Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Departamento de Hidráulica e Saneamento

BEATRIZ CRUZ GONZALEZ

**Geração de energia elétrica a partir de eletrodos imersos
em sistema do tipo célula a biocombustível composta por
reator anaeróbio e reator aeróbio operados em série
alimentado com esgoto sanitário**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos – SP

2013

BEATRIZ CRUZ GONZALEZ

**Geração de energia elétrica a partir de eletrodos imersos
em sistema do tipo célula a biocombustível composta por
reator anaeróbio e reator aeróbio operados em série
alimentado com esgoto sanitário**

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos, da Universidade
de São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciências:
Engenharia Hidráulica e Saneamento

Orientador: Prof. Titular José Roberto Campos

São Carlos - SP

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

G643g Gonzalez, Beatriz Cruz
Geração de energia elétrica a partir de eletrodos imersos em sistema do tipo célula a biocombustível composta por reator anaeróbio e reator aeróbio operados em série alimentado com esgoto sanitário / Beatriz Cruz Gonzalez; orientador Prof. Titular José Roberto Campos. São Carlos, 2013.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Célula a biocombustível. 2. Energia elétrica. 3. Tratamento de esgoto sanitário. 4. Microssensores. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel e Licenciada **BEATRIZ CRUZ GONZALEZ**.

Título da tese: "Geração de energia elétrica a partir de eletrodos imersos em sistema do tipo célula a biocombustível composta por reator anaeróbio e reator aeróbio operados em série alimentado com esgoto sanitário".

Data da defesa: 02/08/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **José Roberto Campos (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Profa. Dra. **Joelma Perez**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Profa. Dra. **Maria Cristina Borba Braga**
(Universidade Federal do Paraná/UFPR)

Aprovada

Proa. Dra. **Herlane Costa Calheiros**
(Universidade Federal de Itajubá/UNIFEI)

APROVADA

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Assoc. **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

*Aos meus queridos,
vô João e vó Zefinha, com amor,
admiração e gratidão*

AGRADECIMENTOS

À minha família querida, pai (José Roberto Barros Gonzalez), mãe (Jocely Cruz Gonzalez), Carol (Carolina Cruz Gonzalez), Léo (Leonardo Cruz Gonzalez) e Má (Marli Lourenço) por todo apoio, compreensão, amor, companheirismo, carinho e confiança; que apesar da distância sempre me fortaleceram com palavras reconfortantes e quando presentes com abraços acalentadores;

Ao Professor José Roberto Campos por tudo que me ensinou, contribuindo para o meu crescimento científico e intelectual, pela orientação, amizade e atenção dada ao longo desses anos de convivência;

Ao Wagner, muito importante para a realização dessa pesquisa, por todo o ensinamento, companheirismo, amizade e dedicação e pelos bons momentos compartilhados no decorrer desses seis anos;

À CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pela concessão do auxílio financeiro (Processo nº 10/51824-5) que tornaram possível a realização dessa pesquisa;

À *Veolia Water Brasil* pela doação de materiais utilizados no presente estudo;

À Aurélia Oliveira de Almeida, meu anjo da guarda, fundamental para concretização desse estudo, por tudo que me ensinou, por estar sempre presente, pela compreensão, e acima de tudo pela amizade;

Aos meus amigos do Laboratório de Microssensores Bruno, Rodrigo e Nayhara, aos amigos do LATAR, Lucas, Eloá e Gabriel e à Teresa (em especial). À equipe do Laboratório de Saneamento, Júlio, Paulo, Natália, Cidinha, Sabrina, Bianca e Aline. À Flavinha e Fernanda (contabilidade). À Rose, Sá e Márcia, por toda atenção dada; Ao Alcino (USP), ao Edilson e ao Ademir (UFSCar) pela colaboração e ajuda;

Aos meus grandes amigos de São Carlos, meus irmãos e companheiros de toda a vida, Inara, Simone, Juliana, Leandro, Alice, Miro, Benê, Alexandre, Fernando, Mariana, Helder, Candice, Antônio e Maurício, por serem essenciais na minha vida, por todos os momentos especiais que passamos juntos, enfim por todo amor e amizade, que sempre me inspiraram e me alegraram;

À Deus, por tudo.

*"Nunca se chega ao porto. Mas
quando duas rotas amigas
coincidem, o mundo inteiro então
nos parece o anelado porto."*

Hermann Hesse

RESUMO

GONZALEZ, B.C. **Geração de energia elétrica a partir de eletrodos imersos em sistema do tipo célula a biocombustível composta por reator anaeróbio e reator aeróbio operados em série alimentado com esgoto sanitário.** 2013. 187f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

A presente pesquisa teve como objetivo primordial a verificação da viabilidade técnica de empregar sistema do tipo célula a biocombustível para tratamento de esgoto sanitário com geração de energia elétrica. A célula a biocombustível, em escala de bancada, adotada foi constituída por reator anaeróbio seguido de reator aeróbio, visando à remoção de matéria orgânica carbonácea e à nitrificação. Cada reator apresentou área de $0,6275 \text{ m}^2$ e volume útil de $24,0 \text{ L}$. A célula a biocombustível foi alimentada com esgoto sanitário com tempo de detenção hidráulica médio de 8 horas (nos dois módulos). Em cada reator instalou-se um eletrodo imerso, de modo que os dois eletrodos foram unidos por fio condutor externo. Foi verificada a potencialidade do sistema em gerar energia elétrica a partir das reações químicas e bioquímicas que se deram junto aos eletrodos e nos biofilmes aderidos aos mesmos. A operação da célula a biocombustível foi dividida em cinco Fases, denominadas de I, II, III, IV e V, sendo que o fator principal que distinguiu essas Fases consistiu no material eletródico. Manta de fibra de carbono e placa de grafite foram adotadas como ânodo da célula (reator anaeróbio). Chapa de aço inoxidável (AISI 316) e malhas de aço inoxidável (AISI 316) foram usadas como cátodo do sistema (reator aeróbio). Para monitoramento do sistema foram realizadas análises físico-químicas do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio e para o acompanhamento da produção de energia elétrica utilizou-se potenciômetro acoplado a *software* específico. Microsensores de OD, pH e potencial redox foram empregados como ferramentas auxiliares para o acompanhamento do crescimento e desenvolvimento dos biofilmes aderidos aos eletrodos da célula a biocombustível. Como resultados concernentes ao tratamento do esgoto sanitário foram obtidas eficiências médias de remoção de DQO de $(74,4 \pm 17,1)\%$ e de nitrificação de $(65,8 \pm 21,0)\%$, no decorrer das cinco Fases. O valor da maior densidade de potência média verificada foi de $107,0 \text{ mW.m}^{-2}$, ocorrida quando o ânodo da célula a biocombustível consistiu em placa de grafite e o cátodo em malha de aço inoxidável (AISI 316) do tipo 20, na Fase V. A dosagem de cloreto férrico e a colocação de meio suporte de material plástico no sistema para limpeza automática do cátodo, realizadas na Fase em que se observou a maior densidade de potência média foram consideradas como positivas no aprimoramento da obtenção de energia elétrica. Por meio da combinação dos resultados relacionados à geração de energia elétrica e da aplicação dos microsensores constatou-se que o desenvolvimento de biofilmes espessos sobre os eletrodos da célula a biocombustível consiste em fator negativo da sua eficiência energética. Concluiu-se que a célula a biocombustível é tecnicamente viável para o tratamento de esgoto com geração de energia elétrica, contudo diante do conhecimento que se tem sobre essa tecnologia, a sua adoção em escala real ainda é economicamente inviável.

Palavras-chave: Célula a biocombustível, energia elétrica, tratamento de esgoto sanitário, microsensores.

ABSTRACT

GONZALEZ, B.C. Generation of electric energy from electrodes immersed in system named of biofuel cell consisted of an anaerobic and an aerobic reactor operated in series fed with wastewater. 2013. 187f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013

This research aimed mainly to verify the technical feasibility of employing a system called biofuel cell for treating wastewater and generating electricity at the same time. The biofuel cell, in lab scale, adopted consisted of an anaerobic followed by an aerobic reactor, aiming the removal of carbonaceous organic matter and nitrification. Each reactor had an area of 0.6275 m^2 and useful volume of 24.0 L. The biofuel cell was fed with sanitary wastewater with hydraulic retention time of eight hours (in both modules). In each reactor was installed an electrode immersed, and the two electrodes were connected by a wire conductor. The capability of the system to generate electricity from the chemical and biochemical reactions that occurred along the electrodes and in biofilms attached to them was verified. The biofuel cell operation was divided into five Phases, named I, II, III, IV and V, and the main factor that distinguished these Phases consisted of the electrode material. Carbon fiber felt and graphite plate were adopted as the anode of the cell (on anaerobic reactor). Stainless steel plates (AISI 316) and stainless steel meshes (AISI 316) were used as the cathode (on aerobic reactor). Monitoring system were carried out with physicochemical analyzes of the influent, anaerobic effluent and aerobic effluent and for monitoring the electricity production it was used a potentiometer coupled with a specific *software*. DO, pH and redox potential microsensors were employed as auxiliary tools for monitoring the growth and development of biofilms attached to the electrodes of the biofuel cell. The results concerning the treatment of wastewater were COD efficiencies removal of $(74.4 \pm 17.1)\%$ and nitrification of $(65.8 \pm 21.0)\%$, throughout the five Phases. The amount of the higher power density observed was 107.0 mW.m^{-2} occurred when the anode of the biofuel cell consisted of graphite plate and cathode of stainless steel mesh (AISI 316) type 20, on Phase V. The dosage of ferric chloride and the placement of plastic media on the aerobic module of the system for automatic cleaning of the cathode, conducted on Phase V, were considered positive for the improvement in obtaining electricity. By combining the results related to power generation and application of microsensors it was concluded that the development of thick biofilms on the electrodes of a biofuel cell is a negative factor in their energy efficiency. It was also concluded that the biofuel cell is technically feasible to treat sanitary wastewater and to generate electricity, but actually, based on the knowledge we have about this technology, its adoption in large scale is still not economically feasible.

Keywords: Biofuel cell; electric energy, wastewater treatment, microsensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Esquema de uma célula de zinco-cloro. Fonte: DENARO, 1974.....	9
Figura 3. 2: Esquema de célula a combustível unitária. Fonte: TICIANELLI; GONZALEZ, 2005.....	12
Figura 3. 3: Representação esquemática de uma célula a combustível de hidrogênio. Fonte: adaptada de CORRÊA; ZUIN, 2009.....	12
Figura 3. 4: Curva voltagem-corrente de uma célula a combustível, ilustrando os efeitos dos vários tipos de polarização: (1) potencial reversível da célula; (2) curva resultante depois de considerada a polarização por ativação dos eletrodos; (3) curva resultante depois de somada a polarização por queda ôhmica; (4) curva resultante depois de somada a polarização por concentração. Fonte: TICIANELLI; GONZALEZ, 2005.....	15
Figura 3. 5: Pilha de Daniell. Fonte: ATKINS, 2001.....	20
Figura 3. 6: “Célula de Lechanché”. Fonte: ATKINS, 2001.....	20
Figura 3. 7: Esquema da estrutura de uma célula primária alcalina. A matriz/eletrolito é um material poroso isolante elétrico que retém o eletrólito alcalino (KOH). Fonte: Adaptada de TICIANELLI; GONZALEZ, 2005.....	21
Figura 3. 8: Esquema de uma célula de lítio primário na forma de botão. Fonte: Adaptada de TICIANELLI; GONZALEZ, 2005.....	22
Figura 3. 9: Bateria chumbo/óxido de chumbo (chumbo ácido). Fonte: BENAION, BALANI, 2010.....	23
Figura 3. 10: Diagrama esquemático de bateria de lítio (Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2011).....	25
Figura 3. 11: Ponte salina em célula eletroquímica. Fonte: ATKINS, 2001.....	26
Figura 3. 12: Processos biológicos que produzem o <i>biofouling</i> . Fonte: Adaptado de Characklis, 2006.....	32
Figura 3. 13: Interfase bioeletroquímica. Fonte: VIDELA, 2006.....	34
Figura 3. 14: Diagramas esquemáticos de típica célula a biocombustível. Fonte: Adaptado de Gil et al, 2003, Kim; Chang; Gadd, 2007 e Wilkison, 2000.....	39
Figura 3. 15: Esquema da célula a biocombustível utilizada por Jang et al., 2004 (Adaptado)..	46
Figura 3. 16: Monitoramento de Reator de Lodos Ativados mediante o uso de sensores de potencial redox, OD, NO_3^- e NH_4^+ . Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy, 2004.....	52
Figura 3. 17: Perfis de OD, pH, sulfeto total dissolvido e de potencial redox em biofilme. Fonte: Li; Bishop, 1999.....	53
Figura 3. 18: Perfis de potencial redox (ORP), OD (DO), pH, NH_4^+ e NO_3^- em floco proveniente de sistema de Lodos Ativados. Fonte: Li; Bishop, 2004.....	54
 Figura 4. 1: Diagrama esquemático da pesquisa.....	 58
Figura 4. 2: Fotografia do sistema experimental.....	59
Figura 4. 3: Vista superior do reator do tipo célula a biocombustível (medidas em cm).....	60
Figura 4. 4: Corte AA do reator do tipo célula a biocombustível (medidas em cm).....	61
Figura 4. 5 Cortes transversais (BB e CC) da célula a biocombustível.....	61
Figura 4. 6: Fotografia do ânodo de manta de fibra de carbono (à esquerda) e do cátodo de aço inoxidável 316 (à direita).....	64

Figura 4. 7: Fotografia da célula a biocombustível	64
Figura 4. 8: Desenho da célula a biocombustível com os eletrodos posicionados na horizontal	68
Figura 4. 9: Servomecanismo utilizado para aplicação dos microsensores no biofilme.....	69
Figura 4. 10: Computador utilizado no controle do servomecanismo.....	69
Figura 4. 11: Fotografias dos microsensores de OD sendo aplicados no eletrodo de manta de fibra de carbono (esquerda) e no eletrodo de aço inoxidável (direita)	70
Figura 5. 1: Resultados de pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	78
Figura 5. 2: Alcalinidade para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	78
Figura 5. 3: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	79
Figura 5. 4: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	80
Figura 5. 5: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	80
Figura 5. 6: Concentração de NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	82
Figura 5. 7: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	82
Figura 5. 8: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	83
Figura 5. 9: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	84
Figura 5. 10: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	84
Figura 5. 11: Concentração de sólidos suspensos voláteis do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)....	85
Figura 5. 12: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase I.....	86
Figura 5. 13: Densidade de potência ($\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase I.....	86
Figura 5. 14: Diferença de potencial (mV) <i>versus</i> corrente (mA).....	87
Figura 5. 15: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	89
Figura 5. 16: Alcalinidade total de para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	89
Figura 5. 17: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	90
Figura 5. 18: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	91
Figura 5. 19: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	91
Figura 5. 20: Concentração de NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	92

Figura 5. 21: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	92
Figura 5. 22:Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	93
Figura 5. 23: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	93
Figura 5. 24: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	94
Figura 5. 25: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)....	94
Figura 5. 26: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase II	95
Figura 5. 27: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase II	96
Figura 5. 28: Diferença de potencial (mV) <i>versus</i> corrente (mA).....	96
Figura 5. 29: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	99
Figura 5. 30: Alcalinidade total para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	99
Figura 5. 31: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	100
Figura 5. 32: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	101
Figura 5. 33: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	101
Figura 5. 34: NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	102
Figura 5. 35: N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	102
Figura 5. 36: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	103
Figura 5. 37: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	103
Figura 5. 38: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	104
Figura 5. 39: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T=22\pm2^{\circ}\text{C}$)	104
Figura 5. 40: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase III	105
Figura 5. 41: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase III	106
Figura 5. 42: Diferença de potencial (mV) <i>versus</i> corrente (mA).....	106
Figura 5. 43: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	109
Figura 5. 44: Alcalinidade total para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	109
Figura 5. 45: Ácidos voláteis do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	110

Figura 5. 46: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	110
Figura 5. 47: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	111
Figura 5. 48: Concentração de NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	111
Figura 5. 49: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	112
Figura 5. 50: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	112
Figura 5. 51: Concentração de N-total para amostra filtrada do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	113
Figura 5. 52: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	113
Figura 5. 53: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)..	114
Figura 5. 54: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase IV	115
Figura 5. 55: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase IV	115
Figura 5. 56: Diferença de potencial (mV) <i>versus</i> corrente (mA).....	116
Figura 5. 57: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	118
Figura 5. 58: Alcalinidade total para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	118
Figura 5. 59: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	119
Figura 5. 60: Condutividade elétrica para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	119
Figura 5. 61: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	120
Figura 5. 62: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	121
Figura 5. 63: Concentração de NTK para o afluente, o efluente anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	121
Figura 5. 64: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	122
Figura 5. 65: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	122
Figura 5. 66: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)	123
Figura 5. 67: Concentração de íons fosfato para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	123
Figura 5. 68: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$).....	124
Figura 5. 69: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)..	124

Figura 5. 70: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase V	125
Figura 5. 71: Densidade de potência ($\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, na Fase V	125
Figura 5. 72: Curva de polarização da célula a biocombustível da Fase V	128
Figura 5. 73: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio do sistema, após 20 dias de início da Fase I.....	129
Figura 5. 74: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio, após 75 dias de início da Fase I.....	130
Figura 5. 75: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono do reator anaeróbio após 20 dias de início da Fase I.....	131
Figura 5. 76: Perfil de potencial redox obtido no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio após 20 dias de início da Fase I	131
Figura 5. 77: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio na Fase I	132
Figura 5. 78: Perfil de pH obtido no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono presente no reator anaeróbio na Fase I.....	133
Figura 5. 79: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (316) do reator aeróbio, 20 dias após o início da Fase II.....	134
Figura 5. 80: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (do tipo 40) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase II.....	134
Figura 5. 81: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 40) do reator aeróbio após 2 meses de início da Fase II	135
Figura 5. 82: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono do reator anaeróbio após 2 meses de início da Fase II	135
Figura 5. 83: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio após 2 meses de início da Fase II	136
Figura 5. 84: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono presente no reator anaeróbio após 2 meses de início da Fase II	136
Figura 5. 85: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo malha de aço inoxidável (do tipo 20) do reator aeróbio, após 20 dias do início da Fase III.....	137
Figura 5. 86: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo malha de aço inoxidável (do tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase III.....	138
Figura 5. 87: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase III.....	139
Figura 5. 88: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de placa de grafite do reator anaeróbio, na Fase III.....	139
Figura 5. 89: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase III.....	140
Figura 5. 90: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 20 dias de início da Fase IV	141
Figura 5. 91: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após um mês de início da Fase IV.....	141
Figura 5. 92: Perfil de potencial redox obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após um mês de início da Fase IV	142

Figura 5. 93: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após um mês de início da Fase IV.....	142
Figura 5. 94: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 20 dias de início da Fase V	143
Figura 5. 95: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase V	144
Figura 5. 96: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 4 meses de início da Fase V	144
Figura 5. 97: Perfil de potencial redox obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, na Fase V	145
Figura 5. 98: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, na Fase V.....	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: Alguns micro-organismos e substratos usados em células a biocombustível	39
Tabela 3. 2: Componentes básicos de uma célula a biocombustível.....	39
Tabela 3. 3: Potencial Redox e atividade celular	52
Tabela 4. 1: Eletrodos da célula a biocombustível e detalhes operacionais das cinco Fases	63
Tabela 4. 2: Parâmetros, métodos e frequência das análises	66
Tabela 5. 1: Características das Fases operacionais I, II, III, IV e V da célula a biocombustível	73
Tabela 5. 2: Concentração de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV) do lodo anaeróbio e aeróbio usado como inóculo no sistema experimental	74
Tabela 5. 3: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo anaeróbio e aeróbio usado como inóculo no sistema experimental	74
Tabela 5. 4: DQO dos lodos anaeróbio e aeróbio usados como inóculo no sistema experimental	74
Tabela 5. 5: Número Mais Provável (NMP) de bactérias desnitrificantes e nitrificantes do lodo aeróbio usado como inóculo do reator aerado.....	74
Tabela 5. 6: Concentração de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV) aeróbio usado como inóculo no sistema experimental	75
Tabela 5. 7: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo aeróbio usado como inóculo no sistema experimental	75
Tabela 5. 8: DQO do lodo aeróbio usado como inóculo no sistema experimental	75
Tabela 5. 9: Número Mais Provável (NMP) de bactérias desnitrificantes e nitrificantes do lodo aeróbio usado como inóculo do reator aerado.....	75
Tabela 5. 10: Médias e desvio padrão dos resultados das análises investigadas no afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase I e na fase inicial de operação da célula a biocombustível	77
Tabela 5. 11: Médias e desvio padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase II	88
Tabela 5. 12 Médias e desvios padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase III	98
Tabela 5. 13: Médias e desvios padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio, na Fase IV	108
Tabela 5. 14: Médias e desvios padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase V	117
Tabela 5. 15: Resumos dos resultados obtidos nas cinco Fases operacionais da célula a biocombustível	127
Tabela 5. 16: Composição química da malha de aço inoxidável (AISI – 316)	147
Tabela 5. 17: Concentrações médias de metais no afluente da célula a biocombustível	147
Tabela 5. 18: Concentrações médias de metais no efluente do reator anaeróbio da célula a biocombustível	148

Tabela 5. 19: Concentrações médias de metais no efluente do reator aeróbio da célula a biocombustível	148
Tabela 5. 20: Concentrações médias de metais em solução de cloreto férrico comercial.....	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EUA	Estados Unidos da América
EPA	Environmental Protection Agency
INCA	Interuniversity Consortium Chemistry for the Environment
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mgDQO.L ⁻¹)
SST	Sólidos Suspensos Totais (mgSST.L ⁻¹)
SBR	Sequencing Batch Reactor
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mgDBO.L ⁻¹)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl (mgNTK.L ⁻¹)
UV	Ultravioleta
AOV	Ácido Orgânicos Voláteis
MIC	<i>Microbiologically influenced corrosion</i>
SI	Sistema Internacional de Unidades
MKS	metro-quilograma-segundo
EDTA	<i>Ethylenediaminetetraaceticacid</i>
ddp	Diferença de potencial
ORP	Oxidation Reduction Potential (V)
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso das Águas
OD	Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)
MTP	Membrana trocadora de prótons
FIA	Análise de Injeção em Fluxo
Redox	Oxi-redução
LIX	Liquid ion exchanger (trocador iônico líquido)
PVC	Policloreto de vinila
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Elétron
E	Potencial do eletrodo (Volt, V),
E°	Potencial do eletrodo padrão (V)
R	Constante dos gases ($8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
T	Temperatura (Kelvin, K ou $^\circ\text{C}$)
z	Número de elétrons envolvidos na reação
F	Constante de Faraday ($9,6485.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$)
ΔG	Variação de energia livre (J.mol^{-1}).
V	Volt
I	Corrente (A)
ΔH	Variação da entalpia (J.mol^{-1}).
ΔS	Variação de entropia ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
η_T	Eficiência termodinâmica (%)
n	Coeficiente estequiométrico
m	massa (kg)
a	aceleração (m.s^{-2})
F	Força (kg.m.s^{-2})
l	distância (m)
N	Newton
J	joule
W	Watt
t	Tempo
Q	Unidade da carga
C	Coulomb
A	Ampére
R	Resistência (Ohm)
Ω	Ohm
A	Área (m^2)
EC	Eficiência <i>coulômbica</i> (%)
P	Densidade de potência (W.m^{-3} ou W.m^{-2})
b	Número de elétrons envolvidos na reação redox
M	Massa Molar (g.mol^{-1})

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Sistemas Eletroquímicos	7
3.1.1 Considerações Iniciais	7
3.1.2 Células a combustível	11
3.1.3 Cinética eletroquímica	15
3.1.4 Termodinâmica Eletroquímica	17
3.1.5 Sistemas eletroquímicos	19
3.1.6 Potencial de junção líquida	25
3.1.7 Potencial da célula	26
3.1.8 Corrosão	30
3.1.9 Biocorrosão	32
3.1.10 Conceitos teóricos do Sistema Internacional (SI) relacionados à energia elétrica	35
3.2 Célula a biocombustível	37
3.2.1 Composição da célula a biocombustível	38
3.2.2 Funcionamento das células a biocombustível	40
3.2.3 Eletrodos – Ânodo e Cátodo	41
3.2.4 Membrana de Troca Protônica (MTP)	45
3.2.5 Células a biocombustível aplicadas no tratamento de esgoto	47
3.3 Nitrificação combinada com remoção de matéria carbonácea	48
3.4 Potencial redox em processos anaeróbio e aeróbio - ambientes em reatores	51
3.5 Microsensores	54
3.6 Pesquisa precedente sobre o tema realizada no SHS-EESC-USP	55
4 MATERIAL E MÉTODOS	57
4.1 Descrição Geral da Pesquisa	57
4.2 Substrato	58
4.3 Sistema Experimental	59
4.3.1 Considerações Gerais	59
4.3.2 Dimensões e constituintes dos módulos da célula a biocombustível	59
4.3.3 Eletrodos da célula a biocombustível	62
4.3.4 Inoculação e início de operação da célula a biocombustível	64
4.4 Monitoramento do Sistema Experimental	65
4.4.1 Considerações Gerais	65
4.4.2 Caracterização do inóculo da célula a biocombustível	65
4.4.3 Monitoramento operacional da célula a biocombustível	66
4.4.4 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível	67
4.4.5 Acompanhamento do crescimento e desenvolvimento do biofilme	67

4.5	Microsensores	67
4.5.1	Laboratório de Microsensores	67
4.5.2	Aplicação dos microsensores	68
4.5.3	Construção e calibração do microsensor de OD	70
4.5.4	Construção e calibração do microsensor de potencial redox	71
4.5.5	Construção e calibração dos microsensores de pH	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	Considerações Gerais	72
5.2	Caracterização do Inóculo	73
5.2.1	Caracterização do Inóculo – Início da operação do sistema	73
5.2.2	Caracterização do Inóculo – Reinoculação do sistema	75
5.3	Fase I	76
5.3.1	Monitoramento operacional do sistema experimental	76
5.3.2	Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível	85
5.4	Fase II	88
5.4.1	Monitoramento operacional do sistema experimental	88
5.4.2	Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível	95
5.5	Fase III	97
5.5.1	Monitoramento operacional do sistema experimental	97
5.5.2	Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível	105
5.6	Fase IV	107
5.6.1	Monitoramento operacional do sistema experimental	107
5.6.2	Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível	115
5.7	Fase V	117
5.7.1	Monitoramento operacional do sistema experimental	117
5.7.2	Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível	125
5.8	Acompanhamento do crescimento e desenvolvimento dos biofilmes	128
5.8.1	Fase I	129
5.8.2	Fase II	133
5.8.3	Fase III	137
5.8.4	Fase IV	140
5.8.5	Fase V	143
5.9	Resultados relacionados aos metais e à corrosão dos eletrodos	146
5.10	Viabilidade de adoção de célula a biocombustível em escala real	150
6	CONCLUSÃO	151
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

1. INTRODUÇÃO

A Química Verde, definida como “a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente”, começou a ser estabelecida no início do século XX, logo após a publicação da Lei de Prevenção à Poluição dos EUA, pela agência ambiental norte-americana (Environmental Protection Agency – EPA). Essa agência assim o fez, para que ocorresse o lançamento do programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição”, destinado a dar apoio ao desenvolvimento de pesquisas que objetivassem prevenir a poluição gerada nas rotas químicas necessárias para produção de compostos sintéticos. Em 1993, estabeleceu-se o Consórcio Universitário “Química para o Meio Ambiente” (Interuniversity Consortium Chemistry for the Environment – INCA), cujo intuito era reunir pesquisadores envolvidos em questões químicas e ambientais, para que os fundamentos concernentes à química mais limpa ou ambientalmente correta pudessem ser por eles disseminados. Daí por diante, a Química Verde e seus princípios passaram a ser amplamente difundidos em toda a Europa e nas Américas (CORRÊA; ZUÍN, 2009).

A eficiência energética, inclusa como um dos princípios da Química Verde baseia-se no conceito: “a energia consumida durante um processo químico, a qual representa impactos ambientais e econômicos, deve ser diminuída” (CORRÊA; ZUÍN, 2009).

Tanto a fabricação de produtos duráveis quanto não-duráveis, como alimentos, vestuários, fármacos, mobiliários, veículos automotores, entre outros, consomem energia. É impossível para a humanidade viver na ausência de fontes energéticas. Contudo, raras são as fontes de energia usadas em grande escala que não causam algum tipo de impacto ambiental. O carvão e o petróleo, as duas fontes energéticas mais utilizadas atualmente, são muito agressivos à natureza e são não-renováveis. O gás natural, ao ser usado como combustível gera gases que contribuem para o efeito estufa. A energia hidrelétrica é considerada “limpa”, entretanto, a construção de barragens para sua geração causa enormes impactos ambientais. Problemas relacionados ao avanço da poluição e às limitações das reservas de combustíveis fósseis preocupam a humanidade dia após dia de forma crescente.

Em meio às inúmeras formas de obtenção de energia aproveitável encontram-se a biomassa, a eólica, a geotérmica, a das marés, etc. Porém, além da geração de energia, um dos grandes desafios originados no século XXI consiste em sua estocagem. Em resposta a essa necessidade contemporânea juntamente com a preocupação ambiental, a utilização de novos sistemas de estocagem de energia que sejam menos nocivos ao meio ambiente e menos custosos, tornou-se indispensável para o futuro (MASCARO; ZIMER, 2009).

Materiais que podem converter e estocar energia eletroquímica são certamente os maiores candidatos às fontes de energia limpa. Segundo Bettin, Teixeira e Santos (2006): “atualmente em cada parte que olhamos, a eletroquímica está presente, desde a rede elétrica que abastece os lares até as pequenas pilhas de relógios; em baterias de celulares, em processos de galvanização, produção e extração industrial do alumínio, em *notebooks* e em outros diversos e distintos processos industriais e equipamentos elétricos. O mundo precisa de energia elétrica e, ainda mais, precisa produzi-la. Nessa larga escala de produção e consumo de energia, a eletroquímica contribui convertendo energia química em energia elétrica e energia elétrica em química”. A busca por fontes de energia limpa e a procura de meios efetivos para geração de eletricidade a partir de reações químicas já não são mais vistas como supérfluas, mas sim como necessárias. Como exemplo disso tem-se as células galvânicas comerciais — conhecidas como pilhas — e as baterias, as quais, atualmente, são objeto de intenso interesse por cientistas e empresas.

Uma das grandes demandas de energia elétrica advém das operações e processos destinados ao tratamento de esgoto, que é parte do contexto desta tese.

A procura por melhores opções de sistemas de tratamento de efluentes também ganha cada vez mais espaço em pesquisas relacionadas com o meio ambiente. Tratando-se de efluentes líquidos, a partir da década de 70 foi observado que em muitos cenários o tratamento secundário não era suficiente para remoção complementar de seus contaminantes, e que a adoção de sistema de tratamento terciário, que garantisse a remoção de nutrientes dos efluentes, se fazia necessária para asseguar a qualidade dos corpos d'água receptores (van HAANDEL; MARAIS, 1999).

Apesar de os reatores anaeróbios oferecerem vantagens quanto ao baixo custo operacional e reduzida geração de lodo (em relação ao processo aeróbio), esses apresentam limitações concernentes às características de seu efluente, em termos de

matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo), que tornam importante a inclusão de etapa de pós-tratamento dos efluentes provenientes desse tipo de reator.

Dentre as alternativas de tratamento de efluentes líquidos, os sistemas combinados anaeróbio-aeróbio têm se mostrado eficientes, principalmente quando, além da redução da concentração de matéria carbonácea, deseja-se remover nutrientes; mais especificamente, o nitrogênio orgânico e amoniacal, e o fósforo.

Neste contexto, a presente pesquisa baseou-se na proposição da configuração de sistema que pudesse ser aplicado ao tratamento de esgoto sanitário, removendo matéria carbonácea e promovendo a nitrificação. O sistema em questão teve a sua constituição embasada em reatores diferenciados que visam, além do tratamento de esgoto em si, a geração simultânea de energia elétrica, fundamentando-se no conceito de célula a biocombustível (*biofuel cell*), que vêm sendo investigado desde a década de 1980 (DU et al., 2007; LOVLEY, 1993; PARK; ZEIKUS, 2000; VEGA; FERNANDEZ, 1987).

O princípio de funcionamento das células a biocombustível fundamenta-se na transferência de elétrons provenientes de reações químicas e bioquímicas concomitantes que ocorrem em seus eletrodos (cátodo e ânodo), que resulta na geração de corrente elétrica. Os eletrodos consistem, portanto, em um dos parâmetros que influenciam diretamente nos valores das densidades de potência obtidas mediante operação de células a biocombustível. Justifica-se, dessa forma, a razão pela qual grande parte das células a biocombustível possui eletrodos feitos ou impregnados de metais nobres, tais como a platina, que resultam na obtenção de eficiências energéticas bastante superiores às daquelas de sistemas que não fazem uso dos mesmos devido principalmente à catálise da reação de redução do oxigênio, que ocorre sobre a superfície de seus cátodos (ALETERMAN et al., 2009; CHENG; LOGAN, 2007; LOGAN et al., 2006). Sabe-se, contudo que, o custo da platina inviabiliza o seu uso em sistemas em larga escala. Rozendal (2008) reportou que, com base nos materiais eletródicos adotados atualmente nas células a biocombustível testadas em laboratório, o custo de capital antecipado de uma célula a biocombustível em escala real seria ordens de magnitude maior do que os custos de capital de dois dos sistemas mais utilizados no tratamento de águas residuárias: sistema de lodos ativados e reatores UASB. Fundamentando-se na proposição de que este custo de capital pode ser significativamente reduzido mediante o desenvolvimento de novas concepções de células a biocombustível e do uso de materiais alternativos como seus eletrodos, pesquisadores vêm direcionando seus

estudos para o aumento do desempenho energético desses sistemas bem como para torná-los economicamente viáveis (BEHERA; GHANGREKAR, 2010).

Diversas pesquisas demonstraram que células a biocombustível são eficientes quando empregadas na remoção combinada de matéria carbonácea e de nitrogênio com a concomitante geração de energia elétrica (CHANG et al., 1999; CLAUWAERT et al., 2007; FELEKE et al., 1998; LOGAN et al., 2006; PARK et al., 2005; SAKARIBA; KURODA, 1993; VIRDIS et al., 2008). Entretanto, acredita-se que o desempenho do processo/operação concernente tanto à eficiência de remoção de matéria orgânica e de nitrogênio quanto à densidade de potência originada pelas mesmas pode ser aperfeiçoado. Para tanto, inúmeros fatores relacionados ao desempenho das células a biocombustível devem ser mais bem investigados. Dentre tais fatores, sabe-se que o biofilme aderido às superfícies dos eletrodos imersos nos compartimentos das células a biocombustível possui papel fundamental nos processos envolvidos na fenomenologia da tecnologia em questão (GORBY et al., 2006; RABAUTA et al., 2012; REGUERA et al., 2006).

Assim, a presente pesquisa baseou-se na operação de célula a biocombustível constituída de materiais eletródicos de baixo custo, alimentada com esgoto sanitário real, ao invés do uso de efluente sintético, como a maioria das pesquisas nessa área. Ademais, como ferramenta inovadora para o estudo do sistema em questão, microsensores para detecção de oxigênio dissolvido (OD), pH e potencial redox foram aplicados nos biofilmes aderidos à superfície dos eletrodos imersos nos módulos da célula a biocombustível utilizada.

A motivação para a tese em questão apoiou-se na disponibilidade de recursos concedidos anteriormente pela FAPESP (processo nº: 2003/10146-0) que viabilizaram o desenvolvimento de pesquisas relacionadas à construção, desenvolvimento e aplicação de microsensores em biofilmes no LATAR (Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso das Águas) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS-EESC). Recentemente foi alcançada, no decorrer da pesquisa de mestrado intitulada de “Construção de microsensores e sua aplicação para estudo de biofilme empregado no tratamento de água residuária”, realizada pela autora do presente tese, a manufatura de microsensores (mediante o uso do Laboratório de Microsensores) de oxigênio dissolvido (OD), pH, íons amônio (NH_4^+) e íons NO_x^- para análise de biofilmes. Reatores de bancada do tipo célula de fluxo foram utilizados na pesquisa em que os

referidos tipos de microssensores foram construídos e aplicados no biofilme, porém nessa, esgoto sintético foi adotado para alimentação das células (GONZALEZ, 2009).

Quanto à concepção da célula a biocombustível de bancada utilizada nesta pesquisa cita-se que no Brasil, depois da experiência realizada em 1994 na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Piracicamirim (Piracicaba – SP), a qual apresentou resultados satisfatórios, as ETEs com reatores do tipo UASB seguidos por Sistema de Lodos Ativados passaram a ser mais valorizadas. Com base nos fatos expostos, foi utilizado esgoto sanitário como substrato da célula a biocombustível, diferentemente do habitual uso de esgoto sintético usado nos estudos dessa área. A montagem da célula adotada teve seu arranjo básico embasado na estrutura das ETEs que adotam reatores UASB seguidos de Sistemas de Lodos Ativados e também nas células eletroquímicas, porém no presente sistema não houve a adoção de membrana de troca protônica (MTP), comumente utilizada nos sistemas eletroquímicos.

2. OBJETIVOS

O objetivo da presente pesquisa foi o de avaliar o potencial de geração de energia elétrica a partir da operação de sistema de tratamento de esgoto sanitário, em escala de bancada, constituído por módulo anaeróbio seguido por módulo aeróbio denominado de célula a biocombustível, visando a remoção da matéria carbonácea e a ocorrência da nitrificação.

Os objetivos específicos foram os de:

- Realizar análises físico-químicas do afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio para verificação da capacidade do sistema em remover matéria orgânica e de promover a nitrificação;
- Acompanhar o crescimento e desenvolvimento dos biofilmes aderidos aos eletrodos da célula a biocombustível, mediante o uso de microsensores para mensuração de oxigênio dissolvido, pH e de potencial redox;
- Testar diferentes materiais eletródicos nos módulos anaeróbio e aeróbio da célula a biocombustível;
- Monitorar a geração de energia elétrica da célula a biocombustível operada a partir dos valores de densidade de potência;
- Analisar metais no afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio para verificação da ocorrência da corrosão do metal utilizado como cátodo da célula a biocombustível;
- Avaliar a viabilidade de adoção de uma célula a biocombustível em escala real.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas Eletroquímicos

3.1.1 Considerações Iniciais

A Eletroquímica pode ser definida como um ramo da Química que estuda reações químicas que ocorrem em soluções envolvendo um condutor (metal ou semiconductor) e um condutor iônico (o eletrólito), com trocas de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Outra definição aplicada a esse ramo da química é a de que a Eletroquímica baseia-se no uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade, e no uso de eletricidade para a ocorrência de reações químicas não-espontâneas.

Quando um metal (M) é parcialmente imerso em uma solução de íons, observa-se o acontecimento de uma separação de cargas e o estabelecimento de uma diferença de potencial entre o metal e a solução. Alguns dos metais perdem elétrons, passando para a solução como íons do metal (Equação 3.1):

Esse processo, se ocorresse sozinho, levaria à acumulação dos elétrons liberados no metal, que, assim passaria a ter carga elétrica negativa em relação à solução. Analogamente, alguns dos íons do metal em solução abstrairão elétrons do metal, depositando-se como átomos metálicos (Equação 3.2). Como consequência desse processo, ocorreria déficit de elétrons no metal, que, assim, passaria a ter carga positiva em relação à solução.

Se a reação expressa na Equação 3.1 ocorresse com maior velocidade que a reação da Equação 3.2, o metal adquiriria carga global negativa, o que tornaria mais difícil aos íons positivos abandonarem o metal, retardando assim a velocidade de reação. No entanto a carga negativa do metal poderia atrair os íons metálicos positivos em solução, acelerando a reação de redução (Equação 3.2). Dessa maneira, as velocidades das duas reações se igualam, estabelecendo-se um equilíbrio.

O potencial final da posição de equilíbrio adquirido pelo metal vai depender das atividades relativas das espécies envolvidas. Esse potencial é denominado de potencial do eletrodo do metal, e se o sistema se encontrar em equilíbrio termodinâmico, esse é chamado de potencial do eletrodo reversível do metal (DENARO, 1974).

Nota-se, portanto que o equilíbrio envolve duas reações, uma reação de oxidação (Equação 3.1) e uma de redução (Equação 3.2). É evidente que deve ser assim, pois as reações envolvem perda ou ganho de elétrons. Os equilíbrios existem entre as formas oxidada e reduzida do sistema que funciona como eletrodo. Em um eletrodo metálico, o próprio metal consiste na forma reduzida (que possui mais elétrons) e os íons metálicos são a forma oxidada (que têm menos elétrons).

Os sistemas relatados anteriormente são conhecidos como semicélulas, e os potenciais por eles desenvolvidos são chamados de potenciais dos eletrodos dos sistemas envolvidos. Existe outro tipo de semicélula, na qual tanto a forma oxidada como a reduzida do sistema existem em solução. Como exemplo desse tipo de semicélula tem-se um sistema composto por um eletrodo de platina imerso em uma solução contendo íons ferroso (Fe^{2+}) e íons férrico (Fe^{3+}). Nesse caso, o eletrodo de platina fornece e recebe elétrons. Embora não haja diferença significativa entre esse último tipo de semicélula das citadas antes, os eletrodos nos quais as formas oxidadas e reduzidas se encontram em solução foram chamados de eletrodos redox e seu potencial de potencial redox.

Conforme já mencionado, existe um equilíbrio entre as formas oxidadas e reduzidas em sistemas eletroquímicos. A Equação 3.3 dá a relação entre o potencial de eletrodo e as atividades das formas oxidadas e reduzidas do sistema que constitui o eletrodo (DENARO, 1974).

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\text{atividade da forma oxidada})}{(\text{atividade da forma reduzida})} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Sendo E o potencial do eletrodo (Volt, V), E^0 o potencial do eletrodo padrão (V), R a constante dos gases ($8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T a temperatura (Kelvin, K), z igual ao número de elétrons envolvidos na reação e F, a constante de Faraday ($9,6485.10^4 \text{ C. mol}^{-1}$).

As células eletroquímicas são obtidas mediante a combinação de duas semicélulas. Um eletrodo de zinco, por exemplo, pode ser combinado com um eletrodo de cloro, como ilustrado na Figura 3.1. A célula eletroquímica formada pode ser representada por um diagrama como $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{Cl}_2$; Pt.

Figura 3. 1: Esquema de uma célula de zinco-cloro. Fonte: DENARO, 1974

O eletrólito, nesse caso, é a solução de cloreto de zinco (ZnCl_2). O eletrodo de cloro está em equilíbrio com os íons de zinco. Em uma célula experimental desse tipo constatou-se, contudo que o potencial do eletrodo de zinco era mais negativo que o potencial de eletrodo de cloro. Por isso, o zinco foi chamado de pólo negativo da célula enquanto o cloro passou a ser o pólo positivo da célula. Se os eletrodos forem ligados com um circuito externo, haverá um fluxo de elétrons do eletrodo de zinco em direção ao eletrodo de cloro, que perturba o equilíbrio estabelecido: mais elétrons são necessários para que o potencial de equilíbrio do eletrodo de zinco seja mantido. Esses elétrons são fornecidos por ionização de mais átomos de zinco do eletrodo, formando-se íons zinco na solução. A reação apresentada na Equação 3.4 ocorre, portanto no eletrodo de zinco.

Quando os elétrons alcançam, mediante a passagem pelo circuito externo da célula, o eletrodo de cloro, o potencial desse eletrodo torna-se mais negativo que o potencial de equilíbrio. Para obter novamente o equilíbrio nesse eletrodo, ocorre, também reação química que consome elétrons (Equação 3.5):

A reação total (ou global) que se dá na célula é a soma das reações que ocorrem nos eletrodos, representada pela Equação 3.6.

É importante ressaltar que a reação total das células balanceadas que ocorrem em sistemas eletroquímicos podem ou não ser espontâneas, fato que dependerá da variação de energia livre (ΔG) decorrente da transformação dos reagentes em produtos. Mediante esse ponto de vista, os sistemas eletroquímicos podem apresentar características bem diferentes entre si, como:

- i. Sistemas espontâneos que fornecem trabalho elétrico útil— nesses, a variação da energia livre da reação global é menor que zero ($\Delta G < 0$), ou seja, no equilíbrio a diferença de potencial entre os eletrodos [E (cátodo) – E (ânodo)] será positiva, sendo portanto $E > 0$. Sistemas que possuem essa natureza são usualmente empregados para conversão e armazenamento eletroquímico de energia e os exemplos mais comuns são os vários tipos de pilhas, baterias (funcionando no modo de descarga), células a combustível, etc. Em outras palavras, sistemas como esses geram energia elétrica útil a partir da ocorrência de reações eletroquímicas que se dão em seu interior;
- ii. Sistemas espontâneos que não fornecem trabalho útil— nesses sistemas a variação de energia livre é menor que zero, no entanto, o sistema não pode executar trabalho elétrico útil. Um exemplo disso são os fenômenos de corrosão eletroquímica em que o processo anódico corresponde à reação de dissolução do metal;
- iii. Sistemas não-espontâneos — nesse caso, a variação da energia livre da reação é maior que zero e corresponde exatamente ao caso oposto dos sistemas presentes no item “i”. Esses sistemas promovem reações eletroquímicas quando são alimentados por energia elétrica. Como exemplos desses sistemas têm-se: baterias funcionando no seu modo de carga, eletrolisadores de água que produzem industrialmente hidrogênio e oxigênio, eletrolisadores que produzem cloro e soda cáustica, os eletrolisadores de eletrodeposição metálica (niquelação, cromação, etc.), eletrodíálise, entre outros.

Existe, ainda, outra classe importante de sistema eletroquímico que não envolve a produção direta de energia de um produto ou de uma transformação química, como nos casos apresentados anteriormente. Essa classe é representada pelos sensores eletroquímicos cuja finalidade é a de detectar concentrações de diversas espécies em diferentes áreas de interesse da sociedade atual.

Tomando-se como referência o sistema que foi utilizado na parte experimental da presente pesquisa, neste capítulo será dado enfoque aos sistemas que promovem a conversão espontânea de energia liberada por uma reação eletroquímica em energia elétrica. A ocorrência desse fenômeno em tais sistemas só é possível porque as reações parciais de oxidação e redução ocorrem em eletrodos separados e isolados

eletricamente, de forma que os elétrons envolvidos podem circular somente por um circuito externo. A fim de ilustrar os conceitos termodinâmicos e cinéticos que conduzem o desempenho desses sistemas, a célula a combustível será usada como exemplo.

3.1.2 Células a combustível

As células a combustível consistem em conversores de energia química em energia elétrica, como as pilhas e baterias em geral. Nessas, o combustível é oxidado em um dos eletrodos (ânodo), enquanto que o oxigênio (comumente o do ar) é reduzido no cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo que realiza o trabalho elétrico. A principal diferença entre as células a combustível e as baterias encontra-se na habilidade da célula em produzir eletricidade constantemente, ao contrário da bateria que precisa ser carregada a partir de uma fonte externa. As células a combustível podem ser definidas como dispositivos de conversão de energia que, idealmente, têm capacidade de produzir energia elétrica enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos aos seus eletrodos (JACKSON; OLIVER, 2000).

Uma célula a combustível unitária é composta por dois eletrodos separados por um eletrólito. Por trás dos eletrodos, encontram-se separadores que têm como função distribuir os gases reagentes e conduzir a eletricidade (Figura 3.2). Um empilhamento de diversas células a combustível unitárias resulta em um gerador. Como resultado do funcionamento de uma célula a hidrogênio a eletricidade é obtida, juntamente com água e calor gerado pela dissipação do sistema.

Um combustível que fornece densidade de corrente elevada passível de ser adotada para fins práticos, é o hidrogênio. Nas células a combustível de hidrogênio, o último reage com o oxigênio, produzindo água e eletricidade. Uma representação esquemática de uma célula desse tipo é dada na Figura 3.3.

Figura 3. 2: Esquema de célula a combustível unitária. Fonte: TICIANELLI; GONZALEZ, 2005

Figura 3. 3: Representação esquemática de uma célula a combustível de hidrogênio. Fonte: adaptada de CORRÊA; ZUIN, 2009

Os componentes básicos de uma célula a combustível de hidrogênio são: o ânodo, o cátodo e o eletrólito. A função de cada um deles pode ser descrita como:

- i. Ânodo consiste no pólo negativo da célula. Possui canais que dispersam o gás hidrogênio igualmente sobre a superfície de um catalisador (geralmente platina) e leva os elétrons liberados das moléculas de hidrogênio para que sejam usados no circuito externo;
- ii. Cátodo se trata do pólo positivo da célula, onde os elétrons são recombinados com os íons de hidrogênio e oxigênio para formar água;
- iii. Eletrólito ou trocador de prótons tem como função conduzir íons positivamente carregados e bloquear os elétrons.

Os subprodutos da reação eletroquímica que ocorre em células a combustível são: eletricidade, vapor de água e calor. Em teoria, o vapor d'água pode ser reciclado para produzir hidrogênio adicional e o calor pode ser utilizado para aquecer a água. A conversão direta do combustível em eletricidade permite à célula alcançar eficiências que variam entre 35 a 90%, dependendo do uso do calor gerado (CORRÊA; ZUIN, 2009).

As células a combustível de hidrogênio são consideradas como tecnologia promissora, atuando de forma limpa, silenciosa e apresentando baixos níveis de emissão de poluentes. Assim, acredita-se que em curto prazo a utilização das células a combustível de hidrogênio no fornecimento de energia para equipamentos eletrônicos, centros de processamento de dados, cartões de crédito, torres celulares, bancos, escolas, hospitais, indústrias, complexos de entretenimento, equipamentos de navegação, aeroportos, hotéis e veículos será adotada (CORRÊA; ZUIN, 2009).

Além da geração de energia limpa, pesquisadores vêm estudando a possibilidade da combinação do uso de células a combustível de hidrogênio a sistemas de geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis, como a eólica e a solar (VALVERDE; ROSA; BORDONS, 2013). Essa pesquisa foi desenvolvida visando minimizar os problemas relacionados à obtenção intermitente de energia elétrica a partir de fontes renováveis. O sistema desenvolvido nesse estudo foi composto por: fonte de alimentação de energia eletrônica para simulação de fontes de energia renováveis, eletrolisador para produção de hidrogênio, tanque de hidreto metálico específico para o armazenamento de hidrogênio, baterias, uma célula a combustível de hidrogênio e uma carga eletrônica para simular diferentes condições de operação da rede. O funcionamento do sistema proposto é o seguinte: a fonte de alimentação programável simulava a geração de eletricidade a partir de várias fontes renováveis (eólica, turbina, campo fotovoltaico, etc.). O excesso de energia era armazenado pelas baterias ou era

aproveitado para a produção de hidrogênio por eletrólise, no eletrolisador. O hidrogênio produzido era então armazenado no tanque de hidreto metálico e a célula a combustível era utilizada para fornecer energia quando essa era escassa a partir da “fonte renovável”, utilizando o hidrogênio para a produção de eletricidade.

A principal desvantagem das células a combustível de hidrogênio é a de que o gás hidrogênio raramente é encontrado na sua forma pura, o que faz com que ele não seja considerado como fonte primária de energia, já que para a sua obtenção faz-se necessário o uso de energia. O H_2 é então um portador secundário de energia que pode ser obtido a partir da água, retornando ao sistema na forma de vapor. Sendo assim, a maior parte das células a combustível possui como um de seus componentes um “reformador”, que é capaz de extrair hidrogênio de combustíveis fósseis, tal como o gás natural, metanol, nafta, entre outros. O processo que ocorre na obtenção do hidrogênio a partir do uso de combustíveis fósseis é denominado de reforma catalítica (CORRÊA; ZUIN, 2009). Posteriormente, o gás resultante do processo reage com o oxigênio no interior da célula produzindo, principalmente, água, energia térmica e energia elétrica, sem a ocorrência da combustão (KORDESCH, 1996).

Embora o processo ocorrido em células a combustível de hidrogênio seja realizado com eficiências significativamente mais elevadas e com emissão de gases poluentes bastante inferiores às geradas em um processo de combustão tradicional, o sistema em questão apresenta outras desvantagens que vão além da necessidade de realização da reforma catalítica para obtenção do hidrogênio. Essas consistem na adoção obrigatória de um eletrolisador para retirar os átomos de hidrogênio das moléculas de água (a partir da ocorrência da eletrólise da água) e no fato de o armazenamento do hidrogênio possuir natureza bastante complexa, já que é preciso mantê-lo a altas pressões ou baixas temperaturas. Dessa forma, outros modelos de célula que extraem o elemento hidrogênio de outros combustíveis que o contêm em sua fórmula pode ser utilizados, diminuindo os riscos relacionados ao armazenamento do hidrogênio. Células a metanol já se encontram em uso, porém as densidades de corrente obtidas são baixas se comparadas às das células de hidrogênio (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Além das células a combustível de hidrogênio e de metanol, muitas variedades de células são possíveis. Três das mais promissoras são: a célula a combustível alcalina, a célula a combustível de ácido fosfórico e a célula a combustível de carbonato fundido (ATKINS, 2001).

3.1.3 Cinética eletroquímica

Considerando-se ainda o esquema apresentado na Figura 3.2 tem-se que conforme os eletrodos da célula são alimentados com os gases reagentes, surge uma diferença de potencial entre os mesmos que, a circuito aberto, é igual ao potencial reversível da dupla H_2/O_2 , ou seja, 1,23V, a 25°C . Contudo, se uma resistência (carga) externa for conectada, a tensão entre os eletrodos torna-se função da corrente que está circulando e corresponde ao potencial reversível subtraído de três componentes de polarização dos eletrodos: a polarização por queda ôhmica, por concentração e por ativação. A Figura 3.4 ilustra estas contribuições e suas respectivas dependências com a densidade de corrente.

Figura 3. 4: Curva voltagem-corrente de uma célula a combustível, ilustrando os efeitos dos vários tipos de polarização: (1) potencial reversível da célula; (2) curva resultante depois de considerada a polarização por ativação dos eletrodos; (3) curva resultante depois de somada a polarização por queda ôhmica; (4) curva resultante depois de somada a polarização por concentração. Fonte: TICIANELLI; GONZALEZ, 2005

A polarização por queda ôhmica é resultado da existência de resistências elétricas no interior das células, sendo suas contribuições principais devidas aos eletrólitos, eletrodos e contatos elétricos. Para que a polarização por queda ôhmica seja pequena, é desejável que os eletrodos sejam compostos por materiais que possuem alta condutividade eletrônica (ex.: grafite). Outro fator importante consiste no fato de que o compartimento do eletrólito que separa os eletrodos deve ser projetado de forma a manter uma distância mínima entre eles.

A polarização por concentração se dá devido ao esgotamento do gás reagente na interface eletrodo/eletrólito. Esse esgotamento resulta do consumo do gás reagente ocorrido na reação eletródica responsável pelo fornecimento de elétrons durante a operação da célula, fenômeno agravado pela baixa solubilidade dos gases. Na prática, a fim de se minimizar a ocorrência desse tipo de polarização, os eletrodos devem possuir área interfacial elevada e ser porosos para garantir o fácil e contínuo acesso dos reagentes gasosos.

A polarização por ativação é decorrência da limitação imposta pela velocidade finita das reações eletródicas. A incorporação de catalisadores na estrutura dos eletrodos desempenha papel fundamental no incremento da velocidade das reações e como consequência na minimização dos chamados sobrepotenciais de ativação.

As reações que se processam em uma célula de hidrogênio, também chamada de célula de H_2/O_2 são as reações de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, levando à obtenção da água como produto final: Essas se encontram apresentadas nas Equações 3.7; 3.8 e 3.9:

Os eletrodos que compõem as células a combustível são chamados de eletrodos de difusão de gás. Conforme apresentado na Figura 2, tais eletrodos são posicionados na célula separando o eletrólito dos reagentes gasosos. Sendo assim, os eletrodos possuem duas camadas porosas: a camada difusora colocada ao lado do gás e a camada catalisadora posicionada em contato com o eletrólito.

Os eletrodos de difusão de gás apresentam duas fases distintas no seu período de desenvolvimento. A primeira delas, até a década de 1960, apenas estruturas metálicas porosas eram usadas e a camada difusora possuía poros menores que os da camada catalisadora. Os eletrocatalisadores eram do próprio material estrutural da camada catalisadora. Os materiais eletródicos mais usados eram níquel, níquel Raney, prata Raney, lítio, etc. Apenas eletrólitos alcalinos eram considerados.

No início da década de 1960, com o surgimento do Teflon e a descoberta de suas propriedades hidrofóbicas uma nova classe de estruturas eletródicas passou a ser adotada baseando-se em eletrocatalisadores de pó de metais nobres como platina, ouro, paládio, ligas de platina, entre outros. A elevada estabilidade química e térmica do material permitiu o avanço de tecnologias de células a combustível com eletrólitos

aquosos ácidos e de membranas trocadoras de prótons que podem ser operadas em temperaturas de até 250°C (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Pesquisas realizadas a partir da década de 1970 apontaram que o uso de eletrodos de carbono poroso catalisado por platina (pura ou em liga com outro metal) apresentava diversas vantagens quando comparados à sistemas em que o carbono não era utilizado como substrato dos metais nobres, como por exemplo: estabilidade química e área superficial elevadas. A célula a combustível de ácido fosfórico, grande força motivadora para o desenvolvimento desse tipo de eletrodo, é composta por eletrodos que apresentam a camada difusora formada por um papel de grafite hidrofóbico (50% de teflon em peso) e a camada catalisadora fabricada a partir da mistura de teflon com pó de carbono catalisado com partículas de platina na razão 10% de Pt/C em peso. No final da década de 1970 iniciou-se o desenvolvimento de outras atividades de pesquisa voltadas à minimização do uso de catalisador nobre nos eletrodos e ao aumento do seu tempo de vida. Catalisadores formados por ligas de platina com outros metais tais como cromo, vanádio, titânio, prata, cobalto também passaram a serem empregados (BRETT; OLIVEIRA, 1993).

A tecnologia das células a combustível recebeu grande impulso quando foi aprovada, na Califórnia (EUA), lei que passou a exigir que a partir de 1998, 2% dos novos veículos a motor vendidos no estado deveriam ser veículos de “emissão-zero”, e após 2003, a porcentagem de novos veículos desse tipo seria acrescida para 10% (ATKINS, 2001). O desenvolvimento de veículos movidos a baterias recarregáveis ou a células a combustível foram considerados como as mais promissoras soluções para a lei em questão. Existem diversos modelos de carros e ônibus movidos à hidrogênio tanto em países desenvolvidos como em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil (ATKINS, 2001).

3.1.4 Termodinâmica Eletroquímica

A energia total liberada em uma reação química é igual a sua variação de entalpia (ΔH , em J.mol^{-1}). Contudo, o trabalho útil máximo que pode ser obtido é determinado pela variação de energia livre ΔG , em J.mol^{-1}) desta mesma reação. A expressão apresentada na Equação 3.10 mostra a correlação dessas variáveis:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 3.10})$$

em que ΔS é a variação de entropia associada à reação, em $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Com estas grandezas pode se determinar a fração de energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica, ou seja, a eficiência termodinâmica (η_T) (Equação 3.11) (MOORE, 1976):

$$\eta_T = \frac{\text{energia disponível para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{Equação 3.11})$$

Ou substituindo-se a Equação 3.10,

$$\eta_T = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (\text{Equação 3.12})$$

Pode ser observado na Equação 3.12 que o termo $T\Delta S/\Delta H$ é o fator limitante da eficiência termodinâmica do processo. Como as reações relacionadas a sistemas espontâneos apresentam ΔG e ΔH negativos, tem-se que se:

- i. Se ΔS for positivo, a eficiência termodinâmica será maior que 1. Neste caso, o sistema absorve calor das redondezas e é capaz de fornecer mais energia que a entalpia da reação;
- ii. Se ΔS for igual a zero, a eficiência termodinâmica será igual a 1;
- iii. Se ΔS for negativo, a eficiência termodinâmica será menor que 1. Nessa condição parte da variação da entalpia da reação que não é transformada em trabalho elétrico é liberada na forma de calor.

A Equação 3.11 pode ser escrita de outra forma, relacionada à termodinâmica eletroquímica (Equação 3.13) (MOORE, 1976):

$$\eta_T = \frac{-\eta FE}{\Delta H} = - \frac{E}{(\Delta H/\eta F)} \quad (\text{Equação 3.13})$$

Em que a expressão $\Delta H/nF$ é conhecida como potencial termoneutro da reação eletroquímica. Ainda na Equação 3.13 o F equivale à constante de Faraday ($9,6485 \cdot 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), o E ao potencial da célula (em Volts, V) e n ao coeficiente estequiométrico dos elétrons nas semi-reações de redução e oxidação.

Considerando-se novamente o exemplo da célula a hidrogênio, sabe-se que a variação de entalpia para a reação total é $\Delta H = -569,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T=25^\circ\text{C}$), para n igual a 4. Dessa forma, a Equação 3.13, para E em V, corresponde a:

$$\eta_T = E/1,475 \quad (\text{Equação 3.14})$$

Recorrendo-se aos conceitos cinéticos constata-se que o potencial da célula a combustível varia de acordo com a densidade de corrente que está circulando, sendo que

o seu valor máximo ($E=1,23\text{ V}$, a 25°C) é obtido quando o sistema está em equilíbrio, ou seja, quando a corrente (i) é igual a zero. Substituindo-se o E por $1,23$ na Equação 3.14, eficiência máxima termodinâmica de 83% é obtida. No entanto, em condições de operação e devido aos fenômenos de polarização contemplados anteriormente, a voltagem (E) é sempre inferior a $1,23\text{ V}$ resultando em valores de eficiência inferiores ao teórico. Na prática, a célula opera com E igual a $0,7\text{ V}$ com eficiência de conversão de energia química em elétrica próxima a 50% (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

3.1.5 Sistemas eletroquímicos

Uma das maiores contribuições da eletroquímica para o dia a dia da sociedade é a “bateria”, usada em diversos eletrodomésticos. A bateria é um exemplo de célula eletroquímica. Uma célula galvânica é uma célula eletroquímica na qual uma reação química espontânea é usada para gerar corrente elétrica. Tecnicamente, uma bateria é uma coleção de células unidas em série, de forma que a voltagem produzida é a soma das voltagens da cada célula (ATKINS, 2001).

Os sistemas eletroquímicos que fornecem trabalho útil a partir de reagentes contidos em seu interior são denominados de “Baterias primárias”. Uma vez esgotados esses reagentes, o sistema é descartado. No Brasil, os sistemas em questão são conhecidos como pilhas.

Dentre os sistemas mais conhecidos incluem-se a pilha de Daniell e as pilhas desenvolvidas durante a Segunda Guerra mundial formadas por eletrodos de zinco e dióxido de manganês. Quatro tipos de células destacam-se (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

- i. Pilha de Daniell — inventada pelo químico britânico John Daniell em 1836, que consiste de eletrodos de cobre e de zinco, mergulhados em soluções de sulfato de cobre (II) e sulfato de zinco, respectivamente. Os dois eletrólitos fazem contato através da vasilha porosa, que permite que os íons atravessem para completar o circuito elétrico (Figura 3.5);
- ii. A tradicional “célula de Lechanché” ou “*zinc carbon*, Zn/C ”, composta por um eletrólito de cloreto de zinco em solução levemente ácida. Um dos eletrodos é uma lâmina de zinco e o outro é composto de pó de dióxido de manganês (MnO_2) misturado com carbono e prensado sobre um bastão de carbono (Figura 3.6);

Figura 3. 5: Pilha de Daniell. Fonte: ATKINS, 2001

Figura 3. 6: “Célula de Lechanché”. Fonte: ATKINS, 2001

- iii. As pilhas alcalinas, que funcionam com os mesmos componentes da “célula de Lechanché”, porém utilizando-se eletrólito alcalino de hidróxido de potássio (KOH);
 - iv. A célula “zinc chloride, Zn/Cl” na qual o eletrólito é composto por KOH em meio amoniacal. Essa célula representa o aprimoramento do desenho da célula alcalina convencional, em que o MnO₂ natural é substituído por MnO₂ de alta pureza produzido eletroquimicamente na oxidação do manganês metálico
- A pilha de Daniell, inventada em 1836, baseia-se na reação redox entre o zinco e o cobre (Equação 3.15):

O pesquisador em questão, o químico John Daniell, teve a percepção de que poderia fundamentar-se nessa reação para realizar trabalho fazendo a separação das semi-reações de oxidação e redução em sua célula. Para tanto ele montou um arranjo no qual os reagentes se encontram separados por uma vasilha porosa. Para que os elétrons passem dos átomos de zinco para os íons de Cu^{2+} , eles devem passar através de um circuito externo (o fio e a lâmpada); e à medida que eles se movimentam os mesmos podem ser usados para realizar trabalho acendendo a lâmpada.

Nas pilhas alcalinas, o cátodo é constituído por material comprimido de MnO_2 na forma de cilindro oco em cujo interior são empacotados o eletrólito e o ânodo formado por zinco poroso (Figura 3.7). Tradicionalmente essas células primárias contêm pequenas quantidades de mercúrio no ânodo de zinco, adotado para suprimir a produção de H_2 durante os seus usos. Os processos que se dão nos eletrodos são irreversíveis e podem ser representados pela reação global da Equação 3.16.

Outros tipos de pilhas que se destacam são as chamadas baterias primárias de lítio formadas por um eletrodo de lítio metálico (ânodo) combinado com um eletrodo de MnO_2 , SO_2 ou SOCl_2 , imersos em meio não aquoso, usualmente composto por carbonato de propileno e um eletrólito suporte adequado. Essas últimas são comumente montadas na forma de um botão e são utilizadas em aparelhos de surdez, relógios de pulso, entre outros (Figura 3.8).

Figura 3. 7: Esquema da estrutura de uma célula primária alcalina. A matriz/eletrólito é um material poroso isolante elétrico que retém o eletrólito alcalino (KOH). Fonte: Adaptada de TICIANELLI; GONZALEZ, 2005

Figura 3. 8: Esquema de uma célula de lítio primário na forma de botão. Fonte: Adaptada de TICIANELLI; GONZALEZ, 2005

As baterias secundárias se diferenciam das primárias principalmente devido ao fato de que as suas reações, responsáveis pela geração de energia, podem ser revertidas. Deste modo, após a descarga, o sistema pode ser regenerado e o número de ciclos descarga/carga pode ultrapassar de 1000. No Brasil, esse tipo de sistema é chamado de bateria. As células secundárias mais comuns, dentro os inúmeros tipos que existem atualmente, são as baterias de níquel, as de chumbo/ácido e as de zinco/mangânês.

Nas baterias de níquel esse metal é empregado na montagem de um dos eletrodos, sendo o eletrólito alcalino (usualmente KOH). Os dois tipos principais dessa bateria são as de níquel-cádmio e de níquel-hidreto metálico. Ambos os tipos de baterias de níquel empregam o eletrodo de níquel como eletrodo positivo, formado por um substrato de níquel na forma de esponja ou de lâmina sinterizada, onde ocorre o depósito de hidróxido de níquel, $Ni(OH)_2$, que é a substância eletroativa. A reação que ocorre nesse eletrodo durante o ciclo de carga/descarga encontra-se exposta na Equação 3.17 (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

O eletrodo de cádmio, correspondente ao eletrodo negativo da bateria de níquel-cádmio, pode ser de dois tipos: empastado ou de cádmio sinterizado. A reação redox do eletrodo na bateria é representada pela Equação 3.18 e a reação de carga/descarga que ocorrem na bateria de níquel-cádmio pela Equação 3.19 (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

O eletrodo de hidreto metálico corresponde ao eletrodo negativo da bateria níquel-hidreto. Na composição desses eletrodos utilizam-se ligas metálicas com

propriedades de formar hidretos com hidrogênio e liberá-lo como gás de forma reversível. Ligas com metais de terras raras como as de lantânio (LaNi_5) e as de titânio com zircônio (TiZr_2) são muito usadas devido aos seus elevados desempenhos nos sistemas práticos. A Equação 3.20 contém a reação envolvida no interior dessas baterias:

Nos dois tipos de baterias expostos anteriormente, o eletrólito é composto por solução de hidróxido de potássio misturado com pequenas quantidades de aditivos que servem para melhorar o desempenho dos eletrodos.

As baterias secundárias também possuem separadores adotados com os seguintes propósitos: reter o eletrólito e evitar que os reagentes dos dois eletrodos entrem em contato direto, provocando um efeito de auto-descarga. Os principais materiais usados como separadores são aqueles formados por tecidos de fibra fundida de poliamida ou polipropileno.

As baterias de chumbo-ácido possuem a mais ampla gama de aplicações: fonte de energia em veículos elétricos, fonte auxiliar de energia nos veículos movidos por combustíveis fósseis, em vários tipos de *no-break*, entre outros. Frente às suas aplicações diversas, essas baterias se encontram em inúmeros formatos e capacidades. Na Figura 3.9 consta o esquema da típica bateria empregada como sistema auxiliar em veículos.

Figura 3. 9: Bateria chumbo/óxido de chumbo (chumbo ácido). Fonte: BENAION, BALANI, 2010

Ambos os eletrodos desse sistema são compostos por chumbo, o qual participa de duas reações distintas no eletrodo positivo e no negativo. O eletrodo de dióxido de chumbo (PbO_2) corresponde ao eletrodo positivo da bateria. Sua geometria e seu modo de construção variam de acordo com a aplicação prevista. Os tipos mais comuns desse eletrodo são denominados de: Plante, Faure e Tubular, sendo que em todos esses a reação de carga e descarga é dada por (Equação 3.21) (BOCCHI, FERRACIN, BIAGGIO, 2000):

O eletrodo negativo da bateria consiste em chumbo metálico. A sua formação ocorre com a bateria já montada mediante a aplicação de uma corrente catódica com consequente redução quantitativa do PbO_2 a Pb . A reação redox que representa a ocorrência da formação desse eletrodo consta na Equação 3.22.

O eletrólito utilizado nesses sistemas consiste em ácido sulfúrico (H_2SO_4) em uma concentração próxima a 1M. Em alguns casos, o eletrólito é líquido e em outros o mesmo é imobilizado na forma de gel ou incorporado a uma matriz de fibra de vidro.

Estudos vêm sendo realizados visando o prolongamento da vida útil dessas baterias assim bem como a melhoria da densidade de energia, a reciclagem dos materiais de forma a reduzir a contaminação do meio ambiente causada pelo chumbo.

As baterias recarregáveis de zinco-dióxido de manganês têm a sua configuração básica idêntica à das baterias alcalinas primárias, contudo é verificada uma diferença significativa entre esses dois sistemas, a qual está relacionada com a extensão em que se processa a descarga do eletrodo de dióxido de manganês (MnO_2). Se a reação de descarga é continuada, a mesma torna-se irreversível, seguindo a reação global que ocorre nas células primárias (Equação 3.16). A colocação de quantidades limitadas de zinco é realizada a fim de evitar esse problema, de forma que durante o processo de descarga esse reagente se esgota, completando apenas a etapa em que essa reação é reversível (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Além desses três tipos de baterias secundárias, existe ampla variedade de sistemas com concepções semelhantes sendo desenvolvidos nos últimos anos. Como exemplo desses, pode ser citado as baterias de lítio, de sódio-enxofre, zinco-prata, zinco-halogênio, entre outros. Maior importância é dada às baterias de lítio, pelo fato dessas apresentarem a vantagem de alcançarem potências de célula elevadas, podendo chegar a 3,5V. Na Figura 3.10 encontra-se ilustrada uma bateria desse tipo. Atualmente

a maior aplicação dada a esse sistema são os telefones celulares e *lap top* (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Figura 3. 10: Diagrama esquemático de bateria de lítio (Fonte: Adaptado de Zhang et al., 2011)

3.1.6 Potencial de junção líquida

De forma geral, considerando-se o funcionamento das células eletroquímicas galvânicas, como a pilha de Daniell, sempre ocorre diferença de potencial na superfície de separação de dois eletrólitos distintos. Essas diferenças de potencial são chamadas de potencial de junção líquida ou de potenciais de difusão. O potencial surge para retardar os íons que se difundem rapidamente e acelerar os íons que difundem lentamente, sejam eles cátions ou ânions. Como o equilíbrio é rapidamente atingido, estabelece-se um potencial de junção líquida constante, sendo que a sua intensidade vai depender das velocidades dos íons envolvidos e de suas cargas.

Os valores dos potenciais de junção líquida usualmente não ultrapassam 0,1V, contudo o seu surgimento é bastante incômodo em trabalhos experimentais, devido, entre outros fatores, a ser de difícil reprodução. Seria aconselhável, portanto, a eliminá-lo; contudo, sua total eliminação não é possível, restando apenas a possibilidade de reduzi-lo a um mínimo desprezível (DENARO, 1974). A redução dos valores do potencial de junção líquida pode ser realizada mediante o emprego de uma ponte salina, a qual é convencionalmente constituída por um tubo que contenha um gel com solução salina aquosa concentrada, sendo utilizada da forma como mostra a Figura 3.11.

Figura 3. 11: Ponte salina em célula eletroquímica. Fonte: ATKINS, 2001

Com o emprego da ponte salina uma junção líquida é substituída por duas, porém em cada junção a maior parte de qualquer corrente é conduzida pelo eletrólito da ponte salina, já que esse é mais concentrado que a solução dos eletrodos. Considera-se, portanto que em sistemas eletroquímicos com ponte salinas, a maior parte da difusão é devida ao eletrólito da ponte.

A ponte permite o fluxo de íons e, assim, completa o circuito elétrico, mas os íons contidos na mesma não afetam as reações da célula. A escolha do cloreto de potássio (KCl) como eletrólito comumente aplicado em pontes salinas pode ser justificada pelo fato de os íons do sal em questão apresentarem mobilidade iônicas muito similares, reduzindo o potencial de junção líquida a valores muito próximos de zero.

3.1.7 Potencial da célula

O potencial da célula é uma medida da habilidade da reação de “empurrar” e “puxar” elétrons através de um circuito. Uma reação com muito poder em “empurrar” e “puxar” elétrons gera um potencial de célula elevado (alta voltagem), enquanto que uma reação com poder reduzido de empurrar e puxar elétrons, como uma reação próxima ao equilíbrio, gera somente um pequeno potencial (baixa voltagem). Uma bateria descarregada pode ser citada como exemplo de um sistema com baixa voltagem, já que a mesma consiste em uma célula na qual a reação está em equilíbrio, de modo que os elétrons não apresentam mais movimento fazendo com que o seu potencial seja bem próximo ou igual a zero.

Potenciais de células podem ser medidos com voltímetros eletrônicos, aparelhos que usam quantidades de corrente desprezível de forma que a célula não sofre mudança durante a medição.

O potencial da célula é análogo ao gravitacional já que o trabalho máximo que um peso caindo pode realizar é igual a sua massa multiplicada pela diferença no potencial gravitacional enquanto que o trabalho máximo que um elétron pode realizar é equivalente a sua carga vezes a diferença de potencial elétrico através do qual ele passa.

A relação entre a propriedade termodinâmica (energia livre de uma reação) e a propriedade eletroquímica (potencial da célula produzido pela reação) é expressa pela Equação 3.23 (DENARO, 1974):

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Equação 3.23})$$

em que ΔG é a variação de entropia, n é o coeficiente estequiométrico dos elétrons nas semi-reações de redução e oxidação, F é a constante de Faraday e E é a diferença de potencial (V)

Usualmente a Equação 3.23 é usada em termos de energia livre de reação, tornando-se a Equação 3.24:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (\text{Equação 3.24})$$

em que E° é o potencial-padrão da célula, medido quando todas as espécies presentes na mesma estão em seu estado padrão.

Na prática isso significa que todos os gases estão a 1 bar e os íons a 1 mol.L⁻¹.

Como existe enorme diversidade de células galvânicas, e consequentemente milhares de potenciais-padrão de células, cada eletrodo presente nas células galvânicas apresenta uma contribuição característica denominada de potencial-padrão do eletrodo (E°). Cada potencial-padrão é a medida do poder de puxar elétrons de uma semi-reação de redução em um único eletrodo. Em uma célula galvânica os dois eletrodos “puxam” elétrons em direções opostas, de forma que o poder total da célula, medido através do potencial-padrão da célula, consiste na diferença entre os potenciais-padrão dos dois eletrodos (Equação 3.25).

$$E^\circ = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ânodo}) \quad (\text{Equação 3.25})$$

Mediante a aplicação de voltímetro colocado entre dois eletrodos em uma célula galvânica se faz possível a mensuração da diferença de seus potenciais e não a medição de seus valores individuais. Assim, a fim de se realizar a atribuição dos valores particulares dos diferentes potenciais-padrão dos eletrodos da célula, convencionou-se adotar um zero arbitrário que se trata do potencial-padrão de um eletrodo particular, o

de hidrogênio, que é igual a zero em todas as temperaturas, ou seja, $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$. O potencial-padrão de qualquer outro eletrodo pode, assim, ser expresso em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio (classificado como eletrodo de referência primário) mantido na mesma temperatura.

Potenciais-padrão podem ser tanto positivos como negativos. Quanto maior for o valor do potencial, maior será o poder de “puxar” elétrons da semi-reação de redução, mais negativa será a energia livre da semi-reação, e então consequentemente, maior será a tendência da redução ocorrer neste eletrodo com o ganho de elétrons (relativa ao H^+). Em contraste, um potencial-padrão negativo indica uma energia livre de reação positiva, logo uma semi-reação com tendência espontânea para doar elétrons (relativa ao H_2), ou seja, a espécie tem maior poder de “empurrar” elétrons do que o H_2 . Desta forma, se o eletrodo teste é o ânodo, então ele tem potencial negativo, e se ele é o cátodo, seu potencial-padrão é positivo. O Quadro 3.1 apresenta uma seleção de potenciais-padrão à 25°C .

Além dos diversos usos dos potenciais-padrão, esses consistem em fatores importantes no projeto de células (também chamadas de pilhas) comerciais. De acordo com os valores desses potenciais a reação de ocorrência mais provável pode ser prevista. Em geral, quanto mais negativo o potencial-padrão de um par, maior sua força redutora. Assim, observando-se o Quadro 3.1, tem-se que somente as formas reduzidas das espécies com potenciais-padrão negativos, localizadas abaixo do hidrogênio, podem reduzir íons hidrogênio; já as formas reduzidas das espécies com potenciais-padrão positivos, localizadas acima do hidrogênio, não podem fazer o mesmo, visto que as mesmas sofrem redução nesse caso.

No Quadro 3.1 foi exposta a série eletroquímica. As espécies à esquerda de cada equação são os agentes oxidantes (que podem ser reduzidas) enquanto que as espécies que se encontra à direita das equações são os agentes redutores. Uma espécie oxidada listada no Quadro localizada à esquerda da equação tem tendência a oxidar as espécies reduzidas que ficam abaixo dela. Como exemplo disso podem ser citados os íons cobre (Cu^{2+}) que oxidam o zinco metálico (Zn). O oposto desse exemplo também é válido, ou seja, uma espécie reduzida (à direita na equação) tem tendência a reduzir uma espécie oxidada que fica acima dela, tal como o zinco metálico que reduz íons H^+ . Portanto, quanto mais alta a posição de uma substância à esquerda da equação no Quadro 3.1 maior a sua força de oxidação e quanto menor o potencial-padrão, maior a força de redução da espécie reduzida do lado direito da equação no Quadro em questão.

Quadro 3.1: Série eletroquímica com potenciais-padrão a 25°C

Espécies ⁺	Semi-reação de redução	E ⁰ ,V
A forma oxidada é fortemente oxidante		
F ₂ /F	F ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2F ⁻ (aq)	+2,87
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ (aq) + e ⁻ → Au(s)	+1,69
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ (aq) + e ⁻ → Ce ³⁺	+1,61
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /Mn ²⁺ , H ₂ O	MnO ₄ ⁻ (aq) + 8H ⁺ (aq) + 5e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O (l)	+1,51
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Cr ³⁺ , H ₂ O	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) + 14H ⁺ (aq) + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O (l)	+1,33
O ₂ , H ⁺ /H ₂ O	O ₂ (g) + 4H ⁺ (aq) + 4e ⁻ → 2H ₂ O(l)	+1,23
		+0,82 a pH = 7
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻ (aq)	+1,09
NO ₃ ⁻ , H ⁺ /NO, H ₂ O	NO ₃ ⁻ (aq) + 4H ⁺ (aq) + 3e ⁻ → NO(g) + 2 H ₂ O (l)	+1,96
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s)	+0,80
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	+0,77
I ₂ /I ⁻	I ₂ (s) + 2e ⁻ → 2I ⁻ (aq)	+0,54
O ₂ , H ₂ O/OH ⁻	O ₂ (g) + 2 H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ (aq)	+0,40
		+0,82 a pH = 7
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cu(s)	+0,34
AgCl/Ag, Cl ⁻	AgCl(s) + e ⁻ → Ag(s) + Cl ⁻ (aq)	+0,22
H ⁺ /H ₂	2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0, por definição
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Fe(s)	-0,04
O ₂ , H ₂ O/HO ₂ ⁻ , OH ⁻	O ₂ (g) + H ₂ O + 2e ⁻ → HO ₂ ⁻ (aq) + OH ⁻ (aq)	-0,08
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Pb(s)	-0,13
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sn(s)	-0,14
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Fe(s)	-0,44
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Zn(s)	-0,76
H ₂ O/H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2OH ⁻ (aq)	-0,83
		-0,42 a pH = 7
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Al(s)	-1,66
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mg(s)	-2,36
Na ⁺ /Na	Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na(s)	-2,71
K ⁺ /K	K ⁺ (aq) + e ⁻ → K(s)	-2,93
Li ⁺ /Li	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-3,05
A forma reduzida é fortemente redutora		

⁺ Na notação X/Y, X é a espécie oxidada (o reagente, o agente oxidante) e Y é a espécie reduzida (o produto, o agente redutor) na semi-reação.

(Fonte: Adaptado de ATKINS, 2001)

Vale ressaltar que essas tendências termodinâmicas nem sempre ocorrem na prática, ou porque a velocidade de reação é muito baixa ou devido à formação de camada protetora de óxido. Por exemplo, o Alumínio possui potencial-padrão de -1,66V, fato que sugere que o mesmo, assim como o magnésio, seja capaz de reduzir os íons H⁺ à hidrogênio gasoso. Contudo, essa reação de redução não acontece, já que todos os íons Al³⁺ formam uma camada de óxido insolúvel sobre a superfície do metal, fazendo com que o mesmo se torne passivado, termo utilizado referente à proteção da ocorrência de futuras reações em sua superfície.

Essa capacidade que alguns metais tem de formação de óxido ou filme protetor é de grande importância comercial, porque habilita um metal, que seria reativo a ser usado em inúmeras aplicações, como aviões, edifícios, janelas, entre outras.

Ademais, a energia fornecida pelas reações espontâneas nas células pode ser usada para gerar eletricidade e até para mover veículos. Teoricamente, isso é possível quando a combinação do potencial-padrão da semi-reação de redução (cátodo) com o potencial-padrão da semi-reação de oxidação (ânodo) resulta em um valor positivo. A necessidade de o potencial resultante ser positivo se deve ao fato de que só assim a

reação global ocorrida na célula será espontânea ($E > 0$ corresponde a $\Delta G < 0$). No Quadro 3.2 constam diversas reações que ocorrem em baterias comerciais.

Quadro 3.2: Reações em baterias comerciais

Células Primárias	
Seca	$\text{Zn(s)} \text{ZnCl}_2(\text{aq}), \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) \text{MnO}_2(\text{s}) \text{grafite}, 1,5\text{V}$ Ânodo: $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ Seguida por: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ Cátodo: $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ Seguida por: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g})$
Alcalina	$\text{Zn(s)} \text{ZnO(s)} \text{OH}^-(\text{aq}) \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) \text{MnO}_2(\text{s}) \text{grafite}, 1,5\text{V}$ Ânodo: $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Prata	$\text{Zn(s)} \text{ZnO(s)} \text{KOH(aq)} \text{Ag}_2\text{O(s)} \text{Ag(s)} \text{aço}, 1,6\text{V}$ Ânodo: $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Células Secundárias	
Chumbo-ácido	$\text{Pb(s)} \text{PbSO}_4(\text{s}) \text{H}^+(\text{aq}), \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \text{PbO}_2(\text{s}) \text{PbSO}_4(\text{s}) \text{Pb(s)}, 2\text{V}$ Ânodo: $\text{Pb(s)} + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{PbO}_2(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$
Nícad	$\text{Cd(s)} \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \text{KOH(aq)} \text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \text{Ni(s)}, 1,25\text{V}$ Ânodo: $\text{Cd(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$ Cátodo: $2\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Sódio-enxofre	$\text{Na(l)} \text{Na}^+(\text{solução}) \text{S}^{2-}(\text{solução}) \text{S(l)}, 2,2\text{V}$ Ânodo: $2\text{Na(l)} \longrightarrow 2\text{Na}^+(\text{solução}) + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{S}_8(\text{l}) + 16\text{e}^- \longrightarrow 8\text{S}^{2-}(\text{solução})$

(Fonte: Adaptado de ATKINS, 2001)

3.1.8 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a oxidação não-desejada de um metal. A corrosão, responsável pela diminuição da vida útil de produtos de aço, tais como pontes e automóveis, é um processo eletroquímico. A série eletroquímica, (Quadro 3.1) fornece indicações dos motivos pelos quais ocorre a corrosão e como ela pode ser prevenida.

A principal substância responsável pela corrosão é a água. Dessa forma, é importante considerar a reação:

O potencial-padrão correspondente à reação apresentada na Equação 3.26 ocorre em pH igual a sete. Mediante informações contidas na série eletroquímica tem-se qualquer metal que possui potencial-padrão mais negativo que -0,41 V pode reduzir a água em pH 7, ou seja, nesse pH quase todos os metais podem ser oxidados pela água. Tomando-se os íons ferro (Fe^{2+}) como exemplo, esse possui potencial-padrão de -0,44 V. Sendo assim, sua tendência é a de reduzir a água e, portanto a de ser oxidado pela mesma é baixa, à pH igual a sete. Entretanto quando se considera a exposição do

ferro ao ar úmido, na presença de oxigênio e água, a sua disposição a sofrer oxidação aumenta consideravelmente, já que a reação apresentada na Equação 3.27 deve ser levada em consideração (ATKINS, 2001):

O potencial-padrão de redução do oxigênio (O_2) é muito maior que o dos íons ferro (II) nesse mesmo pH ($E^o = -0,44 V$). Assim, a água e o oxigênio juntos podem oxidar o ferro a ferro (II) e até mesmo o ferro (II) a ferro (III) (Equações 3.28 e 3.29) (ATKINS, 2001).

A forma mais simples de prevenir a corrosão consiste na proteção da superfície do metal da exposição ao ar e à água mediante a realização da sua pintura com produtos adequados. Outro método que traz grande proteção para estruturas metálicas se trata da galvanização do metal, ou seja, cobertura das superfícies metálicas com um filme compacto de zinco. Essa proteção ocorre devido ao zinco se encontrar abaixo do ferro na série eletroquímica, dessa forma o zinco, mais fortemente redutor libera seus elétrons para o ferro resultando na oxidação do zinco no lugar do ferro. O zinco é capaz de resistir à exposição ao ar e à água já que, similarmente ao alumínio, o mesmo é passivado pela formação de óxido protetor em sua superfície.

Embora a galvanização seja extensivamente utilizada em inúmeros processos industriais, sua adoção é inadequada para grandes estruturas como navios, encanamentos e pontes. Sendo assim, para proteção de estruturas com maiores dimensões vem sendo usada, portanto, a proteção catódica. Esse processo consiste no uso de um bloco de metal chamado de ânodo de sacrifício. Esse bloco é composto por um metal mais fortemente redutor, como o zinco e o magnésio. Mediante a conexão desse bloco à estrutura metálica que se deseja proteger, ocorre a oxidação dos metais presentes no bloco preferencialmente aos metais da estrutura que está sendo protegida. Tal processo justifica a existência de “sistemas de aterramento negativo” em grande parte dos automóveis, que consiste na conexão do corpo do carro ao ânodo da bateria para proteção do primeiro (ATKINS, 2001).

3.1.9 Biocorrosão

Outro tipo de corrosão recorrente em superfícies metálicas que se encontram em contato com a água é a corrosão microbiológica ou biocorrosão. A partir da década de 80, a denominação de corrosão influenciada (ou induzida) microbiologicamente tem sido comumente adotada, entretanto a sua tradução para o inglês resulta em *microbiologically influenced corrosion* (MIC), sigla que coincide com o termo usado em microbiologia referente à concentração mínima de inibição de um agente biocida ou antibiótico. Dessa forma, convencionou-se utilizar o termo biocorrosão para processos dessa natureza.

Um metal em contato com águas industriais é submetido a processos biológicos que produzem o *biofouling* e processos inorgânicos que resultam na corrosão. Tais fenômenos modificam intensamente o comportamento da interface metal/solução. Esses processos biológicos se dão com uma seqüência de eventos, cujo início ocorre imediatamente após o contato entre o meio líquido e o metal, conforme apresentado na Figura 3.12 (VIDELA, 2006).

Figura 3. 12: Processos biológicos que produzem o *biofouling*. Fonte: Adaptado de Characklis, 2006

O termo *biofouling* é proveniente do termo *fouling*, que consiste na formação de depósitos sobre a superfície metálica. Esses depósitos, quando ocorridos na superfície de equipamentos ou instalações industriais, apresentam efeitos negativos, já que diminuem as suas eficiências e vida útil. A palavra *biofouling* faz referência ao acúmulo indesejável de depósitos biológicos sobre uma superfície (CHARACKLIS, 1981).

Em inúmeros casos, o *biofouling* resulta do acúmulo de biofilmes, definidos como células imobilizadas em uma matriz orgânica de polímeros extracelulares

produzidos pelos micro-organismos que se aderem sobre um substrato, sendo que esse acúmulo superficial não ocorre uniformemente nem no tempo e nem no espaço.

O *biofouling* é recorrente em ambientes industriais e possui natureza complexa, consistindo, comumente, na associação de biofilmes com partículas inorgânicas, precipitados cristalinos ou produtos de corrosão. A aderência desses depósitos complexos às superfícies se dá de forma mais rápida que a dos biofilmes isolados.

Os processos inorgânicos ocorrem concomitantemente ao processo de *biofouling* na interface metal/solução. Esses correspondem à dissolução metálica (corrosão) e à formação de produtos de corrosão e de incrustações. Contudo tais processos seguem direções opostas: enquanto o *biofouling* se dirige do seio do líquido para a superfície metálica, a corrosão transcorre da superfície metálica para o seio do fluido (VIDELA, 1995). Como resultado das ocorrências desses processos, forma-se uma nova interface metal/solução denominada de interfase bioeletroquímica, e seu comportamento é regido pelas variáveis eletroquímicas (que controlam a corrosão) e biológicas (que condicionam o *biofouling*) (Figura 3.13) (VIDELA, 2003).

A interação entre os depósitos biológicos e os inorgânicos possibilita a mudança do comportamento passivo de um metal de várias formas:

- i. Dificulta o transporte das espécies químicas desde e até o metal;
- ii. Facilita a remoção de filmes protetores quando se produz o desprendimento do biofilme;
- iii. Gera condições de aeração diferencial quando a distribuição do biofilme sobre a superfície metálica não é uniforme;
- iv. Muda as condições redox da interfase bioeletroquímica;
- v. Facilita a dissolução ou remoção mecânica de filmes de produtos de corrosão.

Figura 3. 13: Interface bioeletroquímica. Fonte: VIDELA, 2006

Muitas das bactérias relacionadas a processos de biocorrosão fazem parte do ciclo do enxofre na natureza. Entre essas bactérias destaca-se o gênero *Thiobacillus denitrificans*, que cresce em anaerobiose usando nitrato como receptor de elétrons e é capaz de produzir acidez no meio devido à produção metabólica de ácido sulfúrico. Diversas reações de oxidação provocadas por bactérias oxidantes de enxofre e relacionadas a processos de biocorrosão utilizam enzimas específicas, ligadas a um sistema de transporte de elétrons em que o oxigênio atua como seu aceptor final.

O *Thiobacillus ferrooxidans* está relacionado com bactérias oxidantes de ferro por sua capacidade de oxidar compostos inorgânicos de íons ferrosos e, também, obter energia da oxidação do tiosulfato (VIDELA, 2003).

Entre as bactérias ferro-oxidantes comumente vinculadas a processos de corrosão, encontram-se os gêneros *Gallionella* e *Siderophacus*, ambos pertencentes à família *Caula bacteriaceae*. Do primeiro grupo, uma espécie importante consiste na *Gallionella ferruginea*, porém seu cultivo em laboratório requer baixas concentrações de oxigênio para seu crescimento (CHANTEREAU, 1980). Outras bactérias desse tipo, como as dos gêneros *Sphaerotilus* e *Leptothrix*, pertencentes à família *Clamido bacteriaceae*, que crescem geralmente em águas de rio e em águas poluídas com alto teor de matéria orgânica (*Sphaerotilus natans*), são facilmente cultiváveis em laboratório.

Além das bactérias tratadas anteriormente, existe ainda uma ampla variedade de micro-organismos procarióticos que contaminam frequentemente as águas industriais, gerando depósitos de *biofouling* nas instalações e tubulações. Destaca-se entre esses as bactérias do gênero *Pseudomonas*, encontradas muitas vezes junto a fungos.

De acordo com as características do crescimento e do metabolismo dos micro-organismos procarióticos e eucarióticos, os seguintes mecanismos de biocorrosão podem ser citados: produção de metabólitos ácidos e de metabólitos capazes de causar a ruptura de filmes protetores sobre o metal, aumento do potencial redox do meio, formação de células com aeração diferencial por meio da distribuição não-homogênea dos depósitos biológicos, ataque seletivo em áreas soldadas ou adjacências, indução de *pites* nas zonas de aderência celular, consumo de metabólico de inibidores de corrosão e biodegradação de coberturas protetoras (VIDELA, 2003).

3.1.10 Conceitos teóricos do Sistema Internacional (SI) relacionados à energia elétrica

O princípio de funcionamento das células a combustível e a biocombustível é análogo ao das células eletroquímicas galvânicas: aplica-se uma resistência externa que gera uma diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos. Para melhor compreensão da maneira pela qual se deve avaliar e mensurar a geração de corrente elétrica em um sistema eletroquímico, os conceitos relacionados a energia do Sistema Internacional de Unidades foram revisados.

O Sistema Internacional de Unidades, abreviado usualmente como SI, tem as suas unidades internacionais baseadas no sistema MKS (metro-quilograma-segundo). A unidade de velocidade no sistema MKS é o metro por segundo (m.s^{-1}) e a unidade de aceleração é m.s^{-2} . Força (F) pode ser definida em termos de aceleração através da Equação 3.30 (DENARO, 1974):

$$F = m \cdot a \quad (\text{Equação 3.30})$$

em que m é a massa (kg) do corpo que sofre a aceleração (m.s^{-2}) em questão. A unidade da força (F) resulta em kg.m.s^{-2} , a qual, de acordo com o sistema MKS é igual a 1 *Newton* (N).

Trabalho ou energia (w) está relacionado com a força através da Equação 3.31:

$$w = F \cdot l \quad (\text{Equação 3.31})$$

Onde l é a distância através da qual atua a força F . A unidade do trabalho (w) resulta em *Newton.metro*, ou seja, N.m. A unidade MKS para a energia é o N.m, que é chamado de *joule* (J). Um *joule* é o trabalho realizado quando uma força de 1N atua em uma distância de 1 metro (DENARO, 1974).

A relação da potência (P) com a energia encontra-se exposta na Equação 3.32:

$$P = w/t \quad (\text{Equação 3.32})$$

em que w é expresso em *joule* (J) e o tempo, t , em segundos (s), implicando na unidade de $J.s^{-1}$ para a potência, que, de acordo com o sistema MKS é chamada de *watt* (W).

Quando sistemas de unidades mecânicas são ampliados para que incluam também quantidades elétricas e magnéticas, o SI considera uma quarta quantidade fundamental que consiste na corrente elétrica. A unidade SI para corrente elétrica é o Ampere (A) e, portanto, todas as quantidades elétricas e magnéticas podem ser expressas nas dimensões massa, comprimento, tempo e corrente, em um sistema MKSA (metro-quilograma-segundo-ampere).

Uma vez considerado o Ampere como unidade fundamental de corrente, a carga unitária pode ser definida como sendo a quantidade de carga (Q) que é transferida em uma unidade de tempo (t) por uma unidade de corrente (I) (Equação 3.33).

$$Q = I \cdot t \quad (\text{Equação 3.33})$$

em que a corrente (I) é expressa em Ampere (A) e o tempo (t) em segundos (s) resultando na unidade da carga (Q) igual a A.s, a qual é denominada pelo sistema MKSA de *Coulomb* (C) (DENARO, 1974).

A relação entre diferença de potencial (U), a intensidade de corrente (I) e a potência (P) é dada pela Equação 3.34:

$$U = P/I \quad (\text{Equação 3.34})$$

sendo a potência expressa em *Watt* (W) e a corrente em Ampere (A), a unidade resultante da diferença de potencial é $W.A^{-1}$, que recebe o nome pelo sistema MKSA de *volt* (V). A diferença de potencial (U) também pode ser definida multiplicando-se o numerador e o denominador do membro direito da Equação 3.34 pelo tempo (Equação 3.35) (DENARO, 1974).

$$U = P \cdot t / I \cdot t = w/Q \quad (\text{Equação 3.35})$$

A definição da unidade de resistência decorre da Lei de Ohm, que relaciona a diferença de potencial (U), intensidade de corrente (I) e resistência (R) por meio da Equação 3.36.

$$U = RI \quad (\text{Equação 3.36})$$

em que U é expressa em volt (V), I é expressa em Ampere (A) implicando na unidade de R igual a $V.A^{-1}$, que de acordo com o sistema SI é chamado de *ohm* (Ω) (DENARO, 1974).

3.2 Célula a biocombustível

O conceito da célula a biocombustível foi primeiramente proposto por Potter¹ (1912 apud IEROPOULOS, 2005, p.238), quando esse pesquisador constatou a geração de energia elétrica por culturas vivas de *Escherichia coli* e *Saccharomyces*, mediante o uso de eletrodos de platina. Entretanto, pouco interesse recaiu sobre a descoberta de Potter (1912) até 1980, quando foi revelado que a densidade de potência podia ser aumentada em alto grau, adicionando-se mediadores de elétrons; pois, a menos que as espécies presentes na câmara anódica apresentassem afinidade pelo ânodo (denominadas de anodófilas), acreditava-se que a maior parte dos micro-organismos era incapaz de transferir elétrons diretamente para a superfície do ânodo. As camadas mais externas da maioria dos micro-organismos são compostas por membranas não condutivas de lipídeo e de polissacarídeos que impedem a transferência direta dos elétrons para a superfície anódica. Mediadores de elétrons promovem essa transferência. Diversos tipos de mediadores de elétrons, naturais e sintéticos, passaram a ser utilizados em células a biocombustível, como: azul de metileno, EDTA, ácidos húmicos, antraquinona, etc.

Células a biocombustível são definidas como reatores biológicos que convertem energia química em energia elétrica por meio da ocorrência de reações químicas e bioquímicas promovidas por micro-organismos. Por serem capazes de gerar eletricidade e promover a biodegradação de compostos orgânicos, concomitantemente, tais reatores conquistaram interesse especial de pesquisadores de distintas partes do mundo. Além da geração de energia elétrica, as células a biocombustível destinadas ao tratamento de águas residuárias apresentam uma série de vantagens, como: redução da produção de lodo, devido à baixa taxa de crescimento de bactérias eletroquimicamente ativas e ao seu metabolismo especial; possibilidade de serem aplicadas no tratamento de efluentes com características distintas e também de serem utilizadas como unidade de tratamento

¹ POTTER, M.C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. **Proc R Soc Ser B**, v. 84, p.260-76, 1912

avançado de contaminantes oxidados mediante o uso de biocátodos (KIM et al., 1999; KIM; CHANG; GADD, 2007).

Ao se constatar que vários tipos de micro-organismos eram capazes de efetuar a transferência de elétrons diretamente para a superfície dos ânodos, obteve-se grande mudança no cenário das células a biocombustível (CHAUDHURI; LOVLEY, 2003). Esses micro-organismos se mostraram eficientes no alcance de altos rendimentos energéticos. Dessa forma o alto custo empregado na adoção de mediadores de elétrons, que era considerado como fator restritivo na adoção de células a biocombustível, tornou-se praticamente nulo e as mesmas passaram a ser novamente vistas como vantajosas para tratamento de águas residuárias com concomitante geração de energia elétrica (IEROPOULOS et al., 2005).

Numerosas publicações recentes discutem a seleção e a identificação de micro-organismos capazes de gerar energia elétrica degradando matéria orgânica (BACK et al., 2004; HOLMES et al., 2004; LOGAN et al., 2005). Na Tabela 3.1 foram apresentados alguns micro-organismos bioeletroquimicamente ativos, e o respectivo substrato empregado.

3.2.1 Composição da célula a biocombustível

Uma célula a biocombustível típica, comumente utilizada em pesquisas, consiste em duas câmaras, uma anódica e a outra catódica separadas por membrana trocadora de prótons (MTP) ou ponte salina. Os eletrodos presentes nas duas câmaras, ânodo na câmara anódica e o cátodo na câmara catódica, são interligados por um fio externo condutor de elétrons. Os micro-organismos presentes na câmara anódica oxidam os substratos por meio de reações de oxidação, que ocorrem com a liberação de elétrons, que são transportados pelo fio condutor de elétrons para a câmara catódica, onde ocorrem reações de redução das espécies químicas no eletrodo presente na câmara, mediante a ação de micro-organismos. Na Figura 3.14, dois diagramas esquemáticos de células a biocombustível podem ser observados.

A Tabela 3.2 discrimina os componentes básicos de uma célula a biocombustível e os materiais utilizados para sua construção.

Tabela 3. 1: Alguns micro-organismos e substratos usados em células a biocombustível

Micro-organismo	Substrato
<i>Actinobacillus succinogenes</i>	Glicose
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Acetato
<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>Enterococcus gallinarum</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Glicose
<i>Clostridium beijerinckii</i>	Glicose, Amido, Lactato
<i>Clostridium butyricum</i>	Glicose, Amido, Lactato
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Sacarose
<i>Erwinia dissolvens</i>	Glicose
<i>Escherichia coli</i>	Glicose, Sacarose
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Acetato
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Glicose
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Glicose
<i>Streptococcus lactis</i>	Glicose

Fonte: Adaptado de Du et al., 2007.

Figura 3. 14: Diagramas esquemáticos de típica célula a biocombustível. Fonte: Adaptado de Gil et al, 2003, Kim; Chang; Gadd, 2007 e Wilkison, 2000

Tabela 3. 2: Componentes básicos de uma célula a biocombustível

Item	Material
Ânodo	Grafite, papel carbono, platina, carbono vítreo poroso
Cátodo	Grafite, papel carbono, platina, carbono vítreo poroso
Câmara Anódica	Vidro, policarbonato, Plexiglas
Câmara Catódica	Vidro, policarbonato, Plexiglas
Sistema de troca de prótons	Membrana trocadora de próton de Nafion, Ultrex, polietileno; ponte salina, septo de porcelana
Catalisador do eletrodo	Platina, dióxido de manganês, polianilina, mediador de elétrons imobilizados no ânodo

Fonte: Du et al., 2007.

3.2.2 Funcionamento das células a biocombustível

O princípio de funcionamento das células a biocombustível é análogo ao das células eletroquímicas galvânicas: aplica-se uma resistência externa que gera uma diferença de potencial (ddp ou U_{cel}) entre os eletrodos. Essa diferença de potencial é aferida por meio do uso de um voltímetro e o valor da corrente gerada é calculado empregando-se a Lei de Ohm (Equação 3.38).

$$I = \frac{U_{cel}}{R} \quad (3.38)$$

Em que I é a corrente em Ampere (A); U_{cel} é a diferença de potencial gerada em Volt (V) e R é a resistência aplicada em Ohms (Ω).

Os resultados concernentes à energia elétrica gerada por células a biocombustível no tratamento de efluentes são comumente apresentados na forma de densidade de potência (P), a qual é calculada pela Equação 3.39:

$$P = \frac{U_{cel} \cdot I}{A} \quad (3.39)$$

Em que P é a densidade de potência em Watt por metro quadrado ($W.m^{-2}$), I é a corrente (A) e A (m^2) é a área do eletrodo da câmara.

A eficiência *coulômbica* (EC%) é calculada com base na corrente gerada sobre condições estáveis a partir da Equação 3.40:

$$EC\% = \frac{M \cdot I}{F \cdot b \cdot q \cdot \Delta DQO} \quad (3.40)$$

Em que M é a massa molar do composto envolvido na reação redox, I é a corrente em Ampère, F é a constante de Faraday ($9.6485 \cdot 10^4 C.mol^{-1}$), b é o número de elétrons da reação redox, q é a taxa de fluxo volumétrico afluyente e ΔDQO é a diferença de DQO entre o afluyente e o efluyente (CHA et al., 2009; LOGAN et al., 2006).

Segundo Liu e colaboradores (2005), a capacidade de geração de energia das células a biocombustível é afetada por diversos fatores, como: tipo de micro-organismo, características do substrato, pH e temperatura do meio e configuração do bioreator. Liu et al. (2005) constataram que a densidade de potência gerada pelas células a biocombustível pode ser aumentada diminuindo-se a distância entre os eletrodos, aumentando-se a condutividade da solução em que os mesmos ficam imersos e reduzindo-se o volume da célula.

3.2.3 Eletrodos – Ânodo e Cátodo

Um dos aspectos mais desafiadores da concretização de projeto de reatores do tipo célula a biocombustível é a escolha do material a ser utilizado como eletrodos (ânodo e cátodo), principalmente o cátodo (SELEMBO; MERRILL; LOGAN, 2009).

Dentre os diversos materiais utilizados como ânodos de células a biocombustível destacam-se os seguintes: grafite, papel carbono, mantas de carbono, feltro ativado de fibra de carbono, carbono vítreo reticulado, escovas de grafite, platina e platina negra (DENG et al., 2010; DU; LI; GU, 2007).

Cheng e Logan (2007) desenvolveram pesquisa utilizando eletrodos de manta de carbono (com área de 7 cm^2) submetidos à pré-tratamento com gás amoníaco como ânodo de célula a bio-combustível composta por uma única câmara de formato tubular com volume útil de 28 mL, inoculada com esgoto doméstico e posteriormente alimentada com solução tampão de fosfato. A eficiência energética do ânodo de manta de carbono tratada com gás amoníaco foi comparada com a de um ânodo de manta de carbono convencional (sem pré-tratamento com gás amoníaco), sendo que em ambos os casos o cátodo usado consistiu em eletrodo de grafite contendo platina como catalisador.

Esses autores concluíram que a célula a biocombustível, quando composta por ânodo de manta de carbono pré-tratada com gás amoníaco apresentou produção energética de 1970 mW.m^{-2} , superior à 1330 mW.m^{-2} , obtida com o ânodo de manta de carbono sem pré-tratamento com o gás. O aumento da produção energética alcançado com o ânodo pré-tratado com gás amoníaco foi devido a dois fatores: aumento da aderência das bactérias ao eletrodo pré-tratado com gás e aumento da transferência de elétrons da bactéria para a superfície eletródica (CHENG; LOGAN, 2007).

De acordo com Logan e colaboradores (2009) mantas de carbono são consideradas excelentes suportes para biofilmes anódicos em células a biocombustível, mas essas podem, eventualmente, apresentar alto custo ($\text{U\$}1000.\text{m}^{-2}$), inviabilizando o seu uso em sistemas em larga escala.

Segundo Wang e colaboradores (2009) malha de nanofios de carbono pode funcionar muito bem ou até mesmo melhor que manta de carbono, pois possuem estruturas mais “abertas”, sendo assim, menos suscetíveis a colmatção biológica, e, também apresentam menor custo ($\text{U\$}25.\text{m}^{-2}$). Foram testados ânodos feitos de malha de nanofios de carbono, em quatro diferentes condições: material sem nenhum tipo de

tratamento prévio, material submetido à limpeza com acetona e água deionizada, material submetido a aquecimento (450° C) e material pré-tratado com gás amoníaco. Em todos os testes de definição da condição mais adequada do material anódico, o cátodo utilizado consistiu em eletrodo de manta de carbono. A célula a biocombustível utilizada na pesquisa em questão consistiu em câmara única de formato cilíndrico com 28 mL de volume útil. Empregou-se esgoto doméstico e esgoto sintético para inoculação e alimentação do sistema, respectivamente. As seguintes densidades de potência foram obtidas quando a malha de nanofios foi usada: i) sem tratamento prévio; ii) submetida à processo de limpeza; iii) aquecida; iv) tratada com gás amoníaco, respectivamente: 893 mW.m⁻², 922 mW.m⁻², 988 mW.m⁻² e 1015 mW.m⁻². Concluiu-se então que o a tratamento do eletrodo com gás amoníaco favorece a obtenção de maiores densidades de potência.

Escovas feitas de fibra de carbono também vêm sendo utilizadas como ânodo de células a biocombustível. Logan et al. (2007) optaram por usar escovas de fibra de carbono como ânodos devido a esse material possuir elevadas porosidade e área superficial. O cátodo usado em conjunto com a escova de carbono consistiu em manta de carbono catalisada com platina (Pt). A célula a biocombustível dessa pesquisa tratava-se de um único frasco de vidro com volume de 300 mL. Lodo proveniente de decantador primário de estação de tratamento de esgoto e substrato sintético tamponado foram empregados para inoculação e alimentação do sistema experimental, na devida ordem. Densidades de potência de até 2400 mW.m⁻² foram obtidas como resultado desse estudo.

Park e Zeikus (2002) confeccionaram e operaram célula a biocombustível de baixo custo com elevado desempenho energético. Para tanto, foram utilizados eletrodos de confecção própria compostos por grafite com manganês (Mn⁴⁺) e grafite com “Neutral Red” como ânodos (testados separadamente) e o cátodo foi composto por grafite e ferro (Fe³⁺). As justificativas para a escolha das substâncias que foram combinadas com o grafite para a composição do ânodo e do cátodo são as seguintes: o composto químico “Neutral Red” possui a capacidade de deslocar prótons de forma tão eficiente quanto o NAD e NADP enquanto que o manganês e o ferro são metais que sofrem redução mediante a ação de diversos micro-organismos, aumentando a capacidade de geração de energia elétrica das células a biocombustível (LOVLEY; 2003; PARK; ZEIKUS, 2000). A célula a biocombustível empregada nesse estudo, alimentada com substrato sintético, era composta por duas câmaras (2,5 L de volume)

separadas por membrana de Nafion. A densidade máxima de potência obtida foi de 788 mW.m⁻², considerada elevada, já que não se utilizou nenhum tipo de catalisador metálico, tal como a platina.

Dumas e colaboradores (2008) pesquisaram a utilização de ânodo feito de aço inoxidável 254 em célula a biocombustível de formato tubular alimentada com efluente sintético rico em acetato, objetivando a oxidação do acetato por meio da ação de biofilme composto por cultura pura de *Geobacter sulfurreducens*. Densidades de corrente de 0,7 A.m⁻² foram verificadas em tal pesquisa.

Conforme mencionado anteriormente alguns pesquisadores consideram a escolha do material eletródico a ser utilizado como cátodo mais complexa do que a do ânodo. Isso se deve ao fato de os mesmos possuírem a necessidade de terem interface com o ar (oxigênio), com água (prótons) e com sólido (para transporte de corrente) para que a reação de redução do oxigênio na superfície do eletrodo seja facilitada (ZUO; LOGAN, 2011).

Na maioria das células a biocombustível que se encontra em operação, a platina foi o material escolhido para ser empregado como cátodo ou a ser impregnado em materiais menos nobres como o carbono. O oxigênio é o principal receptor de elétrons do cátodo, contudo a cinética da reação de redução do oxigênio já foi documentada como fator limitante na geração de energia de células a biocombustível, sendo necessário, portanto alguma substância que acelere a velocidade de tal reação. A platina atua então, como agente catalisador da reação de redução do oxigênio, que se dá na superfície do cátodo justificando a recorrência na sua adoção como cátodo de células a biocombustível (GIL et al., 2003; ZHAO et al., 2006).

Apesar de a platina ser altamente eficaz na catálise da reação de redução do oxigênio nos cátodos, seu custo elevado limita a sua aplicação em sistemas em larga escala, sendo necessário realizar a substituição da platina por materiais de baixo custo (LOGAN, 2008).

Dentre os materiais comumente adotados para substituição da platina como cátodo de células a biocombustível encontram-se: grafite, manta de carbono, carbono vítreo reticulado e aço inoxidável (SELEMBO; MERRILL; LOGAN, 2009; ZUO; LOGAN, 2011).

Compostos orgânicos de ferro e cobalto também vêm sendo empregados no lugar dos catalisadores de platina, tais como ftalocianina de ferro (II) (FePc) e Co-tetrametilfenilporfirina (CoTMPP). Esses compostos apresentaram desempenho

energético excelente, contudo o seu uso em células a biocombustível requer a adoção de taxas de carregamento elevadas para que seja obtido o mesmo desempenho do alcançado ao se utilizar catodos compostos de platina, o que faz com que o custo total da operação de sistemas com eletrodos de compostos orgânicos baseados em ferro e cobalto seja aumentado. A exemplo disso, pode ser citado o custo da operação de célula a biocombustível contendo eletrodos de CoTMPP ($0,6\text{mg.cm}^{-2}$) ($\text{U\$}30.\text{g}^{-1}$) que foi de $\text{U\$}180.\text{m}^{-2}$, enquanto que o mesmo sistema composto por eletrodos de Pt ($0,1$ a $0,5\text{ mg.cm}^{-2}$, $\text{U\$}140.\text{g}^{-1}$) resultou em despesa de $\text{U\$ } 140$ à $700.\text{m}^{-2}$ (CHENG et al., 2006; ZHAO et al., 2005). Além disso, os compostos de cobalto e de ferro podem vir a se tornar inativos mediante a presença de espécies químicas específicas como os sulfetos (S^{2-}).

Feltro “ativado” de fibra de carbono destaca-se por possuir elevada área superficial (900 a $2500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), excelente capacidade de absorção e estrutura porosa (DENG et al., 2010). Ademais, esse material possui baixo custo. Deng e colaboradores (2010) desenvolveram pesquisa a fim de avaliar a produção de energia elétrica mediante teste de cátodo feito de feltro “ativado” de fibra de carbono em uma célula a biocombustível, composta por duas câmaras tubulares com volume útil de 215 mL cada uma, inoculada com lodo anaeróbio e alimentada com substrato sintético rico em glicose. Nesse estudo o desempenho do cátodo de feltro “ativado” de fibra de carbono foi comparado com o desempenho de outros três cátodos com a mesma geometria: placa de papel carbono, papel carbono coberto com platina e feltro de carbono. Em todos os ensaios o ânodo utilizado consistiu em feltro de carbono. As densidades de potência obtidas para os quatro materiais testados como cátodo foram: 315 mW.m^{-2} para o feltro “ativado” de fibra de carbono, 67 mW.m^{-2} para a placa de papel de carbono, 124 mW.m^{-2} para o papel carbono coberto com platina e 77 mW.m^{-2} para o feltro de carbono. A conclusão desse estudo foi a de que o emprego de feltro “ativado” de fibra de carbono como cátodos de células a biocombustível conduz a obtenção de elevadas densidades de potência na ausência de catalisadores feitos de metais nobres, como a platina.

Cátodos que usam apenas bactérias (chamados de biocátodos) para promover aumento da densidade de corrente de células a biocombustível são considerados promissores (BERGEL et al., 2005; CLAUAWAERT et al., 2007; HE et al., 2006). Biocátodos compostos de aço inoxidável 254 foram testados em célula a biocombustível por Dumas e colaboradores (2008). Nesse sistema a eficiência energética de eletrodos

de grafite e de aço inoxidável foi comparada. O substrato sintético adotado possuía concentração elevada de fumarato, que foi reduzido na superfície do cátodo mediante ação de biofilme composto por cultura pura de bactérias do tipo *Geobacter sulfurreducens*, que foi inoculada no início do experimento. A densidade de corrente obtida ao se utilizar eletrodos de aço inoxidável foi 25 vezes maior ($20,5 \text{ A.m}^{-2}$) que a obtida quando se usou eletrodos de grafite ($0,75 \text{ A.m}^{-2}$), nas mesmas condições operacionais. Concluiu-se por meio da realização desse estudo que o uso de aço inoxidável como biocátodo em células a biocombustível é bastante adequado, já que o material em questão possui propriedades mecânicas positivas, se encontra disponível comercialmente em diversas formas (grade, malha, placas...) e o seu baixo custo permite que tais sistemas sejam empregados em escala plena.

3.2.4 Membrana de Troca Protônica (MTP)

O material usado como sistema de troca de prótons deve ser idealmente capaz de promover a difusão dos prótons da câmara anódica para a catódica e de inibir a transferência de outros materiais como o “combustível” (substrato), bactérias e de receptores de elétrons, como o oxigênio de uma câmara para a outra (LI et al., 2011).

NafionTM é o material mais utilizado em células a biocombustível, pois o mesmo fornece condutividade iônica elevada ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Suas maiores limitações são o seu alto custo, sua restrição relacionada a temperaturas elevadas e a sua permeabilidade ao oxigênio ($9,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Entre tais restrições as considerações concernentes à temperatura não consistem em problemas para as células a biocombustível (BASURA et al., 1998). Contudo, a adoção de membranas de trocas de prótons de Nafion é considerada como inviável para aplicações de células a biocombustível em larga escala, já que os efluentes tratados em reatores biológicos em escala real contêm comumente sólidos suspensos e contaminantes dissolvidos que causariam rapidamente a sua colmatção, além do alto custo da membrana já mencionado anteriormente (BHAVANI; SANGEETHA, 2011).

Inúmeros materiais vêm sendo testados como MTP para substituição do Nafion, incluindo: ponte salina, fibra de vidro, cerâmica, polímeros como o PTFE e PSEBS e o Selemion (LEFEBVRE et al., 2011).

Jang e colaboradores (2004), ao realizarem experimento no qual uma célula a biocombustível (Figura 3.15) foi operada de modo contínuo, para tratamento de água residuária sintética contendo glicose e glutamato, na ausência de membrana de troca de

prótons entre as suas câmaras, verificaram que o rendimento energético da mesma foi inferior a 10%. Outro grupo de pesquisadores operou duas células a biocombustível sob condições operacionais idênticas, porém com tipos de sistema de troca de prótons distintos: membrana de troca de prótons (NafionTM) e ponte salina. A célula a biocombustível em escala de bancada utilizada possuía dois compartimentos com volumes de 150 mL cada. O efluente usado consistia em substrato sintético composto por NaHCO_3 ($3,1 \text{ g.L}^{-1}$), NH_4Cl ($0,31 \text{ g.L}^{-1}$), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,75 \text{ g.L}^{-1}$), KCl ($0,13 \text{ g.L}^{-1}$) e soluções de alguns metais e vitaminas. Como resultado desse estudo foi verificado que a célula a biocombustível que continha a membrana de troca de prótons promoveu a obtenção de densidade de potência de $40 \pm 1 \text{ mW.m}^{-2}$ enquanto que a célula a biocombustível com ponte salina gerou $2,2 \text{ mW.m}^{-2}$. Tal diferença entre os valores de densidade de potência foi atribuída ao fato de que a ponte salina possui resistência interna muito superior a da membrana de troca de prótons, que possui influência direta no rendimento das células a biocombustível (MIN; CHENG; LOGAN, 2005).

Figura 3. 15: Esquema da célula a biocombustível utilizada por Jang et al., 2004 (Adaptado)

Heijne et al. (2007) obtiveram resultados mais positivos relacionados à densidade de potência gerada em célula a biocombustível alimentada com acetato, composta por dois compartimentos separados por membrana de troca protônica. Cada compartimento continha apenas 0,62 L e os eletrodos utilizados nos mesmos consistiram em feltro de grafite. Nesse estudo foi feita a adição de um meio de cultura

(*A. ferroxidans*) no eletrodo localizado no módulo aeróbio da célula e, posteriormente, foi iniciada a alimentação com sulfato de ferro ($0,95 \text{ g.L}^{-1}$) em pH 2. O resultado concernente à densidade de potência gerada foi de $1,2 \text{ W.m}^{-2}$, porém o estudo em questão não tinha como finalidade o tratamento do afluente à célula a biocombustível utilizada.

Soluções tampões são normalmente adicionadas às câmaras de células a biocombustível a fim de se evitar o surgimento de diferenças de pH entre as mesmas. De acordo com Gil e colaboradores (2003) tal diferença é provida pela barreira imposta pela membrana trocadora de prótons, visto que o transporte de prótons pela mesma é mais lento que a sua taxa de produção no ânodo e sua taxa de consumo no cátodo. Jang e colaboradores (2004) e Liu e colaboradores (2005) sugeriram que a alta disponibilidade de prótons na câmara catódica consiste em fator limitante na geração de eletricidade e que o aumento da força iônica obtido adicionando-se um composto iônico como o cloreto de sódio (NaCl), nas câmaras de uma célula a biocombustível, aumenta a sua geração de energia.

3.2.5 Células a biocombustível aplicadas no tratamento de esgoto

Galindo (2005) operou durante quatro meses uma célula a biocombustível alimentada com esgoto sanitário composta por compartimento anaeróbio com volume de 2,25 L (eletrodo de grafite) e compartimento aeróbio (6,00 L) com eletrodos feitos de barra de grafite. Tal pesquisador adicionou solução de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 M) no módulo aeróbio da célula a fim de obter maiores valores de densidade de potência. Os resultados dessa pesquisa foram: remoção de DQO de 77,4% e geração de densidade de potência de $49,47 \text{ mW.m}^{-2}$.

Diversos grupos de pesquisa vêm averiguando a possibilidade de se remover simultaneamente nitrogênio e matéria carbonácea de efluentes sintéticos mediante o uso de células a biocombustível (CHA et al., 2009; CHANG et al., 1999; FELEKE et al., 1998; HE et al., 2009; PARK et al., 2005; VIRDIS et al., 2008). Essa possibilidade foi fomentada por resultados de pesquisas recentes que demonstraram a ocorrência da oxidação da matéria orgânica na câmara anódica e a redução do nitrato na câmara catódica, concomitantemente em uma única célula a biocombustível. Nesta célula, os elétrons liberados no ânodo a partir da oxidação da matéria orgânica foram aproveitados na redução do nitrato na superfície do cátodo, gerando consequentemente energia. A

remoção de nitrogênio alcançada por meio de operação da célula em questão, na qual resistência externa de 25Ω foi aplicada, resultou em $0,146 \text{ kgNO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ com geração de potência com densidade de $8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (CLAUWAERT et al., 2007).

Virdis e colaboradores (2008) ao aplicarem resistência de 5Ω em célula a biocombustível obtiveram taxa máxima de remoção de nitrogênio de $409 \pm 1 \text{ gNO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ e de matéria carbonácea de $2000 \text{ gDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ com a concomitante geração de potência com densidade de $34,6 \pm 1,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$.

Cha et al. (2009) operaram uma célula a biocombustível com configuração semelhante à utilizada por Virdis et al. (2008) com a finalidade de se tentar otimizar as condições operacionais e aumentar o desempenho da mesma. Para tanto, esses pesquisadores operaram a célula sob duas condições distintas: primeiro com a câmara externa de aeração e em seguida tal câmara foi removida do sistema. Resistência externa de 51Ω foi aplicada na célula nas duas condições e os resultados obtidos na situação em que a câmara de aeração encontrava-se presente, referentes às remoções de nitrogênio e de DQO e à geração de energia elétrica foram respectivamente: $67 \text{ g N-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, $1,4 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ e $1,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$. Removendo-se a câmara de aeração a taxa de remoção de nitrogênio aumentou para $98 \text{ g N-NO}_3^- \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ e a densidade de potência alcançada foi de $34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$.

Os resultados obtidos nas pesquisas relacionadas com a remoção simultânea de matéria carbonácea e de nitrogênio em células a biocombustível, indicam que a tecnologia em questão é particularmente eficaz no tratamento de efluentes com baixa relação de DQO/N. Nesses estudos, também foi verificada a acumulação de óxido nitroso (N_2O) na superfície do cátodo, que é considerada como responsável pela redução da eficiência coulômbica das células. Foi verificado também que os íons amônio (NH_4^+) são capazes de se difundir por meio das membranas de troca de prótons, fazendo com que efluentes finais com altos níveis de íons amônio sejam gerados pelas mesmas. Investigações posteriores são necessárias para maior esclarecimento da natureza desses processos limitantes, para que a ocorrência dos mesmos possa ser minimizada ou extinguida (VIRDIS et al., 2008).

3.3 Nitrificação combinada com remoção de matéria carbonácea

A escolha da concepção do sistema de tratamento de águas residuárias depende, entre outros fatores, das características do efluente a ser tratado e da qualidade da água a ser respeitadas nos mananciais receptores. No Brasil, diversas técnicas de tratamento de

efluentes são empregadas, desde processos simples até sistemas mais sofisticados. Dentre tais sistemas, encontram-se os que fazem uso de processo físico-químico combinado com processos biológicos aeróbio ou anaeróbio. O questionamento do melhor sistema a ser utilizado está se tornando cada vez menos frequente, visto que a combinação dos processos anaeróbio e aeróbio vem sendo cada vez mais empregada. As vantagens de cada processo são aproveitadas e seus aspectos negativos minimizados.

Diversos pesquisadores confirmaram as vantagens que são obtidas quando o uso de processo anaeróbio como primeira etapa do tratamento biológico seguido de processo aeróbio como segunda etapa é realizado (ABREU; ZAIAT, 2008; CAMPOS, 1989; CHU et al., 2005; GARBOSSA, 2006; VIEIRA et al., 2003). Várias alternativas de sistemas de tratamento tecnicamente viáveis e capazes de remover nitrogênio e fósforo, além de matéria carbonácea, também foram averiguadas pelo Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e pelo MCT (Ministério da Ciência e Tecnologia), em âmbito nacional. Dentre as propostas de sistemas combinados de tratamento de efluentes, encontram-se reatores com etapas anaeróbia e aeróbia separadas fisicamente, sistemas em batelada, nos quais as fases de aeração e não-aeração são temporalmente separadas e reatores que possuem as duas etapas no interior de um único compartimento (GARBOSSA, 2006; MARCHETTO, 2001).

Gonçalves e colaboradores (2000), por exemplo, demonstraram que o sistema combinado UASB/ biofiltro aerado submerso manteve-se estável durante sua operação para tratamento de esgoto sanitário, mesmo com variações de carga afluente e com o reciclo do lodo descartado do reator aeróbio para o anaeróbio. O tempo de detenção hidráulica do reator UASB foi variado entre 8,1 e 8,5 h e a taxa de aplicação do biofiltro entre 1,5 e 2,4 m³.m⁻².h⁻¹. Segundo esses pesquisadores, os valores médios de DQO e SST no efluente final desses sistemas situaram-se abaixo de 90 mg DQO.L⁻¹ e 30 mgSST.L⁻¹.

Elevada eficiência de remoção de DQO, nitrogênio e fósforo de esgoto sanitário também foram obtidas por Callado e Foresti (2001), que operaram um sistema anaeróbio-aeróbio composto por reatores operados em bateladas sequenciais (SBR) com tempo de detenção hidráulica de 12 horas por ciclo. A nitrificação, a desnitrificação e a remoção biológica de fósforo ocorreram no segundo reator SBR, operado sob ciclos aeróbio e anóxico, tratando efluente de reator anaeróbio. Neste caso, a adição de acetato

no meio foi necessária para garantir a eficácia da desnitrificação e da remoção de fósforo.

A utilização de filtros percoladores como unidade de pós-tratamento de reator UASB foi considerada como alternativa viável para o tratamento de esgoto sanitário, devido à produção de efluente final com valores médios de DQO, DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e SST da ordem de 120 mgDQO.L⁻¹, 40 mgDBO.L⁻¹ e 30 mgSST.L⁻¹; sendo que a taxa de aplicação hidráulica dos mesmos variou entre 3,4 e 30,6 m³.m⁻².dia⁻¹ (AISSE et al., 2000; CHERNICHARO; NASCIMENTO, 2001; PONTES et al., 2003).

A maior remoção da matéria orgânica, com baixo custo de implantação e operação do sistema, aliada à menor produção de lodo e à possibilidade de remoção de nitrogênio e de fósforo (algumas vezes) são as principais vantagens que os sistemas anaeróbio-aeróbio — Lodos Ativados convencionais e suas variações — apresentam quando comparados às estações de tratamento “convencionais”.

A opção de se utilizar sistema de Lodos Ativados como pós-tratamento de efluente de reator UASB vem se mostrando cada vez mais atrativa, em especial no Brasil a partir da experiência em escala plena na ETE de Piracicamirim (1994). Eficiências de remoção de DBO superiores a 90% são obtidas em tal ETE. Ademais, com a combinação desses dois processos se obtém a adequação do efluente aos requisitos da legislação ambiental e também se reduz tanto o consumo com energia elétrica (destinado à aeração) como a produção de lodo de um sistema clássico de Lodos Ativados.

As vantagens da combinação desses sistemas também foram comprovadas em outras ETEs, entre as quais se situa a ETE de Piçarrão (CAMPOS et al., 2007). Baseando-se na qualidade do corpo d'água receptor do seu efluente final a estação foi projetada, com tratamento de nível secundário, em sua primeira etapa, e terciário em sua segunda etapa. Na primeira etapa reatores UASB seguidos de sistema de lodos ativados com flotação por ar dissolvido e pós-aeração foram implantados. Na segunda etapa foram incluídos um sistema de coagulação com cloreto férrico como coagulante e um sistema de desinfecção por UV. A eficiência global média alcançada nessa estação foi: 91,4% de remoção de DBO, 46,8% de remoção de NTK, 94,0% de sólidos suspensos removidos, 82,8% de surfactantes removidos e 98,6% de remoção de fósforo.

Sistema piloto de Lodos Ativados também foi utilizado para tratamento de esgoto doméstico, pré-tratado por processo anaeróbio em reator UASB, visando a

remoção de nitrogênio e fósforo em pesquisa realizada por Gaspar, Piveli e Sobrinho (2005). Concentrações médias de NTK, nitrogênio amoniacal, fósforo total, AOV e alcalinidade de 48 mgL^{-1} , 38 mg.L^{-1} , 14 mg.L^{-1} , $337 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$ e $208 \text{ mgCaCO}_3\text{.L}^{-1}$, respectivamente, consistiram nas características principais da água residuária utilizada no sistema. Os resultados indicaram que o mesmo se mostrou eficaz, pois as seguintes eficiências médias de remoção foram alcançadas: 95% de amônia, 94% de fósforo e 87% de DQO.

3.4 Potencial redox em processos anaeróbio e aeróbio - ambientes em reatores

O potencial redox, também denominado de potencial de oxi-redução e de ORP (Oxidation Reduction Potential), é definido como a tendência que um determinado sistema apresenta para se tornar oxidado ou reduzido, ou seja, a doar ou a receber elétrons.

Para se obter o valor do potencial redox de uma espécie química é necessário adotar uma determinada espécie como referência. Quando a primeira é ligada à espécie de referência (eletrodo de referência) verifica-se o valor de seu potencial redox. O eletrodo que é comumente adotado como referência é o par H^+/H_2 , nomeado de eletrodo de hidrogênio, que possui valor de 0 Volt à pressão de 1 atm e temperatura de 25°C .

Por convenção, os potenciais redox se referem à semi-reação de redução e os seus sinais dependem do sentido em que ocorre a reação do eletrodo, ou seja, quando a redução se dá no eletrodo, o sinal do potencial redox é positivo e quando ao invés da redução ocorre a oxidação, o sinal do potencial redox é negativo.

A medida do potencial redox é muito utilizada em processos industriais, em tratamento de água e de esgoto e em laboratório. Nos processos biológicos envolvidos no tratamento de efluentes o valor do potencial redox também consiste em um indicador do tipo de respiração microbiana que pode acontecer em determinado ambiente, conforme exposto na Tabela 3.3.

Zitomer e Shrout (1998) atribuíram a importância do monitoramento de um sistema pelo potencial redox à dificuldade de se obter medidas acuradas de OD muito próximo de zero. Metcalf e Eddy (2004), ao realizarem análises de potencial redox em Reator de Lodos Ativados, verificaram a ocorrência de reduções do valor de potencial redox quando as concentrações de OD diminuíram. Esses mesmos pesquisadores

observaram, também, um significativo declínio do potencial redox no momento em que ocorreu a depleção dos íons nitrato, conforme ilustrado no gráfico da Figura 3.16.

Resultados de pesquisas anteriores, nas quais reatores em escala plena e piloto foram operados, revelaram que a variável potencial redox pode ser utilizada como indicador da remoção de poluentes em sistemas de tratamento de água residuária, assim como na nitrificação/desnitrificação e na remoção de fósforo (HEDUIT; THEVENOT, 1998; KOCH; OLDHAM, 1984).

Tabela 3. 3: Potencial Redox e atividade celular

Potencial redox (mV)	Agente responsável na degradação do composto orgânico	Ambiente	Tipo de respiração
> +50	O ₂	Óxico	Aeróbia ou óxica
+50 a -50	NO ₃ ⁻ ou NO ₂ ⁻	Anaeróbico	Anaeróbia ou “anóxica”
<-50	SO ₄ ²⁻	Anaeróbico	Fermentação - redução do SO ₄ ²⁻
<-100	Composto orgânico	Anaeróbico	Fermentação – produção de ácidos
<-300	CO ₂	Anaeróbico	Fermentação – produção de CH ₄

Fonte: Adaptada de Gerardi (2003)

Figura 3. 16: Monitoramento de Reator de Lodos Ativados mediante o uso de sensores de potencial redox, OD, NO₃⁻ e NH₄⁺. Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy, 2004

Li e Bishop (1998) demonstraram que medidas de potencial redox podem ser eficientemente utilizadas na localização da desnitrificação e da redução de sulfato no interior de biofilmes. Esses mesmos pesquisadores mostraram que o potencial redox também pode ser usado na elucidação da estratificação dos biofilmes, decorrente da ocorrência de processos microbianos que ocorrem nos mesmos (LI; BISHOP, 2004).

Por meio do gráfico presente na Figura 3.17, obtido mediante a aplicação de microsensores de potencial redox em biofilme, pode ser observado que o valor do potencial redox em meio aquoso (1000 μm acima da superfície do biofilme) era de +375 mV enquanto que esse passou a ser +177 mV na superfície do biofilme, ou seja, foi detectado um decréscimo gradual dos valores de potencial redox na zona aeróbia do biofilme. Em sua zona anóxica, contudo, os potenciais redox mensurados apresentaram valores negativos os quais decresceram de forma moderada, de -81 mV na região perto da interface biofilme-meio aquoso para -174 mV na região próxima ao substrato, onde as bactérias redutoras de sulfato atuam.

Figura 3. 17: Perfis de OD, pH, sulfeto total dissolvido e de potencial redox em biofilme.
Fonte: Li; Bishop, 1999

Li e Bishop (2001, 2004) desenvolveram pesquisa em que realizaram a aplicação de microsensores de potencial redox, conjuntamente com microsensores de OD, NH_4^+ , NO_3^- e pH, em flocos provenientes de reator de Lodos Ativos. A Figura 3.18 apresenta os microperfis obtidos das variáveis analisadas nesse estudo. Como resultado, confirmou-se que o potencial redox pode ser utilizado como indicador das reações bioquímicas que ocorrem no interior dos flocos e na avaliação da eficiência de processos de tratamento biológico e da qualidade da água.

Figura 3. 18: Perfis de potencial redox (ORP), OD (DO), pH, NH_4^+ e NO_3^- em floco proveniente de sistema de Lodos Ativados. Fonte: Li; Bishop, 2004

Diante da extensa gama de informações que podem ser obtidas por meio do conhecimento do valor do potencial redox em meios distintos, a realização do monitoramento *in situ* de tal variável em sistemas relacionados ao meio ambiente, particularmente aqueles que envolvem o tratamento de efluentes, vem se tornando cada vez mais corriqueira.

3.5 Microsensores

Como na presente pesquisa foram empregados microsensores para monitoramento dos biofilmes aderidos sobre os eletrodos da célula a biocombustível, será apresentada uma rápida abordagem sobre o tema.

Microsensores são usualmente definidos como dispositivos eletroquímicos miniaturizados. Os principais tipos de microsensores são os potenciométricos e os amperométricos, sendo que a maior parte desses possui como compartimento externo uma micropipeta de Pasteur com ponta sensível contendo dimensões de cerca de $20\mu\text{m}$. Esses dois grupos de microsensores apresentam características distintas concernentes aos seus funcionamentos e às suas composições, visto que esses são baseados em métodos eletroanalíticos diferentes.

Os microsensores apresentam inúmeras vantagens quando comparados aos macrosensores, que estão geralmente relacionadas diretamente com as dimensões reduzidas das pontas sensíveis dos mesmos. Dessa forma, esses dispositivos são constantemente aplicados em diversos tipos de microambientes distintos, como:

biofilmes e agregados microbianos, sedimentos, plantas, flocos de neve, alimentos, superfícies dentárias, entre outros. A análise desses microssistemas efetuada mediante a aplicação de microssensores não causa danos às estruturas dos mesmos (DE BEER et al., 1997).

O Departamento de Hidráulica e Saneamento da USP (São Carlos), mais especificamente, o LATAR (Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso das Águas), vem atuando na área de pesquisas de biofilmes desde o início da década de oitenta. Mediante o uso do Laboratório de Microssensores, microssensores para mensuração de oxigênio dissolvido (OD) foram inicialmente manufaturados e aplicados em biofilmes (LAMON et al., 2007). Posteriormente, a manufatura de microssensores para análise de pH, íons amônio (NH_4^+) e íons NO_x^- em biofilmes foi alcançada (GONZALEZ, 2009).

Por meio da aplicação desses microssensores em biofilmes, diversos estudos já foram realizados nesse Laboratório de Microssensores. Em meio a esses, podem ser destacados os intitulados de: confecção, avaliação e aplicação de microssensores de oxigênio dissolvido para estudos de biofilmes (LAMON et al., 2007), sistema avançado para avaliação de crescimento de biofilme aeróbio/anaeróbio por meio de microssensores (LAMON et al., 2008), aplicação de reator de bancada do tipo célula de fluxo como método para estudo de biofilmes aeróbios mediante o uso de microssensores, investigação da ocorrência da nitrificação em biofilme aeróbio mediante o uso de microssensores, construção de microssensores e sua aplicação para estudo de biofilme empregado no tratamento de água residuária (GONZALEZ, 2009), biofilmes aeróbios para remoção de nitrogênio em células de fluxo, submetidos a diferentes velocidades superficiais e taxas de carregamento (SPÍNOLA, 2009).

3.6 Pesquisa precedente sobre o tema realizada no SHS-EESC-USP

Marcon (2011) realizou pesquisa operando sistema semelhante ao utilizado no presente pesquisa. Neste, a célula a biocombustível consistiu de um reator combinado (anaeróbio e aeróbio), que foi operada em fluxo contínuo com tempo de detenção hidráulico de 12 horas e alimentada com esgoto sintético ($487 \pm 115 \text{ mg DQO L}^{-1}$) e esgoto sanitário ($631 \pm 213 \text{ mg DQO L}^{-1}$). Barras de grafite foram utilizadas como ânodo e cátodo da célula. A estabilidade da célula a biocombustível variou conforme as características do substrato aplicado. A eficiência de remoção de DQO ficou em 61 ± 17 e $67 \pm 26 \%$, respectivamente para esgoto sintético e sanitário. A densidade de potência obtida variou entre 10 e 150 mW.m^{-2} com resistências aplicadas variando entre

50 e 650 Ω . A geração de energia elétrica não apresentou relação linear com a DQO consumida em nenhum dos casos. A aplicação de barras de grafite como eletrodos foi considerada como satisfatória na condução da corrente elétrica, entretanto concluiu-se que a baixa potência obtida foi devida à transferência de prótons do ânodo para o cátodo e a difusão de oxigênio para o ânodo. Contudo, os resultados obtidos demonstraram que é possível gerar eletricidade e, simultaneamente, tratar esgoto sanitário.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Descrição Geral da Pesquisa

Primeiramente, foi escolhido o material a ser utilizado como eletrodos (ânodo e cátodo). Tal escolha foi realizada a partir da avaliação de resultados de pesquisas anteriores nas quais utilizou-se sistema com configuração similar àquela do proposto.

Após a definição da composição dos eletrodos, a construção do reator de bancada de crescimento suspenso, também denominado de célula a biocombustível, foi iniciada, o qual constitui-se de placas de acrílico com espessura de 1 cm. O reator era composto por dois módulos em série, sendo o primeiro anaeróbio e o segundo, aeróbio.

O sistema foi inoculado com lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto “Jardim das Flores” localizada em Rio Claro -SP. Para alimentação do reator foi utilizado esgoto bruto peneirado (aberturas de 3mm), oriundo de trecho de rede pública de coleta de esgoto.

O monitoramento das condições operacionais do sistema foi realizado por meio de análises físico-químicas de NTK, nitrogênio amoniacal, pH, alcalinidade, DQO, sólidos (série completa), ácidos voláteis, metais, condutividade elétrica, íons nitrato, nitrito e fosfato no afluente, no efluente do reator anaeróbio e no efluente do reator aeróbio da célula a biocombustível.

Os biofilmes, aderidos sobre os eletrodos imersos nos dois compartimentos do reator, tiveram seu crescimento e desenvolvimento acompanhados mediante o uso de microsensores.

A avaliação da produção de energia da célula a biocombustível foi realizada aplicando-se os seguintes indicadores: densidade de potência (mW.m^{-2}), corrente (mA) e diferença de potencial (mV).

Um diagrama esquemático da presente pesquisa, que contém alguns dos materiais que foram utilizados e as análises que foram realizadas, é apresentado na Figura 4.1.

Figura 4. 1: Diagrama esquemático da pesquisa

4.2 Substrato

O substrato adotado consistiu de esgoto bruto peneirado (aberturas da malha da peneira de 3 mm) proveniente de trecho de rede pública de coleta de esgoto que alimenta uma elevatória localizada no Campus USP de São Carlos-SP na Área 1 próxima ao LATAR (Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas).

O esgoto era recalcado por bomba centrífuga auto escorvante (Thebe®-1cv) da elevatória para um “reservatório elevado” (com extravasor responsável pelo retorno do excesso de esgoto para o poço de sucção) com vazão superior à necessária (3,0 L.h⁻¹). No início da tubulação de recalque havia um cesto, com abertura de 3 mm, para evitar a entrada de sólidos com tamanho superior a esse no sistema. A partir do reservatório, o esgoto seguia por gravidade até a bomba dosadora, que enviava o esgoto para a instalação experimental.

4.3 Sistema Experimental

4.3.1. Considerações Gerais

Foi utilizado reator de bancada de crescimento suspenso composto por dois módulos em série, sendo o primeiro, anaeróbio, (objetivando a remoção parcial de matéria carbonácea) e o segundo, aeróbio (visando à nitrificação). O reator, apresentado na Figura 4.2, foi instalado no Laboratório de Microsensores do LATAR, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP – área 1 em sala com controle de temperatura ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$).

Figura 4. 2: Fotografia do sistema experimental

4.3.2. Dimensões e constituintes dos módulos da célula a biocombustível

A área e o volume útil de cada reator era de $0,6275 \text{ m}^2$ e $24,0 \text{ L}$, respectivamente. Na Figura 4.3 é apresentada a vista superior do reator do tipo célula a biocombustível adotado na presente pesquisa.

O tempo de detenção hidráulico adotado foi de 8 horas (no módulo anaeróbio) seguido de 8 horas, no módulo aeróbio. A vazão média de alimentação foi mantida em $3,0 \text{ L.h}^{-1}$. Os tempos de detenção hidráulico foram definidos embasando-se na experiência pessoal do Prof. José Roberto Campos fundamentada em pesquisa anterior (MARQUETTO, 2001) e no projeto da ETE Monjolinho, São Carlos – SP.

Figura 4. 3: Vista superior do reator do tipo célula a biocombustível (medidas em cm)

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentados o corte simplificado da célula a biocombustível e os cortes transversais, respectivamente.

Todas as partes do reator eram constituídas por placas de acrílico com espessura de 1 cm. O diâmetro da tubulação utilizada foi de $\frac{1}{2}$ ''.

A câmara de alimentação possuía 21,0 cm de altura e localizava-se a 37,0 cm acima da base do reator. Na parede da câmara localizava-se um tubo de PVC pelo qual era conduzido o esgoto. Um vertedor estava posicionado na câmara e, próximo a ele, encontrava-se outro tubo de PVC, o qual interligava a câmara ao módulo anaeróbio do reator.

Figura 4. 4: Corte AA do reator do tipo célula a biocombustível (medidas em cm)

Figura 4. 5 Cortes transversais (BB e CC) da célula a biocombustível

Os constituintes do módulo anaeróbio do reator eram: saída de gases, eletrodo imerso em seu despejo líquido, descarga de fundo e sistema de agitação mecânica composto por moto-reductor e hélice, responsável pela mistura do efluente contido em

seu interior. A câmara de alimentação interligava-se ao módulo anaeróbio por meio de tubos de PVC, apresentado na Figura 4.3. A saída de gases consistia em abertura de ½". O eletrodo localizado no interior deste módulo, com 19,0 cm de comprimento e 23,0 cm de largura (área de 437,0 cm² ou 0,0437 m²), estava posicionado na vertical durante a operação do sistema, entretanto, a sua posição era passível de alteração, entre horizontal e vertical, mediante uso de eixo circular que se encontrava fixado por meio de parafuso de aço inox de ¼", do tipo borboleta. A descarga de fundo do módulo anaeróbio constava de abertura de ½". A tampa do módulo consistia de placa de acrílico, nas bordas da qual localizava-se a manta de vedação.

No interior do módulo aeróbio foram colocadas seis pedras porosas, as quais estavam interligadas a três aeradores duplos, por meio de mangueiras de ¼". A saída de gases e a descarga de fundo eram idênticas às do módulo anaeróbio. O eletrodo imerso no módulo aeróbio apresentava a mesma área e o mesmo sistema de rotação do eletrodo do módulo anaeróbio.

4.3.3. Eletrodos da célula a biocombustível

Os eletrodos adotados como ânodo e cátodo do sistema experimental foram escolhidos baseando-se na avaliação das eficiências energéticas alcançadas em células a biocombustível com dimensões similares desta empregada na presente pesquisa. As composições dos eletrodos, ânodo no módulo anaeróbio e cátodo no módulo aeróbio, foram modificadas no decorrer da operação da célula a biocombustível.

A operação da célula a biocombustível foi dividida em Fases I, II, III, IV e V de acordo com o tipo de material eletródico utilizado como cátodo e ânodo da mesma e conforme os detalhes operacionais adotados em cada uma dessas Fases.

Os materiais utilizados como eletrodos dos módulos da célula a biocombustível operada nas Fases I, II, III, IV e V são apresentados na Tabela 4.1. Nesta tabela também constam detalhes operacionais adotados relacionados à presença ou ausência de meio suporte de material plástico e à dosagem de solução condutiva, adotados a fim de se obter maiores valores de densidade de potência.

Tabela 4. 1: Eletrodos da célula a biocombustível e detalhes operacionais das cinco Fases

Fases de operação	Ânodo (módulo anaeróbio)	Cátodo (módulo aeróbio)	Detalhes operacionais
I	Manta de fibra de carbono	Chapa de aço inoxidável (316)	-----
II	Manta de fibra de carbono	Malha de aço inoxidável (316) (malha 40)	-----
III	Placa de grafite	Malha de aço inoxidável (316) (malha 20)	-----
IV	Placa de grafite	Malha de aço inoxidável (316) (malha 20)	Introdução de 7 L de material suporte plástico (Veolia®) no módulo aeróbio
V	Placa de grafite	Malha de aço inoxidável (316) (malha 20)	Presença de meio suporte plástico e dosagem de FeCl ₃ no módulo aeróbio

A colocação do material plástico como meio suporte foi realizada nas Fases IV e V visando à promoção da limpeza do material utilizado como eletrodo do compartimento aeróbio provocada pelo atrito entre o material plástico e a superfície eletródica.

A dosagem de cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O - 300,0 mg.L⁻¹) no módulo aeróbio, durante a Fase V, foi realizada visando à obtenção de densidades de potência mais elevadas da célula a biocombustível.

Em todas as Fases o material eletródico era posicionado em aros de acrílico de seção quadrada (20cm x 25cm), que se encontravam fixados em eixos, localizados no interior do reator, passíveis de modificação de posição (da vertical para horizontal) para posterior realização da análise do biofilme aderido aos eletrodos, mediante o uso de microsensores. Na Figura 4.6 são apresentados os eletrodos utilizados na Fase I da operação da célula a biocombustível.

Figura 4. 6: Fotografia do ânodo de manta de fibra de carbono (à esquerda) e do cátodo de aço inoxidável 316 (à direita)

4.3.4 Inoculação e início de operação da célula a biocombustível

Os inóculos para o reator anaeróbio e para o aerado foram coletados na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Jardim das Flores em Rio Claro – SP. A inoculação da célula a biocombustível foi realizada no dia 10/05/2011.

O sistema de tratamento da ETE Jardim das Flores é constituído por reatores UASB seguidos por reatores de lodos ativados e possui capacidade de tratar vazão média de $91,0 \text{ L.s}^{-1}$.

O reator anaeróbio foi inoculado com um volume aproximado de 10 L (equivalente a 40% do seu volume útil) do lodo proveniente do reator UASB da referida ETE. O reator aeróbio recebeu 10 L (aproximadamente 40% do volume útil) de lodo proveniente da linha de recirculação do sistema de lodos ativados da ETE Jardim das Flores. No momento da inoculação, a temperatura do lodo anaeróbio era de $24,2^{\circ}\text{C}$ e o pH era igual a 7,24. Para o lodo aeróbio, a temperatura era de $22,9^{\circ}\text{C}$ e o pH era igual a 7,06.

Após a inoculação foi iniciada a alimentação do reator com esgoto sanitário ($T=22^{\circ}\text{C}$). Na Figura 4.7 é apresentado o sistema experimental em operação.

Figura 4. 7: Fotografia da célula a biocombustível

A reinoculação do módulo aeróbio foi realizada após 11 meses do início da operação da célula a biocombustível. O lodo utilizado como inóculo foi proveniente da linha de recirculação do sistema de lodos ativados da ETE “Águas da Serra” localizada em Limeira – SP. Foram adicionados 7L (aproximadamente 30% do volume útil) de lodo. A temperatura do lodo no ato da inoculação era de 23,1°C e o pH era igual a 7,33. A caracterização deste lodo foi realizada mediante as mesmas técnicas utilizadas na caracterização dos lodos anaeróbio e aeróbio empregados na inoculação do sistema, expostos no item 4.4.2.

4.4. Monitoramento do Sistema Experimental

4.4.1. Considerações Gerais

O monitoramento do sistema experimental foi realizado visando-se acompanhar as condições operacionais, a eficiência de remoção da matéria orgânica, a nitrificação e o comportamento energético da célula a biocombustível (itens 4.4.3 e 4.4.4).

Primeiramente realizou-se a caracterização do inóculo da célula a biocombustível (item 4.4.2) e, posteriormente, o seu monitoramento operacional e de produção energética, realizados no decorrer da operação.

Além do monitoramento operacional *off-line* obtido por meio da realização de análises físico-químicas (item 4.4.3), foi realizado o monitoramento *on-line* por meio do uso de sensores de pH e potencial redox no módulo anaeróbio e de OD, pH e potencial redox no módulo aeróbio da célula a biocombustível.

O acompanhamento do crescimento e desenvolvimento dos biofilmes desenvolvidos sobre os eletrodos da célula a biocombustível foi realizado mediante o uso de microsensores de OD, potencial redox e de pH (item 4.4.5).

4.4.2 Caracterização do inóculo da célula a biocombustível

Para a caracterização química dos lodos anaeróbio e aeróbio utilizados como inóculos do sistema experimental foram analisadas a série de sólidos totais e suspensos e a DQO de ambos. Os métodos utilizados para realização dessas análises foram: Gravimétrico – APHA (2540 – B, D e E) e Colorimétrico – APHA (5220 – D) para a série de sólidos e DQO, respectivamente (APHA, 2005, 21ª edição).

A caracterização microbiológica do lodo aeróbio foi realizada mediante análise do número mais provável (NMP) de bactérias nitrificantes e desnitrificantes. A

metodologia empregada para estimar o número de bactérias nitrificantes foi a do Número Mais Provável (NMP) modificada por Schmitd e Belser ² (1982 apud Spínola, 2009, p. 32) e adaptada por Marchetto (2001) para amostras de esgoto sanitário. O número de bactérias desnitrificantes foi determinado por meio da técnica do NMP modificada por Tiedje et al.³(1982 apud Spínola, 2009, p. 29), e adaptada por Marchetto (2001).

4.4.3 Monitoramento operacional da célula a biocombustível

O monitoramento operacional do sistema era realizado a partir de análises físico-químicas de NTK, nitrogênio amoniacal, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, DQO, sólidos (série completa), nitrato e nitrito no afluente e efluente do reator. As análises de medição da condutividade elétrica, de metais e de íons fosfato passaram a ser realizadas apenas na Fase V. As análises dos parâmetros físico-químicos foram feitas conforme “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005, 21^a edição). Os parâmetros, métodos e a frequência das análises se encontram na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2: Parâmetros, métodos e frequência das análises

Parâmetro	Método	Frequência
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico – APHA (2320 –B)	Quinzenal
Ácidos Voláteis (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	Titulométrico – Dilallo e Albertson (1961)	Quinzenal
Série de sólidos – ST, SF, SV, SST, SSF e SSV – (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico – APHA (2540 – B, D e E)	Quinzenal
DQO _{total} e DQO _{filtrada} (mgO ₂ .L ⁻¹)	Colorimétrico – APHA (5220 – D)	Quinzenal
N-NTK (mgN.L ⁻¹)	Titulométrico – APHA (4500 – Norg – B)	Quinzenal
N-amon (mgN.L ⁻¹)	Titulométrico – APHA (4500 – NH ₃ –C)	Quinzenal
N-NO ₂ ⁻ (mgN.L ⁻¹)	FIA* – APHA (4500 – NO ₃ ⁻ – I)	Quinzenal
N-NO ₃ ⁻ (mgN.L ⁻¹)	FIA* – APHA (4500 – NO ₃ ⁻ – I)	Quinzenal
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	Condutivímetro	Quinzenal
Metais	Espectrométrico – APHA (3030 F/ 3030 D)	Mensal
P-PO ₄ ⁻ (mgPO ₄ ⁻ .L-1)	Colorimétrico – APHA (4500-P – E e J)	Quinzenal

* FIA: Flow Injection Analysis

² SCHMIDT, E.L.; BELSER, L.W. Nitrifying bacteria. In: MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. Chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy. Wisconsin, p.1027-1042.

³ TIEDJE, J.M. Denitrification. In: MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. Chemical and microbiological properties. Chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy. Wisconsin, p.815-830.

Para o lodo aeróbio da célula a biocombustível foram monitorados a concentração de sólidos (série completa) e o índice volumétrico de lodo (IVL). A frequência dessas análises foi quinzenal.

4.4.4 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível

Os valores da diferença de potencial gerada entre os eletrodos presentes no interior dos módulos anaeróbio e aeróbio foram mensurados a partir do uso de um conversor analógico digital que se encontrava conectado aos eletrodos. Em tal conversor foi instalada uma entrada USB para sua interligação a um computador equipado com *software* Labview, elaborado especificamente para uso no presente estudo como sistema de aquisição de dados relacionados à geração de energia do sistema.

O *software* foi programado para converter os valores de diferença de potencial (mV) em valores de corrente (mA), de potência (mW) e de densidade de potência (mW.m^{-2}) automaticamente, além de executar a aquisição de dados em intervalos de 30 minutos de forma contínua.

Durante as Fases I, II, III e IV a resistência externa utilizada apresentou valor de 10k Ω . Na Fase V foi realizado experimento para determinação do valor da resistência externa mais apropriada para a obtenção de densidades de potência mais elevadas. Potenciômetro multivoltas de 10k Ω (LIN[®]) foi utilizado para variação dos valores de resistência externa. Os valores de diferença de potencial e de corrente foram então mensurados para diversos valores de resistência.

4.4.5 Acompanhamento do crescimento e desenvolvimento do biofilme

O acompanhamento do crescimento e desenvolvimento dos biofilmes, aderidos sobre os eletrodos imersos nos dois módulos da célula a biocombustível, foi realizado pela aplicação de microsensores.

Os microsensores, que foram manufaturados e posteriormente utilizados no presente estudo, foram aplicados ao longo das espessuras dos biofilmes para mensuração da concentração de OD, pH e potencial redox em seu interior.

4.5 Microsensores

4.5.1 Laboratório de Microsensores

A manufatura dos microsensores utilizados na presente pesquisa foi realizada nas instalações do Laboratório de Microsensores (SHS-EESC). Este laboratório foi

projetado especificamente para construção e aplicação de microsensores em biofilmes, sendo que as atividades de seleção dos equipamentos necessários para a construção dos microsensores, a montagem da sala para receber tais equipamentos e do laboratório para servir de núcleo de estudo de biofilmes com microsensores foram executadas mediante auxílio financeiro da FAPESP (nº2003/10146-0) pelo técnico, Antônio Wagner Lamon, após o mesmo ter feito cursos de especialização na área em questão na Universidade de Montana (EUA) no Centro de Engenharia de Biofilmes.

4.5.2 Aplicação dos microsensores

A aplicação dos microsensores no biofilme aderido na superfície dos eletrodos era realizada individualmente da seguinte forma: o eletrodo era posicionado na horizontal no momento das determinações, manipulando-se o eixo circular ao qual encontrava-se fixado (Figura 4.8). A introdução dos microsensores no biofilme era realizada com o auxílio de servomecanismos controlados por computador (Figuras 4.9, 4.10 e 4.11), que possuíam deslocamentos verticais que podiam ir de 20 μm a 100 μm entre cada aquisição de sinal e os dados adquiridos eram armazenados por *software* específico para cada parâmetro que era mensurado mediante o uso dos mesmos.

Figura 4. 8: Desenho da célula a biocombustível com os eletrodos posicionados na horizontal

Figura 4. 9: Servomecanismo utilizado para aplicação dos microsensores no biofilme

Figura 4. 10: Computador utilizado no controle do servomecanismo

Figura 4. 11: Fotografias dos microsensores de OD sendo aplicados no eletrodo de manta de fibra de carbono (esquerda) e no eletrodo de aço inoxidável (direita)

O resultado final destas análises era obtido na forma de gráfico (também denominado de perfil) que relaciona a variável mensurada com a profundidade do biofilme.

4.5.3 Construção e calibração do microsensor de OD

Os microsensores de OD foram construídos baseando-se nos estudos de Jorgensen e Revsbech (1988), Revsbech (1989) e Gonzalez (2009). Esses consistiram em sensores amperométricos do “Tipo Clark”, constituídos de: eletrodo de referência de Ag/AgCl (ânodo), eletrodo de trabalho de fio de platina com bulbo de ouro (cátodo), membrana permeável ao oxigênio, eletrólito e compartimento externo de proteção.

Como este microsensor tratava-se de uma célula amperométrica, sua polarização era feita catódicamente para aproximadamente -0,8 V com picoamperímetro HP 4140B com fonte DC acoplada para realização das medições. As correntes mensuradas eram diretamente proporcionais à concentração de oxigênio do lado externo da membrana.

Para a calibração dos microsensores de OD eram necessários apenas dois pontos, uma vez que a sua curva de calibração é linear. Assim, sua calibração era realizada introduzindo-o alternadamente em ambientes com água saturada com ar e saturada com nitrogênio (LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2003).

4.5.4 Construção e calibração do microsensor de potencial redox

Os microssoensores para mensuração de potencial redox eram do tipo potenciométricos e tiveram como constituintes um eletrodo indicador, feito de fio de platina com diâmetro de 50 μm envolto por uma capa de vidro, e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, obtido por processo de eletrodeposição.

A construção desses microssoensores era baseada no procedimento descrito por Bishop e Yu (1999). Entretanto, algumas alterações concernentes a sua estrutura foram executadas, as quais consistiram, basicamente, da junção dos dois eletrodos em um único compartimento externo, a fim de se facilitar o manuseio e aplicação destes dispositivos.

Micropipetas de Pasteur com pontas afinadas para diâmetros de 150 μm eram utilizadas como compartimentos externos desses microssoensores. A introdução dos eletrodos no interior das micropipetas era realizada com o auxílio de micromanipuladores e microscópios, e a ponta de tais compartimentos era selada com resina de PVC, após os eletrodos terem sido inseridos. Para sua calibração eram utilizadas soluções padrões de potencial redox de 228 mV e 475 mV.

4.5.5 Construção e calibração dos microssoensores de pH

Esses microssoensores potenciométricos eram constituídos dos seguintes componentes: eletrodo de referência interno de Ag/AgCl, eletrodo de referência externo de calomelano (Analion[®]-G3779), membrana íon seletiva de troca iônica líquida (LIX-Liquid íon exchanger), solução eletrolítica interna e um compartimento externo (DE BEER et al., 1997; GONZALEZ, 2009).

A membrana utilizada tratava-se de um coquetel pronto (Fluka[®]), que continha em sua composição substâncias como polímero de alto peso molecular – policloreto de vinila (PVC) e tetrahidrofurano (THF), além dos ionóforos específicos para cada íon.

Os microssoensores de pH eram calibrados com soluções tampões de pH 4, 7 e 10 (DE BEER et al., 1997).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações Gerais

Primeiramente, são apresentados os resultados obtidos na caracterização do lodo de inóculo do sistema experimental, utilizado nos dois módulos da célula a biocombustível no início de sua operação e na reinoculação do módulo aeróbio da célula (item 5.2).

Os resultados obtidos e discussão relacionados aos monitoramentos operacional e de produção energética da célula a biocombustível são apresentados separadamente para cada Fase (I, II, III, IV e V) de operação do sistema experimental (item 5.3 até 5.7). Para cada Fase operacional são apresentados os resultados relacionados às eficiências de remoção de matéria carbonácea e de nitrogênio do sistema, à geração de energia elétrica da célula a biocombustível, expressa pela densidade de potência (mW.m^{-2}).

Os resultados concernentes ao acompanhamento do crescimento e desenvolvimento dos biofilmes aderidos aos eletrodos do sistema nas cinco Fases operacionais são apresentados em item específico, pois a apresentação e a discussão desses resultados requerem a exposição de gráficos distintos daqueles do item anterior (item 5.8).

Resultados relacionados aos metais e à corrosão dos eletrodos também são apresentados (item 5.9).

A partir dos resultados obtidos, relacionados à produção de energia elétrica, realizou-se estudo visando estimar, aproximadamente, a viabilidade de adoção de uma célula a biocombustível em escala real (item 5.10).

A fim de facilitar a compreensão dos resultados, apresentam-se na Tabela 5.1 as características operacionais das cinco Fases, tais como a sua duração, os materiais eletródicos adotados como ânodo e cátodo da célula a biocombustível e as particularidades de cada Fase.

Tabela 5. 1: Características das Fases operacionais I, II, III, IV e V da célula a biocombustível

Fase	I	II	III	IV	V
Período:	13/06/2011 a 18/10/2011	21/10/2011 a 30/01/2012	30/01/2012 a 17/04/2012	17/04/2012 a 29/05/2012	29/05/2012 a 22/10/2012
Ânodo (anaeróbio)	Manta de fibra de carbono	Manta de fibra de carbono	Placa de grafite	Placa de grafite	Placa de grafite
Cátodo (aeróbio)	Chapa de Aço Inoxidável (AISI 316)	Malha nº 40 de Aço Inoxidável (AISI 316)	Malha nº 20 de Aço Inoxidável (AISI 316)	Malha nº 20 de Aço Inoxidável (AISI 316)	Malha nº 20 de Aço Inoxidável (AISI 316)
Particularidade	-----	-----	-----	Introdução de 7L de material suporte plástico (Veolia®) no módulo aeróbio	Presença de material suporte plástico (Veolia®) e dosagem com FeCl ₃ no módulo aeróbio

5.2 Caracterização do Inóculo

O inóculo foi caracterizado no início da operação do sistema (Fase I) e, novamente, ao final da Fase III, quando foi realizada a reinoculação do módulo aeróbio do sistema. Os resultados destas caracterizações são apresentados nos tópicos 5.2.1 e 5.2.2.

5.2.1 Caracterização do Inóculo – Início da operação do sistema

5.2.1.1. Série de sólidos e DQO

Os inóculos do sistema experimental, lodos anaeróbio e aeróbio, foram caracterizados com base na análise da série de sólidos totais e suspensos. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente. As relações STV/ST e SSV/SST resultaram em valores próximos a 0,60; o que indica elevada quantidade de matéria orgânica em ambos inóculos. Os valores de DQO dos lodos anaeróbio e aeróbio são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5. 2: Concentração de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV) do lodo anaeróbio e aeróbio usado como inóculo no sistema experimental

LODO	ST _{medio} (mg.L ⁻¹)	STF _{medio} (mg.L ⁻¹)	STV _{medio} (mg.L ⁻¹)	STV/ST
Anaeróbio	26816	11122	15694	0,59
Aeróbio	22803	7271	15532	0,68

Tabela 5. 3: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo anaeróbio e aeróbio usado como inóculo no sistema experimental

LODO	SST _{medio} (mg.L ⁻¹)	SSF _{medio} (mg.L ⁻¹)	SSV _{medio} (mg.L ⁻¹)	SSV/SST	SST/ST
Anaeróbio	23200	9000	14200	0,61	0,87
Aeróbio	21320	7420	13900	0,65	0,93

Tabela 5. 4: DQO dos lodos anaeróbio e aeróbio usados como inóculo no sistema experimental

LODO	DQO (mgO ₂ .(glodo) ⁻¹)
Anaeróbio	7761
Aeróbio	7837

5.2.1.2. Número Mais Provável (NMP) de bactérias nitrificantes e desnitrificantes

O ensaio de NMP teve como objetivo verificar a contagem de organismos nitrificantes e desnitrificantes no lodo aeróbio proveniente da ETE Jardim das Flores, que foi usado como inóculo no reator aerado. Visto que se teve como finalidade a ocorrência da nitrificação fez-se necessário realizar a contagem dos organismos responsáveis por tal processo no lodo aeróbio de inóculo.

Mediante a análise dos resultados de NMP, verificou-se que as bactérias responsáveis pelos processos de nitrificação e desnitrificação encontravam-se presentes no lodo aeróbio usado como inóculo. A presença dessas bactérias possibilitou que o processo de nitrificação fosse observado após um mês de operação do sistema. Na Tabela 5.5 constam os resultados do ensaio de NMP de bactérias desnitrificantes e nitrificantes.

Tabela 5. 5: Número Mais Provável (NMP) de bactérias desnitrificantes e nitrificantes do lodo aeróbio usado como inóculo do reator aerado

Bactéria	NMP.mL ⁻¹	NMP.gSSV ⁻¹
Desnitrificantes	9,20.10 ⁷	6,62.10 ³
Nitrificantes oxidadoras de amônia	> 1,60.10 ⁷	> 1,15.10 ³
Nitrificantes oxidadoras de nitrito	1,70.10 ³	1,22.10 ⁻¹

5.2.2 Caracterização do Inóculo – Reinoculação do sistema

5.2.2.1. Série de sólidos e DQO

Os resultados da análise da série de sólidos totais e suspensos e de DQO das amostras de lodo aeróbio utilizadas na reinoculação do módulo aeróbio são apresentados nas Tabelas 5.6; 5.7 e 5.8, respectivamente.

Tabela 5. 6: Concentração de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV) aeróbio usado como inóculo no sistema experimental

LODO	ST _{medio} (mg.L ⁻¹)	STF _{medio} (mg.L ⁻¹)	STV _{medio} (mg.L ⁻¹)	STV/ST
Aeróbio	12962	4480	8482	0,65

Tabela 5. 7: Concentração de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV) do lodo aeróbio usado como inóculo no sistema experimental

LODO	SST _{medio} (mg.L ⁻¹)	SSF _{medio} (mg.L ⁻¹)	SSV _{medio} (mg.L ⁻¹)	SSV/SST	SST/ST
Aeróbio	12181	4048	8132	0,67	0,94

Tabela 5. 8: DQO do lodo aeróbio usado como inóculo no sistema experimental

LODO	DQO (mgO ₂ .(glodo) ⁻¹)
Aeróbio	12050

5.2.2.2. Número Mais Provável (NMP) de bactérias nitrificantes e desnitrificantes

Constatou-se nos resultados da análise de NMP que as bactérias responsáveis pelos processos de nitrificação e desnitrificação encontravam-se presentes no lodo aeróbio empregado na reinoculação do módulo aeróbio do sistema (Tabela 5.9).

Tabela 5. 9: Número Mais Provável (NMP) de bactérias desnitrificantes e nitrificantes do lodo aeróbio usado como inóculo do reator aerado

Bactéria	NMP.mL ⁻¹	NMP.gSSV ⁻¹
Desnitrificantes	1,30.10 ⁷	1,59.10 ³
Nitrificantes oxidadoras de amônia	>2,30.10 ⁶	>0,28.10 ³
Nitrificantes oxidadoras de nitrito	1,10.10 ³	1,35.10 ⁻¹

5.3 Fase I

5.3.1 Monitoramento operacional do sistema experimental

Conforme exposto anteriormente, na Fase I, os eletrodos empregados consistiram em: manta de fibra de carbono (módulo anaeróbio) usado como ânodo e chapa de aço inoxidável (AISI 316) no módulo aeróbio, como cátodo. Esta Fase teve duração de 128 dias, compreendida entre os dias 13/06/2011 e 18/10/2011. No período anterior, que se deu entre os dias 10/05/2011 e 13/06/2011, a biota presente no interior dos dois módulos ainda encontrava-se em fase de adaptação, portanto, após verificado que o sistema já se encontrava em equilíbrio dinâmico aparente, foi iniciada a contagem do início da Fase I.

No decorrer do período inicial da operação do reator, a coleta do afluente era realizada diretamente de uma derivação localizada próxima a outro ramal que enviava esgoto para o sistema experimental. No entanto, problemas operacionais do reator relacionados à elevada concentração de sólidos no afluente, passaram a ser recorrentes. Decidiu-se então, após 91 dias de início da operação do sistema que, a coleta da amostra do afluente seria realizada diretamente da caixa de entrada do sistema experimental.

A partir do dia 17/06/2011 iniciou-se a adição de solução de bicarbonato de sódio com dosagem média de $14,6 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no compartimento aeróbio do sistema experimental para que a alcalinidade do meio se mantivesse superior a $80 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, valor indicado por Metcalf & Eddy (2004) para promoção da nitrificação. A dosagem da solução de bicarbonato de sódio variou de acordo com a demanda de alcalinidade do módulo aeróbio do sistema, verificada a partir das análises de alcalinidade do efluente aeróbio da célula a biocombustível.

Na Tabela 5.10 são apresentados os valores médios e os desvios padrão para os resultados das análises do afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente final e os valores das eficiências médias de remoção de DQO e de nitrificação, do sistema experimental durante o início de sua operação e no decorrer da Fase I.

Na Tabela 5.10 foi observada grande variação nos valores de diversos parâmetros para grande parte das amostras. Isso pode ser justificado pelo fato de estarem inclusos nesta Tabela, juntamente com os resultados das análises físico-químicas da Fase I, os resultados das análises realizadas imediatamente após a inoculação do sistema experimental antes de o mesmo ter alcançado o equilíbrio dinâmico aparente dos processos anaeróbio e aeróbio.

Tabela 5. 10: Médias e desvio padrão dos resultados das análises investigadas no afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase I e na fase inicial de operação da célula a biocombustível

PARÂMETRO	Número de análises	AMOSTRA		
		Afluente	Efluente do reator anaeróbio	Efluente do reator aeróbio
pH	13	6,95±0,25	7,03±0,23	7,32±0,29
Alcalinidade parcial (mgCaCO ³ .L ⁻¹)	13	100±42	114±31	68±43
Alcalinidade intermediária (mgCaCO ³ .L ⁻¹)	13	73±21	50±13	24±13
Alcalinidade total (mgCaCO ³ .L ⁻¹)	13	172±58	164±39	92±54
Ácidos voláteis (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	15	60±20	30±10	17±6
DQO _{bruta} (mgO ₂ . L ⁻¹)	15	1012±758	274±95	107±76
DQO _{filtrada} (mgO ₂ . L ⁻¹)	15	163±51	130±40	45±29
NTK _{bruto} (mg. L ⁻¹)	15	54±22	38±9	16±10
N-amoniaco _{bruto} (mg. L ⁻¹)	15	29±8	28±8	12±10
N-orgânico _{bruto} (mg. L ⁻¹)	15	25±21	10±6	4±3
NTK _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	32±8	30±4	6±5
N-amoniaco _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	23±9	23±10	5±4
N-orgânico _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	9±2	7±3	2±1
Nitrito (mg. L ⁻¹)	6	0,04±0,03	0,03±0,01	0,49±0,40
Nitrato (mg. L ⁻¹)	6	0,14±0,10	0,32±0,30	20,31±7,03
N-total _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	31,79±9,01	30,57±8,86	27,05±6,31
Sólidos totais (mg. L ⁻¹)	15	933±735	337±92	385±166
Sólidos totais fixos (mg. L ⁻¹)	15	345±274	165±51	211±66
Sólidos totais voláteis (mg. L ⁻¹)	15	587±513	172±66	174±129
Sólidos suspensos totais (mg. L ⁻¹)	15	613±686	75±53	44±64
Sólidos suspensos fixos (mg. L ⁻¹)	15	116±157	11±11	6±16
Sólidos suspensos voláteis (mg. L ⁻¹)	15	496±534	65±47	39±49
Eficiência de remoção de DQO (%)		81,8±14,8		
Eficiência da nitrificação (%)		60,2±23,4		

Na Figura 5.1 é apresentada a variação do pH ao longo do tempo enquanto que na Figura 5.2 é mostrada a variação da alcalinidade total. Na Figura 5.3 constam os resultados dos ácidos voláteis.

Figura 5. 1: Resultados de pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 2: Alcalinidade para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 3: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Comparando-se os resultados obtidos relacionados ao pH e à alcalinidade (Figuras 5.1 e 5.2) com os resultados das concentrações de NTK (Figura 5.6) inferiu-se que os “vales” da curva de pH do efluente final foram devidos à ocorrência da nitrificação que consumiu alcalinidade (Figura 5.2), pois para cada miligrama de NTK removido são consumidos 7,14 mg de alcalinidade. Vale ressaltar que a adição da alcalinidade, adotada aproximadamente quarenta dias após o início da operação do sistema, com a finalidade de manter a alcalinidade do compartimento aeróbico do sistema experimental superior a $80 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ foi realizada mediante dosagem de solução de bicarbonato de sódio ($14,6 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) no meio.

Quanto ao comportamento da alcalinidade total (Figura 5.2), verificou-se que próximo a 80 dias de operação o reator anaeróbico começou a gerar alcalinidade, fenômeno que demonstra que o reator estava funcionando como esperado. As variações na curva de alcalinidade do efluente final do sistema experimental são similares às do pH, e esse comportamento está relacionado com o processo de nitrificação, conforme comentado anteriormente.

Na Figura 5.3 é possível observar que houve consumo de ácidos voláteis ao longo do sistema experimental.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 são apresentados os resultados do monitoramento de DQO da amostra bruta e da amostra filtrada do sistema experimental.

Figura 5. 4: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 5: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Nesta Fase, os valores médios das taxas de carregamento orgânico dos reatores anaeróbio e aeróbio foram de $2,6 \pm 2,2 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $0,24 \pm 0,08 \text{ kg DBO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, respectivamente. A carga orgânica volumétrica indicada para reatores UASB deve variar entre 2,0 e $4,0 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, enquanto para sistemas de lodos ativados essa

deve apresentar valores que se encontrem dentro do intervalo de 0,3 e 1,6 kg DBO.m⁻³.dia⁻¹ (METCALF; EDDY, 2004). Constatou-se, portanto, que a carga orgânica volumétrica do reator anaeróbio estava adequada, porém o mesmo não aconteceu com a do reator aeróbio, que foi inferior aos valores indicados.

Os valores das relações alimento/micro-organismo (A/M) médias do reator aeróbio resultaram em 0,59 kgDBO. kgSSVTA.d⁻¹ e 0,27 kgNTK. kgSSVTA.d⁻¹. De acordo com ABNT (2011) a relação A/M relacionada à DBO deve apresentar valor inferior a 0,20 kgDBO. kgSSVTA.d⁻¹ para ocorrência da nitrificação e segundo Metcalf e Eddy (2004) este valor pode variar na faixa de 0,2 a 0,6 kgDBO.kgSSVTA.d⁻¹.

Na Figura 5.4, podem ser observados alguns picos de DQO no afluente. Esses picos foram decorrentes de concentrações de sólidos elevadas. Observou-se que quando o ponto de coleta da amostra do afluente foi alterado, a carga orgânica do afluente foi substancialmente reduzida, o que resultou na queda da eficiência de remoção de DQO no reator anaeróbio.

A remoção global média (calculada considerando a concentração do afluente e do efluente final) do sistema experimental na Fase operacional I para DQO_{bruta} foi de (84,8±16,4)% e para DQO_{filtrada} foi de (72,7±15,6)%.

Nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 constam os resultados de NTK, N-amoniaco e N-orgânico para os pontos amostrados do sistema experimental. Durante essa Fase de operação do reator a taxa de carregamento média de nitrogênio do reator aeróbio foi de 0,11kg NTK.m⁻³.dia⁻¹. A eficiência de conversão do NTK em N-NO₃⁻ do reator aeróbio foi de (57,8 ±24,8)%.

Figura 5. 6: Concentração de NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 7: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 8: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$)

As análises para o balanço de nitrogênio foram realizadas apenas para amostras filtradas. O monitoramento das concentrações de nitrito e nitrato foi iniciado após um mês de operação do sistema, porém os resultados obtidos foram incongruentes, possivelmente devido à ocorrência de falhas no procedimento de armazenamento da amostra ou problemas técnicos relacionados ao método de análise dos parâmetros em questão. Em função disso, esses dados foram desconsiderados. O balanço de N-total no sistema foi realizado a partir do 63º dia de operação, sendo este resultado da soma das concentrações de NTK, nitrito e nitrato.

Na Figura 5.9 constam os valores das concentrações de N-total no afluente bruto, e nos efluentes dos reatores anaeróbico e aeróbico.

Na Fase I, a remoção global média de $N\text{-total}_{\text{filtrada}}$ foi de $(14,9 \pm 4,8)\%$. Frente a esse valor constatou-se que o processo de desnitrificação era incipiente. Contudo, vale ressaltar que o tratamento proposto mediante a operação da célula a biocombustível inclui apenas a remoção da matéria orgânica carbonácea e a nitrificação, ou seja, a conversão do NTK em íons nitrato ($N\text{-NO}_3^-$).

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao longo do sistema experimental é mostrada na Figura 5.10.

Figura 5. 9: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$)

Figura 5. 10: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$)

A concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração (SSVTA) é mostrada na Figura 5.11. Nessa Figura, pode ser verificada a presença de um vale que corresponde a período em que houve arraste muito grande de sólidos no efluente do sistema. Após esse episódio, foi verificada tendência de aumento da concentração de SSVTA com o transcorrer do tempo.

Figura 5. 11: Concentração de sólidos suspensos voláteis do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$).

Na Fase I a análise do índice volumétrico do lodo (IVL) foi realizada 5 vezes, a partir do 107º dia de operação. O valor médio obtido foi de $189 \pm 91 \text{ mL.g}^{-1}$. De acordo com a literatura, a condição de sedimentabilidade de lodo com valor de IVL entre 100 e 200 mL.g^{-1} é considerada como “tolerável”, porém na faixa de A/M que prevaleceu existe grande tendência a ocorrer intumescimento e arraste de lodo no efluente (METCALF; EDDY, 2004).

5.3.2 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível

A aquisição dos dados foi realizada mediante utilização de *software* específico. A coleta dos dados ocorreu de forma contínua durante a operação de todas as Fases operacionais do sistema experimental, sendo que a cada trinta minutos era coletado automaticamente um dado relacionado à diferença de potencial da célula e, posteriormente, o valor era convertido para densidade de potência, levando-se em consideração a resistência externa utilizada, que apresentou valor de $10\text{k}\Omega$.

As conversões realizadas automaticamente pelo *software* de aquisição de dados, baseadas nos conceitos teóricos expostos no item de Sistemas Eletroquímicos (3.1), eram as seguintes: a partir dos valores de diferença de potencial (U_{cel}), em mV, e da resistência aplicada (R), em Ω , a corrente era calculada, em mA (Equação 3.36); o valor de corrente encontrado era usado para cálculo da Potência (P), em mW (Equação 3.34); por fim a potência era transformada em densidade de potência, mediante a sua divisão pela área do eletrodo (m^2), resultando em mW.m^{-2} (Equação 3.39).

Nas Figuras 5.12 e 5.13 constam os valores da diferença de potencial, (U_{cel} em mV) e da densidade de potência ($mW.m^{-2}$) aferidas durante a operação da célula a biocombustível e na Figura 5.14 consta a curva resultante da operação da célula na Fase I, que consiste nos valores de diferença de potencial da célula (mV) *versus* os valores da corrente gerada (mA).

Figura 5. 12: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase I

Figura 5. 13: Densidade de potência ($mW. m^{-2}$) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase I

Figura 5. 14: Diferença de potencial (mV) versus corrente (mA)

Mediante análise dos resultados presentes nas Figuras 5.12 e 5.13 verificou-se que o sistema mostrou-se instável em relação à produção de energia elétrica, pois valores bastante distintos de densidade de potência foram mensurados em intervalos de apenas 24 horas. O valor médio de densidade de potência obtido nessa Fase foi de $9,8 \pm 3,7 \text{ mW.m}^{-2}$.

Observou-se na Figura 5.13 a tendência de queda dos valores de densidade de potência ao longo do tempo de operação da célula a biocombustível na Fase I. Essa tendência foi justificada pelo crescimento do biofilme aderido ao eletrodo da célula que com o passar do tempo tinha sua espessura aumentada, prejudicando a obtenção de maiores valores de densidade de potência.

Na Figura 5.14 verifica-se que conforme os valores de diferença de potencial aumentaram os valores da corrente elétrica gerada também sofreram acréscimo, resultado esperado de acordo com a Lei de Ohm (Equação 3.38).

A eficiência *coulômbica* (EC%) do sistema foi calculada conforme a Equação 3.40, no item de Sistemas Eletroquímicos. Como o combustível do sistema adotado consistiu em esgoto doméstico, caracterizado por conter uma enorme variedade de compostos orgânicos a serem biodegradados, considerou-se a glicose para cálculo da EC, sendo assim, os seguintes valores foram empregados: M (massa molar) = $180,0 \text{ g.mol}^{-1}$; I = média dos valores de corrente (em Ampère) gerada em casa Fase, F (constante de Faraday) = $9.6485 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$; b (número de elétrons envolvidos na oxidação da glicose) = 24; q = $3,0 \text{ L.h}^{-1}$; e ΔDQO = variação da concentração de DQO (g.L^{-1}) entre o afluente e o efluente (RAHIMNEJAD, 2011). A EC da Fase I resultou em $6,8 \cdot 10^{-5} \%$ valor considerado como desprezível, de acordo com a literatura (RAHIMNEJAD, 2011; WANG et al., 2011).

5.4 Fase II

5.4.1 Monitoramento operacional do sistema experimental

Na Tabela 5.11 constam os valores médios e desvios padrão para os resultados das análises no afluente, efluente do reator anaeróbico e efluente final do sistema experimental e os valores das eficiências médias de remoção de DQO e de nitrificação obtidos na Fase II, ocorrida entre os dias 21/10/2011 e 30/01/2012. Vale ressaltar, que, nessa Fase, o material eletródico anódico foi mantido, ou seja, esse consistiu em manta de fibra de carbono (como na Fase I), sendo que apenas o cátodo foi substituído, e passou de chapa de aço inoxidável (AISI 316) para malha de aço inoxidável (tipo 40).

Tabela 5. 11: Médias e desvio padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbico e efluente do reator aeróbico na Fase II

PARÂMETRO	Número de análises	AMOSTRA		
		Afluente	Efluente do reator anaeróbico	Efluente do reator aeróbico
pH	6	7,13±0,06	7,13±0,04	7,60±0,20
Alcalinidade parcial (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	6	114±7	132±17	103±49
Alcalinidade intermediária (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	6	70±8	57±3	36±17
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	6	185±14	189±17	139±64
Ácidos voláteis (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	6	62±21	31±11	19±4
DQO _{bruta} (mgO ₂ . L ⁻¹)	6	393±62	220±28	134±79
DQO _{filtrada} (mgO ₂ . L ⁻¹)	6	187±25	129±11	29±10
NTK _{bruto} (mg. L ⁻¹)	6	46±5	41±5	7±6
N-amoniacal _{bruto} (mg. L ⁻¹)	6	34±1	36±4	5±4
N-orgânico _{bruto} (mg. L ⁻¹)	6	12±4	5±2	3±2
NTK _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	39±3	36±3	5±3
N-amoniacal _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	32±2	34±3	4±3
N-orgânico _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	7±4	2±1	1±0,5
Nitrito (mg. L ⁻¹)	6	0,02±0,01	0,02±0,01	0,34±0,40
Nitrato (mg. L ⁻¹)	6	0,12±0,04	0,34±0,16	26,18±8,62
N-total _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	6	39,14±3,37	36,36±3,01	31,52±5,98
Sólidos totais (mg. L ⁻¹)	15	509±76	395±60	556±125
Sólidos totais fixos (mg. L ⁻¹)	15	221±48	233±91	363±64
Sólidos totais voláteis (mg. L ⁻¹)	15	288±66	161±96	193±109
Sólidos suspensos totais (mg. L ⁻¹)	15	97±32	58±9	46,5±27
Sólidos suspensos fixos (mg. L ⁻¹)	15	7±6	5±4	4,5±3
Sólidos suspensos voláteis (mg. L ⁻¹)	15	90±34	53±5	42±22
Eficiência de remoção de DQO (%)		62,9±25,5		
Eficiência da nitrificação (%)		80,3±16,3		

Na Figura 5.15 é apresentada a variação do pH ao longo do tempo no sistema. Na Figura 5.16 é apresentado o resultado do monitoramento da alcalinidade total, e, na Figura 5.17, os resultados da concentração dos ácidos voláteis.

Figura 5. 15: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^{\circ} \text{C}$)

Figura 5. 16: Alcalinidade total de para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^{\circ} \text{C}$)

Figura 5. 17: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$)

Na Figura 5.15 é possível observar o aumento do pH (aproximadamente no 220º dia da Fase II). Estes resultados foram incongruentes com os resultados relacionados à ocorrência da conversão do NTK em íons nitrato apresentados na Figura 5.20, visto que a ocorrência da nitrificação deveria levar a um consumo de alcalinidade com diminuição do pH, e não ao seu acréscimo, conforme observado.

Na Figura 5.17 observa-se a ocorrência do consumo de ácidos voláteis ao longo do sistema experimental, porém analisando-se o gráfico presente na Figura 5.16 verificou-se que o mesmo ocorreu com a alcalinidade apenas até o dia 220º da Fase II, após esse dia os valores da alcalinidade do efluente apresentaram-se muito similares aos do afluente.

Nas Figuras 5.18 e 5.19 são apresentados os resultados do monitoramento de DQO de amostras brutas e amostras filtradas para o sistema experimental. Na Fase II, a taxa de carregamento orgânico do reator anaeróbico foi de $1,2 \pm 0,2 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e a do aeróbico foi de $0,2 \pm 0,1 \text{ kg DBO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. A taxa de carregamento orgânico do reator anaeróbico apresentou valor adequado de acordo com a literatura enquanto que o mesmo não ocorreu com a do reator aeróbico, que se mostrou inferior aos valores recomendados (CHERNICHARO, 1997; METCALF; EDDY, 2004).

A relação A/M média do reator aeróbico resultou em $0,59 \text{ kgDBO.kgSSVTA.d}^{-1}$, valor considerado como alto para a ocorrência da nitrificação (ABNT, 2011) e adequado

segundo Metcalf e Eddy (2004). A relação A/M relacionada ao NTK foi de 0,30 kgNTK. kgSSVTA.d⁻¹.

Figura 5. 18: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio (T = 22 ± 2 ° C)

Figura 5. 19: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio (T = 22 ± 2 ° C)

A remoção global média de DQO_{bruta} na Fase operacional II foi de 62,9±27,9% e de 84±6,0% para DQO_{filtrada}; valores inferiores aos da Fase I

Nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 são apresentados os resultados de NTK, N-amoniacal e N-orgânico para os pontos amostrados do sistema experimental. A taxa de carregamento de nitrogênio do reator aeróbio foi de 0,12±0,01 kg NTK.m⁻³.dia⁻¹.

Figura 5. 20: Concentração de NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 21: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A eficiência da nitrificação nessa Fase foi de $80,3 \pm 16,3\%$, superior à ocorrida na Fase I ($60,2\%$).

Figura 5. 22:Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

A Figura 5.23 mostra a concentração de N-total_{filtrada} nos pontos de coleta no sistema experimental.

Figura 5. 23: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbico e do efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Na Figura 5.21 observa-se que no reator anaeróbico ocorreu amonificação expressiva no decorrer da operação do sistema e que houve flutuações na concentração de N-amoniaco no efluente final do sistema experimental. Essas flutuações ocorreram

devido à instabilidade do processo de nitrificação no reator aeróbio. Durante o período avaliado, a remoção global média de $N\text{-total}_{\text{filtrada}}$ foi de $20,1 \pm 12,9\%$.

Na Figura 5.24 são mostrados os valores das concentrações de sólidos suspensos totais (SST) ao longo do sistema experimental

Figura 5. 24: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Na Figura 5.25 é mostrada a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio (SSVTA).

Figura 5. 25: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Na Figura 5.25 pode ser observada diminuição dos valores de concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração. Isso se deu devido ao arraste do lodo do sistema experimental, devido ao mesmo apresentar características de lodo nitrificante que possui baixa sedimentabilidade. Para amenizar o problema relatado, ou seja, como tentativa de reter o lodo do sistema, esferas de vidro (diâmetro = 2 cm) foram colocadas no interior do decantador do reator aeróbio.

O valor médio de IVL de $313 \pm 58 \text{ mL.g}^{-1}$ corroboram com a baixa capacidade de sedimentação do lodo observada com seu consequente arraste, verificada nessa Fase. De acordo com Metcalf & Eddy (2004) a sedimentabilidade de lodo com IVL na faixa de 300 a 400 mL.g^{-1} é considerada como “péssima”.

5.4.2 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível

São apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27 os valores da diferença de potencial (mV) e da densidade de potência (mW.m^{-2}) mensurados na célula a biocombustível na Fase operacional II, na devida ordem. A curva resultante da diferença de potencial (mV) gerada pela célula a biocombustível pela sua corrente (mA) consta na Figura 5.28.

Figura 5. 26: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase II

Figura 5. 27: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase II

Figura 5. 28: Diferença de potencial (mV) *versus* corrente (mA)

Foi verificado, novamente, observando-se os gráficos das Figuras 5.26 e 5.27 que o sistema não se mostrou estável em relação à produção de energia elétrica.

Pode-se observar também que a transição da Fase operacional I da célula para a Fase II foi marcada pelo aumento dos valores de densidade de potência. Na Fase I o valor médio de densidade de potência obtido foi de $9,8 \text{ mW.m}^{-2}$ enquanto que na Fase II esse valor foi de $28,4 \text{ mW.m}^{-2}$. Além disso, verificou-se nessa Fase a tendência ao acréscimo da densidade de potência no decorrer do tempo. Tais acontecimentos foram atribuídos à mudança do material eletrodico do módulo aeróbio da célula a biocombustível, que passou de chapa de aço inoxidável (AISI 316) para malha de aço

inoxidável (AISI 316). Inferiu-se que a malha de aço inoxidável, por apresentar espaços vazios em sua superfície, não favoreceu a formação de biofilmes espessos, favorecendo consequentemente a geração de maiores densidades de potência da célula.

O gráfico da Figura 5.28 que contém a diferença de potencial (mV) pela corrente (mA) mostra que essas variáveis apresentavam comportamento diretamente proporcionais, conforme esperado de acordo com a Lei de Ohm.

A eficiência *coulômbica* (EC%) do sistema nessa Fase foi igual a 0,4%; cerca de 1000 vezes superior à obtida na Fase I.

Comparando-se com resultados de Rahimnejad et al. (2011) o valor de EC obtido nessa Fase ainda é considerado como baixo, e, tal valor é inferior ao obtido por Wang e colaboradores (2011) quando esses pesquisadores realizaram estudo utilizando reator de membrana bio-eletroquímico visando o tratamento de esgoto sanitário, que resultou em EC de 8,2%.

5.5 Fase III

5.5.1 Monitoramento operacional do sistema experimental

Nessa Fase operacional, o material do ânodo foi substituído e passou de manta de fibra de carbono (Fases I e II) para placa de grafite e o material do cátodo foi modificado para malha de aço inoxidável tipo 20.

São apresentados na Tabela 5.12 os valores médios e desvios padrão dos resultados das análises realizadas do afluente, efluente do reator anaeróbico e efluente final do sistema experimental e os valores das eficiências médias de remoção de DQO e de nitrificação, verificados na Fase III, compreendida entre os dias 30/01/2012 e 17/04/2012.

Os resultados de pH e das análises de alcalinidade total e de ácidos voláteis do sistema são apresentados nas Figuras 5.29; 5.30 e 5.31, respectivamente.

Observam-se na Figura 5.30 valores elevados de alcalinidade no efluente do reator aeróbico do sistema experimental após 320 dias de início de operação do mesmo. Inferiu-se que esse foi decorrente da diminuição da eficiência da nitrificação verificada neste dia, de 54,8%, a qual resultou no baixo consumo de alcalinidade do meio aeróbico e na elevação dos seus valores já que a alimentação com bicarbonato de sódio foi mantida.

Tabela 5. 12 Médias e desvios padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase III

PARÂMETRO	Número de análises	AMOSTRA		
		Afluente	Efluente do reator anaeróbio	Efluente do reator aeróbio
pH	7	7,04±0,05	7,09±0,19	7,62±0,47
Alcalinidade parcial (mgCaCO ³ .L ⁻¹)	7	110±11	122±14	130±98
Alcalinidade intermediária (mgCaCO ³ .L ⁻¹)	7	63±11	51±8	36±17
Alcalinidade total (mgCaCO ³ .L ⁻¹)	7	173±20	173±16	166±115
Ácidos voláteis (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	7	44±3	24±2	18±2
DQO _{bruta} (mgO ₂ . L ⁻¹)	7	430±195	252±27	99±31
DQO _{filtrada} (mgO ₂ . L ⁻¹)	7	189±23	145±22	24±6
NTK _{bruto} (mg. L ⁻¹)	7	41±8	38±5	13±7
N-amoniaco _{bruto} (mg. L ⁻¹)	7	29±4	31±5	9±5
N-orgânico _{bruto} (mg. L ⁻¹)	7	11±5	7±2	5±3
NTK _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	7	34±6	32±6	11±8
N-amoniaco _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	7	28±5	30±4	8±5
N-orgânico _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	7	6±4	2±0,5	3±1
Nitrito (mg. L ⁻¹)	7	0,04±0,01	0,03±0,01	0,25±0,14
Nitrato (mg. L ⁻¹)	7	0,14±0,12	0,28±0,11	21,82±6,34
N-total _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	7	34,18±5,95	32,31±5,55	33,07±5,75
Sólidos totais (mg. L ⁻¹)	7	432±115	333±45	528±155
Sólidos totais fixos (mg. L ⁻¹)	7	170±70	176±24	353±136
Sólidos totais voláteis (mg. L ⁻¹)	7	261±65	157±50	175±48
Sólidos suspensos totais (mg. L ⁻¹)	7	135±112	58±18	32±11
Sólidos suspensos fixos (mg. L ⁻¹)	7	25±20	10±5	5±3
Sólidos suspensos voláteis (mg. L ⁻¹)	7	110±93	48±15	27±9
Eficiência de remoção de DQO (%)		75,0±8,8		
Eficiência da nitrificação (%)		65,5±14,8

Figura 5. 29: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 30: Alcalinidade total para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 31: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbico e o efluente do reator aeróbico ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

As taxas de carregamento orgânico nos reatores anaeróbico e aeróbico foram de: $1,3 \pm 0,5 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $0,2 \pm 0,1 \text{ kg DBO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, respectivamente. Conforme observado nas duas Fases anteriores, o valor da taxa de carregamento orgânico do reator anaeróbico adéqua-se aos valores de taxa comumente aplicados, os quais, segundo Chernicharo (1997), devem variar entre 2,0 e 4,0 $\text{kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, enquanto a taxa do reator aeróbico foi inferior à indicada (METCALF; EDDY, 2004).

O valor da relação A/M média relacionada à DBO e ao NTK do reator aeróbico nessa Fase resultou, respectivamente, em $0,29 \pm 0,15 \text{ kgDBO. kgSSVTA.d}^{-1}$ e $0,15 \pm 0,09 \text{ kgNTK. kgSSVTA.d}^{-1}$.

Os resultados do monitoramento de DQO de amostras brutas e amostras filtradas para o sistema experimental constam nas Figuras 5.32 e 5.33, na devida ordem.

Figura 5. 32: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 33: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A remoção global média da DQO das amostras brutas e filtradas ocorrida na Fase III foi respectivamente de $(75,0 \pm 8,8)\%$ e de $(86,7 \pm 4,3)\%$, superiores às observadas na Fase II.

Nas Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 são apresentados os resultados de NTK, N-amoniacal e N-orgânico para os pontos amostrados no sistema experimental. A taxa de carregamento de nitrogênio do reator aeróbio foi de $0,1 \pm 0,01 \text{ kg NTK.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$.

Figura 5. 34: NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 35: N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 36: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A eficiência de conversão de NTK em nitrato nesta Fase foi de $65,5 \pm 14,8\%$, inferior à observada na Fase anterior. Na Figura 5.37 são apresentados resultados referentes à concentração de N-total_{filtrada} no sistema experimental. A remoção global média de N-total_{filtrada} foi de $(3,24 \pm 0,81)\%$.

Figura 5. 37: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao longo do sistema experimental é mostrada na Figura 5.38.

Figura 5. 38: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$)

A concentração de sólidos suspensos voláteis (SSVTA) no reator aeróbio é mostrada na Figura 5.39.

Figura 5. 39: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T=22\pm2^{\circ}C$)

Na Figura 5.39 constata-se aumento dos valores da concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração quando comparada aos valores verificados na Fase II. Inferiu-se que a ocorrência desse evento foi decorrente da locação das esferas de vidro no decantador do reator aeróbio realizada no final da segunda fase. Tal incremento, contudo, não foi suficiente para resultar no aumento das eficiências da nitrificação do sistema, e sendo assim as esferas de vidro foram removidas do decantador do reator aeróbio e instalou-se estrutura plástica no mesmo a fim de

transformar o decantador convencional em decantador de alta taxa, para aumento da eficiência da sedimentação. O aumento da eficiência da sedimentação foi considerado como necessário frente aos baixos valores de IVL do sistema, que nessa Fase apresentou valor de $362 \pm 233 \text{ mL.g}^{-1}$. Metcalf e Eddy (2004) definem lodo com IVL entre 200 e 400 mL.g^{-1} como lodo com baixa sedimentabilidade.

Os baixos valores de SSV no módulo aeróbio do sistema com média de 964 mg.L^{-1} resultaram, entre outros fatores, na ocorrência de diminuição da eficiência de nitrificação nessa Fase, que passou de (80,3%) para (65,5%).

Verificou-se, portanto, frente aos altos valores de IVL, baixos valores de SSV do reator aeróbio e a baixa eficiência de nitrificação dessa Fase, a necessidade da reinoculação do módulo aeróbio do sistema. A realização da reinoculação do módulo aeróbio, contudo, só foi possível na Fase IV devido aos trâmites necessários para a efetivação da coleta do lodo na Estação de Tratamento de Esgoto “Águas da Serra” (Limeira-SP).

5.5.2 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível

As Figuras 5.40 e 5.41 mostram os gráficos com os valores de diferença de potencial e de densidade de potência. A Figura 5.42 apresenta a curva resultante da diferença de potencial (mV) gerada pela célula a biocombustível pela sua corrente (mA).

Figura 5. 40: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase III

Figura 5. 41: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase III

Figura 5. 42: Diferença de potencial (mV) *versus* corrente (mA)

No gráfico da Figura 5.40 pode-se observar a ocorrência de um pico do valor mensurado de diferença de potencial aproximadamente no 330º dia de operação da célula a biocombustível, que pode ser verificado também no gráfico da Figura 5.41. Como no dia anterior ao referido nenhuma alteração nos parâmetros de controle *off-line* da célula havia sido notada e a única modificação no modo operacional da célula a biocombustível que havia sido realizada foi a limpeza manual do cátodo, localizado no módulo aeróbio, inferiu-se que a limpeza do cátodo tratava-se de providência importante a ser tomada, para a obtenção de maiores valores de densidade de potência.

Também foi verificado a partir dos resultados expostos que, na Fase III, o valor da densidade média de potência gerada no sistema foi de $47,3 \text{ mW.m}^{-2}$, superior ao da Fase II. Observou-se também que os valores de densidade de potência obtidos no

decorrer da operação da célula a biocombustível se mostraram mais estáveis nessa Fase, apresentando apenas uma leve tendência a aumentar que resultou da ocorrência de pico eventual da densidade de potência.

Dessa forma, conclui-se que as mudanças realizadas relacionadas à troca do material eletródico do ânodo, que foi de manta de fibra de carbono para placa de grafite no módulo anaeróbio, assim como a substituição da malha de aço inoxidável (tipo 40) pela malha tipo 20 (que apresenta espaços vazios maiores que a anterior) como cátodo presente no módulo aeróbio da célula, foram positivas já que observou-se incrementos nos valores da densidade de potência.

Sendo assim, optou-se por manter a placa de grafite e a malha de aço inoxidável do tipo 20 na Fase IV como eletrodos da célula a biocombustível já que quando esses materiais estavam sendo utilizados como cátodo e ânodo da célula, foram obtidos os maiores valores de densidade de potência do sistema. Além disso, esses materiais apresentam menor custo quando comparados aos utilizados nas Fases anteriores.

A eficiência *coulômbica* (EC%) do sistema na Fase III foi de 0,36% valor ligeiramente inferior ao obtido na Fase II, e também inferior ao obtido por Wang e colaboradores (2011).

5.6 Fase IV

5.6.1 Monitoramento operacional do sistema experimental

Na Tabela 5.13 são apresentados os valores médios e desvios padrão para os resultados das análises do afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente final do sistema experimental e os valores das eficiências médias de remoção de DQO e de nitrificação obtidos durante a Fase IV, compreendida entre os dias 17/04/2012 e 29/05/2012. Nessa Fase, os eletrodos da Fase III foram mantidos, porém, realizou-se a introdução de sete litros de meio suporte de material plástico (Veolia®) no reator aeróbio para que a formação de biofilmes espessos fosse diminuída a partir da limpeza contínua do cátodo, obtida por meio de choques entre o material plástico e o eletrodo, provocados pela aeração do meio.

Tabela 5. 13: Médias e desvios padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio, na Fase IV

PARÂMETRO	Número de análises	AMOSTRA		
		Afluente	Efluente do reator anaeróbio	Efluente do reator aeróbio
pH	3	7,25±0,13	7,21±0,17	7,42±0,31
Alcalinidade parcial (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3	131±6	152±39	87±47
Alcalinidade intermediária (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3	72±7	75±15	32±16
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3	203±12	227±54	119±62
Ácidos voláteis (mgCH ₃ COOH.L ⁻¹)	3	51±1	39±9	17±3
DQO _{bruta} (mgO ₂ . L ⁻¹)	3	423±34	304±26	162±41
DQO _{filtrada} (mgO ₂ . L ⁻¹)	3	201±22	158±24	36±7
NTK _{bruto} (mg. L ⁻¹)	3	52±1	56±11	27±18
N-amoniacal _{bruto} (mg. L ⁻¹)	3	38±2	39±1	19±16
N-orgânico _{bruto} (mg. L ⁻¹)	3	14±1	17±10	8±5
NTK _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	3	49±3	44±1	21±14
N-amoniacal _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	3	38±2	38±2	18±16
N-orgânico _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	3	11±3	6±2	3±1
Nitrito (mg. L ⁻¹)	3	0,03±0,01	0,06±0,03	5,26±4,29
Nitrato (mg. L ⁻¹)	3	0,05±0,04	0,10±0,06	15,86±14,5
N-total _{solúvel} (mg. L ⁻¹)	3	49,08±2,89	44,16±0,81	42,12±5,74
Sólidos totais (mg. L ⁻¹)	3	497±19	412±76	403±68
Sólidos totais fixos (mg. L ⁻¹)	3	225±28	226±5	281±64
Sólidos totais voláteis (mg. L ⁻¹)	3	272±43	186±71	122±62
Sólidos suspensos totais (mg. L ⁻¹)	3	94±23	84±11	50±10
Sólidos suspensos fixos (mg. L ⁻¹)	3	16±10	15±8	10±4
Sólidos suspensos voláteis (mg. L ⁻¹)	3	78±33	69±6	40±6
Eficiência de remoção de DQO (%)		61,6±10,4		
Eficiência da nitrificação (%)		52,5±31,1		

Na Figura 5.43 é apresentado a variação do pH ao longo do sistema e na Figura 5.44 os resultados da alcalinidade total. Na Figura 5.45 é mostrado o monitoramento dos ácidos voláteis.

Figura 5. 43: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 44: Alcalinidade total para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 45: Ácidos voláteis do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Nas Figuras 5.46 e 5.47 são apresentados os resultados do monitoramento de DQO de amostras brutas e amostras filtradas para o sistema experimental sendo que nessa Fase as taxas de carregamento orgânico nos reatores anaeróbio e aeróbio foram de: $1,3 \pm 0,1 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $0,3 \pm 0,1 \text{ kg DBO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$, respectivamente.

Os valores das relações A/M média do reator aeróbio nessa Fase consistiram em $0,73 \pm 0,47 \text{ kgDBO. kgSSVTA.d}^{-1}$ e $0,39 \pm 0,27 \text{ kgNTK. kgSSVTA.d}^{-1}$.

Figura 5. 46: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 47: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A remoção global média de $\text{DQO}_{\text{bruta}}$ na Fase IV foi de $61,6 \pm 10,4\%$ e de $82,2 \pm 3,4\%$ para $\text{DQO}_{\text{filtrada}}$, valores inferiores aos observados nas três Fases anteriores.

Nas Figuras 5.48, 5.49 e 5.50 são apresentados os resultados de NTK, N-amoniacal e N-orgânico para os pontos amostrados do sistema experimental. A taxa de carregamento de nitrogênio do reator aeróbio foi de $0,2 \pm 0,01 \text{ kg NTK.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$.

Figura 5. 48: Concentração de NTK para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 49: Concentração de N-amoniacoal para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 50: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A eficiência da nitrificação verificada nessa Fase foi de $(52,5 \pm 31,1)\%$; a menor eficiência obtida dentre as Fases operacionais do sistema. A reinoculação do módulo aeróbio do sistema foi realizada onze dias antes do término dessa Fase, porém o acréscimo da eficiência da nitrificação só ocorreu na Fase V quando as bactérias introduzidas ao sistema já se encontravam adaptadas e, certamente havia maior densidade de micro-organismos nitrificantes no meio.

Tratando-se ainda da eficiência da nitrificação obtida nessa Fase, verifica-se na Figura 5.48 que essa aumentou no último dia, apresentando valor de 86,5%. Esse incremento da eficiência da conversão de NTK em íons nitrato observada nesse dia foi acompanhado pelo maior consumo de alcalinidade (Figura 5.44).

A Figura 5.51 mostra os resultados referentes à concentração de $N\text{-total}_{\text{filtrada}}$ no sistema experimental. A remoção global média de $N\text{-total}_{\text{filtrada}}$ foi de $14,18 \pm 7,05\%$.

Figura 5. 51: Concentração de N-total para amostra filtrada do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao longo do sistema experimental é mostrada na Figura 5.52.

Figura 5. 52: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração (SSVTA) nessa Fase, obtida pela soma do SSV (suspensos no tanque de aeração) com o SSV (aderido no meio suporte de material plástico) é apresentada na Figura 5.53.

Figura 5. 53: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}C$)

Por meio da análise dos dados apresentados na Figura 5.53 observou-se que no início dessa Fase (IV) os valores da concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio encontravam-se muito superiores aos das Fases anteriores. Esses valores elevados de SSVTA foram decorrentes da colocação do meio suporte de material plástico realizada no reator aeróbio do sistema. O valor médio da concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio foi de 3820 mg.L^{-1} , superior aos das Fases I, II e III, devido à maior retenção da biomassa promovida pelo meio suporte plástico e à realização da reinoculação do sistema. Para cálculo da biomassa aderida considerou-se que a massa de SSV incorporada às peças equivale a 12gSSV.m^{-2} (ABNT, 2010). Como a área superficial do material plástico utilizado era de $500 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ e foram adicionados 7,0L do mesmo no módulo aeróbio com volume de 24,0L, a massa de SSV aderida resultou em 1750mg.L^{-1} . Esse valor somado à massa de SSV do tanque aeróbio resultou em um valor médio de SSV de 3820 mg.L^{-1} , conforme relatado anteriormente.

O IVL médio mensurado nessa Fase foi de $419 \pm 225 \text{ mL.g}^{-1}$. Esse IVL é considerado como alto e de acordo com a literatura a sedimentabilidade de lodo com esse valor de IVL é classificada como ruim (METCALF; EDDY, 2004). Observou-se,

contudo, a ocorrência da diminuição do valor de IVL após a reinoculação do lodo no reator aeróbio do sistema, o qual passou de 400 mL.g^{-1} para 205 mL.g^{-1} , indicando o aumento da qualidade do lodo, porém, ainda abaixo do desejável.

5.6.2 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível

Na Figura 5.54, são apresentados os valores da diferença de potencial, (U_{cel} em mV) aferidos durante a operação da célula a biocombustível e na Figura 5.55 constam os valores de densidade de potência (mW.m^{-2}), mensurados na Fase IV.

Figura 5. 54: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase IV

Figura 5. 55: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase IV

Vale ressaltar que a finalidade da adição do meio suporte de material plástico no módulo aeróbio realizada na Fase IV consistiu no não desenvolvimento de biofilmes muito espessos os quais foram apontados, na Fase III, como fator limitante para obtenção de elevadas densidades de potência.

Nesta Fase, distinta da Fase anterior somente pela adição do meio suporte de material plástico no módulo aeróbio da célula a biocombustível, foi observada a tendência ao acréscimo dos valores de densidade de potência no decorrer da operação da célula. Obteve-se na Fase IV densidade de potência média de $40,4 \text{ mW.m}^{-2}$, valor um pouco inferior ao obtido na Fase III. Entretanto, removendo-se os elevados valores de densidade de potência resultantes do pico verificado em tal Fase, a densidade de potência da Fase III se reduz à $34,0 \text{ mW.m}^{-2}$. Conclui-se, portanto que a introdução do meio suporte de material plástico no sistema foi positiva já que por meio da ação da mesma os eletrodos se mantiveram com menor quantidade de biofilme aderido por mais tempo e a formação de biofilmes muito espessos foi diminuída, fato este que foi comprovado pela análise com microsensores, apresentada no item 5.8.

A curva resultante da diferença de potencial (mV) gerada pela célula a biocombustível pela sua corrente (mA) consta na Figura 5.56.

Figura 5. 56: Diferença de potencial (mV) versus corrente (mA)

A eficiência *coulômbica* (EC%) do sistema nessa fase foi de 0,47%, o maior valor de EC obtido até então.

5.7 Fase V

5.7.1 Monitoramento operacional do sistema experimental

Na Tabela 5.14 apresentam-se os resultados obtidos no monitoramento operacional e os valores das eficiências médias de remoção de DQO e de nitrificação da célula a biocombustível na Fase V. A Fase V teve início no dia 29/05/2012 e se estendeu até o dia 18/12/2012. Nessa Fase, os eletrodos e o meio suporte de material plástico para limpeza do cátodo da Fase IV foram mantidos, porém, realizou-se a dosagem de cloreto férrico hidratado ($300,0 \text{ mg.L}^{-1}$) no módulo aeróbio da célula, equivalente à dosagem de $60,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloreto férrico (FeCl_3).

Tabela 5. 14: Médias e desvios padrão dos resultados das análises investigadas para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio na Fase V

PARÂMETRO	Número de análises	AMOSTRA		
		Afluente	Efluente do reator anaeróbio	Efluente do reator aeróbio
pH	14	7,35±0,39	7,72±0,38	7,79±0,29
Alcalinidade parcial ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	14	161±50	218±91	147±59
Alcalinidade intermediária ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	14	71±10	71±29	38±17
Alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$)	14	232±54	289±118	185±67
Ácidos voláteis ($\text{mgCH}_3\text{COOH}.\text{L}^{-1}$)	14	63±6	34±11	18±12
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	11	610,7±64,0	815,5±172,0	739,5±124,4
DQO _{bruta} ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	14	398±108	270±39	97±33
DQO _{filtrada} ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	14	174±26	133±27	28±8
NTK _{bruto} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	50±7	45±6	14±8
N-amoniaco _{bruto} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	37±5	37±5	9±8
N-orgânico _{bruto} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	13±6	8±5	5±4
NTK _{solúvel} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	47±7	42±7	11±7
N-amoniaco _{solúvel} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	37±5	36±5	9±8
N-orgânico _{bruto} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	10±6	6±3	2±1
Nitrito	14	0,02±0,01	0,10±0,09	2,12±2,10
Nitrato	14	0,07±0,06	0,23±0,22	18,33±8,78
N-total _{solúvel} ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	47,09±6,58	42,33±6,77	31,45±6,23
P- PO_4^{2-} (mg.L^{-1})	11	12,02±3,09	12,38±3,04	6,81±1,55
Sólidos totais ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	442±83	524±134	548±175
Sólidos totais fixos ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	178±64	310±120	350±137
Sólidos totais voláteis ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	264±72	214±54	198±76
Sólidos suspensos totais ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	106±47	89±10	57±23
Sólidos suspensos fixos ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	13±9	23±21	16±11
Sólidos suspensos voláteis ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	14	93±39	66±19	41±25
Eficiência de remoção de DQO (%)			77,0±8,4	
Eficiência da nitrificação (%)			69,0±15,8	

Os valores de pH, de alcalinidade total e das concentrações de ácidos voláteis ao longo do sistema encontram-se nas Figuras 5.57; 5.58 e 5.59.

Figura 5. 57: pH para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 58: Alcalinidade total para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 59: Ácidos voláteis para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Na Figura 5.60 são apresentados os valores da condutividade elétrica para o afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio.

Figura 5. 60: Condutividade elétrica para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Na Figura 5.60 são apresentados os valores de condutividade elétrica do efluente do reator anaeróbio, que se apresentaram superiores aos valores do afluente e do efluente do reator aeróbio. De acordo com Santos (2009), a concentração de sais nos efluentes de reatores UASB é comumente superior à do seu afluente. Esperava-se,

contudo, que os valores de condutividade elétrica do efluente do reator aeróbio fossem superiores às demais, já que nessa Fase foi realizada a dosagem de cloreto férrico ($300,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O.L}^{-1}$) no reator aeróbio, no entanto os valores de condutividade elétrica do efluente do reator aeróbio apresentaram-se ligeiramente inferiores ao do efluente do reator anaeróbio.

As taxas de carregamento orgânico nos reatores anaeróbio e aeróbio foram de: $1,2 \pm 0,3 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$ e $0,3 \pm 0,1 \text{ kg DBO.m}^{-3}.\text{dia}^{-1}$. O valor da relação A/M média do reator aeróbio nessa Fase consistiu em $0,25 \pm 0,12 \text{ kgDBO.kgSSVTA.d}^{-1}$ e de $0,15 \pm 0,08 \text{ kgNTK.kgSSVTA.d}^{-1}$.

Nas Figuras 5.61 e 5.62 são apresentados os resultados do monitoramento de DQO de amostras brutas e amostras filtradas para o sistema experimental.

Figura 5. 61: DQO de amostra bruta para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 62: DQO de amostra filtrada para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A remoção global média de DQO bruta e filtrada ocorrida na fase V foi respectivamente de $77,0 \pm 8,4\%$ e de $83,6 \pm 4,4\%$.

Os resultados de NTK, N-amoniacal e N-orgânico para os pontos amostrados são apresentados nas Figuras 5.63, 5.64 e 5.65, na devida ordem. A taxa de carregamento de nitrogênio do reator aeróbio nessa Fase foi de $0,14 \pm 0,02 \text{ kg NTK} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Figura 5. 63: Concentração de NTK para o afluente, o efluente anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 64: Concentração de N-amoniaco para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Figura 5. 65: Concentração de N-orgânico para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

A eficiência da nitrificação aumentou da Fase anterior para esta Fase, apresentando valor de $69,0 \pm 15,8\%$. Assim, inferiu-se que o aumento de, aproximadamente, 20% na eficiência da conversão de NTK para íons nitrato foi devido à reinoculação do módulo aeróbio do sistema, realizada na Fase IV.

Na Figura 5.66 são apresentados os resultados das determinações das concentrações de $\text{N-total}_{\text{filtrada}}$ no sistema. A remoção global do sistema de $\text{N-total}_{\text{filtrada}}$ foi de $30,6 \pm 10,0\%$.

Figura 5. 66: Concentração de N-total para amostra solúvel do afluente, do efluente do reator anaeróbio e do efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Na Figura 5.67 são apresentados os resultados das concentrações de fosfato do afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio do sistema. Observa-se que o fosfato foi removido ao longo do sistema, apresentando remoção global média de $41,4 \pm 14,7\%$. A remoção de fosfato do sistema foi devida à sua precipitação promovida pela dosagem de cloreto férrico ($300,0 \text{ mg.L}^{-1}$) no módulo aeróbio.

Figura 5. 67: Concentração de íons fosfato para o afluente, o efluente do reator anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^\circ \text{C}$)

Na Figura 5.68 são apresentados os valores da concentração de sólidos suspensos totais (SST) ao longo do sistema.

Figura 5. 68: Concentração de sólidos suspensos totais para o afluente, o efluente anaeróbio e o efluente do reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)

A concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração (SSVTA) nessa Fase, apresentada na Figura 5.69, também foi obtida pela soma do SSV (suspensos no tanque de aeração) com o SSV (aderido ao meio suporte de material plástico), visto que o meio suporte plástico foi mantido no módulo aeróbio do sistema, conforme realizado na Fase IV.

Figura 5. 69: Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator aeróbio ($T = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$)

Comparando-se os resultados de SSVTA dessa Fase com os da Fase IV, observou-se na presente o incremento desses valores no sistema, que foi acompanhado pelo aumento da eficiência da nitrificação. O valor médio de SSVTA na Fase V, o maior observado ao longo de toda a operação da célula a biocombustível, foi igual a 3210 mg.L^{-1} .

O IVL médio nessa Fase foi de $218 \pm 111 \text{ mL.g}^{-1}$, o qual indicou que o lodo não apresenta condição adequada de sedimentabilidade.

5.7.2 Monitoramento da produção energética da célula a biocombustível

Na Figura 5.70 são apresentados os valores da diferença de potencial da célula a biocombustível e na Figura 5.71 os respectivos valores de densidade de potência.

Figura 5. 70: Diferença de potencial (mV) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, durante a Fase V

Figura 5. 71: Densidade de potência (mW.m^{-2}) obtida no decorrer da operação da célula a biocombustível, na Fase V

Observou-se que a adição de cloreto férrico foi positiva para a elevação da densidade de potência da célula a biocombustível. O valor médio da densidade de potência gerada nesta Fase foi de $107,0 \text{ mW.m}^{-2}$. O aumento dos valores de densidade de potência obtidos promovidos pela dosagem de cloreto férrico é resultante da redução do ferro (III) a ferro (II) que se dá no cátodo presente no reator aeróbio do sistema, que gera maiores valores de diferença de potencial da célula e consequentemente o acréscimo da densidade de potência (HEIJNE; HAMELERS; BUISMAN, 2007).

Além do aumento da densidade de potência média do sistema, diversos picos de densidades foram observados entre os dias 395º e 425º, que resultaram na tendência decrescente dos valores da densidade de potência (Figura 5.71).

Apesar do aumento de densidade de potência ocorrido da Fase I para a Fase V, constatou-se que tais valores são inferiores aos verificados na operação de células a biocombustível contendo materiais eletródicos similares aos utilizados na presente pesquisa, conforme relatado por Wang e colaboradores (2009), que obtiveram densidades de potência de até 893 mW.m^{-2} . Contudo é importante observar que na pesquisa citada (WANG et al., 2009) foi utilizado esgoto sintético ao invés de esgoto sanitário e o sistema experimental adotado possuía tamanho bastante reduzido. Comparando-se a densidade de potência obtida no presente estudo com a verificada em pesquisa na qual Lefebvre e colaboradores (2008) operaram célula a biocombustível visando a remoção de matéria carbonácea e de nitrogênio, com o uso de esgoto doméstico e de bio-catodo, tem-se que os valores de densidade de potência da Fase I se mostraram muito próximos a $9,4 \text{ mW.m}^{-2}$, valor que consistiu na densidade de potência média obtida na referida pesquisa (LEFEBVRE et al., 2008).

O valor médio de densidade de potência obtido na fase V, $107,0 \text{ mW.m}^{-2}$, foi superior ao observado em estudo realizado por Galindo (2005), que ao operar célula a biocombustível alimentada com esgoto doméstico composta por dois compartimentos com dimensões similares à utilizada no presente estudo, obteve $49,47 \text{ mW.m}^{-2}$ ao adicionar cloreto férrico no módulo aeróbio da célula.

É importante ressaltar também que o sistema experimental adotado na presente pesquisa consistiu de uma célula eletroquímica modificada, ou seja, a célula não era composta por todos os elementos que compõem uma célula eletroquímica. Conforme apresentado no item 3.1.6 a ponte salina apresenta papel importante na obtenção de energia por meio do uso de sistemas eletroquímicos. Assim, a ausência da ponte salina, que para as células a biocombustível é denominada de membrana de troca protônica

(MTP), é um fator importante a ser considerado para justificar os baixos valores de densidade de potência observados no decorrer da operação da célula a biocombustível. Observa-se que MTP não foi empregada no presente sistema já que apenas o seu custo inviabilizaria a possibilidade de realização do seu *scale-up*.

A eficiência *coulômbica* (EC%) do sistema na Fase V foi de 0,62%, a maior EC obtida no decorrer das cinco Fases de operação da célula a biocombustível. O elevado valor de EC foi devido aos valores de corrente verificados nessa Fase, superiores aos observados nas Fases anteriores.

Na Tabela 5.15 é apresentado um resumo dos resultados obtidos nas cinco Fases operacionais da célula a biocombustível referente aos valores das eficiências de remoção de DQO e de nitrificação e da produção energética do sistema.

Tabela 5. 15: Resumos dos resultados obtidos nas cinco Fases operacionais da célula a biocombustível

Fase	Eficiência de Remoção de DQO (%)	Eficiência da Nitrificação (%)	Densidade de potência (mW.m ⁻²)	Eficiência <i>coulômbica</i> (%)
I	84,8	57,8	9,8	$6,8 \cdot 10^{-5}$
II	62,9	80,3	28,4	0,40
III	75,0	65,5	47,3	0,36
IV	61,6	52,5	40,4	0,47
V	77,0	69,0	107,0	0,62

Na Fase V foi realizado também um ensaio para a definição do valor da resistência externa mais adequada a ser adotada para o sistema. Na Figura 5.72 consta o resultado desse ensaio.

Figura 5. 72: Curva de polarização da célula a biocombustível da Fase V

No gráfico apresentado na Figura 5.72 é possível observar que, inicialmente, os valores da diferença de potencial da célula aumentaram de forma análoga ao aumento dos valores da densidade de potência até que os valores de densidade de potência começam a decrescer. A resistência externa correspondente ao maior valor de densidade de potência mensurado, anteriormente ao início de seu decréscimo, era de $10\text{ k}\Omega$. Os valores de densidade de potência começam a decrescer quando o valor da diferença de potencial da célula era equivalente à 175 mV , o qual correspondia à aplicação de resistência externa de $7\text{ k}\Omega$.

Assim, foi observado a partir deste ensaio que o valor da resistência externa a ser aplicado entre os eletrodos poderia ser diminuído de $10\text{ k}\Omega$, valor que estava sendo adotado até o momento de realização desse experimento, para $6\text{ k}\Omega$, que correspondia à resistência externa aplicada no momento em que a maior densidade de potência foi verificada nesse ensaio.

5.8 Acompanhamento do crescimento e desenvolvimento dos biofilmes

Os microssensores utilizados na presente pesquisa foram construídos no Laboratório de Microssensores pelo técnico especializado em eletrônica, Antônio Wagner Lamon, que contribuiu tanto no processo construtivo dos microssensores, quanto na aplicação dos mesmos nos biofilmes aderidos aos eletrodos presentes nos reatores aeróbio e anaeróbio do sistema experimental.

Microsensores de OD, potencial redox e pH foram aplicados em todas as Fases operacionais do sistema a fim de obter maiores informações a respeito do crescimento e desenvolvimento do biofilme aderido em seus eletrodos.

Os resultados das aplicações dos microsensores de OD, potencial redox e pH são apresentados através de representação comumente adotada em análises de biofilme por meio do uso de microsensores. Nessa representação a superfície do biofilme situa-se na profundidade de 0 μm e os valores negativos de profundidade são referentes ao meio líquido (*bulk*). Assim, conforme o microsensor atinge as zonas mais internas do biofilme os valores de profundidade (em μm) aumentam.

5.8.1 Fase I

Nas Figuras 5.73 e 5.74 são apresentados os resultados das aplicações dos microsensores de OD aos biofilmes aderidos sobre o eletrodo do reator aeróbio na Fase I, chapa de aço inoxidável (AISI 316), no seu início e depois de passados setenta e cinco dias, na devida ordem.

Figura 5. 73: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio do sistema, após 20 dias de início da Fase I

Figura 5. 74: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio, após 75 dias de início da Fase I

A partir do perfil de OD, mensurado no biofilme aderido ao eletrodo presente no reator aeróbio do sistema na Fase I, pode ser observado que os valores das concentrações de OD no início da operação variaram entre 0 e 2,5 mg.L⁻¹ no biofilme (Figura 5.73). Na Figura 5.74 verificou-se que as concentrações de OD no biofilme aderido ao eletrodo do reator aeróbio variaram entre 0 e 3,3 mg.L⁻¹. Nas Figuras 5.73 e 5.74 notam-se baixos valores de OD no interior do biofilme. A concentração de OD nas regiões internas do biofilme depende fortemente da concentração de OD no meio líquido, devido a difusão do gás no biofilme. Em ambos os gráficos podem ser observadas concentrações de OD no meio líquido inferiores à 3,5mg.L⁻¹ que resultaram em baixas concentrações de OD no biofilme.

Com relação às espessuras dos biofilmes aderidos aos eletrodos verificou-se que a espessura do biofilme do reator aeróbio aumentou, de 1200 para 3250 μm. Como ambos os biofilmes apresentaram espessuras muito elevadas, superiores à desejável para que haja penetração de oxigênio, a concentração medida de OD na região do biofilme localizada próxima ao seu substrato resultou em 0 mg.L⁻¹.

As Figuras 5.75 e 5.76 mostram, respectivamente, os resultados das análises decorrentes da aplicação dos microssensores de potencial redox no eletrodo de manta de fibra de carbono do módulo anaeróbio e na chapa de aço inoxidável do módulo aeróbio do sistema na Fase I.

Figura 5. 75: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono do reator anaeróbico após 20 dias de início da Fase I

Figura 5. 76: Perfil de potencial redox obtido no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbico após 20 dias de início da Fase I

Analisando os perfis de potencial redox obtidos nos biofilmes aderidos aos eletrodos presentes no compartimento anaeróbico (Figura 5.75) e aeróbico (Figura 5.76) da célula a biocombustível verificou-se que no biofilme do reator anaeróbico não houve variação significativa dos valores do parâmetro em questão, os quais se situaram

próximo a -220 mV enquanto que no biofilme do reator aeróbio os valores de potencial redox mensurados apresentaram variação dentro da faixa de 175 a 200 mV. Observou-se que os valores de potencial redox mensurados no biofilme aderido ao eletrodo do módulo aeróbio (Figura 5.76) corroboram com os resultados obtidos mediante a aplicação dos microsensores de OD, mostrados nas Figuras 5.74 e 5.75, já que na região do biofilme próxima ao seu substrato os valores de potencial redox apresentaram-se inferiores aos da região próxima a sua superfície.

De acordo com Gerardi (2003) os valores de potencial redox mensurados tanto no reator anaeróbio quanto no aeróbio encontram-se dentro do esperado para ambientes com as suas características.

Nas Figuras 5. 77 e 5.78 constam os resultados da aplicação de microsensores de pH nos biofilmes aderidos aos eletrodos de aço inoxidável (AISI 316) e de manta de fibra de carbono, respectivamente.

Figura 5. 77: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio na Fase I

Figura 5. 78: Perfil de pH obtido no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono presente no reator anaeróbico na Fase I

Na Figura 5.78 observa-se o aumento do pH da superfície do biofilme para o seu substrato. Inferiu-se que essa elevação do pH era decorrente da amonificação, verificada nas análises físico-químicas da Fase I.

Combinando os resultados da aplicação dos microsensores de OD com os relacionados à geração de energia elétrica nessa Fase, concluiu-se que o desenvolvimento de biofilmes espessos sobre o eletrodo presente no módulo aeróbico do reator, desfavoreceu a obtenção de elevados valores de densidade de potência por meio da operação da célula a biocombustível. Essa conclusão consistiu na razão pela qual a chapa de aço inox (AISI 316) foi substituída por malha de aço inoxidável (AISI 316) visando o desenvolvimento de biofilmes menos espessos e consequentemente o aumento da geração de energia elétrica promovida pela célula a biocombustível.

5.8.2 Fase II

Nas Figuras 5.79 e 5.80 podem ser verificados os perfis de OD mensurados no biofilme aderido ao eletrodo do reator aeróbico da Fase II do sistema constituído por malha de aço inoxidável do tipo 40, a qual substituiu a chapa de aço inoxidável da Fase I, do módulo aeróbico.

Figura 5. 79: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (316) do reator aeróbio, 20 dias após o início da Fase II

Figura 5. 80: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (do tipo 40) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase II

Analisando as Figuras 5.79 e 5.80 concluiu-se que o material utilizado como cátodo (presente no interior do módulo aeróbio do sistema) na Fase II – malha de aço inoxidável do tipo 40 - não favoreceu a formação de biofilmes espessos, já que o biofilme analisado após dois meses de início da Fase II se apresentou menos espesso

que o biofilme formado após vinte dias de início dessa Fase. Sendo assim, inferiu-se que a estrutura da malha de aço inoxidável desfavoreceu a aderência de biofilmes muito espessos ocorrendo seu desprendimento após o mesmo atingir espessuras de 2500 μm .

Nas Figuras 5.81 e 5.82 são apresentados os resultados das aplicações de microssensores de potencial redox nos biofilmes aderidos sobre o eletrodo de malha de aço inoxidável (AISI 316) e sobre o eletrodo de manta de fibra de carbono.

Figura 5. 81: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 40) do reator aeróbio após 2 meses de início da Fase II

Figura 5. 82: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono do reator anaeróbio após 2 meses de início da Fase II

As Figuras 5.83 e 5.84 mostram os resultados das aplicações de microsensors de pH nos biofilmes aderidos sobre o eletrodo de malha de aço inoxidável e sobre o eletrodo de manta de fibra de carbono, na devida ordem.

Figura 5. 83: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de aço inoxidável presente no reator aeróbio após 2 meses de início da Fase II

Figura 5. 84: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de manta de fibra de carbono presente no reator anaeróbio após 2 meses de início da Fase II

Conclui-se, nessa Fase, mediante a aplicação dos microsensores, que o material usado como cátodo feito de malha de aço inoxidável, no lugar da chapa de aço inoxidável usada na Fase I, não favoreceu o desenvolvimento de biofilmes muito espessos. Assim, na Fase III, optou-se por usar malha de aço inoxidável do tipo 20, que apresenta espaços vazios maiores que a malha do tipo 40, usada na Fase II.

5.8.3 Fase III

Nas Figuras 5.85 e 5.86 constam os perfis de OD mensurado no biofilme aderido ao eletrodo composto de malha de aço inoxidável AISI - 316 (do tipo 20), introduzida na Fase III no módulo aeróbio do sistema, em substituição à malha de aço inoxidável 316 (do tipo 40).

Figura 5. 85: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo malha de aço inoxidável (do tipo 20) do reator aeróbio, após 20 dias do início da Fase III

Nota-se no microperfil de OD apresentado na Figura 5.85 que apesar de o biofilme ser bastante espesso, elevadas concentrações de OD na região do biofilme próxima ao seu substrato foram mensuradas, indicando que houve boa penetração de OD ao longo de sua profundidade. O mesmo não ocorreu com o biofilme apresentado na Figura 5.86 já que concentrações iguais a zero foram verificadas nas suas zonas mais profundas, apesar de a sua espessura ser menor que a do primeiro.

Figura 5. 86: Perfil de OD no biofilme aderido ao eletrodo malha de aço inoxidável (do tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase III

Comparando-se as espessuras dos biofilmes desenvolvidos na Fase III com os da Fase II, foi constatado que os valores das mesmas foram bastante similares, fator esse que evidenciou que os diferentes tipos de malhas de aço inoxidável possuem comportamento semelhante relacionado à aderência do biofilme em sua estrutura.

Nas Figuras 5.87 e 5.88 são apresentados, respectivamente, os perfis de potencial redox mensurados nos biofilmes aderidos ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio e ao eletrodo de placa de grafite (reator anaeróbio) na Fase III.

O gráfico da Figura 5.87 mostra que os valores de potencial redox na região do biofilme próxima ao seu substrato são inferiores aos valores próximos à sua superfície, corroborando com os resultados verificados na aplicação com microsensor de OD (Figura 5.85 e 5.86). Os valores mensurados de pH no biofilme desenvolvido sobre o eletrodo do reator aeróbio também sofreram decréscimo da superfície do biofilme para seu substrato. Inferiu-se que essa diminuição dos valores de pH foi devida à ação das bactérias nitrificantes presentes no biofilme.

Figura 5. 87: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase III

Figura 5. 88: Perfil de potencial redox no biofilme aderido ao eletrodo de placa de grafite do reator anaeróbio, na Fase III

A Figura 5.89 apresenta perfil de pH obtido na aplicação de microsensor no biofilme do eletrodo de malha da aço inoxidável, do reator aeróbio.

Figura 5. 89: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase III

Foi observado, mediante a junção dos resultados obtidos com a aplicação dos micros sensores em biofilmes e dos resultados concernentes à geração de energia elétrica da célula a biocombustível que menores espessuras de biofilme favorecem a obtenção de maiores densidades de potência, já que essas sofreram acréscimo na transição da Fase I para a III.

5.8.4 Fase IV

Nessa Fase, os eletrodos da Fase III foram mantidos, porém, realizou-se a introdução do meio suporte de material plástico no módulo aeróbio para limpeza do cátodo.

Nas Figuras 5.90 e 5.91 constam os perfis de OD mensurados no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) na Fase IV, vinte dias e um mês após o seu início, na devida ordem.

Observa-se nos gráficos das Figuras 5.90 e 5.91 que a espessuras de ambos os biofilmes apresentaram valores próximos a 800μm, bem inferiores aos observados na Fase III. Inferiu-se que a redução das espessuras dos biofilmes aderidos sobre o cátodo foi devida à introdução do meio suporte de material plástico no reator aeróbio, que

promovia a limpeza do eletrodo, mediante choques provocados pela agitação no reator, desfavorecendo o desenvolvimento de biofilmes espessos.

Figura 5. 90: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 20 dias de início da Fase IV

Figura 5. 91: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após um mês de início da Fase IV

As Figuras 5.92 e 5.93 mostram os resultados dos valores de pH e de potencial redox mensurados mediante a aplicação de microsensores no biofilme desenvolvido sobre o eletrodo do reator aeróbio do sistema na Fase IV. Observa-se nesse gráficos a ocorrência da diminuição dos valores de potencial redox e de pH no sentido da superfície do biofilme para o seu substrato.

Figura 5. 92: Perfil de potencial redox obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após um mês de início da Fase IV

Figura 5. 93: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após um mês de início da Fase IV

Concluiu-se que a introdução do meio suporte de material plástico no módulo aeróbio da célula foi positiva, já que biofilmes com menores espessuras foram verificados e maiores densidade de potência foram geradas pela célula a biocombustível na Fase IV. No entanto, tais espessuras ainda se mostraram superiores às desejáveis para que ocorresse penetração adequada de OD nas regiões mais internas do biofilme.

5.8.5 Fase V

Na Fase V, além do meio suporte de material plástico ter sido mantido no módulo aeróbio do sistema, iniciou-se a dosagem de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 300,0 mg.L^{-1}) no mesmo, visando o incremento da geração de energia elétrica. A realização de limpezas mecânicas semanais do cátodo, por meio do uso de esponjas de aço também foi realizada nessa Fase, visando o desenvolvimento de biofilmes menos espessos.

As Figuras 5.94, 5.95 e 5.96 apresentam os resultados obtidos da aplicação de microsensores de OD no biofilme desenvolvido sobre o eletrodo do módulo aeróbio do sistema, vinte dias, dois meses e quatro meses após início da Fase V, respectivamente.

Figura 5. 94: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 20 dias de início da Fase V

Figura 5. 95: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 2 meses de início da Fase V

Figura 5. 96: Perfil de OD obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, após 4 meses de início da Fase V

Verifica-se no gráfico da Figura 5.94, que o biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inox do tipo 20 na Fase V (mesmo eletrodo da Fase IV), apresentou aproximadamente o dobro da espessura do biofilme aderido ao mesmo eletrodo na Fase IV (Figura 5.90). Atribuiu-se tal acontecimento à adição de cloreto férrico no módulo aeróbio do reator, já que o mesmo reagia com os compostos presentes no esgoto

causando a precipitação de compostos que se depositam sobre os eletrodos, se juntando aos biofilmes aderidos. A formação de biofilmes mais espessos na Fase V foi amenizada por meio das limpezas mecânicas do eletrodo feitas com esponjas de aço iniciadas após observação da elevada espessura do biofilme apresentado na Figura 5.94. Resultados positivos relacionados à limpeza mecânica combinada com a limpeza promovida pelo meio suporte de material plástico podem ser observados nos perfis apresentados nas Figuras 5.95 e 5.96, já que as espessuras dos biofilmes apresentam-se bem inferiores à observada na Figura 5.94 com maiores tempo de operação da célula.

Nas Figuras 5.97 e 5.98 constam os perfis obtidos por meio da aplicação de microsensores de potencial redox e de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável do reator aeróbio do sistema, nessa ordem. O decréscimo dos valores de ambos os parâmetros foi notado na direção da superfície do biofilme para o seu substrato.

Figura 5. 97: Perfil de potencial redox obtido no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, na Fase V

Figura 5. 98: Perfil de pH no biofilme aderido ao eletrodo de malha de aço inoxidável (tipo 20) do reator aeróbio, na Fase V

Na Fase V, foi concluído que a combinação das limpezas mecânica e da promovida pelo meio suporte de material plástico foram favoráveis ao desenvolvimento de biofilmes menos espessos.

Concluiu-se também que o acréscimo da densidade de potência gerada pela célula a biocombustível foi decorrente das menores espessuras dos biofilmes desenvolvidos e também da adição de cloreto férrico no módulo aeróbio da célula.

5.9 Resultados relacionados aos metais e à corrosão dos eletrodos

A análise das concentrações de metais no afluente, efluente do reator anaeróbio e efluente do reator aeróbio foi realizada somente na Fase V, com a finalidade de verificar a ocorrência da corrosão da malha de aço inoxidável (AISI 316) usada como cátodo da célula a biocombustível.

A composição química do material utilizado como cátodo da célula a biocombustível, obtida mediante análise no IFSC, encontra-se na Tabela 5.16.

Na Tabela 5.16 nota-se que a soma dos valores médios de porcentagem dos elementos químicos que compõem o metal utilizado não resulta em 100%, já que a técnica analítica do material em questão não incluía a análise de todos os elementos químicos presentes em sua composição. Observa-se que o elemento que se encontra em maior quantidade no material utilizado como cátodo da célula a biocombustível consiste no

Cromo, apresentando valor de 18,7%; 2,7% acima da quantidade de cromo permitida para que um aço seja considerado como aço inoxidável (AISI 316) segundo a ABNT.

Tabela 5. 16: Composição química da malha de aço inoxidável (AISI – 316)

Elemento Químico	Média (%)
Carbono (C)	0,0503
Manganês (Mn)	1,1193
Silício (Si)	0,4930
Fósforo (P)	0,0232
Enxofre (S)	0,0034
Cobre (Cu)	0,2166
Alumínio (Al)	0,0034
Nióbio (Nb)	0,0422
Cromo (Cr)	18,708
Vanádio (V)	0,0934
Níquel (Ni)	7,4949
Molibdênio (Mo)	0,1786
Titânio (Ti)	0,0139

Nas Tabelas 5.17; 5.18 e 5.19 são apresentados os valores das concentrações mínima, média e máxima de metais no afluente, no efluente do reator anaeróbico e no efluente do reator aeróbico da célula a biocombustível e os valores das concentrações dos metais em efluentes para realização de seu lançamento em corpos receptores de acordo com a legislação vigente (CONAMA, N°430/2011). Na Tabela 5.20 constam os valores das concentrações de metais da solução comercial de cloreto férrico, dosada na Fase V no reator aeróbico da célula a biocombustível.

Tabela 5. 17: Concentrações médias de metais no afluente da célula a biocombustível

Concentração expressa em mg.L⁻¹								
	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr
Média	0,16	0,05	0,01	0,42	3,55	0,09	0,05	0,69
DP	0,16	0,05	0,01	1,02	5,94	0,17	0,06	1,75
Mínimo	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Máximo	0,51	0,14	0,03	3,26	19,58	0,57	0,18	5,57
Legislação	5,00	0,50	0,20	2,00	15,00	1,00	1,00	0,5

Tabela 5. 18: Concentrações médias de metais no efluente do reator anaeróbico da célula a biocombustível

Concentração expressa em mg.L ⁻¹								
	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr
Média	0,12	0,06	0,01	0,31	5,81	0,08	0,05	0,73
Desvio padrão	0,04	0,05	0,01	0,66	7,94	0,13	0,05	1,84
Mínimo	0,05	0,00	0,00	0,00	0,42	0,02	0,01	0,00
Máximo	0,18	0,16	0,04	2,06	27,62	0,43	0,15	5,80
Legislação	5,00	0,50	0,20	2,00	15,00	1,00	1,00	0,5

Tabela 5. 19: Concentrações médias de metais no efluente do reator aeróbico da célula a biocombustível

Concentração expressa em mg.L ⁻¹								
	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr
Média	0,08	0,05	0,01	0,43	13,70	0,11	0,03	0,90
Desvio padrão	0,06	0,07	0,01	0,79	11,00	0,14	0,04	1,86
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	1,28	0,01	0,00	0,00
Máximo	0,19	0,22	0,04	2,42	38,72	0,47	0,13	5,74
Legislação	5,00	0,50	0,20	2,00	15,00	1,00	1,00	0,5

Tabela 5. 20: Concentrações médias de metais em solução de cloreto férrico comercial

Concentração expressa em mg.L ⁻¹								
	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr
Média	1,95	0,16	0,03	0,37	1347,01	3,09	0,56	0,63
Desvio padrão	3,25	0,14	0,01	0,28	626,83	1,31	0,84	0,58
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	1,28	0,01	0,00	0,00
Máximo	6,82	0,34	0,05	2,42	1947,80	4,40	1,82	5,74

Comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 5.17; 5.18 e 5.19 foi verificado que os seguintes metais encontraram-se em maiores concentrações no efluente do reator aeróbico do que em seu afluente: níquel (Ni), ferro (Fe), manganês (Mn) e cromo (Cr).

Com relação à concentração de níquel, observou-se que a diferença entre a sua concentração no efluente do reator aeróbico e no afluente da célula foi de apenas 0,01 mg.L⁻¹. Esse acréscimo foi desconsiderado por apresentar valor insignificante.

O acréscimo da concentração de manganês no efluente do reator aeróbico do sistema também foi considerado como irrelevante, já que o valor desse foi de apenas 0,02 mg.L⁻¹.

O aumento de $0,21 \text{ mg.L}^{-1}$ das concentrações de cromo no afluente do reator foi o maior dentre os acréscimos observados, no entanto, esse valor ainda foi considerado como baixo.

Inferiu-se que, a maior concentração de cromo no efluente do reator aeróbio da célula foi decorrente da dosagem da solução de cloreto férrico que apresentou concentração média de cromo de $0,63 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 5.20) ou devido à ocorrência da corrosão do material metálico usado como eletrodo da célula a biocombustível.

Conjecturou-se que a ocorrência da corrosão poderia ser averiguada mediante a realização de balanço de massa feito para o ferro. Considerou-se para esse balanço a carga de cloreto férrico que era adicionada ao módulo aeróbio a partir de sua dosagem e as cargas de ferro (mg.dia^{-1}) afluente e efluente ao módulo aeróbio da célula a biocombustível.

A dosagem de cloreto férrico era feita a partir da adição da solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($300,0 \text{ mg.L}^{-1}$) que correspondia à concentração de ferro (Fe^{3+}) de $62,2 \text{ mg.L}^{-1}$. A carga de ferro adicionada mediante a dosagem da solução de cloreto férrico foi igual à $71,65 \text{ mg.dia}^{-1}$. As cargas de ferro afluente e efluente ao reator aeróbio foram de $418,3 \text{ mg.dia}^{-1}$ e $986,4 \text{ mg.dia}^{-1}$, respectivamente. A carga de ferro que era dosada no reator aeróbio somada à carga de ferro afluente ao reator aeróbio foi subtraída do valor da carga de ferro efluente do reator aeróbio resultando na carga de ferro de $496,65 \text{ mg.dia}^{-1}$.

Frente ao elevado valor de carga de ferro encontrado, notou-se que esse não poderia ser considerado como a massa diária de ferro relativa à corrosão do metal, conforme ponderado quando se optou por analisar a corrosão do cátodo via balanço de massa. Concluiu-se que um dos fenômenos que resultou no elevado valor de carga de ferro encontrado consistiu na reação de precipitação do ferro (Fe^{3+} para Fe^{2+}) que se deu no reator aeróbio, que ocorre quando o pH do meio é superior à 2, como era o caso (HEIJNE; HAMELERS; BUISMAN, 2007).

Visto que o ferro no lodo do reator aeróbio não era quantificado, não foi possível distinguir quanto da carga diária de ferro encontrada no balanço de massa, de $496,65 \text{ mg.dia}^{-1}$, era decorrente da corrosão e da precipitação. Sendo assim, os resultados referentes à corrosão do metal usado como cátodo na Fase V do sistema foram inconclusivos.

5.10 Viabilidade de adoção de célula a biocombustível em escala real

Nesse item é apresentada uma abordagem preliminar sobre a viabilidade de adoção de uma célula a biocombustível em larga escala baseando-se nos resultados obtidos na presente pesquisa.

Supondo como exemplo que a demanda de energia elétrica a ser suprida diariamente pelo sistema fosse equivalente à 200 Wh. Tal demanda resultaria em 4.800 W.dia⁻¹. Considerando o valor da densidade de potência máxima gerada na presente pesquisa, que foi de 107,0 mW.m⁻², alcançada na Fase V, quando a célula a biocombustível apresentou cátodo feito de malha de aço inoxidável (AISI-316) do tipo 20, calculou-se a quantidade necessária de material eletródico referido anteriormente, em metro quadrado, para geração de 4.800 W por dia e obteve-se o valor de 44.859,8 m². Sendo o custo do metro quadrado do material utilizado igual a R\$110,00 a compra do material a ser usado como eletrodo do sistema resultaria em um gasto de R\$ 4.934.578,0

Adotando-se o custo atual da energia cobrado pela CPFL (Companhia Paulista de Força e Luz) que é da ordem de R\$0,35 por kW.h⁻¹ tem-se que a despesa relacionada ao suprimento da demanda energética diária de 4.800 W seria de R\$1,68 por dia e consequentemente de R\$50,40 por mês.

Combinando-se a elevada área de eletrodo que seria requerida para manter a demanda energética em questão e seu alto custo com a economia mensal de apenas R\$50,40 que seria obtida pela adoção da célula a biocombustível, concluiu-se que seu *scale-up* é economicamente inviável.

Para que o *scale-up* desses sistemas se torne economicamente viável, maiores valores de densidade de potência gerados pelos mesmos são necessários. Diversos fatores tais como o material eletródico e a configuração da célula a biocombustível, precisam ser mais investigados para que o aprimoramento do desempenho energético desse sistema seja obtido tornando a sua adoção em escala real economicamente viável, visto que esse se mostrou tecnicamente viável na geração de energia elétrica com concomitante tratamento de esgoto sanitário.

6 CONCLUSÃO

Concluiu-se por meio da operação da célula a biocombustível alimentada com esgoto sanitário, empregada na presente pesquisa, visando-se a geração de energia elétrica e concomitante remoção de matéria orgânica e nitrificação, que:

- O sistema mostrou-se capaz de tratar o esgoto sanitário apresentando eficiências médias de remoção de DQO e de nitrificação de $74,4 \pm 17,1\%$ e $65,8 \pm 21,0\%$, respectivamente;
- O maior valor médio de densidade de potência, ocorrido na Fase V de operação da célula a biocombustível, foi de $107,0 \text{ mW.m}^{-2}$;
- O desenvolvimento de biofilmes com espessuras elevadas aderidos aos eletrodos da célula a biocombustível desfavoreceu a obtenção de energia elétrica expressa em termos de densidade de potência;
- Os materiais eletródicos compostos de placa de grafite (ânodo) e malha de aço inoxidável (AISI-316) do tipo 20 consistiram nos mais adequados para serem utilizados como eletrodos da célula a biocombustível;
- A introdução do meio suporte de material plástico (Veolia®) no módulo aeróbio da célula a biocombustível foi positiva na promoção da limpeza do cátodo, resultando na obtenção de maiores valores de densidades de potência e manutenção de menores espessuras de biofilme;
- A dosagem de cloreto férrico no reator aeróbio da célula foi vista como favorável ao incremento dos valores de densidade de potência gerada;
- Os baixos valores de densidade de potência obtidos mediante a operação do sistema também foram justificados pela dificuldade em adaptar uma célula eletroquímica para ser empregada no tratamento de esgoto;
- A adoção da célula a biocombustível para geração de energia elétrica e tratamento de esgoto sanitário é tecnicamente viável, contudo faz-se necessário o incremento da densidade de potência gerada pela mesma para que o *scale-up* deste sistema se torne economicamente viável;
- Para que o aprimoramento do desempenho energético destes sistemas seja alcançado é necessário dar continuidade às pesquisas relacionadas aos componentes das células a biocombustível e ao seu *layout*. A concretização de

pesquisas visando o *scale-up* desses sistemas também é essencial para o desenvolvimento da tecnologia em questão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. B.; ZAIAT, M. Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo no tratamento de esgoto sanitário. **Eng. sanit. Ambient.**, v. 13, n.2, p.181-188, 2008.

AELTERMAN, P.; VERSICHELE, M.; GENETTELO, E.; VERBEKEN, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells operated with iron-chelated air cathodes. *Electrochimica Acta*, Belgium, v.54, p.5754-5760, 2009;

AISSE, M.M.; NOLASCO, M.A.; ANDREOLI, F.D.N.; LOBATO, M.B.; SAVELLI, C.S.; JURGENSEN, D.; ALEM SOBRINHO, P. Pós-Tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios do tipo UASB. VI Latin-American Workshop and Seminar on Aerobic Digestion. Recife, Brasil, p.321-327, 2000.

APHA, AWWA and WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **21 ed., Washington, DC, Estados Unidos**, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR12209**: elaboração de projetos hidráulicos sanitário de estações de tratamento de esgoto sanitários. Rio de Janeiro, 2011, 53p.

ATKINS, P.W. **Principio de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001. 837p.

BACK, J.H.; KIM, M.S.; CHO, H.; CHANG, I.S.; LEE, J.; KIM, K.S. Construction of bacterial artificial chromosome library from electrochemical microorganisms. **FEMS Microbiol. Lett.**, v.238, p.65-70, 2004.

BASURA, V.I.; BEATTIE, P.D.; HOLDCROFT, S. Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt/ Nafion[®] 117 and Pt/BAM3GTM407 interfaces. **J. Electroanal. Chem.**, v.458, p.1-5, 1998.

BEHERA, M.; JANA, P.S.; GANGREKAR, M.M. Performance evaluation of low cost microbial fuel cell fabricated using earthen pot with biotic and abiotic cathode. **Bioresource Technology**, India, v.101, p.1183-1189, 2010.

BERGEL., A.; FERON, D.; MOLLICA, A. Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm. **Electrochem. Commun.**, v.7, p.900-904, 2005.

BETTIN, S.M.; TEIXEIRA, J.P.; SANTOS, C.B. (2006). Pilha de Daniel. Disponível em:<http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2006/Pilha_de_Daniel/pilha_de_Daniell.html>.

BHAVANI, P.; SANGEETHA, D. Proton conducting composite membranes for fuel cell application. **International journal of hydrogen energy**, v.36, p.14858-14865, 2011.

BISHOP, P.L.; YU, Y. A microelectrode study of redox potential change in biofilms. **Water Science and Technology**, v.39, n.7, p.179-185, 1999.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº430 de 2011. 9p.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: principles, methods and applications**. Oxford University Press, 1993. 427p.

CALLADO, N.H.; FORESTI, E. Removal of organic carbon, nitrogen and phosphorus in sequential batch reactors integrating the anaerobic /aerobic processes. **Water Science and Technology**, v.44, n.4, p.263-270, 2001.

CAMPOS, J.R. **Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série**. 1989. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC – USP. São Carlos, 1989.

CAMPOS, J.R.; REALI, M.A.P.; ROSSETTO, R.; SAMPAIO, J. Design operation and costs of large wastewater treatment plants. Viena-Áustria, IWA, 2007.

CHA, J.; KIM, C.; CHOI, S.; LEE, G.; CHEN, G.; LEE, T. Evaluation of microbial fuel cell coupled with aeration chamber and bio-cathode for organic matter and nitrogen removal from synthetic, domestic wastewater. **Water Science and Technology**, v. 60, n.6, p.1409-1418, 2009.

CHANG, C.C.; TSENG, S.K.; HUANG, K.K. Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment. **Bioresource Technol.**, v.69, n.1, p.53-58, 1999.

CHANTEREAU, J. **Corrosion bacterienne**. Paris: Techniques et documentation, 1980.

CHARACKLIS, W.G. Fouling biofilm development: a process analysis. **Biotechnol. Bioeng.** v.23, p.1923-1960, 1981.

_____. Fouling biofilm development: a process analysis. **Biotechnol. Bioeng.** v.102, n.2, p.310-347, 2006.

CHAUDHURI, S.K.; LOVLEY, D.R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. **Nat. Biotechnol.**, v.21, p.1229-1232, 2003.

CHENG, S.; LOGAN, B.E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v.9, p.492-496, 2007.

CHERNICHARO, C.A.L; NASCIMENTO, M.C.P. Feasibility of a pilot-scale UASB trickling filter system for domestic sewage treatment. **Water Science and Technology**, v.44, n.4, p.221-228, 2001.

CHERNICHARO, C.A. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores Anaeróbios**, UFMG, 1997.

CHU, L.; ZHANG, X.; LI, X.; YANG, F. Simultaneous removal of organic substances and nitrogen using a membrane bioreactor seeded with anaerobic granular sludge under oxygen-limited conditions. **Desanilization**, v.172, p.271-280, 2005.

CLAUWAERT, P.; RABAEY, K.; AELTERMAN, P.; DESCHAMPHELAIRE, L.; PHAM, T.H.; BOECKX, P.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Biological denitrification in microbial fuel cells. **Environ.Sci.Technol.**, v.41, n.9, p.3354-3360, 2007.

CORRÊA, A.G.; ZUÍN, V.G. **Química Verde: Fundamentos e Aplicações**. São Carlos: Edufscar, 2009. 172p.

DE BEER, D.; SCHRAMM, A.; SANTEGOEDS, C.M.; KUHL, M.A. Nitrite Microsensor for Profiling Environmental Biofilms. **Applied and Environmental Microbiology**, v.63, n.3, p. 973-977, 1997.

DENARO, A.R. **Fundamentos de Eletroquímica**, São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1974, 161p.

DENG, Q.; LI, X.; ZUO, J.; LING, A.; LOGAN, B.E. Power generation using an activated carbon fiber felt cathode in an upflow microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1130-1135, 2010.

DU, Z.; LI, H.; GU, T. A state of art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **Biotechnolgy Advances**, v.25, p.464-482, 2007.

DUMAS, C.; BASSÉUGUY, R.; BERGEL, A. Microbial electrocatalysis with *Geobacter sulfurreducens* biofilm on stainless steel cathodes. **Electrochimica Acta**, v.53, p.2494-2500, 2008.

FELEKE, Z.; ARAKI, K.; SAKAKIBARA, Y.; WATANABE, T.; KURODA, M. Selective reduction of nitrate to nitrogen gas in a biofilm electrode reactor. **Water Res.**, v.32, n.9, p.2728-2734, 1998.

GALINDO, J.C. **Estudio de una celda de combustible orgânico utilizada para La generación de energia eléctrica em procesos de tratamiento biológico de águas residuales.** Universidade de Los Andes, Bogotá D.C, Colombia, 2005. No prelo.

GARBOSSA, L.H.P. **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso de biogás na desnitrificação.** 2006. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC -USP, São Carlos, 2006.

GASPAR, P.M.F.; PIVELI, R.P.; SOBRINHO, P.A. Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistemas de lodos ativados visando a remoção biológica do nitrogênio associada à remoção físico-química do fósforo. 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande-MS, 2005.

GERARDI, M.H. The microbiology of anaerobic digesters. **Wastewater Microbiology Series.** John Wiley & Sons, Inc., EUA, 2003.

GIL, G.C.; CHANG, I.S.; KIM, B.H.; JANG, J.Y.; PARK, H.S. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. **Biosens. Bioelectron.**, v.18, p.327-334, 2003.

GONÇALVES, R.F.; PASSAMANI, F.R.F.; SALIM, F.P.; SILVA, A.L.B.; MARTINELLI, G.; BAUER, D.G. Associação de um reator UASB e biofiltros aerados submersos para tratamento de esgoto sanitário. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios - **Coletânea de Artigos Técnicos (FINEP - PROSAB)**, v.1, p.120-134, 2000.

GONZALEZ, B. C. **Construção de microssensores e sua aplicação para estudo de biofilme empregado no tratamento de água residuária.** 2009. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC – USP, São Carlos, 2009.

GORBY, Y.A.; YANINA, S.; MCLEAN, J.S.; ROSSO, K.M.; MOYLES, D.; DOHNALKOZA, A.; BEVERIDGE, T.J.; CHANG, I.S.; KIM, B.H.; KIM, K.S.; CULEEY, D.E.; REED, S.B.; ROMINE, M.F.; SAFFARINE, D.A.; HILL, E.A.; SHI, L.; ELIAS, D.A.; KENNEDY, D.W.; PINCHUK, G.; WATANABE, K.; ISHII, S.; LOGAN, B.; NEALSON, K.H.; FREDRICKSON, J.K. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. **Proc. Nat. Acad. Sci.**, v.103, p.11358-11363, 2006.

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

HEDUIT, A.; THENEVOT, D. Relation between redox potential and oxygen levels in activated sludge reactors. **Water Science and Technology**, v.21, p.947-956, 1989.

HEIJNE, A.T.; HAMELERS, H.V.M.; BUISMAN, C.J.N. Microbial fuel cell operation with continuous biological ferrous iron oxidation of the catholyte. **Environ. Sci. Technol.**, v.41, p.4130-4134, 2007.

HOLMES, D.; NICOLL, J.S.; BOND, D.R.; LOVLEY, D.R. Potential role of a novel psychrotolerant member of the family *Geobacteraceae*, *Geopsychrobacter electrodiphilus* gen. nov., in electricity production by a marine sediment fuel cell. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.70, p.6023-6030, 2004.

IEROPOULUS, I.; GREENMAN, J.; MELHUISH, C.; HART, J. Comparative study of three types of microbial fuel cell. **Enzyme and Microbial Technology**. UK, v.37, p.238-245, 2005.

_____. Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.145, p.253-256, 2005.

JACKSON, T.; OLIVER, M. The viability of solar photovoltaics. **Energy Policy**, v.28, p.983, 2000.

JANG, J.K.; PHAM, T.H.; CHANG, I.S.; KANG, K.H.; MOON, H.; CHO, K.S.; KIM, B.H. Construction and operation of a novel mediator – and membrane-less microbial fuel cell. **Process. Biochem.**, v.39, p.1007-1012, 2004.

JORGENSEN, B.B. e REVESBECH, N.P. Microsensors. **Meth. Enzymol.**, v.167, p.639-659, 1988.

KIM, B.H.; KIM, H.J.; HYUN, M.S.; PARK, D.H. Direct electrode reaction of an Fe(III) – reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. **J. Microbiol. Biotechnol.**, v.40, p. 127-131, 1999.

KIM, B.H.; CHANG, I.S.; GADD, G.M. Challenges in microbial fuel cell development and operation. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.76, p.485-494, 2007.

KOCH, F.A.; OLDHAM, W.K. Oxidation-reduction potential – a tool for monitoring contrl and optimization of biological nutrient removal systems. **Water Science and Technology**, v.17, n.11-12, p.259-281, 1984.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. New York:VHC Publisher, 1996.

LAMON, A.W.; CAMPOS, J.R.; SILVEIRA, P.E.; SIMAN, R.R. Confecção, Avaliação e Aplicação de Microsensores de Oxigênio Dissolvido para Estudos de Biofilmes. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, Belo Horizonte – MG, 2007.

LAMON, A.W.; SARTI, A.; GONZALEZ, B.C.; CAMPOS, J.R. Sistema Avançado para Avaliação de Crescimento de Biofilme Aeróbio/Anaeróbio por Meio de Microsensores. In: XXXI CONGRESSO INTERAMERICANO AIDIS. Santiago – Chile, 2008.

LEWANDOWSKI, Z.; BEYENAL, H. Use of microsensors to study biofilms. **Biofilms in Medicine, Industry and Environmental Biotechnology: Characteristics, Analysis and Control**. IWA Publishing, 2003. v. 21, p. 375-413.

LEFEBVRE, O.; MANUM, A.; NG, H.Y. A microbial fuel cell equipped with a biocathode for organic removal and denitrification. **Water Science and Technology**, v.58, p.881-885, 2008.

LEFEBVRE, O.; SHEN, Y.; UZABIAGA, A.; CHANG, I.S.; NG, H.Y. A comparison of membranes and enrichment strategies for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v.102, p.6291-6294, 2011.

LI, B.; BISHOP, P.L. Microelectrode studies of biofilms at different stages of biofilm formation. In:abstracts of papers of the American Chemical Society, v. 220, 227p, 1999.

_____. The application of ORP in activated sludge wastewater treatment processes. **Environ. Eng. Sci.**, v.18, n.5, p.309-321, 2001.

_____. Micro-profiles of activated sludge floc determined using microelectrodes. **Water Research**, v.38, p.1248-1258, 2004.

LI, W.W.; SHENG, G.P.; LIU, X.W. YU, .Q. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. **Bioresource Technol.**, v. 102, p.244-252, 2011.

LIU, H.; CHENG, S.; LOGAN, B.E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. **Environ. Sci. Technol.**, v.39, n.14, p.5488-5493, 2005.

LOGAN, B.E.; HAMELERS, B.; SCOTT, K.; GRAY, N.N.; HEAD, I.M. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. **Water Res.**, v.39, p.942-952, 2005.

LOGAN, B.E.; CALL, D.; CHENG, S.; HAMELERS, H.V.M.; SLEUTELS, T.H.J.A.; JEREMIASSE, A.W.; ROZENDAL, R.A. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. **Environ. Sci. Technol.**, v.42, n.23, p.8630-8640, 2008

LOGAN, B.E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRORDER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K. Microbial fuel cells: methodology and technology. **Environ. Sci. Technol.**, v.40, n.10, p.3383-3388, 2006.

LOGAN, B.; CHENG, S.; WATSON, V.; ESTADT, G. Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p.3341-3346, 2007.

LOGAN, B.E. Material for BES. **Bioelectrochemical Systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application**. IWA Publishing, 9: 185-191, 2009.

LOVLEY, D.R. Dissimilatory metal reduction. **Annu. Rev. Microbial**, v.47, p.263-290, 1993.

LOVLEY, D.R.; BOND, D.R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cell. **Nature Biotechnology**, v.21, n.10, p.1229-1232, 2003.

MARCHETTO, M. **Remoção de nutrientes do efuente de reator anaeróbio utilizando reatores microaeróbios e com aeração intermitente seguidos de FAD**. 2001. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC – USP, São Carlos, 2001.

MARCON, L. R. C. **Potencialidade da célula combustível microbiana para geração de energia elétrica a partir de esgoto sanitário**. 2011. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC – USP, São Carlos, 2011.

MASCARO, L.H.; ZIMER, A.M. Fontes alternativas de energia – células fotovoltaicas e células a combustível. In: CORRÊA, A.G.; ZUIN, V.G. **Química Verde: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Edufscar, 2009. Cap.5, p.85-105.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. 4 Ed. New York: McGraw-Hill, 2004, p.600-642.

MIN, B.; CHENG, S.; LOGAN, B.E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. **Water Research**, v.39, n. 9, p.1675-1686, 2005.

PARK, D.H.; ZEIKUS, J.G. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electrophore. **Appl. Environ. Microb.**, v.66, p.1292-1297, 2000.

_____. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. **Biotechnol. Bioeng.**, v.81, p.348-355, 2002.

PARK, H.I.; KIM, D.K.; CHOI, Y.J.; PAK, D. Nitrate reduction using an electrode as direct electron donor in a biofilm electrode reactor. **Process Biochem.**, v.40, n.10, p.3383-3388, 2005.

PONTES, P.P.; CHERNICHARO, C.A.L.; FRADE, E.C.; PORTO, M.T.R. Performance evaluation of an UASB reactor used for combined treatment of domestic sewage and excess aerobic sludge from a trickling filter. **Water Science and Technology**, v.48, n.6, p.227-234, 2003.

RAHIMNEJAD, M.; GHOREYSHI, A.A.; NAJAFPOUR, G.; JAFARY, T. Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. **Applied Energy**, v. 88, p.3999-4004, 2011.

REGUERA, G.; NEVIN, K.P.; NICOLL, J.S.; COVALLA, S.F.; WOODARD, T.L., LOVLEY, D.R. Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.72, p.7345-7348, 2006.

REVSBECH, N.P. An oxygen microsensor with a guard cathode. **Limnol. Oceanogr.**, v.34, p.474-478, 1989.

ROZENDAL, R.A.; HAMELERS, H.V.M.; RABAEY, K.; KELLER, J.; BUISMAN, C.J.N. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v.26, n.8, p.450-459, 2008.

SAKARIBA, Y.; KURODA, M. Electric prompting and control of denitrification. **Biotechnol. Bioeng.**, v.42, n.4, p.535-537, 1993.

SANTOS, F. L. G. **Caracterização química e definição de protocolos analíticos para efluentes de esgoto tratado para uso em sistemas de irrigação agrícola.** 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

SELEMBO, P.A.; MERRILL, M.D.; LOGAN, B.E. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells. **Journal of Power Sources**, v.190, p.271-278, 2009.

SPÍNOLA, A.L.G. **Desenvolvimento de biofilmes aeróbios para remoção de nitrogênio em células de fluxo, submetidos a diferentes velocidades superficiais e taxas de carregamento.** 2009. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - EESC – USP, São Carlos, 2009.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: princípios e aplicações.** São Paulo: EDUSP, 2005.220p.

VALVERDE, L.; ROSA, F.; BORDONS, C. Design, planing and management of a hydrogen-based microgrid. No prelo. 2013.

van HAANDEL, A.C.; MARAIS, G. O comportamento dos sistemas de lodos ativados – Teoria e aplicações para projetos e operações. *Epgraf*, p.472, 1999.

VEGA, C.A.; FERNANDEZ, I. Mediating effect of ferric chelate compounds in microbial fuel cells with *Lactobacillus plantarum*, *Spectococcus lactis*, and *Erwinia dissolvens*. **Bioelectrochem. Bioeng.**, v.17, p.217-222, 1987.

VIDELA, H. A. **Electrochemical aspects of biocorrosion.** Biextraction and Biodeterioration of metals, UK: Cambridge University Press, 1995, 85p.

_____. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais.** Argentina: Edgard Blucher LTDA, 2003, 148p.

VIDELA, H.A.; HERRERA, L.K. Microbiology influenced corrosion: looking to the future. **International Microbiology**, v. 8, p.169-180, 2006.

VIEIRA, L.G.; FAZOLO, A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Integrated horizontal-flow anaerobic and radial-flow aerobic reactors for the removal of organic matter and nitrogen from domestic sewage. **Environmental technology**, v.24, n.1, p.51-58, 2003.

VIRDIS, B.; RABAEY, K.; YUAN, Z.; KELLER, J. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. **Water research**, v.42, p.3013-3024, 2008.

WANG, X.; CHENG, S.; FENG, Y.; MERRILL, M.D.; SAITO, T.; LOGAN, B.E. Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells. **Environ. Sci. Technol**, v.43, p.6870-6874, 2009.

WANG, Y.K.; SHENG, G.P.; LI, W.W.; HUANG, Y.X.; YU, Y.Y.; RAYMOND, J.Z.; YU, H.Q. Development of a novel bioelectrochemical membrane reactor for wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, China, v. 45, p.9256-9261, 2011.

WILKINSON, S. "Gastrobots" — benefits and challenges of microbial fuel cells in food powered robot applications. **Auton. Robot**, v.9, p.99-111, 2000.

ZHANG, L.; ZHU, X.; LI, J.; LIAO, Q.; YE, D.D. Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. **J. Power Resources**, v.196, p.6029-6035, 2010.

ZHAO, F.; HARNISH, F.; SCHRODER, U.; SCHOLZ, F.; BOGDANOFF, P.; HERRMANN, I. Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. **Electrochem. Commun.** v. 7, p.1405-1410, 2005.

ZHAO, F.; HARNISH, F.; SCHRODER, U.; SCHOLZ, F.; BOGDANOFF, P.; HERRMANN, I. Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells. **Environ. Sci. Technol.**, v.40, p.5193-5199, 2006.

ZITOMER, D.H.; SHROUT, J.D. Feasibility and benefits of methanogenesis under oxygen-limited conditions. **Waste Management**, v.18, p.107-116, 1998.

ZUO, Y.; LOGAN, B. E. Power generation in MFCs with architectures based on tubular cathodes or fully tubular reactors. **Water Science and Technology**, v. 64, n.11, p.2253-2258, 2011.