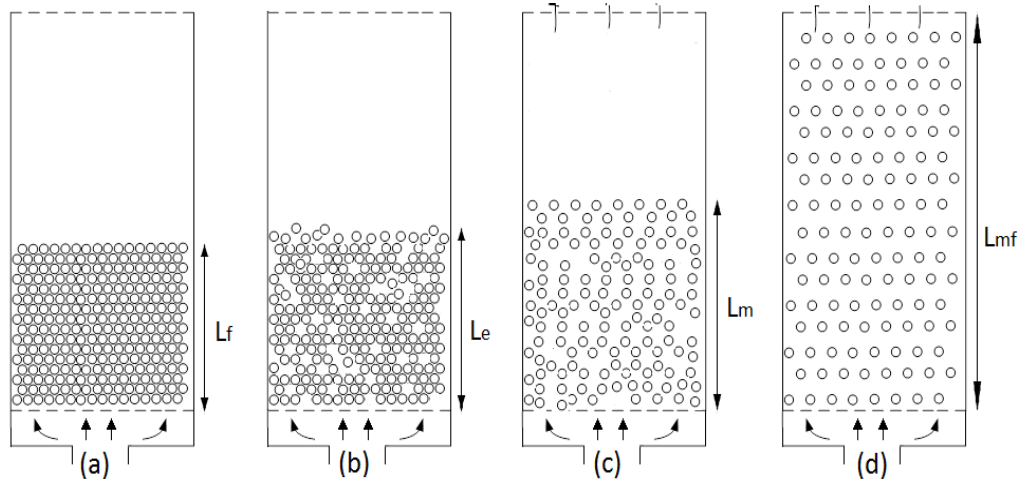
Na transição de leito fixo para leito fluidizado, estando na condição de leito expandido (ou na iminência da fluidização), é considerado que a velocidade intersticial relativa entre as fases fluida e a particulada se iguala a velocidade intersticial da fase fluida (CREMASCO, 2012). Dessa forma o escoamento pode ser descrito segundo Ergun, conforme Equação 6:

$$\frac{(-\Delta P)}{L} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2 \mu}{\phi_p^2 \epsilon^3 d_p^2} v + 1,75 \frac{(1-\epsilon)\rho_f}{\phi_p \epsilon^3 d_p} v^2 \quad (6)$$

3.3.3.1 Regimes fluidodinâmicos da célula combustível microbiana de leito fluidizado

Anteriormente ao estágio de fluidização propriamente dita, o meio passa pelos estágios de leito fixo, leito expandido e de fluidização mínima (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). Uma ilustração desses estágios pode ser observada na Figura 8. Essa figura ilustra o comportamento das partículas sólidas ao longo do leito empregando uma taxa de fluxo crescente, para um sistema sólido-líquido.

Figura 8. Ilustração dos estágios de fluidização (a) leito fixo, (b) leito expandido, (c) fluidização mínima e (d) fluidização homogênea



Fonte: Adaptado de KUNII; LEVENSPIEL (1991)

Onde: L_f = altura leito fixo; L_e = altura leito expandido; L_m = altura leito de fluidização mínima; L_{mf} = altura fluidização homogênea.

No estágio de leito fixo (empacotado) o fluido passa pelos espaços vazios entre as partículas estacionárias, Figura 8 (a). Este estágio é comumente estudado em CCM, sendo um sistema convencional, garante-se neste tipo de reator um contato constante entre as partículas e coletor de eletricidade, seja direta ou indiretamente. Com o aumento da vazão do fluido as partículas iniciam um movimento vibracional e em direções restritas, caracterizando o leito expandido, conforme Figura 8 (b). A expansão do leito de partículas torna o contato destas com o coletor de eletricidade da CCM-LF intermitente, porém como uma frequência elevada, significando um maior período de descarga dos elétrons acumulados quando comparamos com os próximos regimes hidrodinâmicos.

Ao aumentarmos ainda mais a vazão do fluido, chega-se a um ponto em que todas as partículas que compõem o leito encontram-se em suspensão, afastadas uma das outras, devido

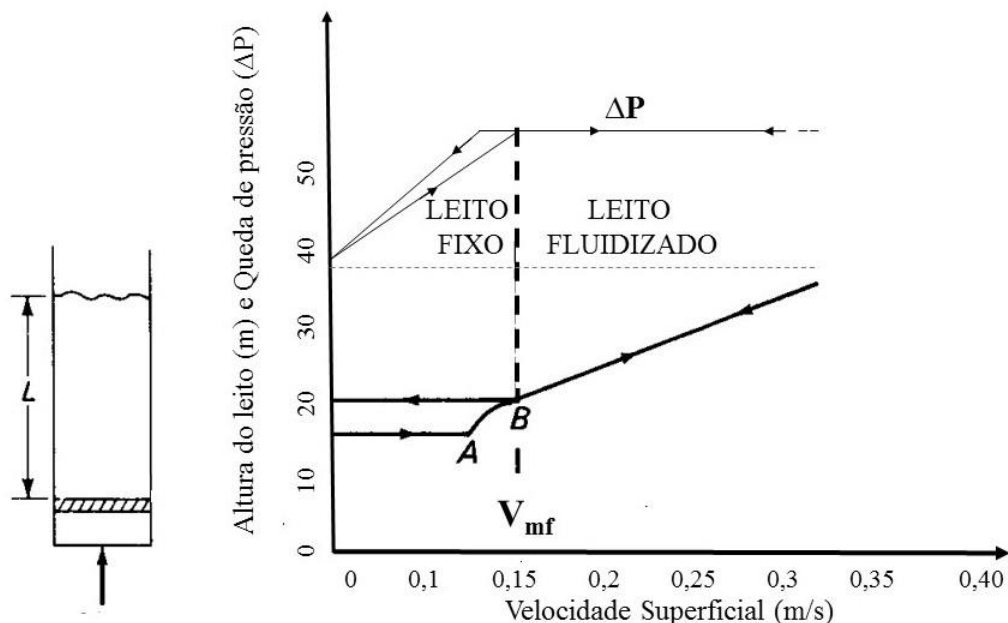
apenas a vazão ascendente do líquido, neste ponto a força de atrito entre o sólido e o líquido apenas contrabalançam o peso das partículas. Um componente vertical com força compressiva entre as partículas adjacentes desaparece e a queda de pressão em qualquer secção do leito torna-se equivalente ao peso do fluido e das partículas nessa mesma secção, este comportamento caracteriza o estágio de fluidização mínima, Figura 8 (c).

Em um sistema sólido-líquido, taxas de fluxo superior à de fluidização mínima resulta em uma suave e progressiva expansão do leito proporcionando um sistema homogêneo, denominado particularmente de leito fluidizado ou fluidização homogênea Figura 8 (d), se as taxas de fluxo forem aumentadas ainda mais a separação sólido-líquido é estabelecida e as partículas são elutriadas. Estes dois últimos estágios de fluidização (mínima e homogênea) permitem um aumento do período de armazenamento de carga elétrica pelos microrganismos exoeletrogêncos suportados nestas partículas.

Para o projeto e operação de um reator de leito fluidizado, é necessário o conhecimento de alguns parâmetros característicos, como por exemplo, a velocidade mínima de fluidização e a porosidade do leito, sendo de fundamental importância para a otimização do processo e dimensionamento do equipamento em estudo (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

A velocidade mínima de fluidização do leito de partículas (v_{mf}) foi determinada através do diagrama fluido dinâmico da altura do leito (H_{mf}) em função da velocidade superficial (v_0) do líquido que o percola, conforme Figura 9 (MACCABE *et al.*, 2005).

Figura 9. Diagrama da altura do leito *versus* velocidade de fluido



Fonte: Adaptado de MCCABE *et al.* (2005)

Sendo A o ponto que ocorre o equilíbrio entre a queda de pressão através do leito e a força que a gravidade exerce sobre as partículas, qualquer aumento de velocidade provoca o movimento das partículas. B é o ponto onde as partículas se encontram suficientemente separadas entre si, movendo-se ao longo do leito, iniciando a fluidização verdadeira. No ponto B a queda de pressão permanece constante, porém a altura do leito continua aumentando com o aumento da velocidade do fluxo e é este ponto correspondente ao da velocidade mínima de fluidização (v_{mf}) (MCCABE *et al.*, 2005).

3.4 Parâmetros químicos e eletroquímicos

3.4.1 Diferença de potencial (*ddp*), corrente elétrica e potência de uma CCM

A transferência de elétrons é estabelecida pela diferença de potencial elétrico que existe entre os componentes do ânodo e do cátodo. Os elétrons são transferidos do componente de menor potencial elétrico (agente redutor) para o de maior potencial elétrico (agente oxidante). Em um circuito elétrico sempre que houver uma diferença de potencial entre suas extremidades, ocorrerá à atuação de campos elétricos no interior do material. Os campos elétricos exercem certa força sobre os elétrons, movendo-os e assim estabelecendo uma corrente elétrica (HALLIDAY *et al.*, 2012).

A corrente elétrica produzida por uma CCM é determinada através da *ddp* da célula $V_{célula}$ (em V) entre os dois compartimentos que a compõe. A *ddp* é medida nas extremidades de uma resistência elétrica externa conhecida, R_{ext} (Ω), conforme a lei de Ôhm (Equação 7). A normalização da corrente elétrica gerada é necessária para que a performance de diferentes configurações de CCMs possam ser comparadas.

Para a realização da normalização foi utilizado a área superficial do eletrodo anódico, por ser um parâmetro conhecido do sistema, conforme Equação 8 (LOGAN, 2008).

$$I = \frac{V_{célula}}{R_{ext}} \quad (7)$$

$$I = \frac{V_{célula}}{R_{ext} \cdot (A_{ânodo})} \quad (8)$$

O acompanhamento da potência (P) ao longo do tempo consiste juntamente com a determinação da eficiência de Coulomb, às formas mais utilizadas para analisar o desempenho de uma CCM. A potência (em W) pode ser calculada através da Equação 9 e analogamente à densidade da corrente, a potência também pode ser normalizada por meio da área superficial, conforme Equação 10 (LOGAN, 2008).

$$P = (V_{\text{célula}} * I) \quad (9)$$

$$P = \frac{(V_{\text{célula}} * I)}{A_{\text{ânodo}}} \quad (10)$$

3.4.2 Eficiência de Coulomb

A eficiência de Coulomb (EC) consiste em um dos principais parâmetros de avaliação do desempenho de uma CCM, pois ela expressa a fração de carga transferida para o circuito em função da quantidade total de carga disponível no DE. Na operação de um reator em batelada, a EC pode ser calculada através da Equação 11 (LOGAN, 2008).

$$EC = \left(\frac{I * M * t}{b * V_{\text{an}} * F * \Delta DQO} \right) \quad (11)$$

Sendo I a máxima densidade de corrente ($A \cdot m^{-2}$), M a massa molar do O_2 ($g \cdot mol^{-1}$), t o tempo de duração da operação em batelada (s), b a quantidade total de elétrons que pode ser oxidada, V_{an} o volume de solução no compartimento anódico (m^3), F a constante de Faraday e ΔDQO ($g \cdot L^{-1}$) é a DQO de entrada menos a DQO de saída (após 24h).

A DQO é utilizada para a determinação do teor de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra pela ação de um composto químico conhecido com forte poder oxidante (LOGAN, 2008). Sua determinação é muito utilizada na caracterização de efluentes. Conforme as necessidades do sistema experimental, se pode utilizar métodos colorimétricos e titulométricos, segundo Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1995).

3.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em uma técnica de caracterização elétrica. Ela permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos correlacionados ocorre em diferentes velocidades. Fornecendo uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução.

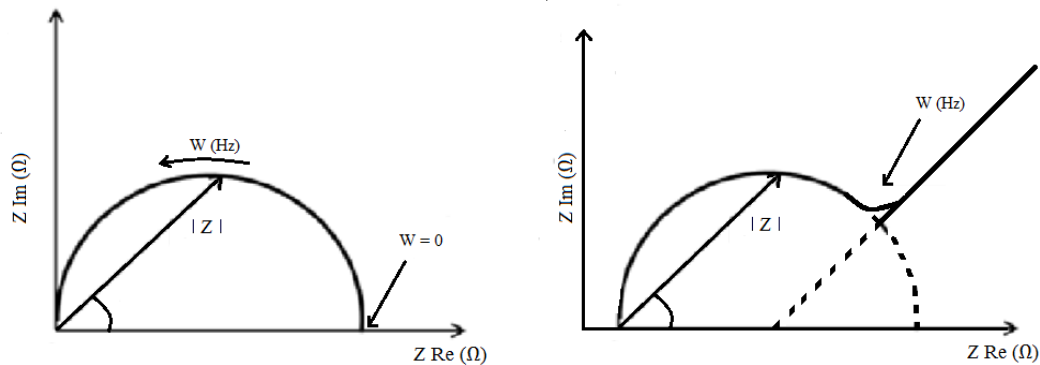
O estudo de sistemas particulares envolve a busca por uma forma representativa dos valores obtidos na medida da EIE para todo o intervalo de frequência. A resposta do sistema modelo investigado é obtida através de uma perturbação senoidal genérica de amplitude (A) e velocidade angular. A medida da EIE consiste em um procedimento simples realizado com o auxílio de um instrumento, como o potenciostato (HE; MANSFELD, 2008).

Um dos eletrodos serve como eletrodo de trabalho (ET) e o outro atua como eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE). O potenciostato é programado para determinar os espectros de impedância numa ampla faixa de frequência, geralmente de 1 mHz a 100 kHz. Para estudos de uma CCM, valores em torno de 1 e 5 mHz são o suficiente com o limite mínimo de frequência obtendo assim informações mais precisas (HE; MANSFELD, 2008).

A medida da EIE tem como objetivo inicial ao se estudar uma CCM, caracterizar os sistemas resistivos, obtendo a resistência intrna (R_{int}) do mesmo. Pois segundo Manohar *et al.* (2008) e Logan (2006), quando a R_{ext} se iguala a R_{int} melhor é o desempenho da CCM. Os resultados da medida de impedância podem ser representados, através do diagrama de Nyquist e dos diagramas de Bode.

O diagrama de Nyquist (Figura 10) consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor impedância para uma determinada frequência (Hz). Ele é um plano complexo de coordenadas cartesianas sendo o eixo das ordenadas sua parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) em função do eixo das abcissas sua parte real (termos resistivos). A impedância no limite de alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$) é a resistência ôhmica (R_{ohm}) e no limite mínimo de frequência ($\omega \rightarrow 0$) corresponde a resistência de transferência de carga (R_{tc}) (HE; MANSFELD, 2008).

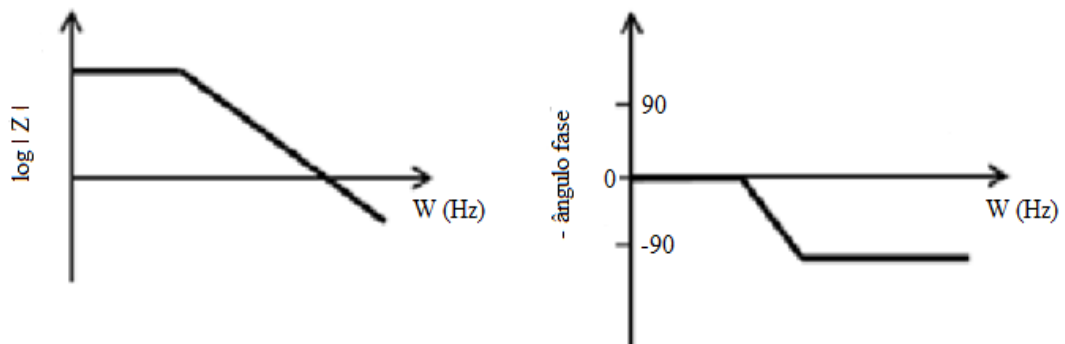
Figura 10. Diagrama de Nyquist



Fonte: Adaptado de SEKAR; RAMASAMY (2013)

Uma inconveniência do diagrama de Nyquist consiste no fato que a frequência não pode ser lida simplesmente ao se observar a curva do diagrama. Dessa forma, os resultados da análise de EIE, podem ser explicitados pelo diagrama de Bode, sendo a impedância expressa pelo seu módulo $|Z|$ e pelo negativo do ângulo de fase (Θ), ambos representados no eixo y e os dois em função do logarítmico da frequência (Hz), conforme podem ser observados nas Figuras 11 (a) e 11 (b) respectivamente. Em baixas frequências o sistema é regido pelas resistências de polarização (ou resistência de transferência de carga) e resistência ôhmica, já em altas frequências há o prevalectimento resistivo da transferência de carga (HE; MANSFELD, 2008).

Figura 11. Diagrama de Bode (a) log do módulo da impedância $|Z|$; (b) ângulo de fase (Θ), ambos em função da frequência (w)

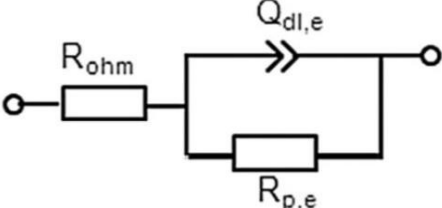
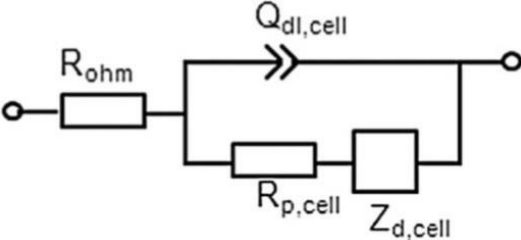
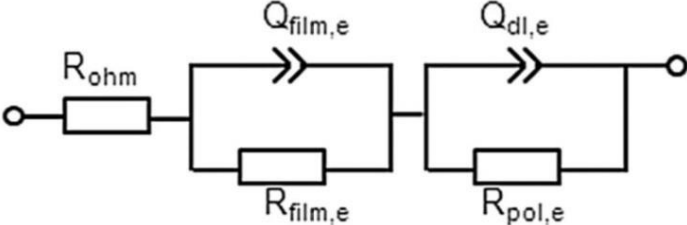
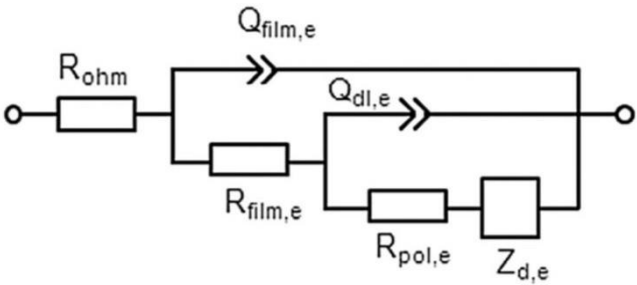
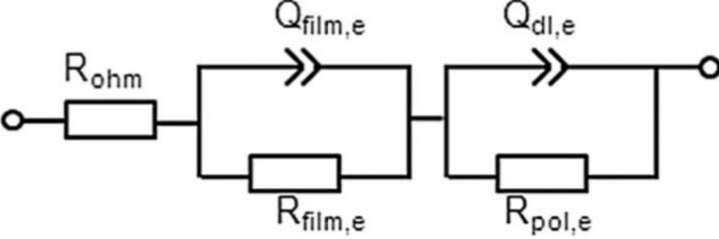


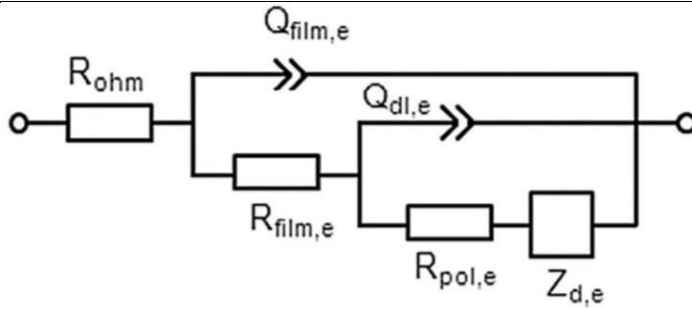
Fonte: Adaptado SEKAR; RAMASAMY, 2013

Os circuitos equivalentes (CEs) representam o comportamento elétrico do sistema em estudo. Muitos circuitos equivalentes (CEs) vêm sendo propostos, conforme apresentados na Tabela 2. Estes são constituídos de elementos elétricos comuns, como resistores, capacitores e

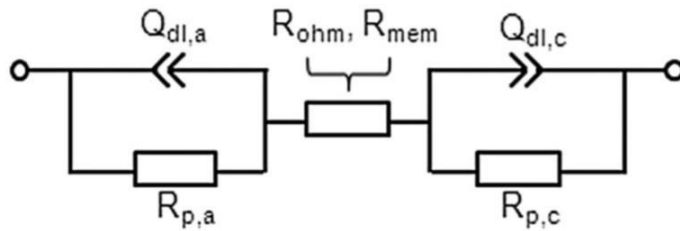
indutores. Além destes elementos mencionados á um elemento de fase constante (CPE) que geralmente substitui a capacitância em CEs, devido às condições não homogêneas (SEKAR; RAMASAMY, 2013).

Tabela 2 - Exemplos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para representar o comportamento elétrico de CCMs

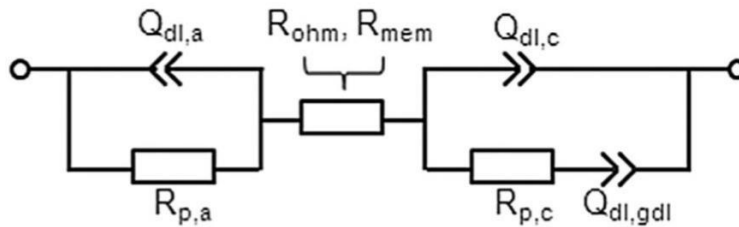
Circuitos Equivalentes	Referências
	<p>Liu <i>et al.</i>, 2011; He <i>et al.</i>, 2006; S. Srikanth; Marsili, 2008; Ha <i>et al.</i>, 2010.</p>
	<p>Manohar <i>et al.</i>, 2008; Zhang <i>et al.</i>, 2011; Sun <i>et al.</i>, 2010.</p>
	<p>Aulenta 2010; He <i>et al.</i>, 2006; Dluglecki <i>et al.</i>, 2010.</p>
	<p>Jung <i>et al.</i>, 2011.</p>
	<p>Ramasamy <i>et al.</i>, 2008.</p>



Rodrigo *et al.*, 2007;
Kim *et al.*, 2009.



Liang *et al.*, 2007;
He, *et al.*, 2008; He
et al., 2006; Wang *et al.*, 2009.



You *et al.*, 2007

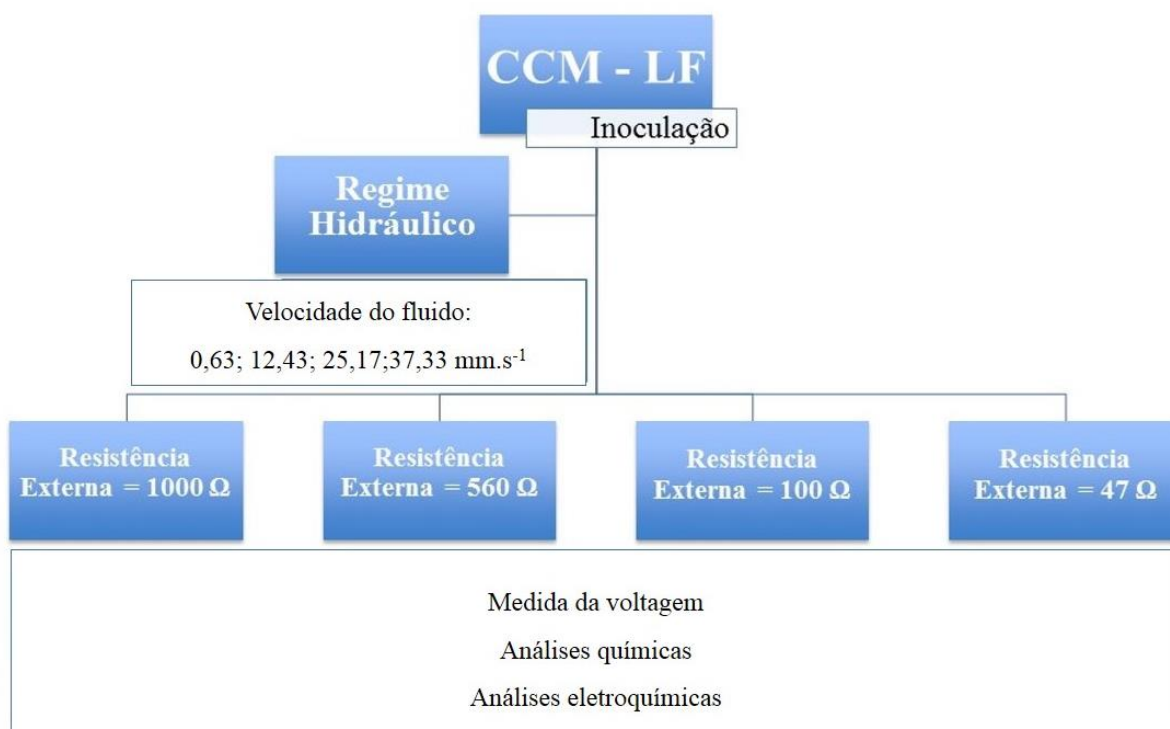
Fonte: Adaptado de DOMINGUES-BENETTON, 2012

Onde: R_{ohm} a resistência ôhmica; Q_{dl} é o elemento de fase constante associada à dupla camada; e corresponde ao eletrodo; R_p é a resistência de polarização; Z_d é a impedância de Warburg; Q_{film} é o elemento de fase constante, associado a um filme desenvolvido no eletrodo; R_{film} é a resistência respectiva ao filme desenvolvido no eletrodo; R_m é a resistência da membrana; a, corresponde ao eletrodo anódico e c, corresponde ao eletrodo catódico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para um melhor entendimento das etapas que foram realizadas para a concretização do presente trabalho, um esquema com as principais passos executados, pode ser observado, na Figura 12.

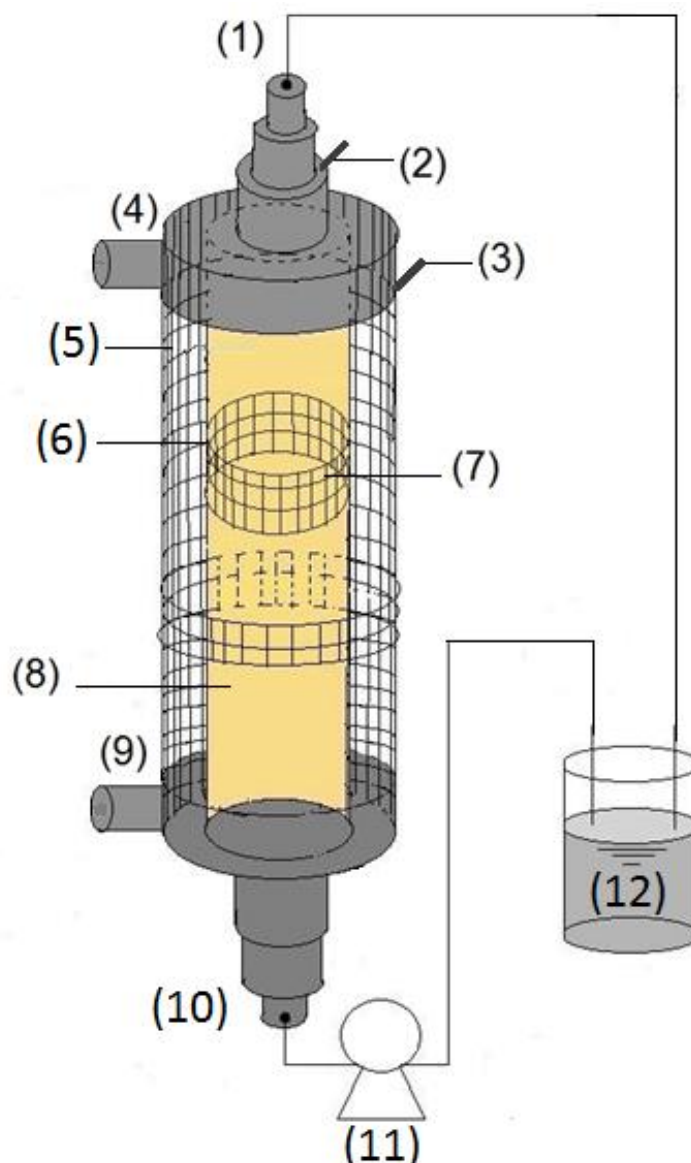
Figura 12. Andamento do processo experimental



4.1 Confeção da Célula Combustível Microbiana

O projeto e confecção do reator utilizado no presente trabalho foram realizados no Laboratório de Controle Ambiental, da Escola de Química e Alimentos (EQA), da Universidade Federal do Rio Grande, RS, conforme pode ser observado na Figura 13.

Figura 13. Ilustração do reator



Onde: 1 = Saída do líquido fluidizante (meio de cultivo), 2 = Terminal anódico, 3 = Terminal catódico, 4 = Entrada fluido aceitador de elétrons, 5 = Tela de aço inoxidável externa a membrana, 6 = Membrana, 7 = Tela de aço inoxidável interna a membrana, 8 = eletrodo de grafite no interior do cilindro interno (ânodo), 9 = Saída do fluido aceitador de elétrons, 10 = Entrada do líquido fluidizante (fluxo ascendente), 11 = Bomba peristáltica e 12 = Tanque de alimentação, com 1 L de capacidade.

O reator foi confeccionado, com dois cilindros concêntricos, sendo o cilindro interno correspondente ao ânodo com 1,77 cm de diâmetro (Modelo: DMC-100, Marca: CIENLAB) e o externo correspondente ao cátodo da CCM-LF, com 4 cm de diâmetro, conforme a Figura 13. A altura total da célula foi de 20 cm e a altura correspondente ao leito fixo foi de 6,5 cm. O compartimento anódico apresentou uma área interna total de 2,45 cm² e a capacidade total do compartimento catódico foi de 210 mL.

A configuração da CCM-LF na forma concêntrica é comumente aplicada a processos com compostos que necessitam ser oxidados ou ser reduzidos, agregando valor ao processo de geração de eletricidade. Adicionalmente, permite associar também o processo de dessalinização juntamente ao tratamento de resíduos e a geração de energia (ZHOU *et al.*, 2012).

Os compartimentos foram separados por uma membrana catiônica (CMI-7000S - Membranas International Inc.). Uma tela de aço inox (304, 32 mesh, fio 0,25mm - TEGAPE) foi utilizada como coletor de corrente elétrica estando localizada no interior do ânodo e do cátodo. Esta tela envolvia a membrana internamente e externamente e também foi utilizada como distribuidor do fluxo, localizada na base do compartimento do ânodo.

Para compor o eletrodo da célula foram acrescentados ao ânodo 18g de partículas de grafite. Segundo Logan (2008), o material mais versátil na construção dos eletrodos é o carbono, pois o mesmo está disponível em várias formas, como por exemplo: placas, hastes, grânulos, fibroso como feltro e espuma ou como carbono vítreo e ainda possui as características desejáveis de um bom acceptor de elétrons.

O reator foi operado em batelada de 24 h utilizando meio de cultivo como fluido passante pelo leito de grafite em sentido ascendente. O fluxo foi mantido durante toda a batelada com o auxílio de uma bomba peristáltica que recirculava o meio de cultivo na câmara anódica. Após estabilização da ddp medida, a resistência externa que compõe o circuito foi alterada de 10 em 10 dias, desde o valor inicial de 1000 Ω até o valor 47 Ω , para cada velocidade do fluxo ascendente avaliada, compondo ciclos de 40 dias para cada condição experimental, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - A tabela apresenta o tempo de operação e cada variação de parâmetro externo

Condição experimental	*Tempo experimental total (dias)	Resistências externas**				Velocidade fluido (mm.s ⁻¹)
		1000	560	100	47	
I	40	1000	560	100	47	0,63
II	40	1000	560	100	47	12,43
III	40	1000	560	100	47	25,17
IV	40	1000	560	100	47	37,33

*Tempo após estabilização da ddp medida, correspondente a cada velocidade em estudo;

** Tempo de operação em cada uma das resistências foi de 10 dias.

A temperatura do sistema foi mantida a 35 °C em câmara termostatizada (Eletrolab. EL 101/2). O monitoramento da atividade do íon hidrogênio (H⁺), foi realizado diariamente após alimentação, utilizando um pHmetro (TEKNA, T -1000), sendo o pH mantido entre 6,5 a 7,5 (HCl, 1N).

4.2 Inoculação e Meio de Cultivo

A CCM-LF foi inoculada com 20 mL do sedimento recolhido no canal de acesso do Porto de Rio Grande, RS. O meio de cultivo empregado ao compartimento anódico, apresentava em sua composição NaHCO₃ (2,5 g.L⁻¹), CaCl₂.2H₂O (0,1 g.L⁻¹), KCl (0,1 g.L⁻¹), NH₄Cl (1,5 g.L⁻¹), NaH₂PO₄.H₂O (0,6 g.L⁻¹), Na₂HPO₄.12 H₂O (1,87 g.L⁻¹), NaCl (0,1 g.L⁻¹), MgCl₂.6H₂O (0,1 g.L⁻¹), MgSO₄.7H₂O (0,1 g.L⁻¹), MnCl₂.4H₂O (0,005 g.L⁻¹), Na₂MoO₄.2H₂O (0,001 g.L⁻¹), extrato de levedura (0,05 g.L⁻¹) e acetato de sódio 5 g.L⁻¹ como fonte de carbono.

A alimentação foi realizada diariamente, sendo substituído um tanque estoque localizado na lateral do reator de 1 L de capacidade, contendo o meio de cultivo (líquido fluidizante). No compartimento catódico seu volume foi preenchido com uma solução de ferricianeto de potássio (K₃Fe(CN)₆) 50 mM, constituindo o acceptor final de elétrons, sendo também substituído diariamente.

4.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada através do método colorimétrico de refluxo fechado, descrito no Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1995). Para as leituras da absorbância foi utilizado o biospectro, Espectrofotômetro SP-22. Os resultados obtidos de DQO, foram submetidos ao cálculo de eficiência de remoção (ER), utilizando a Equação 12.

$$ER = \left(\frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \right) \times 100 \quad (12)$$

sendo DQO_i a demanda química de oxigênio inicial e DQO_f a Demanda química de oxigênio na saída, após um ciclo de 24h.

4.4 Ensaio fluidodinâmico

Foi confeccionado uma réplica do compartimento anódico de vidro com mesmas dimensões e área ($2,45 \text{ cm}^2$). As vazões foram medidas em triplicata com o auxílio de uma proveta graduada para a leitura do volume (ml) e de um cronometro digital para o controle do tempo (s) utilizando uma bomba peristáltica (Modelo: DMC-100 - Marca: CIENLAB). As velocidades aplicadas foram determinadas dividindo cada uma das vazões medidas pela área da seção cilíndrica ($2,45 \text{ cm}^2$), conforme a Tabela 4. As mesmas velocidades foram utilizadas para a determinação da curva fluidodinâmica.

Tabela 4 - Velocidades (ou vazão) do fluxo ascendente utilizadas para a visualização dos estágios fluidodinâmicos

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V (mm.s^{-1})	0,63	6,20	12,43	19,06	25,17	30,65	37,33	44,21	50,5	56,59	63,43
Q (mL.min^{-1})	9,0	90,0	180,0	280,0	360,0	450,0	540,0	650,0	745,0	835,0	935,0

4.5 Caracterização das partículas de grafite

4.5.1 Tamanho de partícula

O tamanho das partículas de grafite foi determinado pelo método de peneiramento, onde o material moído em moinho de bolas (Modelo Wiley, Filadelfia, USA) foi separado por um conjunto de peneiras padrão série Tyler (GRANU TEST, BRASIL) com a numeração 12, 14, 24, 28 e 32 (0,5 mm a 1,4 mm).

Foi utilizada uma massa de 155 g de amostra (grafite) e cinco peneiras, as quais foram submetidas à vibração manual, devido às características quebradiças da amostra. As peneiras foram pesadas antes e após o processo de separação, usando uma balança analítica (Modelo AW220, Marter, Filipinas). O ensaio granulométrico possibilitou a determinação da fração mássica retida em cada peneira (x_r), da fração retida acumulada (x_{ra}) e da fração passante (x_p), conforme Equações 13,14 e 15 respectivamente.

$$x_r = \left(\frac{m_{amostra}}{m_{total}} \right) \quad (13)$$

$$X_{ra} = (x_{r1} + x_{r2}) \quad (14)$$

$$x_p = (1 - x_{ra}) \quad (15)$$

Através do ensaio granulométrico, foi possível calcular o diâmetro médio de Sauter (d_{ps}), através da relação entre a fração mássica retida na peneira i (x_i) e o diâmetro médio (d_{im}) entre duas peneiras consecutivas (d_{im}), de acordo com as Equações 16 e 17 respectivamente.

$$d_{ps} = \left(\frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{im}}} \right) \quad (16)$$

$$d_{im} = \frac{d_{-n} + (d_{+n})}{2} \quad (17)$$

4.5.2 Massa específica (ρ)

A massa específica real (ρ_r) foi determinada através da técnica de picnometria. Nas condições: temperatura média 27°C, álcool etílico foi utilizado como padrão de densidade ($\rho = 0,783 \text{ kgL}^{-1}$). Após o procedimento a ρ_r foi calculada conforme Equação 18. Sendo m_s a massa de sólido (grafite) e V_s o volume.

$$\rho_r = \left(\frac{m_s}{V_s} \right) \quad (18)$$

A massa específica aparente ρ_{ap} foi calculada conforme Equação 19, sendo m_t a massa total de grafite e V_t o volume ocupado pelas partículas pesadas.

$$\rho_{ap} = \left(\frac{m_t}{V_t} \right) \quad (19)$$

4.5.3 Porosidade ou fração de vazio

A porosidade relaciona o volume ocupado pelos poros e/ou vazios com o volume total da amostra, sendo calculada conforme a Equação 20. E na condição de fluidização mínima, foi calculada conforme Equação 5.

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho_p}{\rho_r} \right) \right] \quad (20)$$

4.6 Caracterização Eletroquímica

A ddp da CCM-LF foi monitorada por um microcontrolador Arduino, responsável pela aquisição e registro dos dados obtidos a cada 2 min. Com os dados medidos foi possível o acompanhamento cinético, da densidade de potência e da densidade de corrente geradas durante todo o período experimental.

4.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para a determinação dos parâmetros eletroquímicos como resistência ôhmica (R_{ohm}) e resistência a transferência de carga (R_{ch}) foram realizadas aplicando se um potenciostato (PALMSENS _ Palmensens3). A faixa de frequência utilizada foi de 1 mHz a 20 kHz, correspondendo a um tempo de varredura de 3:34 h de duração. O ER assim como o contra eletrodo (CE) consistiram no terminal catódico, já o eletrodo de trabalho (ET) o terminal anódico. Esta análise foi realizada para cada uma das condições estudadas.

4.7 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas de grafite que compoz o eletrodo anódico, foram verificadas no início do processo experimental, através da análise de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO). As amostras foram metalizadas com ouro e foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV e faixa de magnificação variando de 30 a 10.000 vezes.

4.8 Análise estatística

Os resultados obtidos na análise experimental referentes a corrente (I) e potência (P) em todas as condições em estudo foram comparados usando o teste de Tukey de diferença de médias, utilizando o *software Statistica 7.0* (StatSoft, EUA). Os valores foram considerados significativos a um nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Definição das etapas de leito fixo, leito expandido e de leito fluidizado

O comportamento fluidodinâmico de qualquer sistema reacional, ou não, depende principalmente do tipo de partícula, da geometria do sistema e das vazões aplicadas. Neste contexto, foi realizada a caracterização das partículas de grafite utilizadas como eletrodo da CCM-LF. As partículas foram adquiridas em comércio específico, em sacos de 80 kg e diâmetro médio de 2 mm. Uma alíquota de 2 kg de grafite foi moída e uma parcela (155 g), foi utilizada para a caracterização, a Figura 14, demonstra as partículas de grafite moídas.

Figura 14. Partículas de grafite moídas



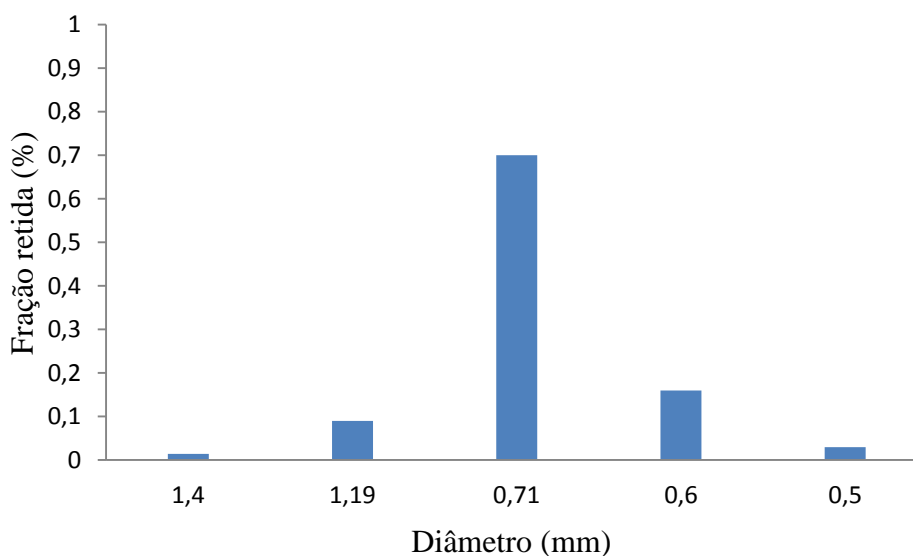
Primeiramente foi determinada a distribuição granulométrica das partículas com o auxílio das Equações 13, 14 e 15, foi calculada a fração mássica retida em cada peneira (x_r), a fração retida acumulada (x_{ra}) e a fração passante (x_p), conforme Tabela 5. A faixa de tamanho das partículas variou entre 0,5 e 1,4 mm, porém 70% destas ficaram retidas na peneira com abertura de 0,71 mm.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica das partículas de grafite utilizadas como eletrodo anódico

Tyler	Abertura (mm)	X _r	X _{ra}	X _p
12	1,4	0,01	0,1	0,99
14	1,19	0,09	0,78	0,22
24	0,71	0,69	0,85	0,15
28	0,6	0,16	0,19	0,81
32	0,5	0,03	0,04	0,96
Fundo	-	0,01		

Esta dispersão pode ser melhor observada na Figura 15, que relaciona o diâmetro médio de abertura das peneiras com a fração retida em cada peneira.

Figura 15. Distribuição granulométrica das partículas de grafite utilizadas como eletrodo anódico



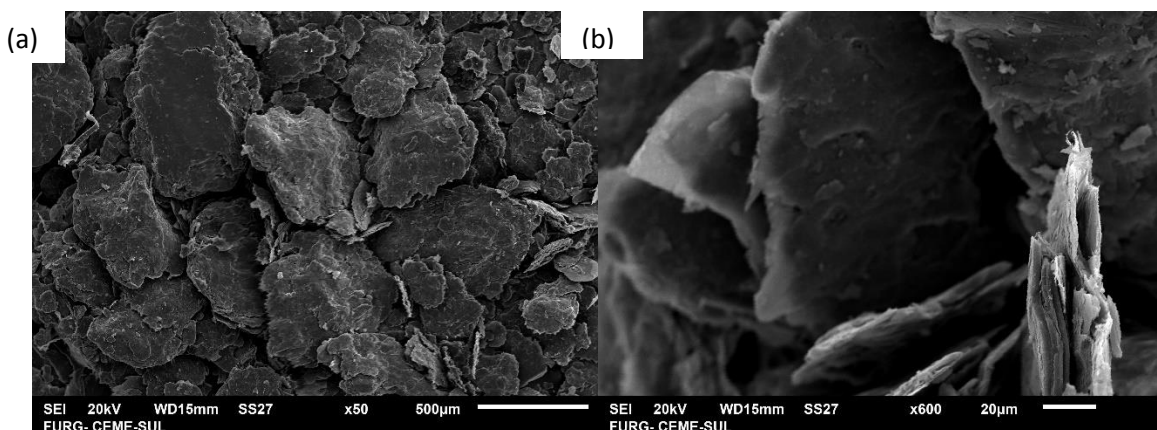
Apartir destas distribuições foi calculado o diâmetro médio de Sauter, conforme Equações 16 e 17. Sendo encontrado o valor igual à 0,65 mm, o diâmetro foi utilizado para o cálculo da área superficial do eletrodo. A área superficial encontrada equivalente a uma única partícula foi de $1,32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Foram retiradas das 18 g de partículas de grafite, três alíquotas de 1 g. Com o auxílio de uma pinça, sobre um fundo branco foi manualmente contado o número

de partículas correspondente a 1 g de amostra e posteriormente foi calculada a área total correspondente as 18 g de grafite, sendo equivalente a $2,45 \text{ cm}^2 (\pm 0,11)$.

Este valor foi utilizado para o cálculo da densidade de corrente e densidade de potência na normatização dos resultados. A escolha de materiais granulares proporciona maior área superficial, favorecendo o crescimento do biofilme e consequentemente trazendo benefícios ao potencial global gerado na CCM-LF. Além disso, trazem maior viabilidade econômica no processo e maiores perspectivas para um futuro aumento de escala dos reatores (ZHOU *et al.*, 2012).

A morfologia das partículas de grafite foi determinada após visualização das imagens obtidas pela análise de MEV. Na Figura 16 (a, b) foi possível observar que as partículas de grafite apresentaram uma estrutura morfológica rugosa e heterogênea.

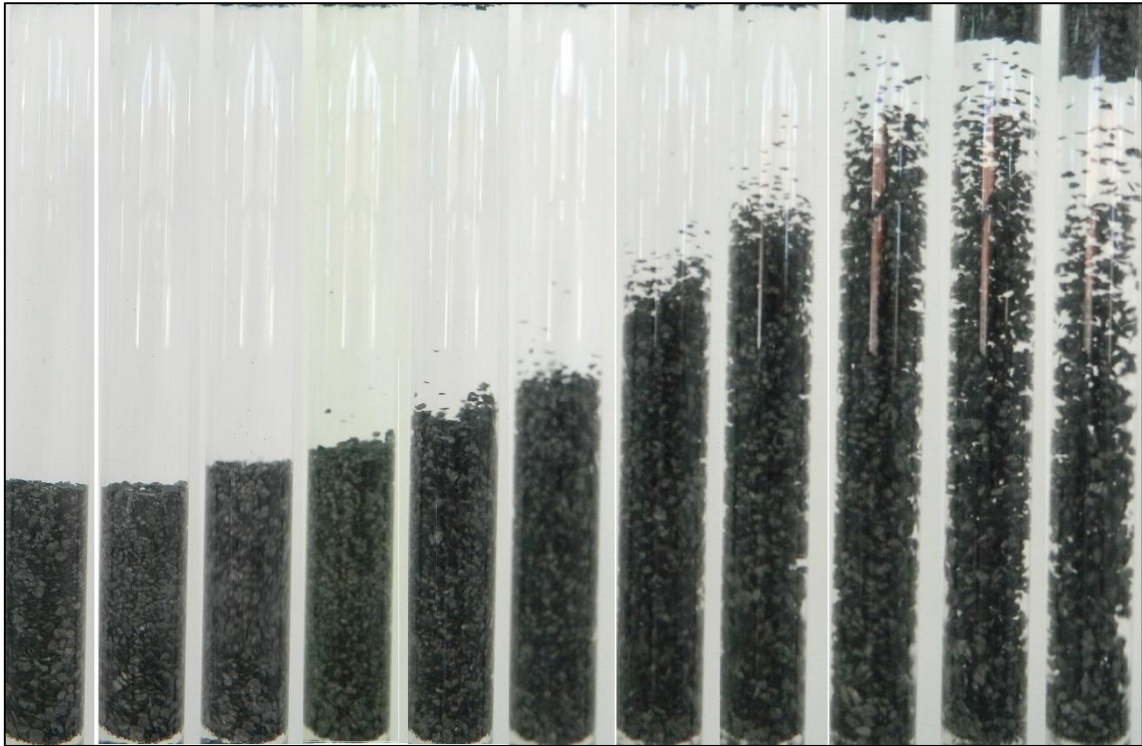
Figura 16. Imagens de MEV



A densidade média encontrada através do ensaio de picnometria para as partículas de grafite foi de $2,14 \text{ kg.L}^{-1}$. Valor este coerente ao encontrado por Perry (1999), sendo igual a $2,16 \text{ kg.L}^{-1}$. No projeto e operação de um reator de leito fluidizado é necessário o conhecimento de alguns parâmetros característicos, como a porosidade do leito que é de fundamental importância para a caracterização do processo (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

A porosidade ou fração de vazio encontrada para a CCM-LF operando à $0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ (leito fixo) foi de 51% e na mínima fluidização ($25,17 \text{ mm.s}^{-1}$) aumentou para 88%. Segundo Deeke (2014), frações de vazio em leito fixo, entre 40% e 60%, são normalmente utilizadas em reatores de leito fluidizado. Após caracterização física, foi determinada a relação entre as velocidades do fluxo ascendente (mm.s^{-1}) e a altura do leito (m). Na Figura 17, foram demonstrados os estágios fluidodinâmicos, que permitiram a visualização do comportamento das partículas frente as velocidades utilizadas no presente trabalho para operação da CCM-LF.

Figura 17. Análise visual dos estágios do processo

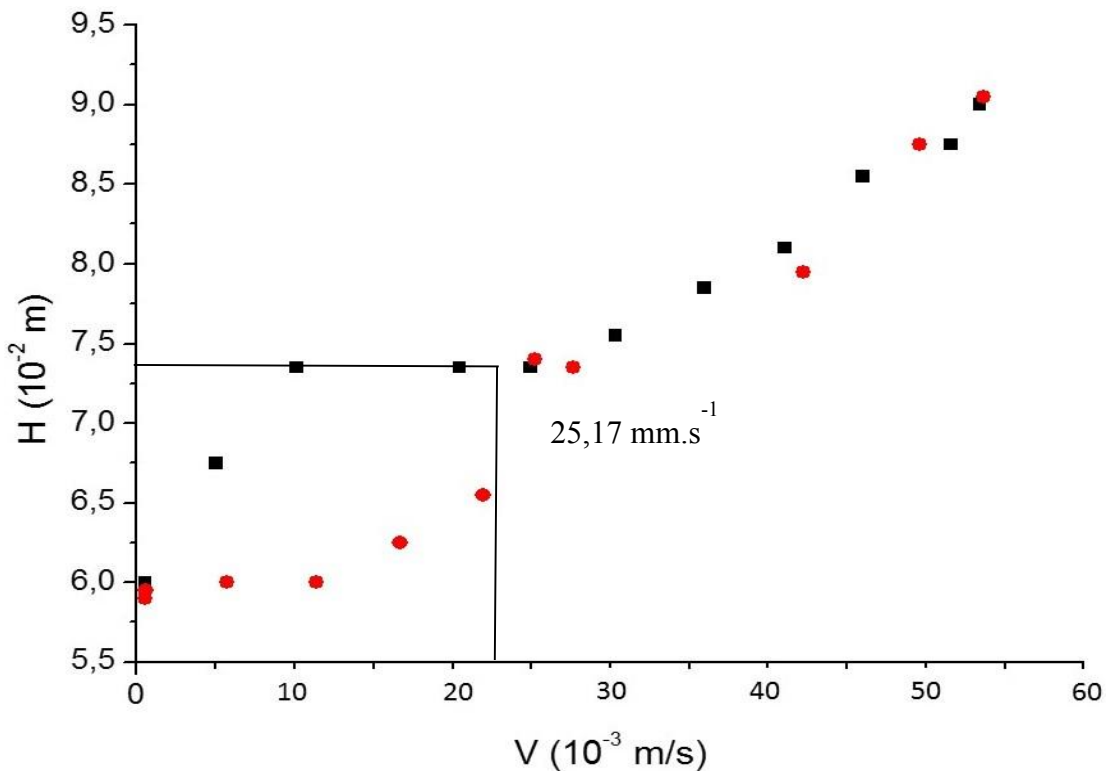


(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11)

Os pontos 1 e 2 ilustram o estágio de leito fixo, correspondente as velocidades de $0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ e $6,20 \text{ mm.s}^{-1}$ as partículas se encontram imóveis (empacotadas). Nos pontos 3, 4 e 5 ($12,43 \text{ mm.s}^{-1}$, $19,06 \text{ mm.s}^{-1}$ e $25,17 \text{ mm.s}^{-1}$ respectivamente) as partículas iniciam um certo movimento, caracterizando a expansão do leito e início de um movimento caótico, onde as partículas apresentam o comportamento de um líquido, levando à fluidização mínima. Os pontos 6, 7 e 8 referentes as velocidades de $30,65 \text{ mm.s}^{-1}$, $37,33 \text{ mm.s}^{-1}$ e $44,21 \text{ mm.s}^{-1}$, ilustram o estágio de fluidização verdadeira ou propriamente dita. Nos demais pontos: 9, 10 e 11 ($50,5 \text{ mm.s}^{-1}$, $56,59 \text{ mm.s}^{-1}$ e $63,43 \text{ mm.s}^{-1}$ respectivamente) se pode observar que iniciou o processo de separação (elutriação), conforme a Figura 17.

De acordo com Kaminare (2006), a velocidade mínima de fluidização (V_{mf}) foi determinada através do gráfico da Figura 18. Sendo o ponto correspondente a intersecção entre a curva crescente (ida) e a curva decrescente (volta) (descida ● e subida ■) o ponto de mínima fluidização. A velocidade de mínima fluidização foi correspondente ao valor da velocidade de $25,17 \text{ mm.s}^{-1}$.

Figura 18. Curva fluidodinâmica referente a expansão do leito *versus* velocidade superficial do fluido



As velocidades utilizadas para o procedimento experimental na CCM-LF confeccionada foram variadas de $0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ correspondendo ao estágio de leito fixo, $12,43 \text{ mm.s}^{-1}$ caracterizando o estágio de expansão do leito, $25,17 \text{ mm.s}^{-1}$ sendo a velocidade de mínima fluidização e $37,33 \text{ mm.s}^{-1}$ correspondendo ao leito no estágio de fluidização homogênea.

5.2 Operação fluidodinâmica

A CCM-LF foi operada inicialmente a $0,63 \text{ mm.s}^{-1}$, após à $12,43 \text{ mm.s}^{-1}$, $25,17 \text{ mm.s}^{-1}$ e finalmente a $37,33 \text{ mm.s}^{-1}$, permanecendo em cada uma dessas vazões por 40 dias. Passando pelos estágios de leito fixo, leito expandido, fluidização mínima e fluidização propriamente dita. O acompanhamento da densidade de corrente (I) e da densidade de potência (P) ao longo dos regimes pode ser observado nas Figuras 19, 21, 22, 24, 25, 27, 28 e 30 respectivamente.

Pode ser observado nas figuras de acompanhamento cinético tanto da densidade de corrente quanto a densidade de potência para todas as condições em estudo, principalmente quando a R_{ext} era de 100Ω e 47Ω , que ao longo do dia a voltagem da célula decrescia consideravelmente, chegando muitas vezes próxima de zero. Tal comportamento foi

diariamente sucedido quando a célula era alimentada (cátodo) foi possível constatar que a velocidade de oxidação do doador de elétrons ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) era superior a de degradação do substrato (meio acrescido de 5 g.L^{-1} de acetato), pois após sua substituição imediatamente a voltagem chegava ao seu ápice do dia se mantendo constante até seu esgotamento.

Este comportamento foi semelhante ao relatado por Sekar; Ramasamy (2013), afirmando que em regiões de baixa frequência o diagrama de Bode demonstrou que a resistência de polarização (ou de transferência de carga) do cátodo é bem menor do que a resistência de polarização do ânodo, ou seja, a taxa de redução do oxigênio (aceptor de elétrons) no o cátodo é muito mais rápido do que a taxa de oxidação do lactato (doador de elétrons) no ânodo.

Para esboçar o comportamento descrito acima, foram graficados o andamento da densidade de corrente ao longo de um dia. Conforme as Figuras 20 (a), (b), (c) e (d) correspondentes a operação na velocidade de leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$), sendo (a) correspondente a R_{ext} de 1000Ω , (b) 560Ω , (c) 100Ω e (d) 47Ω , da mesma forma para as velocidades de leito expandido ($12,43 \text{ mm.s}^{-1}$), conforme Figuras 23 (a), (b), (c) e (d), para a condição de mínima fluidização e fluidização propriamente dita, ilustrados pelas Figuras 26 (a), (b), (c) e (d) e 29 (a), (b), (c) e (d) respectivamente.

Figura 19. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ sendo: (a) com $R_{ext} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{ext} = 560 \Omega$, (c) com $R_{ext} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{ext} = 47 \Omega$

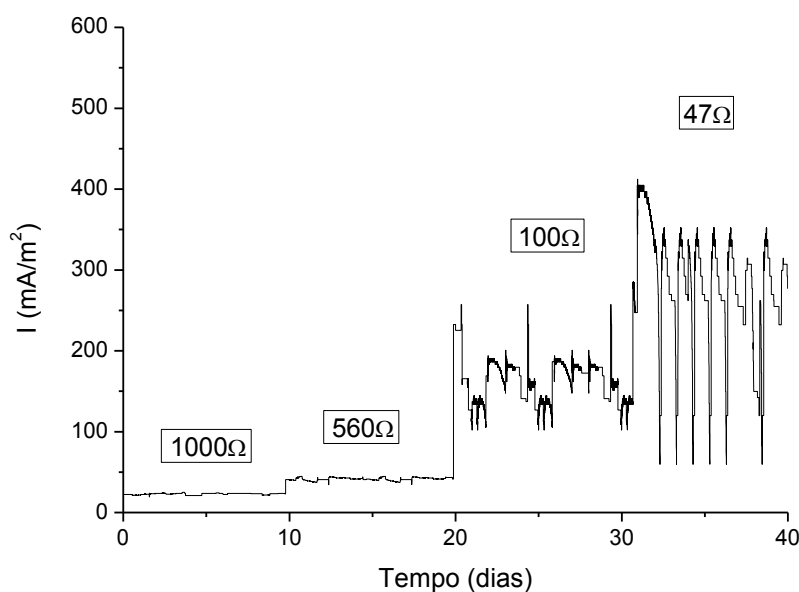


Figura 20. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$

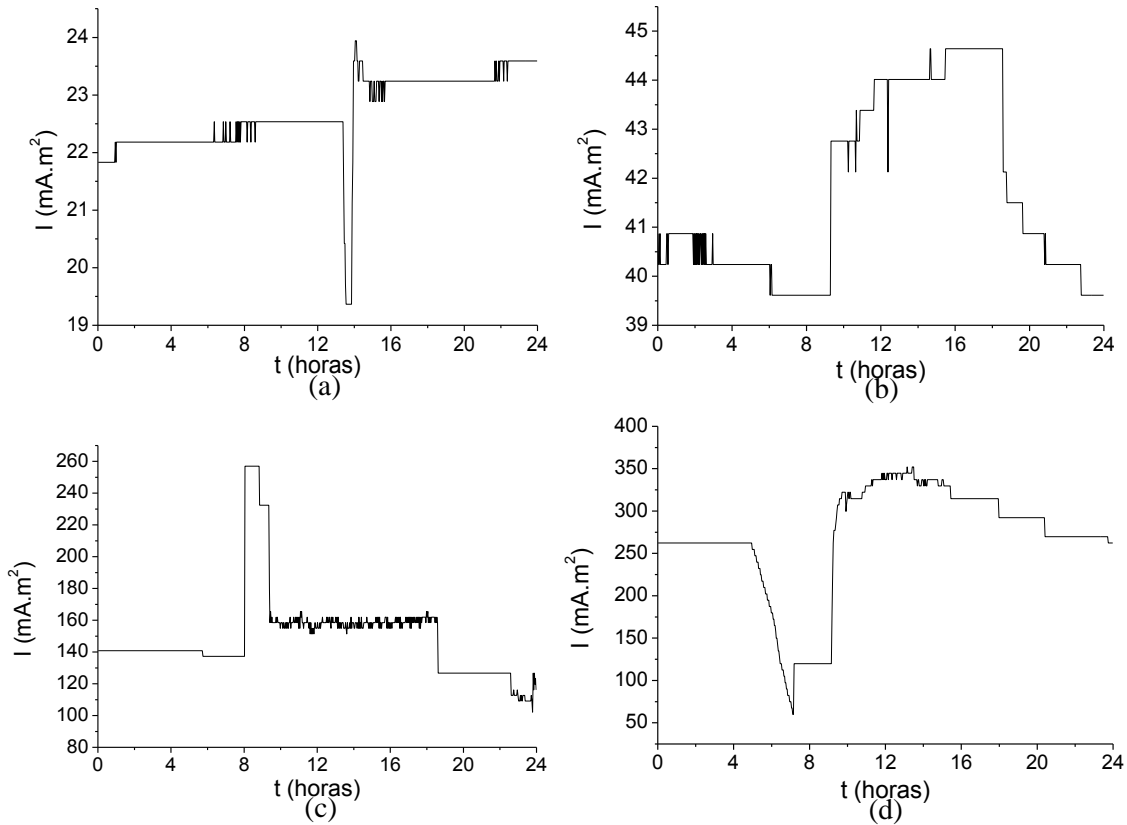


Figura 21. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$

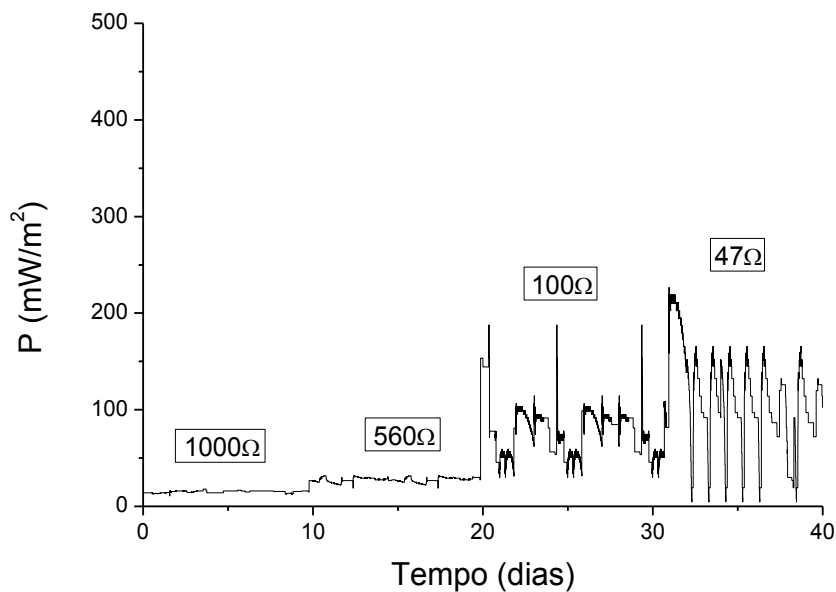


Figura 22. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$

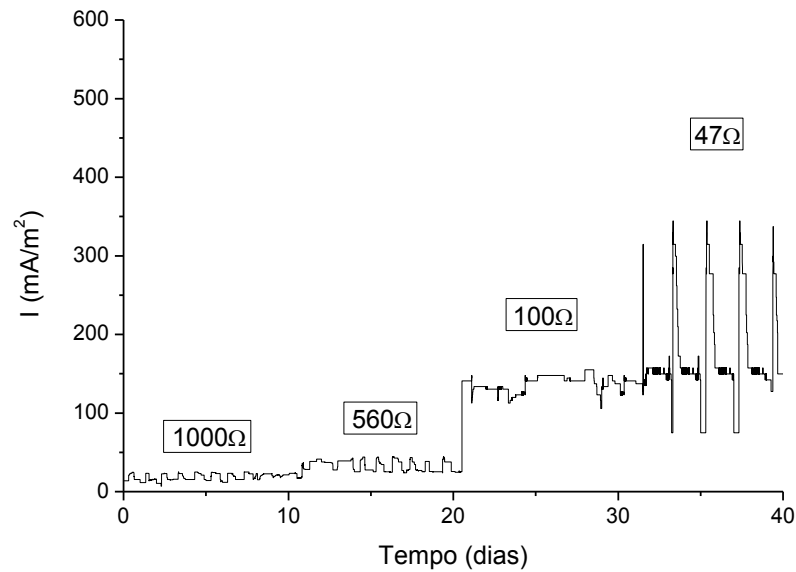


Figura 23. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$

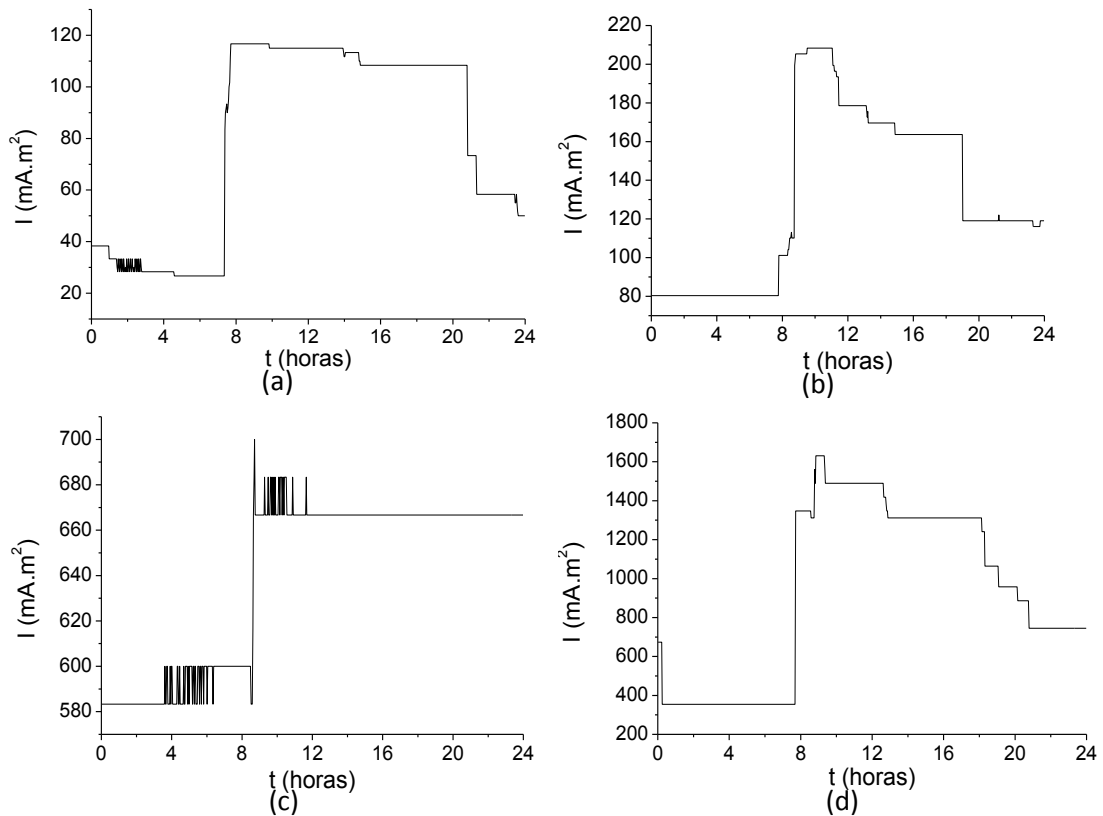


Figura 24. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$

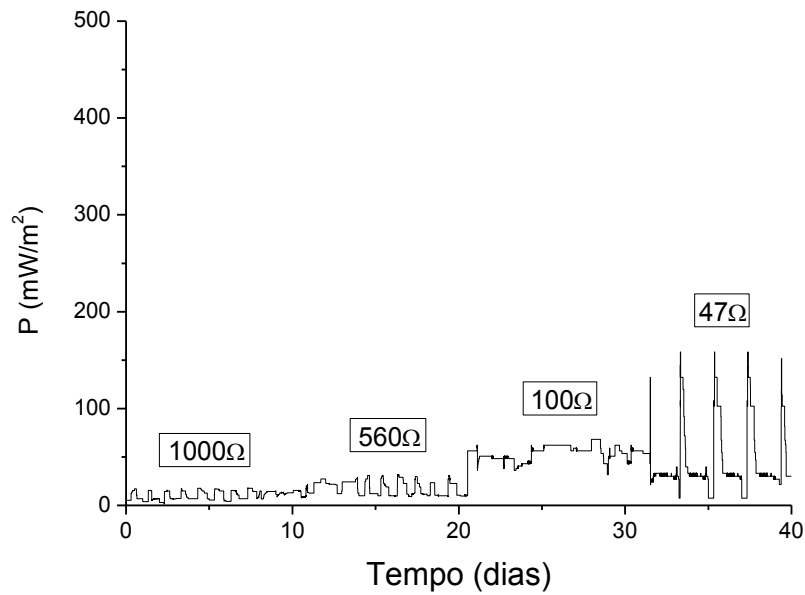


Figura 25. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$

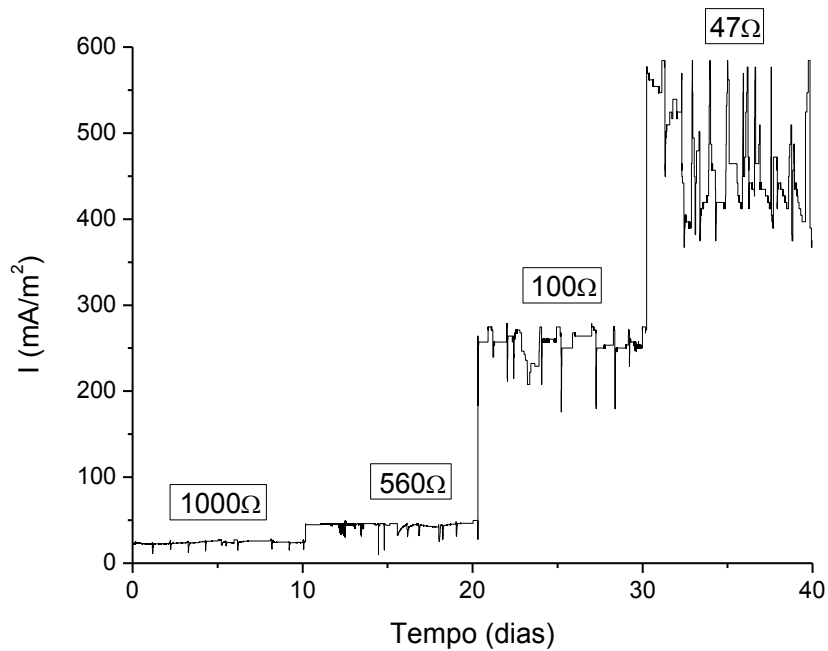


Figura 26. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$

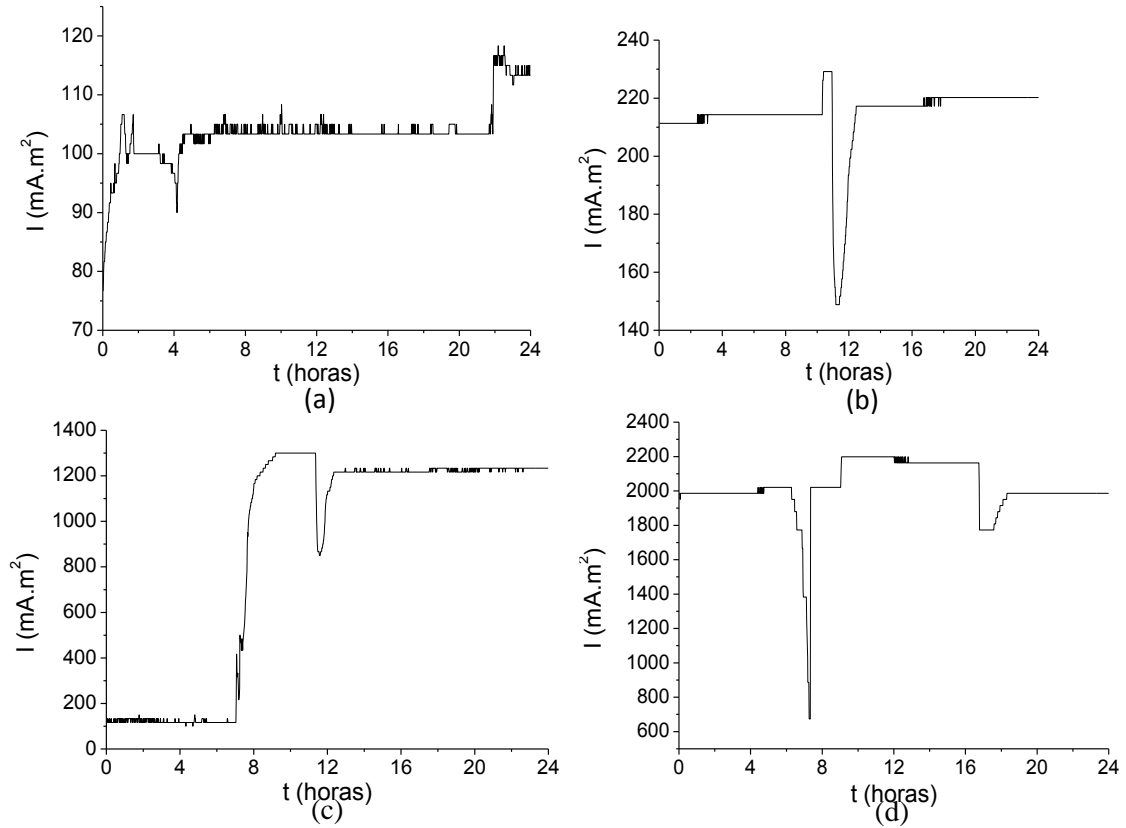


Figura 27. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$

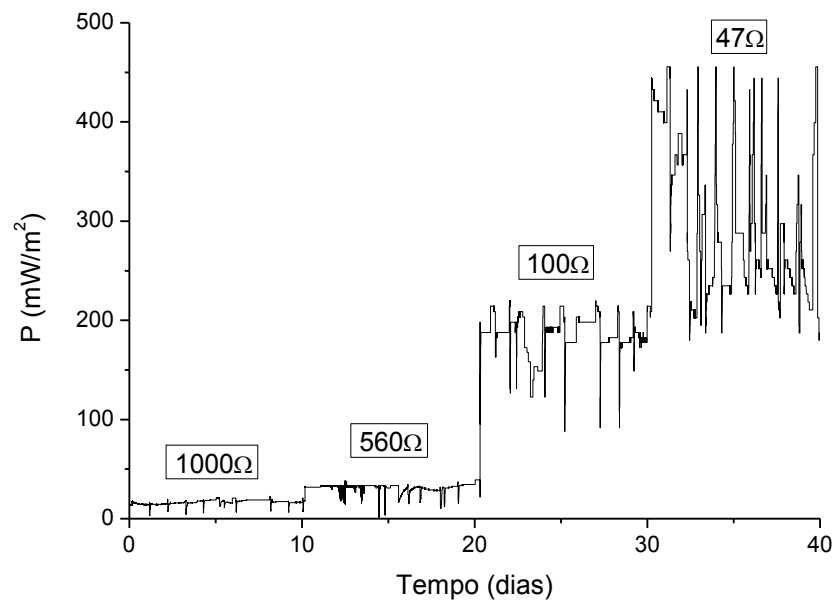


Figura 28. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo na CCM-LF operando a $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$

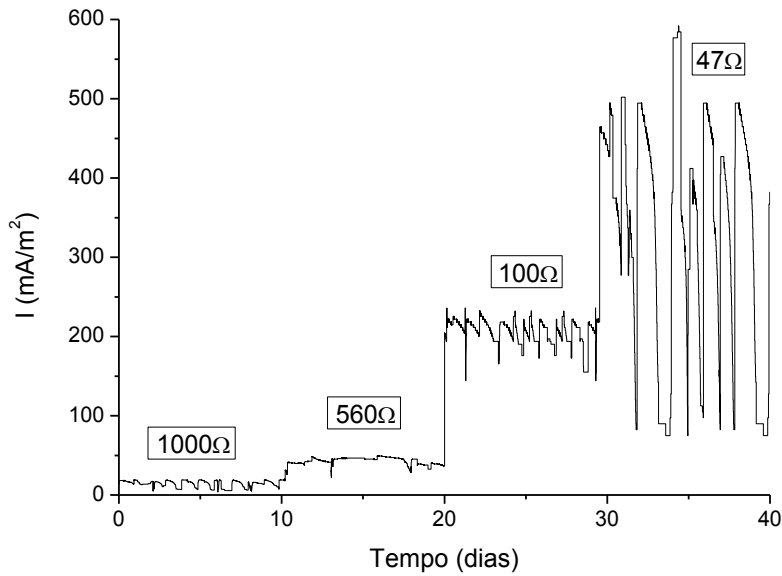
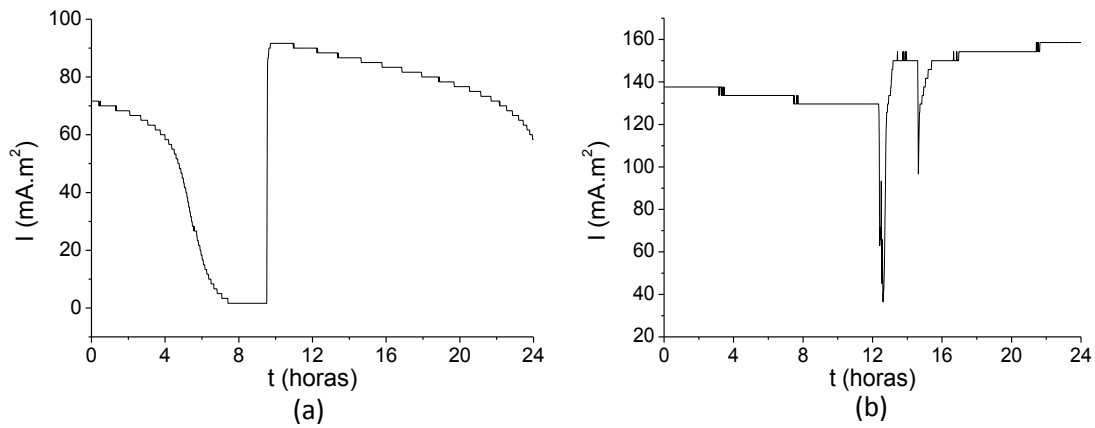


Figura 29. Acompanhamento cinético da densidade de corrente em função do tempo ao longo de um dia experimental com $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$, sendo: (a) com $R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$, (b) com $R_{\text{ext}} = 560 \Omega$, (c) com de $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$ e (d) com $R_{\text{ext}} = 47 \Omega$



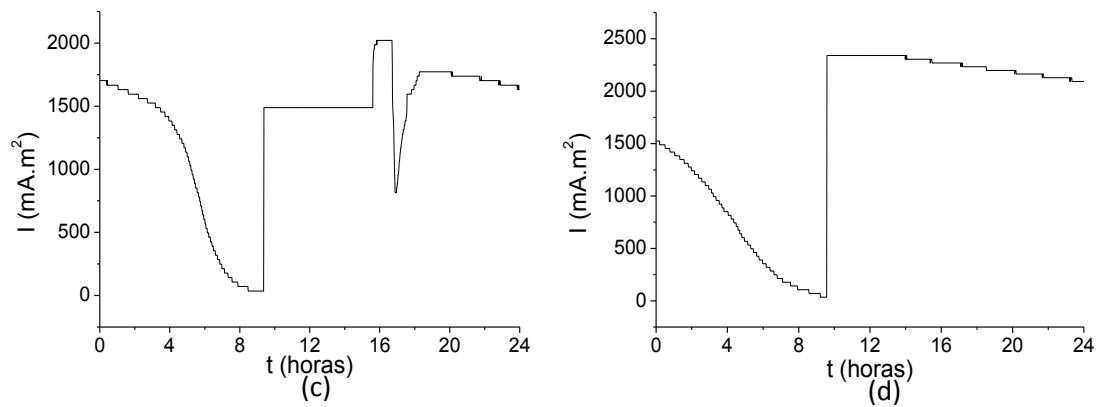
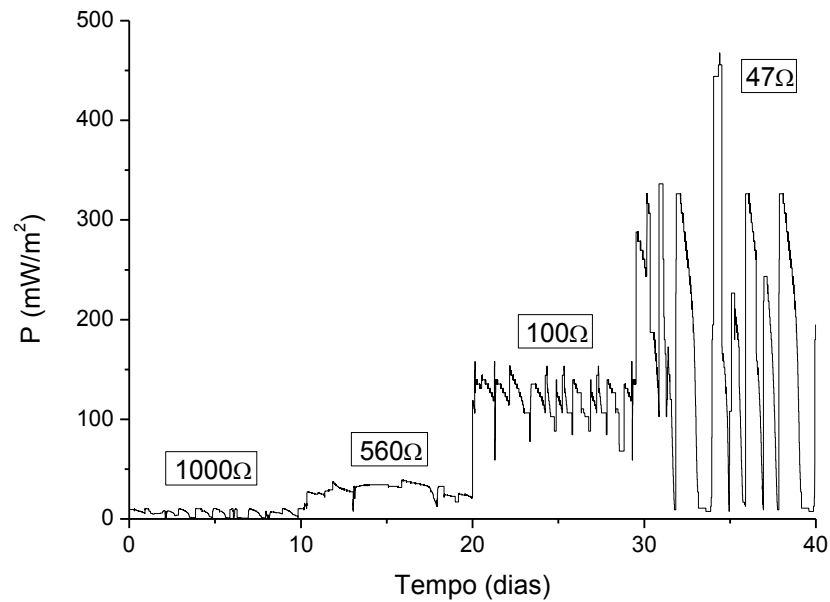


Figura 30. Acompanhamento cinético da densidade de potência em função do tempo na CCM-LF operando a $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$



Os valores médios obtidos através das Equações 1, 2, 3 e 4 referente ao cálculo da densidade de corrente elétrica e densidade de potência, ao longo do período de análise, podem ser observados nas Tabela 6 e 7 respectivamente.

Tabela 6 - Valores médios respectivo aos 40 dias de acompanhamento cinético da densidade de corrente em cada uma das velocidades estudadas

R_{ext} (Ω)	$I_{médio}$ ($mA \cdot m^{-2}$)			
	V_1	V_2	V_3	V_4
1000	22,3 ^a ($\pm 0,51$)	15,0 ^b ($\pm 3,0$)	22,33 ^a ($\pm 0,12$)	15,0 ^b ($\pm 0,2$)
560	39,3 ^a ($\pm 1,5$)	35,0 ^b ($\pm 5,7$)	43,33 ^c ($\pm 0,14$)	41,7 ^d ($\pm 0,45$)
100	166,7 ^a ($\pm 20,5$)	133,3 ^b ($\pm 7,6$)	243,33 ^c ($\pm 6,0$)	193,33 ^d ($\pm 8,5$)
47	255,3 ^a ($\pm 39,1$)	141,8 ^b ($\pm 23,0$)	413,3 ^c ($\pm 33,9$)	340,4 ^d ($\pm 75,0$)

Valor médio \pm desvio padrão. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Onde: $V_1 = 0,63 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_2 = 12,43 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_3 = 25,17 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_4 = 37,33 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Ao ser comparado a produção de corrente elétrica da CCM-LF nas velocidades de corrente do fluxo, (Tabela 6) observa-se que estas apresentaram valores significativamente diferentes ($p < 0,05$), com excessões as condições experimentais I e IV com uma resistência externa de 1000Ω .

Tabela 7 - Valores médios respectivo aos 40 dias de acompanhamento da densidade de potência em cada uma das velocidades estudadas

R_{ext} (Ω)	$P_{médio}$ ($mW \cdot m^{-2}$)			
	V_1	V_2	V_3	V_4
1000	14,9 ^a ($\pm 0,66$)	7,0 ^b ($\pm 3,5$)	16,3 ^a ($\pm 1,7$)	7,0 ^b ($\pm 2,3$)
560	25,9 ^a ($\pm 2,0$)	20,7 ^b ($\pm 5,6$)	31,7 ^c ($\pm 1,9$)	29,1 ^d ($\pm 4,5$)
100	83,3 ^a ($\pm 18,0$)	53,3 ^b ($\pm 5,8$)	177,6 ^c ($\pm 8,9$)	112,1 ^d ($\pm 8,5$)
47	91,9 ^a ($\pm 3,39$)	28,3 ^b ($\pm 11,0$)	238,5 ^c ($\pm 60,0$)	163,4 ^d ($\pm 75,0$)

Valor médio \pm desvio padrão. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Onde: $V_1 = 0,63 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_2 = 12,43 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_3 = 25,17 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_4 = 37,33 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Da mesma forma, os valres de densidade de potência obtida pela CCM-LF nas velocidades em estudo, (Tabela 7) apresentaram valores significativamente diferentes ($p < 0,05$), com excessão as condições experimentais I e IV, assim como as condições I e III utilizando uma resistência externa de 1000Ω .

Liu *et al.* (2014) estudaram o comportamento de uma CCM-LF com eletrodo de carvão ativado (CA) sendo fluidizada sob agitação, comparando-a com duas CCM controle, uma em leito fixo com a presença de partículas de CA e a outra fluidizada sem as partículas de CA. A CCM fluidizada com partículas de CA produziu uma máxima de densidade de corrente de 2,41

A.m⁻² superior a CCM controle. Valor este próximo aos encontrados (Tabela 6) quando a CCM-LF foi operada com R_{ext} de 1000 Ω em todas as velocidades de fluxo ascendente.

Segundo Wang, *et al.* (2014), a densidade de potência e a tensão de saída aumentam em vazões mais elevadas, dentro de certos limites em uma CCM-LF. As máximas densidades de potência obtidas pelos pesquisadores em estágio de fluidização foram 0,36 Wm⁻² a 2,15 mm.s⁻¹, 0,397 Wm⁻² a 3,24 mm.s⁻¹ e 0,42 Wm⁻² a 4,24 mm.s⁻¹ em um reator anaeróbio, livre de membrana com volume efetivo de 1L. Foi utilizado 100g de carvão ativado particulado (diâmetros entre 0,2 e 0,9 mm) para a aderência dos microrganismos e formação do biofilme. Foi observado que em valores superiores a 5,51 mm.s⁻¹ houve uma queda na potência gerada da CCM-LF, devido a velocidade ter excedido a velocidade de crescimento microbiano, reduzindo a densidade de microrganismos anaeróbios.

Como já foi comprovado em estudos anteriores (MANOHAR *et al.* 2008; LOGAN 2006), existe uma R_{ext} ótima que potencializa a produção de energia. Da mesma forma estudos indicaram que existe também uma velocidade de fluxo ascendente ótima que pode ser determinada para maximizar o desempenho da produção elétrica para uma CCM (WANG *et al.*, 2014).

Neste contexto, como pode ser observado nas Tabelas 6 e 7, na velocidade superior a 25,17 mm.s⁻¹ houve uma queda na performance da CCM-EF com todas as resistências de estudo. O melhor desempenho da CCM-LF no presente trabalho, referindo-se à densidade de corrente e a densidade de potência, nas condições experimentais III com a menor R_{ext} (47 Ω) em estudo. Em contra partida, o pior desempenho da CCM-LF foi às condições experimentais II e IV com a maior R_{ext} em estudo (1000 Ω).

No presente estudo, se pode constatar que quando a CCM-LF operava em leito fixo, ou seja, quando as partículas que compõe o ânodo se encontravam empacotadas (imóveis), os resultados obtidos decaíram quando as partículas entraram no regime de leito expandido. No ponto de fluidização mínima os respectivos resultados de densidade de corrente e de potência, voltaram a crescer, proporcionando de maneira geral o melhor desempenho da CCM-LF. Voltando a decrescer com o ápcce da velocidade em estudado (37,33 mm.s⁻¹).

5.2.1 Determinação das eficiências do processo

Foram determinadas as eficiências de remoção (ER) e eficiência Coulomb (EC), através das Equações 16 e 8 respectivamente. Ambas baseadas na variação do teor de matéria orgânica medida como DQO. Os resultados da variação de DQO em 24 h (Δ DQO) e as ER e EC com b

= 4 e V_{an} igual a 50 mL, para todas as resistências (R_{ext}) e velocidades estudadas, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados DQO e eficiências

V (mm.s⁻¹)	R_{ext} (Ω)	ΔDQO (g.L⁻¹)	ER (%)	EC (%)
0,63	1000	3,37	77,36	2,7
	560	3,31	77,03	4,82
	100	2,68	59,89	25,23
	47	1,73	30,6	75,53
12,47	1000	2,06	41,35	2,95
	560	4,37	81,58	3,25
	100	1,87	60,24	33,62
	47	3,0	60,91	27,43
25,17	1000	2,06	25,04	4,40
	560	2,0	26,71	8,81
	100	1,06	13,51	93,17
	47	2,56	32,33	65,61
37,33	1000	2,06	40,21	1,84
	560	2,62	47,76	4,38
	100	0,02	50,87	19,66
	47	2,56	48,11	36,32

De acordo com os resultados obtidos referentes a EC, (Tabela 9), a CCM-LF apresentou maior eficiência nas condições experimentais I com R_{ext} de 47 Ω e na condição III, com uma resistência de 100 e 47 Ω (leito fixo e leito em fluidização mínima respectivamente), atingindo o ápice quando as partículas se encontravam na velocidade de mínima fluidização (25,17 mm.s⁻¹). Quando a CCM-LF foi operada com as R_{ext} de 1000 Ω e 560 Ω a EC foi baixa (inferior a 10%), quando comparada à operação da CCM-LF nas menores R_{ext} , superior a 22%, conforme ilustrado na Figura 31.

Da mesma forma, porém quando nos referimos a ER de matéria orgânica de maneira geral apresentou os melhores resultados quando foram aplicadas as R_{ext} de 1000 Ω e 560 Ω na menor velocidade (0,63 mm.s⁻¹) atingindo 77,36 % e 77,06% respectivamente. Quando a CCM-

LF foi operada com uma R_{ext} de 560 Ω , a ER obteve o melhor resultado chegando a 81,58 % em uma velocidade de $12,47 \text{ mm.s}^{-1}$, conforme ilustrado na Figura 32.

Figura 31. Eficiência Coulombs (EC)

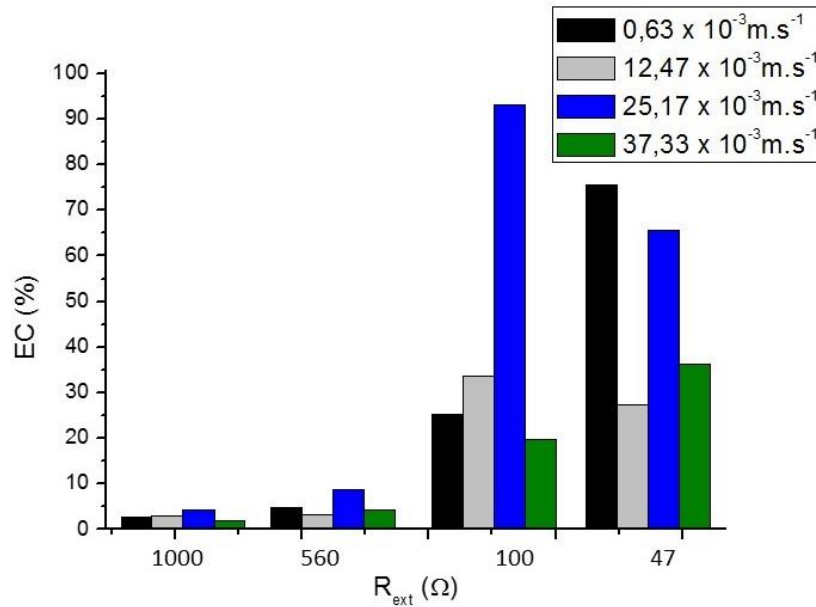
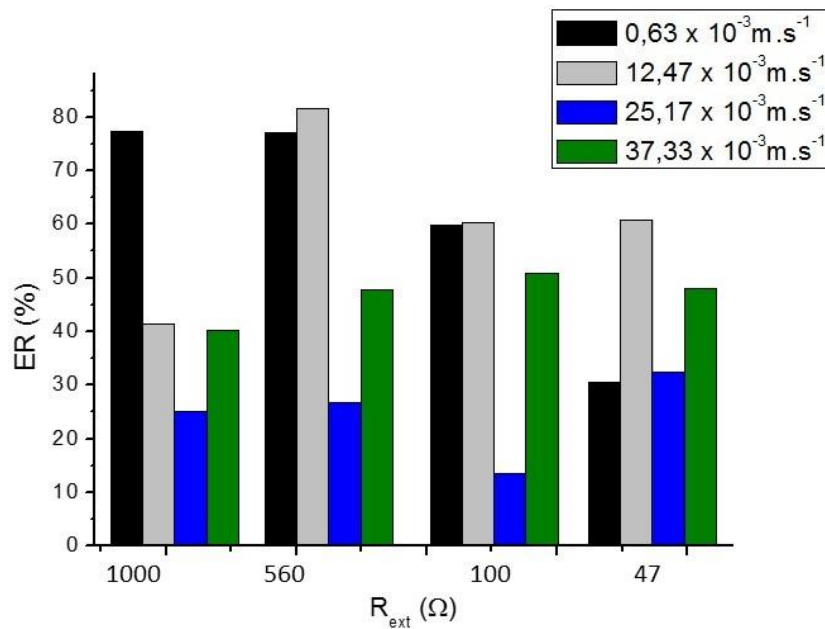


Figura 32. Eficiência de remoção de matéria orgânica (ER)



Segundo Peixoto (2013), obteve uma ER de 87% utilizando efluente residual e cultura mista no compartimento anódico compondo o bioânodo. Raay (2005), obteve uma ER de 20%

utilizando água residual oriunda de hospitais, inoculada em uma CCM tubular com grafite particulado sendo utilizado como ânodo e ferrocianeto de potássio no cátodo.

Liu *et al.* (2014), relataram que a CCM no estágio de fluidização apresentou maior eficiência coulomb (EC) atingindo 27,7% de remoção de matéria orgânica. Além disso, o percentual de Coulombs (C) recuperados foi igual a 49,8 C valor este superior quando comparado as CCMs controle, sem agitação e sem partículas de CA.

5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica EIE foi utilizada para dar informações sobre à interface dos eletrodos, examinando diferentes condições experimentais. A cada 10 dias após estabilização da ddp medida, a R_{ext} foi alterada e medidas de EIE foram realizadas para à caracterização dos sistemas resistivos em cada uma das vazões estudadas. As Figuras 33 (a) e (b), 34 (a) e (b), 35 (a) e (b) e 36 (a) e (b), demonstram o comportamento da impedância imaginária (Z_{Im}) eixo das ordinárias (eixo - y) em função da impedância real (Z_{Re}) eixo das abcissas (eixo - x).

Figura 33. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência

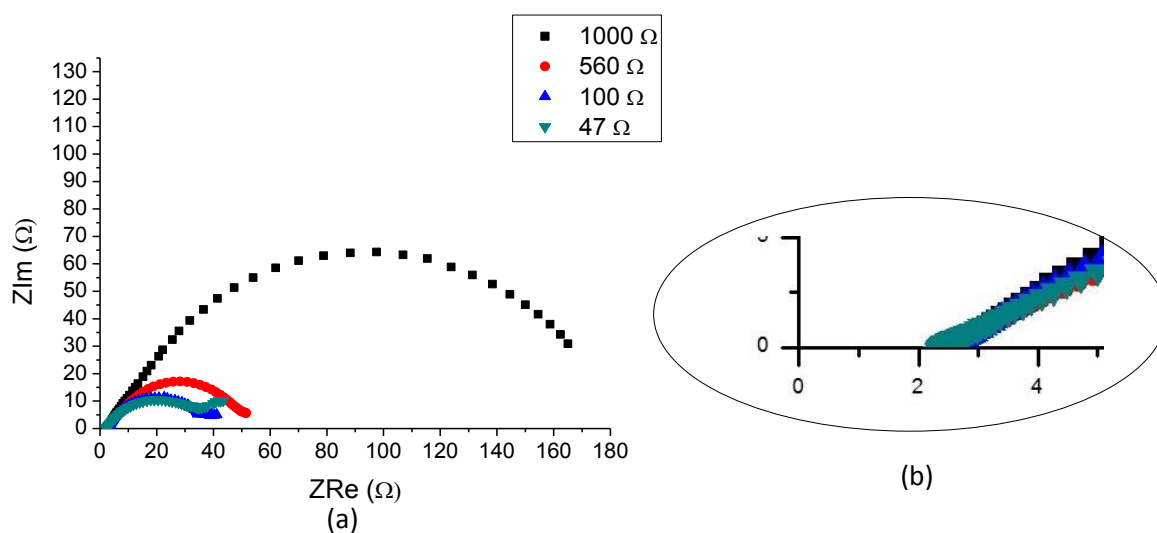


Figura 34. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_2 = 12,43 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência

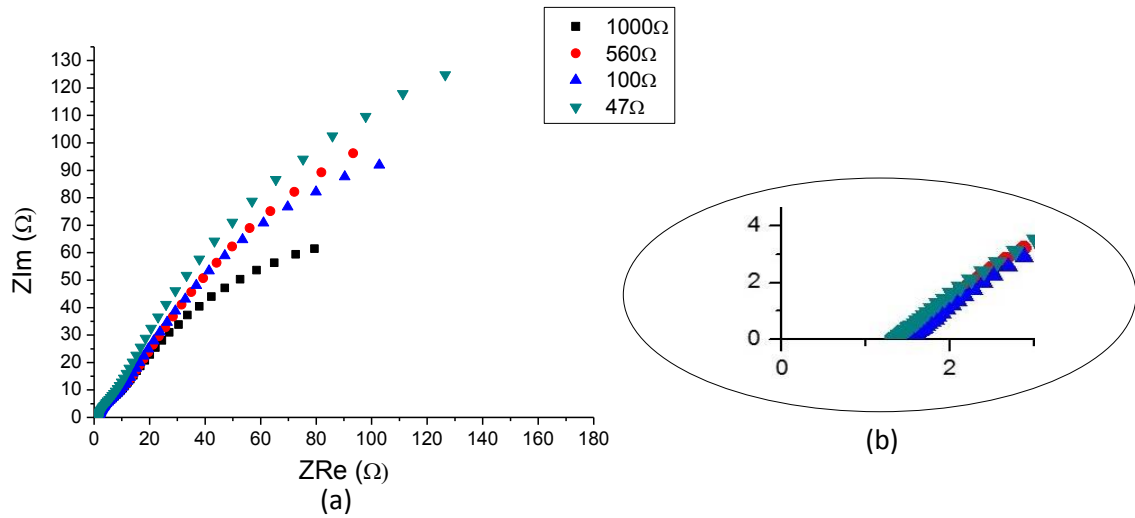


Figura 35. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência

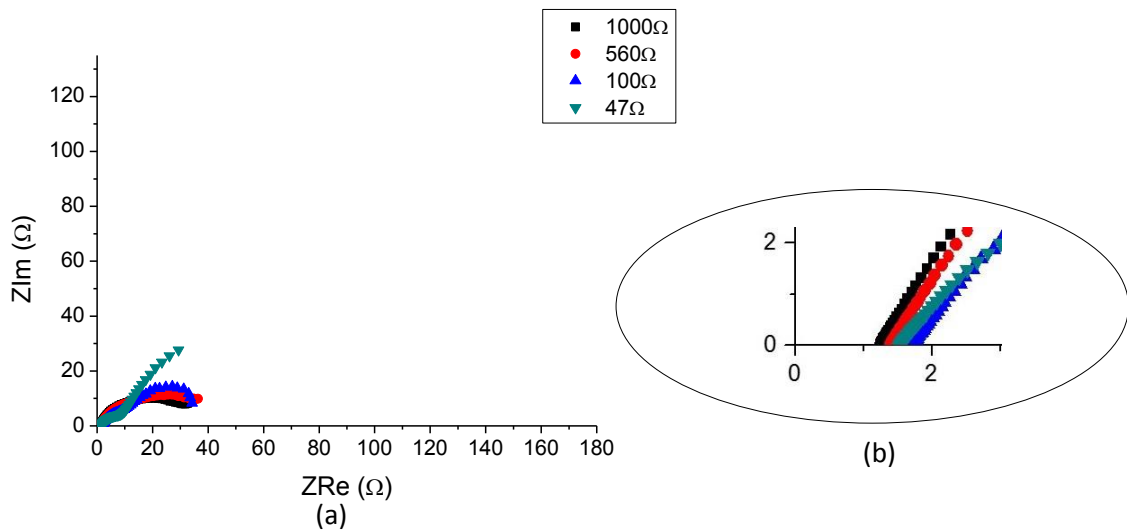
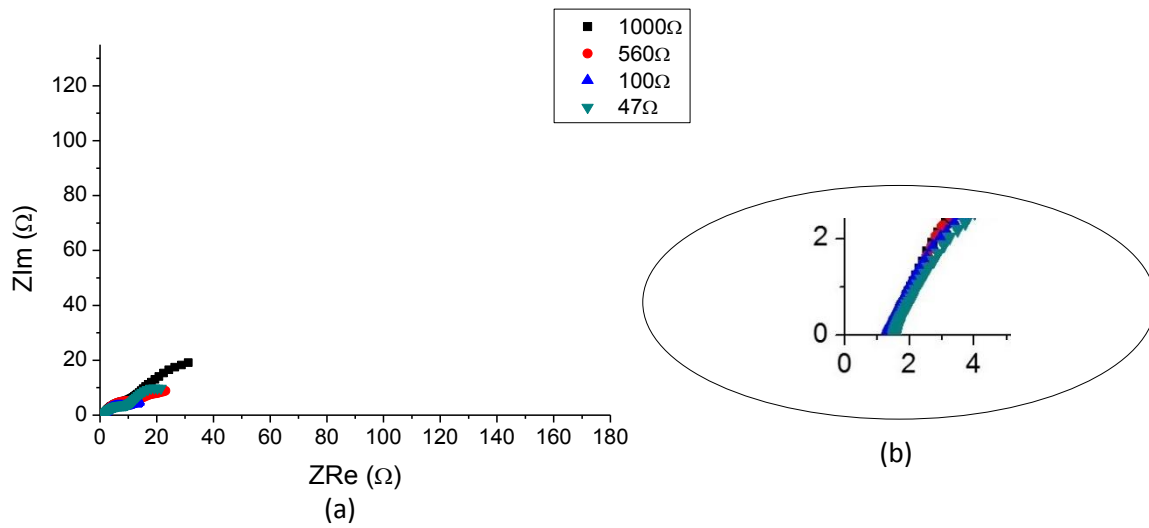


Figura 36. (a) Diagrama de Nyquist, CCM-LF operada à $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$ (b) Diagrama de Nyquist com aumento da região de alta frequência



Através destes diagramas foi possível determinar os valores da resistência ôhmica, sendo determinada no ponto onde a frequência é máxima. Na Tabela 9, consta o valor destas resistências em cada uma das condições estudadas.

Tabela 9 - Propriedade resistiva da CCM-LF nas diferentes condições de R_{ext} e velocidades do fluxo

R_{ext}^* (Ω)	Velocidade (mm.s^{-1})			
	0,63	12,47	25,17	37,33
1000	2,06	1,32	0,84	1,04
560	2,45	1,43	0,97	1,04
100	2,02	1,6	1,6	1,06
47	2,22	1,37	1,45	1,13

Onde: *Resistência externa; **Resistência ôhmica

A R_{ohm} de maneira geral decresceu com o aumento da velocidade da corrente do fluxo ascendente, voltando sinuazamente a crescer na condição de fluidização homogênea, com excessão à operação com R_{ext} de 47 Ω. Foi obtido o menor valor de R_{ohm} com a R_{ext} de 1000 Ω no estágio de mínima fluidização ($12,43 \text{ mm.s}^{-1}$) e seu valor máximo 2,45 Ω na R_{ext} de 560 Ω à $0,63 \text{ mm.s}^{-1}$ (leito fixo).

A R_{ohm} esta associada à fatores como a membrana trocadora de prótons e a solução eletrolítica (SEKAR; RAMASAMY, 2013). Estes parâmetros não foram alterados durante o experimento, podendo ser uma das razões pela qual houve uma suave alteração.

Figura 37. Diagrama de Bode: (a) módulo de $|Z|$ e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_1 = 0,63 \text{ mm.s}^{-1}$

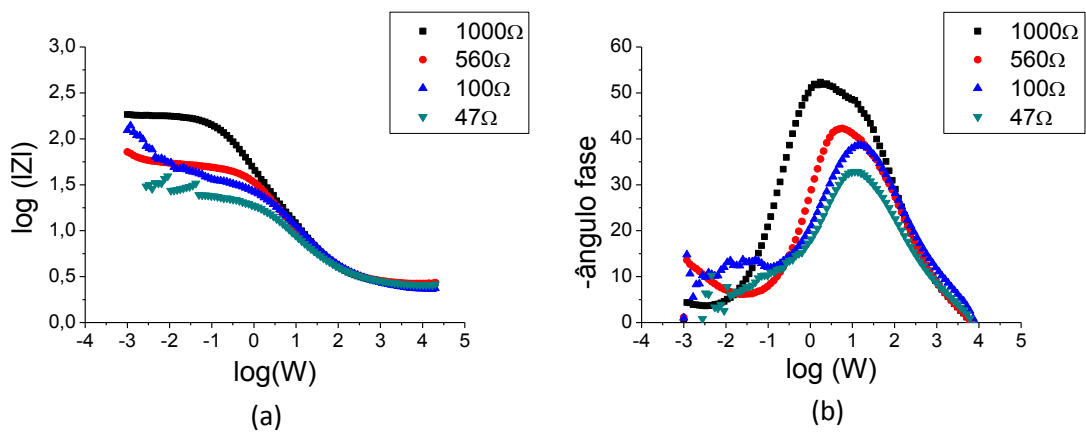


Figura 38. Diagrama de Bode: (a) módulo de $|Z|$ e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_2 = 12,47 \text{ mm.s}^{-1}$

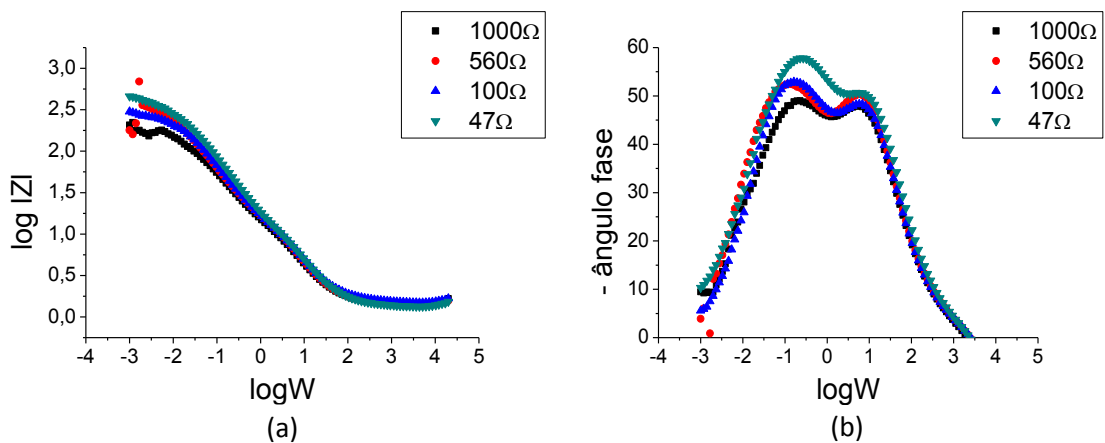


Figura 39. Diagrama de Bode: (a) módulo de $|Z|$ e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_3 = 25,17 \text{ mm.s}^{-1}$

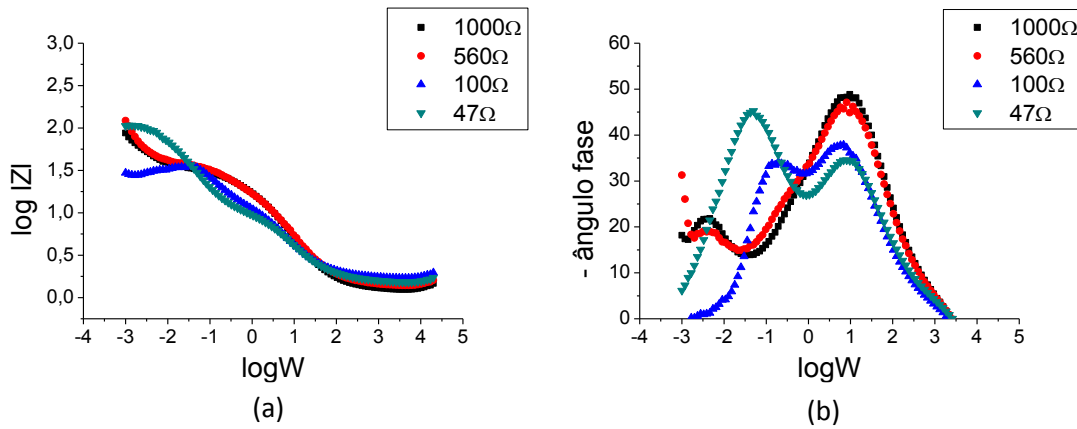
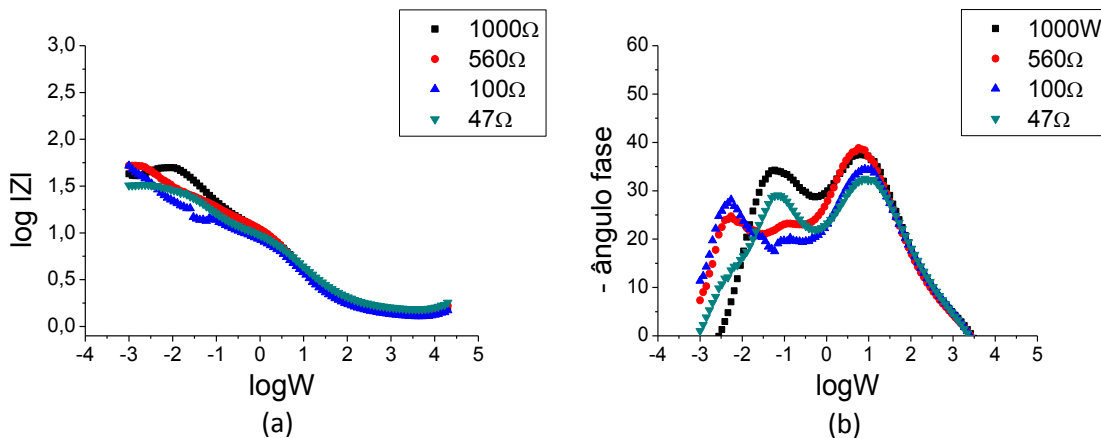


Figura 40. Diagrama de Bode: (a) módulo de $|Z|$ e (b) ângulo de fase com o reator operando à $V_4 = 37,33 \text{ mm.s}^{-1}$



Os diagramas no domínio da frequência em função do módulo da impedância ($|Z|$) frente as variações da R_{ext} nos quatro estágios fluidodinâmicos em estudo, apresentaram um comportamento semelhante, conforme podem ser observadas nas Figuras 37 (a), 38 (a), 39 (a) e 40 (a). O decréscimo da impedância em módulo $|Z|$ com o aumento da frequência é caracterizado pela queda na R_{int} , como pode ser observado nas figuras (Figuras 37 (a), 38 (a), 39 (a) e 40 (a)). Este comportamento foi observado até valores em torno de zero, mantendo-se constante logo após. Manohar *et al.* (2008), relata o mesmo comportamento após adicionar *Shewanella oneidensis MR-1* numa solução de lactato no compartimento do ânodo. Os autores

atribuíram tal comportamento ao fato dos microrganismos ao colonizarem o eletrodo produzirem um biofilme na extremidade do mesmo, proporcionando a queda da R_{tc} .

No diagrama de Bode do ângulo de fase, foi identificada a ocorrência de mais de uma reação eletroquímica, este fenômeno é baseado nas constantes de tempo, representados pela curva em forma de sino em cada uma das regiões de baixa, média e alta frequência. Cada uma destas constantes de tempo corresponde a um processo faradaica, neste caso, uma transferência de carga (RAMASAMY *et al.*, 2009).

Nas Figuras 37 (b), 38 (b), 39 (b) e 40 (b), podem ser observados que o número de constantes de tempo foi aumentando conforme a velocidade do fluxo aumentou. No estágio de leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$) foi perceptível a presença de uma constante de tempo (Figura 37 (b)), enquanto que nos estágios de leito expandido ($12,47 \text{ mm.s}^{-1}$) e de mínima fluidização ($25,17 \text{ mm.s}^{-1}$) (Figuras 38 (b) e 39 (b) respectivamente), foi observado a formação de duas constantes de tempo, sendo que neste último caso foi mais perceptível a curva em forma de sino. Já na operação em fluidização homogênea (Figura 40 (b)) foram observadas duas constantes de tempo, quando o circuito era composto por uma R_{ext} de 1000Ω e 47Ω , sendo que nas R_{ext} de 560Ω e 100Ω foram formados três picos evidenciando a presença de três constantes de tempo em corrente alternada (CA).

Segundo Liu *et al.* (2014), o biofilme não precisa necessariamente estar em contato direto com o eletrodo ou com o coleor de eletricidade para a produção de corrente elétrica, o estudo desenvolvido pelos autores, também variou a velocidade de fluidização evidenciando o mesmo comportamento do presente trabalho.

Muitos pesquisadores vêm utilizando esta técnica eletroquímica para, por exemplo, estudar a capacitância do ânodo além do comportamento resistivo. Lu *et al.* (2015), revelaram o papel da capacitância biológica na geração de eletricidade de uma CCM. A capacitância é inversamente correlacionada com a resistência interna da célula e positivamente correlacionada com o potencial do ânodo e a tensão de saída (Lu *et al.* 2015).

6. CONCLUSÃO

Após a confecção da CCM-LF a operação foi caracterizada através de uma curva fluidodinâmica e pela análise visual, foram determinandas as etapas de leito fixo a $0,63 \text{ mm.s}^{-1}$, leito expandido a $12,47 \text{ mm.s}^{-1}$, velocidade de mínima fluidização sendo $25,17 \text{ mm.s}^{-1}$ e fluidização propriamente dita a $37,33 \text{ mm.s}^{-1}$.

O declínio da R_{ext} em todas as condições hidrodinâmicas de maneira geral proporcionou o aumento do desempenho da CCM-LF. Quando a célula foi operada no estágio de mínima fluidização, foi obtida a melhor condição proporcionando maior densidade de corrente e densidade de potência com qualquer uma das R_{ext} estudadas. A máxima densidade de potência foi de $16,3 \text{ mW.m}^{-2} (\pm 1,7)$, $31,7 \text{ mW.m}^{-2} (\pm 1,9)$, $177,6 \text{ mW.m}^{-2} (\pm 8,9)$ e $238,5 \text{ mW.m}^{-2} (\pm 60,0)$ na R_{ext} de 1000Ω , 560Ω , 100Ω e 47Ω respectivamente.

Foi constatado que a CCM-LF quando foi operada em leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$), a produção energética foi de $22,3 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 0,51)$ para $39,3 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 1,5)$, $166,7 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 20,5)$ e $255,3 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 39,1)$ com R_{ext} de 1000Ω , 560Ω , 100Ω e 47Ω respectivamente. Quando as partículas entraram no regime de leito expandido ($12,47 \text{ mm.s}^{-1}$), elas saem da inércia, desestabilizando o sistema, isto levou a um declínio na produção energética. Os valores de densidade de corrente foram de $15,0 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 3,0)$, $35,0 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 5,7)$, $133,3 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 7,6)$ e $141,8 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 23,0)$ com R_{ext} de 1000 , 560 , 100 e 47Ω respectivamente.

No estágio de mínima fluidização ($25,17 \text{ mm.s}^{-1}$) a densidade de corrente voltou a crescer, proporcionando uma densidade de corrente igual a $22,33 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 0,12)$, $43,33 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 0,14)$ e $243,33 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 6,0)$ e $413,33 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 33,9)$ nas R_{ext} de 1000Ω , 560Ω , 100Ω e 47Ω respectivamente. A produção de energia elétrica voltou a decrescer no ápice da velocidade em estudado ($37,33 \text{ mm.s}^{-1}$), atingindo $15,0 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 0,2)$, $41,7 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 4,5)$, $193,3 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 8,5)$ e $340,4 \text{ mA.m}^{-2} (\pm 75,0)$ nas R_{ext} de 1000Ω , 560Ω , 100Ω e 47Ω respectivamente.

A EC da CCM-LF apresentou as melhores condições quando foi operada em leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$) com R_{ext} de 47Ω atingindo 88,66% de eficiência e quando a CCM-LF foi operada na velocidade de mínima fluidização ($25,17 \text{ mm.s}^{-1}$), nas resistências de 100Ω e 47Ω , atingindo 90% e 83,26% de rendimento respectivamente.

A ER de matéria orgânica de maneira geral apresentou maior eficiência quando a célula foi operada com uma R_{ext} de 560Ω em leito fixo ($0,63 \text{ mm.s}^{-1}$) atingindo 77,06 % de eficiência e também na condição de mínima fluidização ($12,47 \text{ mm.s}^{-1}$) alcançando 81,58 % de eficiência.

7. REFERÊNCIAS

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

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*, 1999.

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

BONANNI, P. S.; SCHROTT, G. D.; ROBUSCHI, L.; BUSALMEN, J. P. Charge accumulation and electron transfer kinetics in *Geobacter sulfurreducens* biofilms. **Energy e Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 6188, 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 454. 1° de Novembro 2012. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional**. p. 66–69. Seção 1. 2012.

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

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

DEEKE, A.; HAMELERS, H. V. M.; BUISMAN, C. J. N. Capacitive Bio-anodes to store renewable energy in microbial fuel cells. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 3554–3560, 2012.

DOMINGUEZ-BENETTOM, X.; SEVDA, S.; VANBROEKHOVEN, K.; PANT, D. The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems. **Journal Royal Society of Chemistry**, v. 41, p. 7228 – 7246, 2012.

EI-NAGGAR, M. Y.; WANGER, G.; LEUNG, K. M.; YUZVINSKY, T. D.; SOUTHAM, G.; YANG, J.; GORBY, Y. A. Electrical transport along bacterial nanowires from *Shewanella oneidensis* MR-1. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 107, n. 42, p. 18127–18131, 2010.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2014 - Ano base 2013**. Disponível em:
<<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2014eanoFimColeta=2013>>
Acesso em: 1 de outubro de 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2015 - Ano base 2014**. Disponível em:
<<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2015eanoFimColeta=2014>>

Acesso em: 2 de outubro de 2015.

FENG, C.; LI, J.; QIN, D.; CHEN, L.; ZHAO, F.; CHEN, S.; YU, C. P. Characterization of exoelectrogenic bacteria enterobacter strains isolated from a microbial fuel cell exposed to copper shock load. **Plos one**, v. 9, n. 11, 2014.

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

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**. v.44, n. 2, p. 112–119. 2009.

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

HE, Z.; MANSFELD, F. Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies. **Energy e Environmental Science**. v. 2, n. 2, p. 215, 2009.

IEROPOULOS, I. A.; GREENMAN, J.; MELHUIISH, C.; HART, J. Comparative study of three types of microbial fuel cell. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 37, p. 238–245, 2005.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY Key World Energy Statistics 2015, 81. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2015.html>> Acesso em: 3 de dezembro de 2015.

JIANG, D.; LI, B. Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. **Journal. Biochemical Engineering** v. 47, p. 31–37, 2009.

JUNG, S.; REGAN, J. M. Influence of External Resistance on Electrogenesis, Methanogenesis, and Anode Prokaryotic Communities in Microbial Fuel Cells **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 2, p. 564–571, 2011.

KIELY, P. D.; REGAN, J.; M., LOGAN, B. E. The electric picnic: Synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 22, n. 3, p. 378–385, 2011.

KIM, B. H.; CHANG, I. S.; GADD, G. M. Challenges in microbial fuel cell development and operation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 3, p. 485–494, 2011.

KONG, W.; GUO, Q.; WANG, X.; YUE, X. Electricity Generation from Wastewater Using an Anaerobic Fluidized Bed Microbial Fuel Cell. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 12225–12232, 2011.

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

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. Tradução: Fabiana Horn. Porto Alegre: ARTMED, 2011.

LIU, H.; CHENG, S.; LOGAN, B. E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n.2, p. 658–662, 2005.

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

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

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

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Microbial fuel cells--challenges and applications. **Environmental Science e Technology**. v. 40, n. 17, p. 5172–5180, 2006.

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 e Technology**. n. 40, p. 5181-5192, 2006.

LOVLEY, D. R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 327–332, 2006.

LU, Z.; GIRGUIS, P.; LIANG, P.; SHI, H.; HUANG, G.; CAI, L.; ZHANG, L. Biological capacitance studies of anodes in microbial fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n.7, p. 1325–1333, 2015.

LUI, H.; LOGAN, B. E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. **Environmental Science and Technology**. n. 38, p. 4040-4046, 2004.

LYON, D. Y.; BURET, F.; VOGEL, T. M.; MONIER, J. M. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance **Bioelectrochemistry**, n. 78, p. 2–7, 2010.

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

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6^a ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 2005.

OH, S. E.; LOGAN, B. E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. **Water Research**, n. 70, p. 162-169, 2006.

- PEIXTO, L. J. S. **Microbial Fuel Cells for autonomous systems: kinetics and technological advances in wastewater treatment and sensor applications**. Theses (Doctoral in Chemical and Biological Engineering) - University of Minho, Portugal, 2012.
- PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E.C.S. **Microbiologia**. 1ª e 2ª Ed. McGraw-Hill, São Paulo, 1980.
- PELCZAR J. R. J. M.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. v.1, 2ª ed. São Paulo, Makron Books. 524 p, 1996.
- PERRY, R.; GREEN, D.; MALONEY, J. Perry's chemical engineers' handbook. **Journal of Chemical Education**. Retrieved from 1997.
- RABAEY, K.; BOON, N.; SICILIANO, S. D.; VERHAEGE, M.; VERSTRAETE, W. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. **Applied and Environmental Microbiology**. n. 70, p. 5373-5382, 2004.
- RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**. n. 23, p. 291-298, 2005.
- ROZENDAL, R. A.; HAMELERS, H. V. M.; MOLENKAMP, R. J.; BUISMAN, C. J. N. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. **Water Research**, v. 41, n. 9, p. 1984-1994, 2007.
- SEVDA, S.; DOMINGUEZ-BENETTON, X.; VANBROEKHOVEN, K.; DE WEVER, H.; SREEKRISHNAN, T. R.; PANT, D. High strength wastewater treatment accompanied by power generation using air cathode microbial fuel cell. **Applied Energy**, n. 105, p. 194-206, 2013.
- SCOTT, K.; COTLARCIUC, I.; HALL, D.; LAKEMAN, J. B.; BROWNING, D. Power from marine sediment fuel cells: the influence of anode material. **Journal of Applied Electrochemistry**. n. 38, p. 1313-1319, 2008.
- SCOTT, K.; COTLARCIUC, I.; HALL, D.; LAKEMAN, J. B.; BROWNING, D. Power from marine sediment fuel cells: The influence of anode material. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1313-1319, 2008.
- SEKAR N.; RAMASAMY, R. P. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization, **Journal Microbial Biochemical e Technology**. p. 2-14, 2013.
- STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY JUNE. British Petroleum BP. Disponível em: < <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> > Acesso em: 3 de fevereiro de 2016.
- TELEKEN, J. T. **Modelagem matemática da geração de corrente elétrica em uma célula combustível microbiana inoculada com micro-organismos marinhos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

WANG, H. Y.; SU, J. Y. Membraneless microfluidic microbial fuel cell for rapid detection of electrochemical activity of microorganism. **Bioresource Technology**. n. 145, p. 271–274, 2013.

WANG, X.; YUE, X.; GUO, Q. Production of electricity during wastewater treatment using fluidized-bed microbial fuel cells. **Chemical Engineering and Technology**. v. 37, n. 4, p. 703-708, 2014.

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

ZHANG Y.; SUN, J.; HU, Y.; LI, S.; XU, Q. Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 16935–16942, 2012.

ZHO, D., LI, H.; GU, T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **Biotechnology Advances**, v. 25, n.5, p. 464–482, 2007.

ZHOU, M.; CHI, M.; WANG, H., JIN, T. Anode modification by electrochemical oxidation: an alternative to improve the performance of microbial fuel cells. **Biochemical Eng Journal** n. 60, p.151–155, 2012.

ZHOU, M.; WANG, H.; HASSETT, D. J.; GU, T. Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. **Journal Chemical Technology Biotechnology**. n. 88, p. 508–518, 2013.