

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ENERGIA E AMBIENTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

GABRIEL SANTIAGO DE ARRUDA

**Geração de energia em células a combustível microbianas em cascata:
investigação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário**

SÃO PAULO

2023

GABRIEL SANTIAGO DE ARRUDA

**Geração de energia em células a combustível microbianas em cascata:
investigação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientador: Prof. Dr. Ronan Cleber Contrera.

SÃO PAULO

2023

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

FICHA CATALOGRÁFICA

Arruda, Gabriel Santiago de.

Geração de energia em células a combustível microbianas em cascata: investigação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário. / Gabriel Santiago de Arruda.; orientador: Ronan Cleber Contrera. – São Paulo, 2023.

95 f.: il; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Energia – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo.

1. Células a combustível. 2. Células a combustível microbianas. 3. Aterros sanitários. 4. Resíduos sólidos. 5. Tratamento de efluente em cascata. I. Título.

Elaborado por Maria Penha da Silva Oliveira CRB-8/6961

Nome: ARRUDA, Gabriel Santiago de

Título: Geração de energia em células a combustível microbianas em cascata: investigação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Eduardo Delloso Penteado

Instituição:

UNIFESP

Julgamento:

Aprovado

Prof. Dr.

Valeria Reginatto Spiller

Instituição:

FFCLRP - USP

Julgamento:

Aprovado

Prof. Dr.

Vitor Cano

Instituição:

USP

Julgamento:

Aprovado

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente às professoras da minha graduação Tatiana Gisset Pineda Vásquez por me orientar e introduzir na área de células a combustível, Regina Vasconcellos Antônio por apresentar as células a combustível microbianas e Elise Sommer Watzko por potencializar o alcance dessa área no curso de engenharia de energia da UFSC – Campus Araranguá. Além dessas, agradecer a todo o corpo docente, funcionários e amigos da graduação da UFSC que permitiram eu me formar de maneira excelente construindo um senso crítico e criativo que alavancou minha entrada no mestrado em energia no IEE – USP. Em segundo lugar, gostaria de agradecer ao IEE – USP pelo excelente curso de mestrado com disciplinas, professores e funcionários fantásticos, além da estrutura exemplar. Aos membros do NATUREN vinculados ao Laboratório de Saneamento da POLI-USP, em especial ao Vitor Cano, um grande amigo, um pesquisador excepcional e uma pessoa maravilhosa que tive a honra e a sorte de encontrar e acompanhar no caminho do mestrado, e que me ensinou tudo sobre as células a combustível microbianas, pelas ideias, trocas e experiências que me fizeram amadurecer de uma maneira inimaginável em vários aspectos da minha vida social e acadêmica. Ao meu orientador Ronan Cleber Contrera pelo suporte durante o mestrado. Faço questão de agradecer a todos os amigos presentes na minha caminhada até aqui, sejam de Salvador, de Araranguá, de Florianópolis ou de São Paulo. Seria um pecado citar pessoas específicas pois cada um sabe o quanto é especial para mim, e de que forma eu me construí com sua existência. Quero também agradecer especialmente à minha família, ressaltando meus pais, Veroca (minha segunda mãe) e minha irmã Marília, que me apoiaram e auxiliaram durante todo esse tempo na minha construção mental, social, emocional e educacional. Faço um agradecimento especial para Glaycianny Pires, minha psicanalista maravilhosa, amiga de minha irmã, e que hoje considero minha amiga, por toda atenção e carinho na sua escuta analítica e sensível, que me auxiliou de maneira significativa chegar aonde cheguei e ser quem sou de olhos, ouvidos e mente abertos. Agradeço também a banda Flintstoners que tenho muito carinho e que nesse ano 2023 me permitiu experimentar pela primeira vez a sensação de estar numa banda cover (QOSTA) que foi muito especial para mim, assim como é a Black Mel e Seus Reféns. Finalmente, um agradecimento especial a Letícia Dias Biscaro, minha namorada, por todo amor, carinho e compreensão nesses 4 anos de relacionamento, e sua família, que me fazem sentir em casa estando a milhares de quilômetros da minha terra.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

ARRUDA, G. S. **Geração de energia em células a combustível microbianas em cascata: investigação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário** 2023. Dissertação (Mestrado em Energia – Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.)

As células a combustível microbianas (CCM's) são sistemas bioeletroquímicos que geram eletricidade a partir da oxidação de matéria orgânica (MO). Esse processo funciona como uma maneira de tratar águas residuárias a exemplo do lixiviado de aterro sanitário (LAS). Entretanto, esse efluente possui uma composição complexa, e muitas vezes recalcitrante, o que dificulta seu tratamento e motiva pesquisas nessa área. Este trabalho tem como objetivo investigar a produção de energia e a remoção de MO em CCM's em cascata no tratamento do lixiviado de aterro sanitário. Foram construídas e operadas 4 células onde, no início da operação, a alimentação foi feita com um efluente sintético para desenvolver as bactérias dos reatores. Em seguida, a carga orgânica desse efluente sintético foi aumentada, para começar a aclimatar essas comunidades microbianas para a situação de alimentação com o LAS, e foram então montadas em 2 conjuntos de 2 CCM's em cascata, visando investigar o tratamento em 2 etapas desse efluente. Quando os reatores se estabilizaram, e depois de uma transição gradual do efluente sintético para o lixiviado, se iniciou a alimentação com o lixiviado puro diluído em aproximadamente 2 vezes. As unidades de saída da cascata tenderam a produzir uma densidade máxima de potência maior ($15,51 \text{ W/m}^3$ no conjunto 1 e $11,17 \text{ W/m}^3$ no conjunto 2) do que as unidades de entrada ($9,88 \text{ W/m}^3$ no conjunto 1 e $11,24 \text{ W/m}^3$ no conjunto 2), enquanto as unidades de entrada removem mais matéria orgânica do LAS ($14,7 \pm 2,9 \%$ da demanda química de oxigênio (DQO) no conjunto 1 e $14,4 \pm 3,5 \%$ da DQO no conjunto 2) do que as unidades de saída ($9,0 \pm 2,5 \%$ da DQO no conjunto 1 e $7,3 \pm 2,3 \%$ da DQO no conjunto 2). A remoção global de cada cascata corresponde aproximadamente à fração de MO biodegradável do LAS, o que pode significar que não foi removida a MO recalcitrante desse efluente. Ainda assim as eficiências coulombianas (EC's) foram elevadas (conjunto 1: Entrada – EC = $12,1 \pm 4,9 \%$ e Saída – EC = $33,9 \pm 11,3 \%$; conjunto 2: Entrada – EC = $16,3 \pm 6,9 \%$ e Saída – EC = $39,6 \pm 16,2 \%$) o que mostra que as CCM's nessa configuração e com esse lixiviado (recalcitrante) produzem mais eletricidade do que tratam eficientemente o LAS.

Palavras-chave: Células a combustível microbianas. Tratamento de efluente em cascata. Lixiviado de aterro sanitário.

ABSTRACT

ARRUDA, G. S. **Power generation in cascade microbial fuel cells: investigation of landfill leachate treatment.** 2023. Dissertação (Mestrado em Energia – Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.)

Microbial fuel cells (MFC's) are bioelectrochemical systems that generate electricity from the oxidation of organic matter (OM). This process works to treat wastewater, such as landfill leachate (LL). However, this effluent has a complex and often recalcitrant composition, which makes its treatment difficult and motivates research in this area. This work aims to investigate energy production and OM removal in cascade MFC's in the treatment of landfill leachate. 4 cells were built and operated where, at the beginning of the operation, the feed was made with a synthetic effluent to develop the bacteria in the reactors. Next, the organic load of this synthetic effluent was increased, to begin acclimatizing these microbial communities to the LAS feeding situation, and they were then assembled in 2 sets of 2 MFC's in cascade, aiming to investigate the 2-step treatment of this effluent. When the reactors stabilized, and after a gradual transition from synthetic effluent to leachate, feeding began with pure leachate diluted approximately 2 times. The cascade output units tend to produce a higher maximum power density (15.51 W/m^3 in set 1 and 11.17 W/m^3 in set 2) than the input units (9.88 W/m^3 in set 2). set 1 and 11.24 W/m^3 in set 2), while the input units remove more organic matter from the LL ($14.7 \pm 2.9 \%$ of chemical oxygen demand (COD) in set 1 and $14.4 \pm 3.5\%$ COD in set 2) than the outlet units ($9.0 \pm 2.5\%$ COD in set 1 and $7.3 \pm 2.3\%$ COD in set 2). The overall removal of each cascade approximately corresponds to the fraction of biodegradable OM in the LL, which may mean that recalcitrant OM was not removed from this effluent. Even so, it resulted in relatively high coulombic efficiencies (CE's) (set 1: Input – CE = $12.1 \pm 4.9 \%$ and Output – CE = $33.9 \pm 11.3 \%$; set 2: Input – CE = $16.3 \pm 6.9 \%$ and Output – CE = $39.6 \pm 16.2 \%$), which shows that the MFC's in this configuration and with this (recalcitrant) leachate produce more electricity than they efficiently treat the LL.

Keywords: Microbial fuel cells. Cascade effluent treatment. Landfill leachate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Balanço de DQO do lixiviado e potencial redox dos produtos químicos com base na fase de degradação anaeróbia e na idade do LAS.....	19
Figura 2 – Fluxograma dos processos de tratamento de lixiviado de aterro sanitário..	20
Figura 3 – Custo de energia para remoção da DQO dos resíduos por tecnologia.	20
Figura 4 – Esquema do funcionamento de uma CCM de câmara dupla	22
Figura 5 – Esquema do funcionamento de uma CCM de câmara única.....	23
Figura 6 – Consórcios microbianos e processos metabólicos envolvendo a transferência de elétrons para o ânodo de uma CCM.....	24
Figura 7 – Esquema das possíveis reações de uma CCM de câmara dupla	26
Figura 8 – Curvas de polarização e de densidade de potência de 4 CCM's em cascata.....	29
Figura 9 – Corte frontal das câmaras anódica e catódica da CCM.....	30
Figura 10 – Corte lateral da CCM	31
Figura 11 – Estrutura do recipiente dos eletrodos da CCM.....	31
Figura 12 – Carvão ativado granular	32
Figura 13 – Conjunto do eletrodo montado.....	33
Figura 14 – Molde para confecção das grades de inox e das mantas de silicone	33
Figura 15 – Conexão elétrica da CCM entre câmaras	34
Figura 16 – CCM's durante o teste de estanqueidade	34
Figura 17 – CCM's configuradas em cascata durante a operação	35
Figura 18 – Aerador impresso em 3D.....	36
Figura 19 – Invólucro do oxímetro impresso em 3D.....	43
Figura 20 – Tensão das CCM's na primeira fase da etapa preliminar.....	45
Figura 21 – Potencial dos ânodos das CCM's na primeira fase da etapa preliminar ...	46
Figura 22 – Potencial dos cátodos das CCM's na primeira fase da etapa preliminar ..	46

Figura 23 – DQO da saída das CCM's e do afluente na primeira fase da etapa preliminar	47
Figura 24 – Curva de polarização das CCM's na primeira fase da etapa preliminar.....	48
Figura 25 – Resistências internas das CCM's na primeira fase da etapa preliminar....	48
Figura 26 – Densidade máxima de potência das ccm's na primeira fase da etapa preliminar	49
Figura 27 – Tensão de circuito aberto das CCM's na primeira fase da etapa preliminar.....	49
Figura 28 – Tensão das CCM's na segunda fase da etapa preliminar	50
Figura 29 – Potencial dos ânodos das CCM's na segunda fase da etapa preliminar....	50
Figura 30 – Potencial dos cátodos das CCM's na segunda fase da etapa preliminar... ..	51
Figura 31 – DQO da saída das CCM's e do afluente na segunda fase da etapa preliminar.. ..	51
Figura 32 – Curvas de polarização das CCM's na segunda fase da etapa preliminar..	52
Figura 33 – Densidade máxima de potência das CCM's na segunda fase da etapa preliminar.. ..	53
Figura 34 – Resistências internas das CCM's na segunda fase da etapa preliminar	54
Figura 35 – Tensões de circuito aberto (dia 62 de operação) das ccm's na segunda fase da etapa preliminar.....	55
Figura 36 – Tensões de circuito aberto (dia 98 de operação) das CCM's na segunda fase da etapa preliminar.....	56
Figura 37 – Tensão das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance	58
Figura 38 – Tensão das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance	58
Figura 39 – Conexão hidráulica inicial entre as CCM's de entrada e saída.....	59
Figura 40 – Conexão hidráulica final entre as CCM's de entrada e saída.....	59

Figura 41 – Tensão dos ânodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance	61
Figura 42 – Tensão dos ânodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance	61
Figura 43 – Tensão dos cátodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance	62
Figura 44 – Tensão dos cátodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance	62
Figura 45 – DQO do afluente e das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance	63
Figura 46 – DQO do afluente e das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance	63
Figura 47 – Cátodos antes e depois da limpeza	64
Figura 48 – Curvas de polarização das CCM's na primeira fase da etapa de análise de performance.....	65
Figura 49 – Densidade máxima de potência na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance	65
Figura 50 – Resistências internas das CCM's na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance	66
Figura 51 – Resistências internas dos ânodos das CCM's na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance	66
Figura 52 – Resistências internas dos cátodos das CCM's na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance	67
Figura 53 – Tensões de circuito aberto das CCM's durante a 1ª e a 2ª curva de polarização na primeira fase da etapa de análise de performance	67
Figura 54 – Tensões de circuito aberto dos ânodos das CCM's durante a 1ª e a 2ª curva de polarização na primeira fase da etapa de análise de performance	68
Figura 55 – Tensões de circuito aberto dos cátodos das CCM's durante a 1ª e a 2ª curva de polarização na primeira fase da etapa de análise de performance	68

Figura 56 – Tensões das CCM's do conjunto 1 na segunda fase da etapa de análise de performance.....	69
Figura 57 – Tensões das CCM's do conjunto 2 na segunda fase da etapa de análise de performance.....	69
Figura 58 – Tensões dos ânodos das CCM's do conjunto 1 na segunda fase da etapa de análise de performance.....	70
Figura 59 – Tensões dos ânodos das CCM's do conjunto 2 na segunda fase da etapa de análise de performance.....	71
Figura 60 – Tensões dos cátodos das CCM's do conjunto 1 na segunda fase da etapa de análise de performance.....	71
Figura 61 – Tensões dos cátodos das CCM's do conjunto 2 na segunda fase da etapa de análise de performance.....	72
Figura 62 – DQO das CCM's do conjunto 1 e do afluente na segunda fase da etapa de análise de performance.....	72
Figura 63 – DQO das CCM's do conjunto 2 e do afluente na segunda fase da etapa de análise de performance.....	73
Figura 64 – Curvas de polarização das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance.....	74
Figura 65 – Resistências internas das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance.....	75
Figura 66 – Tensões de circuito aberto dos cátodos das CCM's durante segunda fase da etapa de análise de performance.....	75
Figura 67 – Tensões de circuito aberto dos ânodos das CCM's durante segunda fase da etapa de análise de performance.....	76
Figura 68 – Tensões de circuito aberto das CCM's durante segunda fase da etapa de análise de performance.....	76
Figura 69 – Densidades máximas de potência das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance.....	77
Figura 70 – pH dos ânodos, cátodos, afluente e STF das CCM's em todas as fases....	78
Figura 71 – Alcalinidade dos ânodos e cátodos das CCM's em todas as fases.....	80

Figura 72 – Oxigênio dissolvido dos ânodos e cátodos das CCM's em todas as fases	81
Figura 73 – Grade de inox de um dos ânodos ao longo do tempo.....	82
Figura 74 – Superfície do carvão sem biofilme e com biofilme.....	82
Figura 75 – Protozoários/fungos impregnados no biofilme externo dos carvões.....	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Lixiviado de aterro sanitário	18
3.2	Células a combustível microbianas (CCMs)	22
4	METODOLOGIA	30
4.1	CONSTRUÇÃO E MONTAGEM DAS CCM'S	30
4.2	Inoculação e operação da CCM	37
4.2.1	Inoculação.....	37
4.2.2	Etapa preliminar.....	38
4.2.3	Etapa de análise da performance	39
4.3	Análise da geração de eletricidade	42
4.4	Análise da redução na carga orgânica.....	43
4.5	Método estatístico para comparação de dados	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Etapa preliminar.....	45
5.1.1	Partida – Fase 0.....	45
5.1.2	Estabilização da operação das CCM's – Fase 1	50
5.2	Etapa de análise de performance	57
5.2.1	Fase 2 – Interligação hidráulica e aumento do carregamento orgânico.....	57
5.2.2	Fase 3 – Alimentação com lixiviado de aterro sanitário	68
5.3	Discussão dos resultados obtidos.....	77
5.3.1	Análises de pH, alcalinidade e oxigênio dissolvido	77
5.3.2	Colonização dos ânodos.....	81

5.3.3	Geração de energia	83
5.3.4	Remoção de matéria orgânica	85
6	CONCLUSÃO	88
7	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A prestação do serviço público de gestão dos resíduos sólidos, no Brasil e no mundo, é uma questão bastante polêmica. O aumento da geração de resíduos sólidos urbanos têm resultado em efeitos prejudiciais ao meio ambiente, causando eutrofização e poluição dos corpos d'água (HERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2019). No Brasil um dos grandes problemas está na destinação final desses resíduos. De acordo com o Índice de Sustentabilidade da Limpeza Urbana (SELURB, 2021) 50% das cidades brasileiras ainda destinam incorretamente seus resíduos diretamente para os lixões, mesmo com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) determinando que resíduos ainda devam passar por uma série de processos (reutilização, reciclagem e tratamento do resíduo sólido) para que apenas os rejeitos tenham uma disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010). De forma equivocada, uma alternativa que tem se adotado recorrentemente é direcionar os resíduos diretamente para os aterros sanitários, por serem uma “solução” para os lixões, de baixo custo e pouca manutenção, o que contraria o disposto no artigo 9º da PNRS. Entretanto, esses aterros têm um alto potencial de poluir o meio ambiente devido à produção do lixiviado e de biogás, o que exige um monitoramento rigoroso do local (VAVERKOVÁ, 2019).

Esse cenário de destinação direta dos resíduos para os aterros potencializa ainda mais a produção de lixiviado, ressaltando a importância de seu tratamento. Os tratamentos dos lixiviados de aterros sanitários (LAS), são de custo elevado e consomem energia. Entretanto, é interessante observar que no LAS se armazena energia na forma de matéria orgânica (energia química) (ELMAADAWY *et al.*, 2020). Digestores anaeróbios já vem sendo pesquisados para o tratamento tanto de resíduos sólidos (PEDIZZI; LEMA; CARBALLA, 2018) como do lixiviado (KHERADMAND; KARIMI-JASHNI; SARTAJ, 2010) e ainda produzem biogás que pode ser convertido em energia elétrica.

Sistemas bioeletroquímicos vem sendo investigados como uma alternativa aos biodigestores. As células a combustível microbianas (CCM's) vem sendo aplicadas para o tratamento desses efluentes e ainda geram energia elétrica (ELMAADAWY *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2016). As CCMs são um tipo de tecnologia que converte a energia química presente na matéria orgânica diretamente em eletricidade através dos processos metabólicos de microrganismos específicos. Vários estudos investigaram sua aplicação com lixiviados de aterros sanitários (DAMIANO; JAMBECK; RINGELBERG, 2014; ELMAADAWY *et al.*,

2020; GÁLVEZ; GREENMAN; IEROPOULOS, 2009; GANESH; JAMBECK, 2013; HERNÁNDEZ-FLORES *et al.*, 2017; HERNÁNDEZ-FLORES; SOLORZA-FERIA; POGGI-VARALDO, 2017; LEE *et al.*, 2013; LI; CHEN, 2018; PUIG *et al.*, 2011; SONAWANE; ADELOJU; GHOSH, 2017; TUGTAS; CAVDAR; CALLI, 2013; WU *et al.*, 2015; ZHANG; HE, 2013). O tratamento de lixiviados envolve a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, além de outros componentes tóxicos o que exige um tratamento em várias etapas para remoção de contaminantes uma vez que um tratamento universal não é aplicável a este efluente altamente complexo e variável (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Visto isso, o tratamento utilizando CCM's em cascata foi analisado em algumas pesquisas (HODGSON *et al.*, 2016; NOOKWAM *et al.*, 2022; WINFIELD; IEROPOULOS; GREENMAN, 2012) para aprimorar o tratamento de matéria orgânica complexa utilizando os mecanismos sintróficos e de troca de elétrons entre espécies desenvolvidos nas células.

Os fatores limitantes para a aplicação das CCMs na geração de eletricidade em larga escala, são os altos custos de capital inicial (relacionados aos seus materiais) e a densidade de potência limitada que pode ser alcançada (CAPODAGLIO *et al.*, 2013). Uma maneira de amenizar o problema do custo é utilizar cátodos sem catalisadores (DONG *et al.*, 2012) o que deve resultar em uma diminuição na performance do cátodo (CHENG; LIU; LOGAN, 2006), possivelmente se tornando um fator limitante na geração de eletricidade. Em relação à baixa densidade de potência, uma solução promissora é a utilização de bioânodos capacitivos (BORSJE *et al.*, 2016; CAIZÁN-JUANARENA *et al.*, 2020a) que através de ciclos de cargas e descargas de eletrodos porosos, como o carvão ativado granular, com propriedades capacitivas, aumentam a produção de energia.

Este trabalho avaliará a geração de energia em 2 conjuntos (duplicata) de 2 CCM's interligadas hidraulicamente (em cascata), desenvolvidas pelo grupo de trabalho, no tratamento do lixiviado de aterro sanitário (proveniente de um aterro com características predominantes de um aterro antigo) coletado na estação de tratamento de esgoto de Jundiá que recebe efluentes de diversas origens e geradores diferentes. O estudo será baseado em experimentos de escala laboratorial investigando a corrente elétrica produzida e a matéria orgânica removida.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Conceitos como o da economia circular passaram a fazer parte da sociedade contemporânea. Embora haja uma série de interpretações, entende-se como um sistema regenerativo onde a entrada de recursos, desperdício, emissão e saída de energia são minimizados pela desaceleração, fechamento e estreitamento dos ciclos de material e energia. Portanto, faz-se necessária a utilização de todos os recursos, incluindo os lixiviados produzido a partir dos resíduos sólidos urbanos (RSU). A sociedade do século XXI, em decorrência do crescimento populacional, coloca em pauta uma série de questões que devem ser discutidas. Uma delas é a diminuição da energia per capita que culminou com as restrições no uso de recursos convencionais de energia (RASHIDI *et al.*, 2012).

Diversos problemas socioambientais e de saúde estão associados à prestação dos serviços públicos de coleta e tratamento dos resíduos sólidos. Os principais impactos ambientais dos aterros sanitários, contendo grandes quantidades de matéria orgânica biodegradável, são causados por emissões de lixiviado e biogás (composto majoritariamente por metano) (ZAIRI; AYDI; DHIA, 2014).

Utilizar a matéria orgânica do LAS, como fonte energética, traz vários benefícios, como o tratamento da água residuária; a receita pela obtenção de créditos de carbono e venda de eletricidade; e a redução da emissão de gases lançados na atmosfera, como o sulfeto de hidrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

A aplicação de CCMs é uma alternativa que foi concebida e está sendo estudada como uma tecnologia promissora para alcançar o tratamento do lixiviado de aterro sanitário (ELMAADAWY *et al.*, 2020; TUGTAS; CAVDAR; CALLI, 2013; ZHANG; HE, 2013). Esse serve como combustível nas CCMs para recuperação de energia devido à alta concentração de matéria orgânica e à presença de diferentes metais inorgânicos, que podem dar uma alta condutividade elétrica, o que ajuda a impulsionar a geração de eletricidade (ELMAADAWY *et al.*, 2020). As CCMs produzem eletricidade a partir de matéria orgânica e inorgânica de forma direta, sem a necessidade de tratamento de gás presente nos digestores anaeróbios (PHAM *et al.*, 2006), o que mostra uma vantagem na utilização desses dispositivos. Por mais que já venham se desenvolvendo pesquisas na utilização de CCM's em cascata (HODGSON *et al.*, 2016; NOOKWAM *et al.*, 2022; WINFIELD; IEROPOULOS;

GREENMAN, 2012) ainda existe uma lacuna de conhecimento em relação ao tratamento de LAS nessa condição.

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho objetiva investigar a produção de eletricidade e a remoção de matéria orgânica nas células a combustível microbianas a partir do tratamento em cascata do lixiviado de aterro sanitário.

2.2 Objetivos específicos

- Inocular os reatores com bactérias eletrogênicas e alimentá-los com efluente sintético examinando o tratamento do efluente e a geração de energia das unidades de maneira independente e em cascata;

- Investigar as CCM's em cascata durante a alimentação com lixiviado de aterro sanitário verificando a eficiência de tratamento do LAS e a geração de eletricidade nesse processo;

- Avaliar as diferenças na produção de eletricidade e na remoção de matéria orgânica entre as unidades da cascata (unidade de entrada e de saída) e comparar com estudos similares

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado de aterro sanitário é o líquido gerado a partir dos resíduos acumulados dentro dos aterros, devido à percolação da água da chuva através dos resíduos, das reações bioquímicas a partir dos microrganismos e do conteúdo de água inerente aos próprios resíduos (ELMAADAWY *et al.*, 2020). As características do lixiviado de aterro geralmente podem ser representadas pelos parâmetros básicos: demanda química de oxigênio (DQO) (representa a quantidade de matéria orgânica), demanda biológica de oxigênio de 5 dias (DBO₅) (representa a quantidade de matéria orgânica biodegradável), razão DBO₅/DQO, pH, sólidos totais (ST) e suspensos (SS) e nitrogênio amoniacal (NH₃-N) (RENOU *et al.*, 2008). O LAS contém uma grande variedade de compostos, tais como materiais orgânicos e inorgânicos, altos níveis de nitrogênio amoniacal, fosfato, fenóis, metais tóxicos, sulfeto, sais dissolvidos, compostos orgânicos xenobióticos e microrganismos (ELMAADAWY *et al.*, 2020). Além disso, a composição do lixiviado varia significativamente em função de diversos fatores, como a composição dos resíduos recebidos, a idade do aterro e o clima (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019), o que dificulta seu tratamento pela via biológica pois as alterações nos níveis de toxicidade, os tipos de compostos orgânicos, a condutividade, e os tipos de mediadores redox vão influenciar criticamente a comunidade microbiana que estará tratando esse efluente.

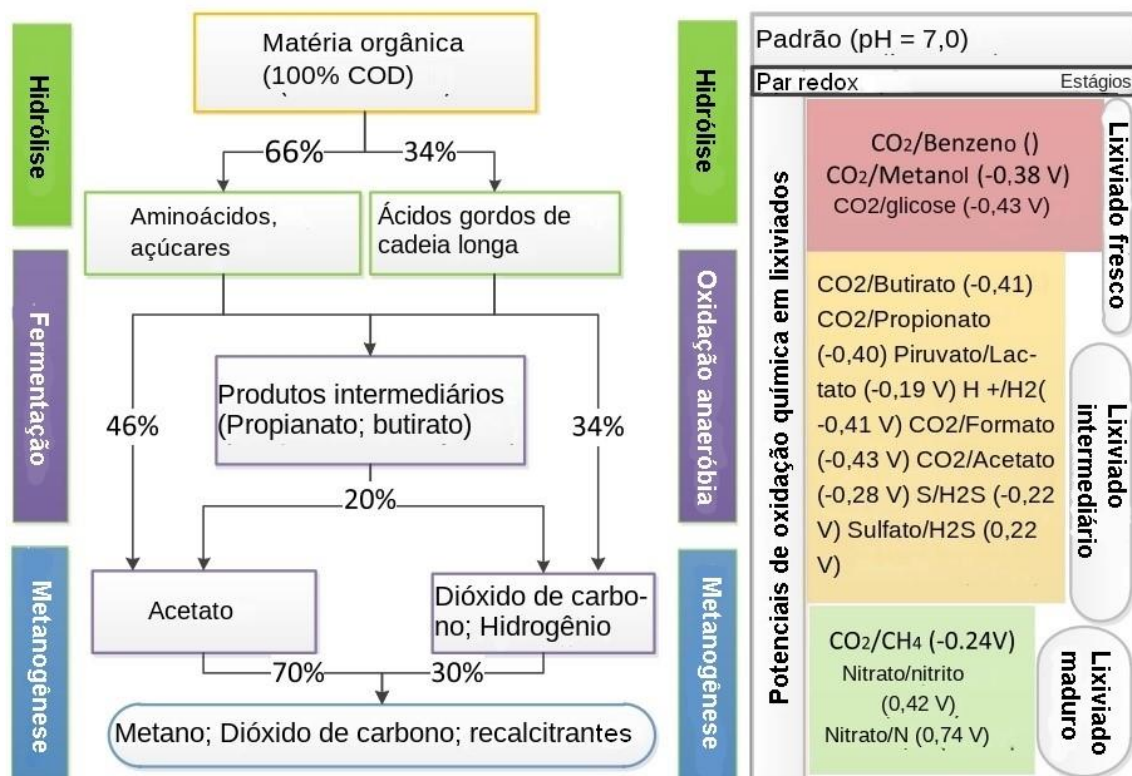
O lixiviado é classificado em três categorias: fresco, intermediário e maduro (estabilizado). A Tabela 1 apresenta características típicas de cada idade de LAS e a Figura 1 o balanço da DQO no lixiviado e os potenciais redox dos produtos químicos na sua composição. Os lixiviados frescos contém matéria orgânica biodegradável em abundância a qual é submetida a uma fermentação anaeróbia rápida resultando em ácidos graxos voláteis (AGV) como os principais produtos da fermentação. Esta fase inicial é chamada de fase acidogênica e a produção AGV's livres pode representar até cerca de 95% do conteúdo orgânico do LAS. À medida que o aterro amadurece inicia-se a fase metanogênica onde microrganismos metanogênicos se desenvolvem nos resíduos e os AGV's são convertidos em biogás (CH₄, CO₂). A fração orgânica do lixiviado passa a ser dominada por compostos recalcitrantes (não biodegradáveis), como as substâncias húmicas (RENOU *et al.*, 2008).

Tabela 1 – Características do LAS com base na idade

	Fresco	Intermediário	Maduro
Idade (anos)	<5	5-10	>10
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5
DQO (mg/L)	>10.000	4.000—10.000	<4.000
DBO ₅ /DQO	>0,3	0,1-0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos graxos voláteis (AGV)	5-30% AGV + Ácidos húmicos e fulvicos	Ácidos húmicos e fulvicos
Metais Pesados	Baixo-médio		Baixo
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: (RENOU *et al.*, 2008)(adaptado).

Figura 1 - Balanço de DQO do lixiviado e potencial redox dos produtos químicos com base na fase de degradação anaeróbia e na idade do LAS

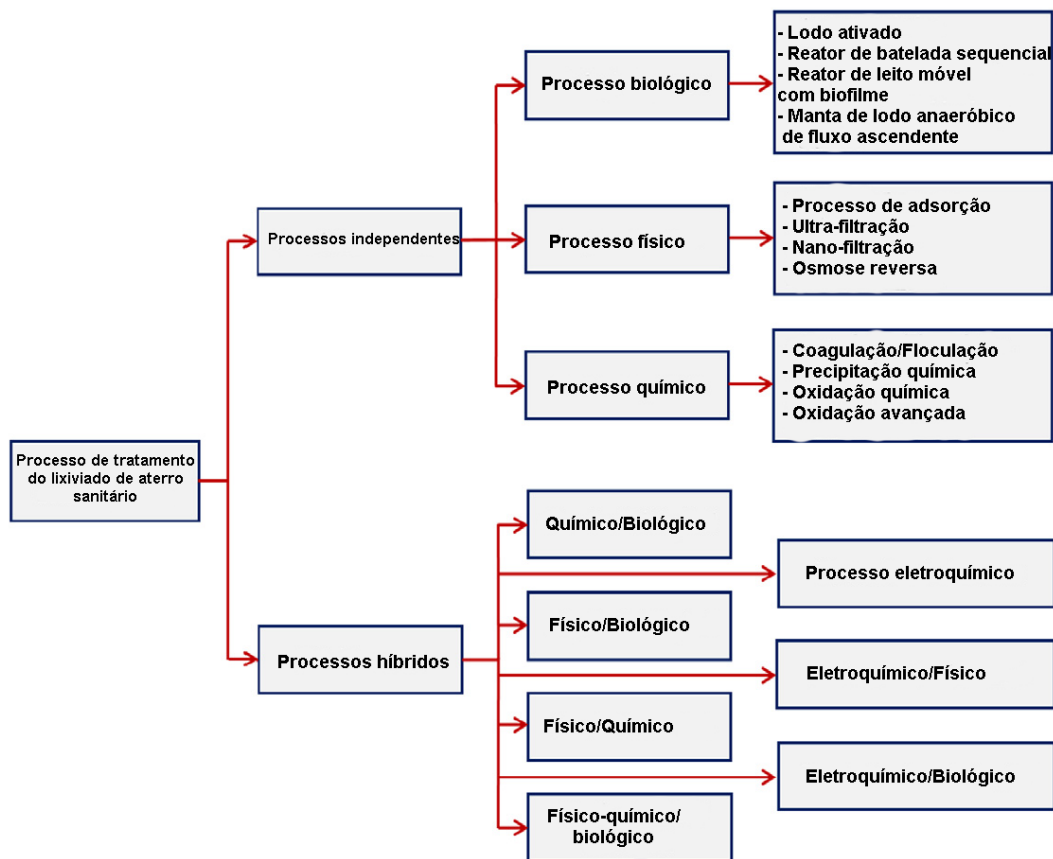


Fonte:(WU *et al.*, 2015) (adaptado)

Uma série de estratégias de gerenciamento de lixiviado e tecnologias de tratamento surgiram e foram aplicadas em processos individuais e em processos combinados. Entre eles estão inclusos os processos físicos, químicos e biológicos. Tratamentos biológicos (por exemplo, degradação biológica aeróbia e anaeróbia) e métodos físico-químicos (por exemplo, coagulação, floculação, adsorção, filtração por membrana, processos de oxidação avançados etc.) foram as tecnologias mais aplicadas para tratamento de lixiviado no passado. Atualmente

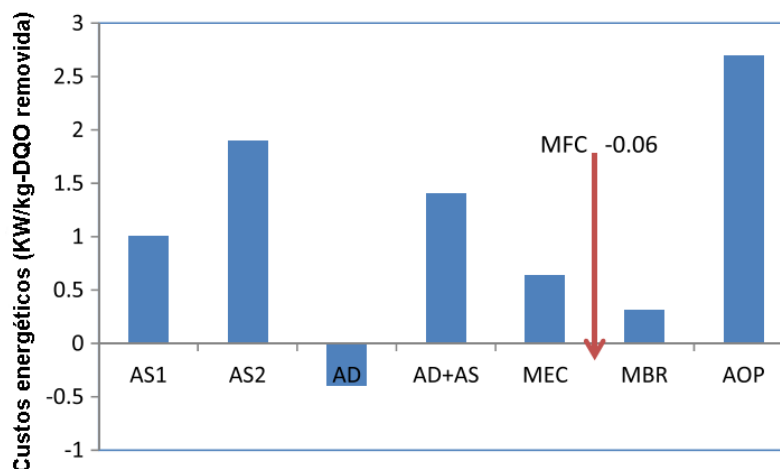
são aplicados diversos métodos híbridos que envolvem a união desses processos incluindo a utilização de processos eletroquímicos ou bioeletroquímicos como as CCMs (ELMAADAWY *et al.*, 2020). A Figura 2 apresenta as possibilidades de tratamento do lixiviado de aterro sanitário. A Figura 3 apresenta o custo energético de tratamento do LAS por algumas das tecnologias e é perceptível que enquanto tecnologias como a oxidação avançada, a separação por membrana e a aeração passiva em biofiltros consomem energia, a digestão anaeróbia e célula a combustível microbiana produzem energia, e a última tem a possibilidade de gerar energia elétrica diretamente no aterro sanitário (WU *et al.*, 2015).

Figura 2 - Fluxograma dos processos de tratamento de lixiviado de aterro sanitário.



Fonte: (ELMAADAWY *et al.*, 2020).

Figura 3 - Custo de energia para remoção da DQO dos resíduos por tecnologia.



Custos energéticos de diferentes tecnologias de tratamento, incluindo sistemas aeróbios (AS 1 - baixa aeração; e AS 2 - aeração convencional), digestão anaeróbia (AD), processo híbrido (AD+AS), célula de eletrólise microbiana (MEC), bioreator de membrana (MBR), processo avançado de oxidação (AOP) e célula a combustível microbiana (MFC).

Fonte: (WU *et al.*, 2015)(adaptado)

Muitos estudos investigaram o tratamento do LAS utilizando CCM's (DAMIANO; JAMBECK; RINGELBERG, 2014; ELMAADAWY *et al.*, 2020; GÁLVEZ; GREENMAN; IEROPOULOS, 2009; GANESH; JAMBECK, 2013; HERNÁNDEZ-FLORES *et al.*, 2017; HERNÁNDEZ-FLORES; SOLORZA-FERIA; POGGI-VARALDO, 2017; LEE *et al.*, 2013; LI; CHEN, 2018; PUIG *et al.*, 2011; SONAWANE; ADELOJU; GHOSH, 2017; TUGTAS; CAVDAR; CALLI, 2013; WU *et al.*, 2015; ZHANG; HE, 2013). Observando alguns resultados é notável que o tratamento do lixiviado é mais efetivo quando existe uma biodegradabilidade maior no efluente (LAS fresco e intermediário)(ELMAADAWY *et al.*, 2020). Contudo, existem poucos trabalhos utilizando as CCM's no tratamento em cascata de efluentes (HODGSON *et al.*, 2016; NOOKWAM *et al.*, 2022; WINFIELD; IEROPOULOS; GREENMAN, 2012) e apenas um estudo (GÁLVEZ; GREENMAN; IEROPOULOS, 2009) que investigou o tratamento em cascata (com os ânodos das CCM's conectados hidraulicamente) do LAS, sendo que nesse estudo o lixiviado era fresco (razão DBO₅/DQO = 0,49). Existe uma lacuna de conhecimento no tratamento de lixiviados maduros utilizando CCM's em cascata, sendo que esse tipo de configuração pode proporcionar um melhor tratamento de efluentes complexos e recalcitrantes visto a possibilidade de existirem relações sintróficas entre as comunidades microbianas dos reatores conectados hidraulicamente.

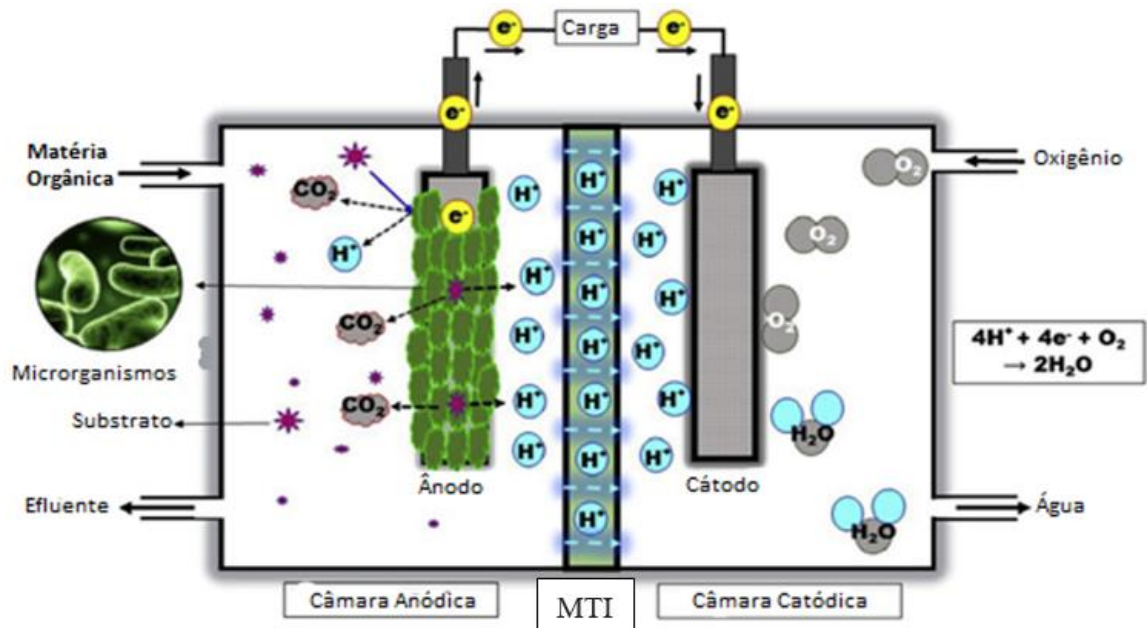
3.2 Células a combustível microbianas (CCMs)

3.2.1 Conceito e funcionamento

A célula a combustível microbiana é um sistema bioeletroquímico que utiliza a matéria orgânica e inorgânica como doador de elétrons para gerar energia elétrica através do metabolismo de bactérias (LOGAN, 2007a). O funcionamento da tecnologia se assemelha ao de uma célula eletroquímica, popularmente conhecida como pilha ou bateria, mas envolve uma etapa da respiração microbiana, associada a oxidação de matéria, na qual ocorre uma transferência extracelular de elétrons a um acceptor externo (LOVLEY; HOLMES, 2022).

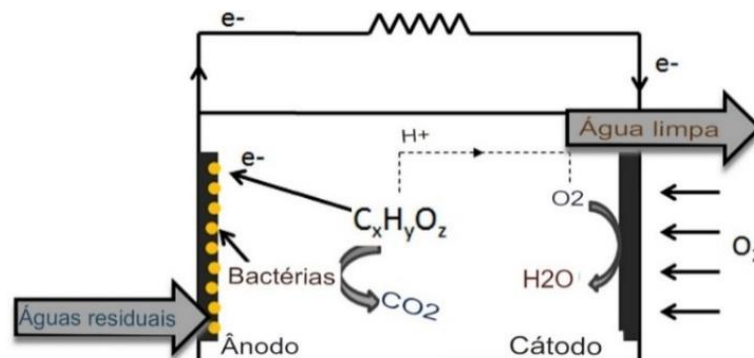
Uma célula eletroquímica pode ser definida como um dispositivo que pode produzir ou armazenar energia elétrica através de reações de oxidação e redução. A célula normalmente é constituída de um ânodo (eletrodo negativo – onde ocorre a oxidação) e um cátodo (eletrodo positivo – onde ocorre a redução) separados eletricamente, mas na presença de um componente isolante e condutor (ionicamente) conhecido como eletrólito (YASIN *et al.*, 2021). Visando poder aproveitar os elétrons produzidos pelos microrganismos, as bactérias devem ser inoculadas no ânodo e separadas, por uma barreira semipermeável (membrana de troca de íons (MTI)), de um acceptor de elétrons (Ex: oxigênio), que será aspergido no cátodo, para que o único meio de respiração bacteriana seja transferir elétrons para o ânodo. Os dois eletrodos são conectados por um fio contendo uma carga (resistor), e os elétrons fluem (corrente elétrica) para o cátodo como resultado da diferença de potencial da reação eletroquímica entre a enzima respiratória da bactéria e o oxigênio (LOGAN; REGAN, 2006). Geralmente a membrana é permeável a prótons, que são produzidos no ânodo, para que possam migrar para o cátodo, onde se combinam com os elétrons transferidos através do fio e com o oxigênio, formando água (LOGAN; REGAN, 2006; LOGAN, 2007a) (Figura 4). Uma outra configuração possível é a CCM de câmara única, apresentada na Figura 5, que utiliza um cátodo que mantém contato com o eletrólito e é exposto ao ar (não aspergido), dispensando a utilização de uma membrana para separar as câmaras e isolar o oxigênio da câmara anódica.

Figura 4 – Esquema do funcionamento de uma CCM de câmara dupla



Fonte: (PALANISAMY *et al.*, 2019)(adaptado)

Figura 5 - Esquema do funcionamento de uma CCM de câmara única

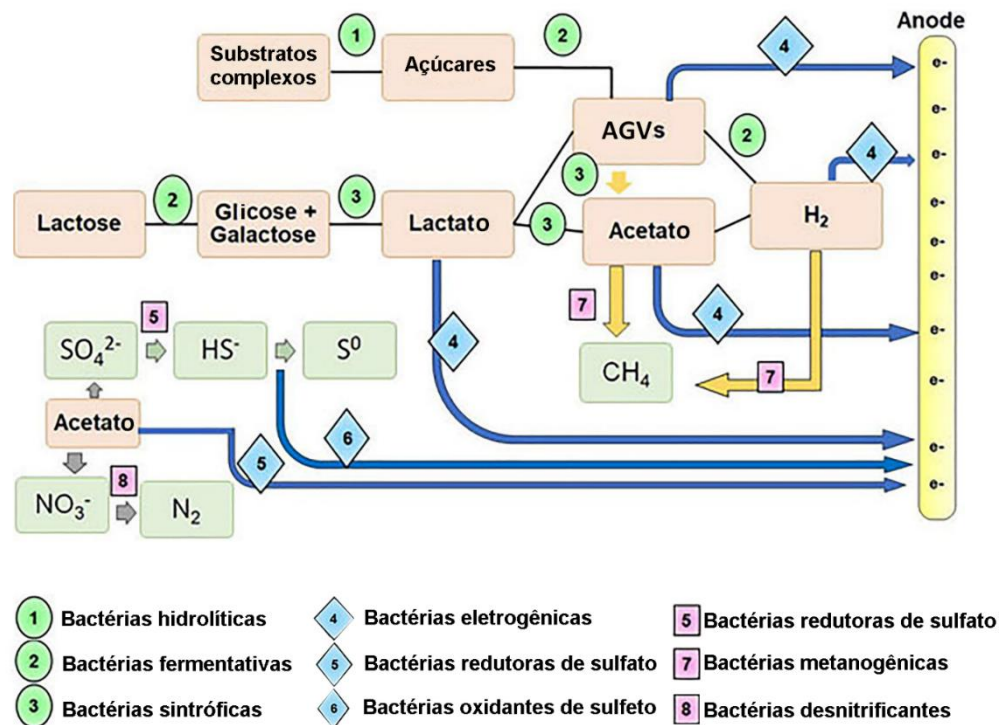


Fonte: (ABOURACHED; ENGLISH; LIU, 2016)

Bactérias eletrogênicas ainda estão sendo descobertas, mas as comumente detectadas, pertencem a três gêneros: *Shewanella* (*Shewanella oneidensis*, *Shewanella putrefaciens*), *Geobacter* (*Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*) e *Rhodospirillum rubrum* (*Rhodospirillum rubrum*). Todos eles são classificados como Proteobacteria, organismos que são abundantes em lixiviados de aterro sanitário de RSU fresco e maduro, podendo significar que o lixiviado do aterro sanitário possui uma grande quantidade de organismos que podem gerar energia em CCMs (WU *et al.*, 2015). Segundo Logan e Regan (2006) raramente uma única espécie ou gênero domina as comunidades bacterianas fixadas no ânodo, especialmente quando alimentado com substratos complexos, como o lixiviado de aterro. Além disso, a

utilização de culturas mistas com espécies que possuem maior potencial de degradação pode melhorar substancialmente a qualidade das águas residuais durante o processo de tratamento, bem como o potencial de geração de bioeletricidade (KUMAR *et al.*, 2017). A Figura 6 mostra alguns possíveis consórcios microbianos, envolvendo principalmente a degradação de matéria orgânica, e seus processos metabólicos, onde as bactérias representadas com a cor verde precedem a produção de eletricidade, as azuis participam da produção da eletricidade e as vermelhas competem com a produção de eletricidade.

Figura 6 – Consórcios microbianos e processos metabólicos envolvendo a transferência de elétrons para o ânodo de uma CCM



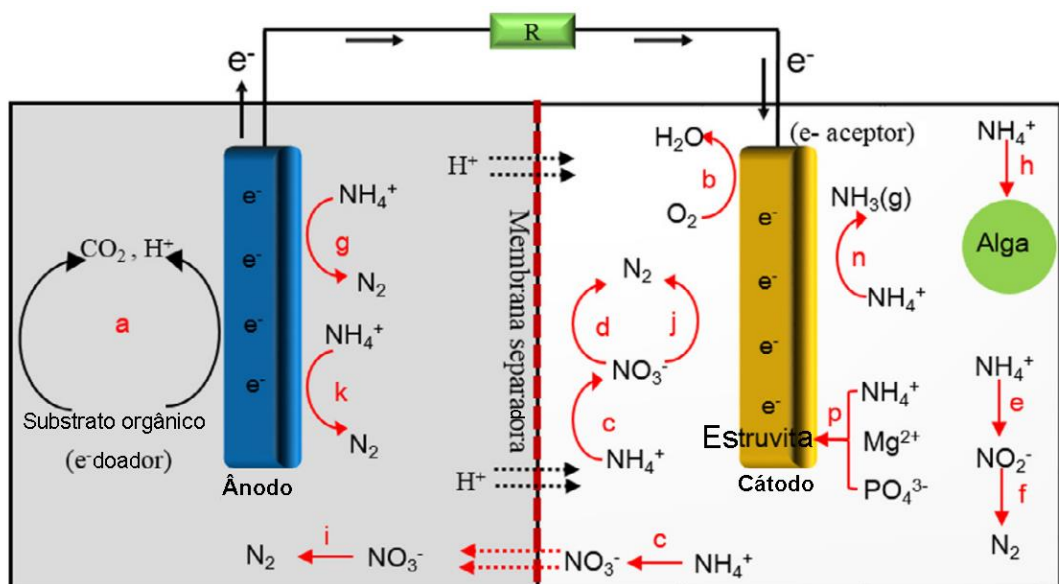
Fonte: (RODRIGUES; LEÃO, 2020)(adaptado)

A remoção do nitrogênio ocorre a partir de duas vias: a primeira acontece pela via biológica de assimilação, onde o nitrogênio atua como um nutriente essencial necessário para o crescimento celular de todos os microrganismos; enquanto na segunda via, a remoção de amônia é geralmente realizada por meio de um processo metabólico dissimilatório. Esse processo é realizado através da nitrificação seguida da desnitrificação, e ambas as etapas podem ocorrer numa CCM. A nitrificação, no ânodo, consiste em uma sequência de duas etapas de oxidação de amônio. A nitritação é a oxidação de amônio a nitrito (NO₂⁻), enquanto a nitratação é a oxidação de nitrito a nitrato (NO₃⁻) com bactérias específicas para cada etapa

(HE *et al.*, 2009). O processo inverso, a desnitrificação, ocorre através da redução desses ânions, e ela pode ocorrer em um biocátodo onde esses óxidos de nitrogênio atuam como aceptores de elétrons para produzir N_2 (NGUYEN; BABEL, 2022). Também é possível remover o amônio através de air stripping (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013) na câmara catódica.

A remoção do fósforo em CCMs geralmente é induzida pela precipitação eletroquímica de estruvita, ou fosfato de magnésio e amônio hexahidratado ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), na câmara catódica, onde este processo é facilitado pelo pH elevado adjacente ao cátodo induzido pela reação de redução de oxigênio (ELMAADAWY *et al.*, 2020). Um esquema mostrando as possíveis reações e o funcionamento da célula a combustível microbiana de câmara dupla está apresentado na Figura 7, onde os processos (a) e (b) são os estudados nesse trabalho.

Figura 7 – Esquema das possíveis reações de uma CCM de câmara dupla



- (a) Degradação de matéria orgânica em um ânodo anaeróbio
- (b) Reações catódicas com oxigênio como aceitador de elétrons
- (c) Processo de nitrificação microbiana
- (d) Processo de desnitrificação microbiana
- (e) Processo de nitrificação parcial
- (f) Processo de destrificação parcial/ Annamox no cátodo
- (g) Oxidação anóxica de amônio num ânodo anaeróbio
- (h) Absorção de amônio por algas
- (i) Desnitrificação heterotrófica no ânodo
- (j) Reações de desnitrificação catódicas
- (k) Processo anóxico de Annamox no ânodo utilizando nitrito como aceitador de elétrons
- (n) Volatilização da amônia em pH elevado
- (p) Recuperação de fósforo como estruvita em pH elevado

Fonte: (ELMAADAWY *et al.*, 2020) (adaptado)

3.2.2 Tratamento de lixiviado de aterro sanitário

A principal utilidade das CCM's é melhorar a sustentabilidade (reduzindo custos de tratamento e o consumo de energia) das operações de tratamento de efluentes, especialmente aqueles contendo cargas orgânicas moderadas a altas (RODRIGUES; LEÃO, 2020), como o LAS. A Tabela 2 apresenta um exemplo de comunidade microbiana encontrada em uma CCM tratando LAS.

Tabela 2 – Comunidade microbiana em uma CCM tratando LAS

Filo/Classe	Gênero	Cobertura bacteriana com taxa de carregamento orgânico otimizada de 0,64gDQO/L.d (%)
Proteobacteria-Alpha	Ochrobactrum	6,4
	Marteella	3,1
	Sphingobium	4,2
	Parvibacillus	0,5
	Rhizobium	1,7
	Paracoccus	0,8
Proteobacteria-Beta	Nitrosomonas	5,1
	Azospira	1,1
Proteobacteria-Gamma	Pseudomonas	14,2
	Acinetobacter	1,4
	Xanthomonas	1,2
	Stenotrophomonas	12,8
Proteobacteria-Delta	Desulfovibrio	6,4
Firmicutes	Clostridium	28,2
	Bacillus	4,8
	Brevibacillus	3,1
	Oxobacter	1,2
Bacteriodetes	Cloacibacterium	0,1
	Flavobacterium	3,7

Fonte: (KUMAR *et al.*, 2021)(adaptado)

O carbono orgânico é abundante no lixiviado, principalmente nos frescos e intermediários como mostrado na Tabela 1. Damiano *et al.*, (2014) e You *et al.*, (2006) afirmam que o lixiviado deve ser pré-tratado, uma vez que uma concentração muito baixa de DQO (<150 mg / L) seria um fator limitante para reações bioeletroquímicas no ânodo, enquanto, concentrações excessivamente altas de DQO (> 1.000 mg / L) podem reduzir a eficiência coulombiana (EC), especialmente em sistemas sem membrana. A EC é definida como a razão da carga elétrica transferida real e seu valor máximo, se toda a remoção do substrato fosse para produzir uma corrente (CAPODAGLIO *et al.*, 2013).

Özkaya *et al.* (2013) descobriram que um aumento contínuo na concentração de DQO (1 a 50 g/L) do afluente foi acompanhada por um aumento inicial e subsequente diminuição acentuada na densidade de potência enquanto o valor de EC do lixiviado consumido mostrou um declínio constante (57 a 1%) (Tabela 3). Segundo Wu *et al.*, (2015), a alta heterogeneidade das fontes de carbono no lixiviado do aterro sanitário poderiam

potencialmente prejudicar a eficiência energética e de tratamento dos CCMs o que implica que mais estudos precisam ser realizados para aperfeiçoar esse processo.

Tabela 3 - Condições operacionais, configurações e performance das CCMs alimentadas com lixiviado de aterro sanitário

Lixiviado ^a (DBO ₅ /DQO)	Carregamento orgânico (kg DQO/m ² .dia) ou DQO afluente	Configurações	Condições operacionais (pré-tratamento)	Densidade de potência máxima de saída estável (EC %)	Referências
Maduro	1,5-21,10	Câmara única	Contínuo	0,06-0,35 W/m ² (2)	Puig <i>et al.</i> (2011)
Intermediário	2,15	4 CCMs de Câmara única	Contínuo (em série)	Reator 1: 1,8 mW/m ² Reator 2: 5,6 mW/m ² Reator 3: 1,7 mW/m ²	Galvez <i>et al.</i> (2009)
Fresco	1,27	Câmara única	Contínuo (sem membrana)	12,8 W/m ² (1,2)	Zhang <i>et al.</i> (2008)
Maduro	0,4	Câmara única	Semi-contínuo	15 mW/m ² (0,5)	Ganesh e Jambeck (2013)
		Câmara única	Batelada	40 mW/m ² (9,3)	
Intermediário	<100 mg/L DQO	Câmara dupla	Batelada	2,1 mW/m ² (2,1)	You <i>et al.</i> (2006)
	4.900 mg/L DQO	Câmara dupla	Batelada	6,8 mW/m ² (3,4)	
Intermediário	0,3-2,10	Câmara dupla	Contínuo	0,07-0,26 W/m ² 131	Greenman <i>et al.</i> (2009)
Intermediário	~250 mg/L	Câmara dupla	Contínuo (aceptor NO ₃)	13 mW/m ²	Lee <i>et al.</i> (2013)
Fresco	4,3	Câmara dupla	Contínuo (pré-digestão)	159 mW/m ²	Tugtas <i>et al.</i> (2013)
	0,5		Batelada ^b (pré-digestão)	109 mW/m ²	
Fresco	50	Câmara dupla	Batelada ^c (Ti-TiO ₂)	401 mW/m ²	Ozkaya <i>et al.</i> (2013)
	100			800 mW/m ²	
	201			200 mW/m ²	

^aDeterminado por (Kjelds *et al.* (2002)), onde a razão DBO₅/DQO é de 0,5 e 0,2 para lixiviados frescos e maduros, respectivamente

^bPré -tratamento do lixiviado

^cModificação do eletrodo

Fonte:(WU *et al.*, 2015)(adaptado)

A Tabela 3 mostra que a configuração de câmara dupla aumenta ligeiramente a EC dos sistemas e isso tem efeito positivo na densidade de energia, mesmo que ocorra um aumento da resistência interna devido a presença da membrana (WU *et al.*, 2015). A resistência interna é a composta pela resistência dos eletrólitos (anólito, católito e membrana trocadora de prótons) e pela resistência dos eletrodos e conexões (VAZQUEZ-LARIOS *et al.*, 2011). Em CCMs de câmara única, o oxigênio pode se difundir facilmente até o ânodo e diminuir a EC (ZHANG *et al.*, 2008). Wu *et al.*, (2015) afirma que uma das características desses sistemas tratando o LAS é a alta suscetibilidade a perdas de elétrons, dadas as altas concentrações de potenciais aceptores de elétrons (nitrato, nitrito, sulfato etc.) e substratos adequados para metanogênicos na câmara anódica.

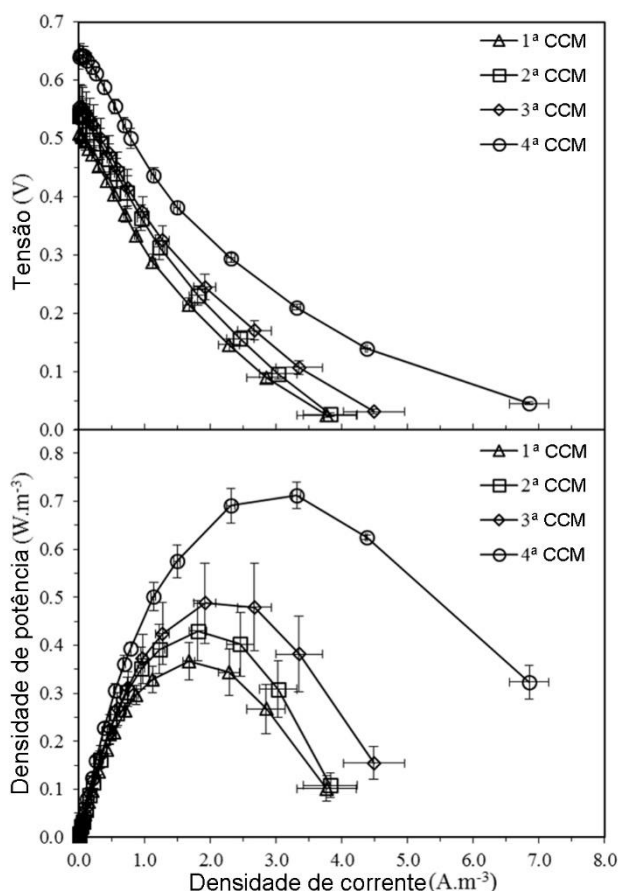
Um estudo investigou o efeito da maturação do lixiviado na eficiência coulombiana da CCM, e verificou uma diminuição da EC de 20% para 14%. A densidade de potência máxima diminuiu linearmente com o aumento da resistência interna, resultante da diminuição da condutividade da solução o que provocou uma limitação na geração de energia. Os autores afirmam que uma remoção de DQO de até 90% poderia ser alcançada com lixiviados

extraídos de estágios apropriados, com um rendimento energético máximo de 0,9 kWh/m³ de lixiviado tratado (LI; CHEN, 2018). No trabalho de Kumar *et al.*, (2021) uma CCM com alimentação contínua foi operada utilizando LAS durante o período de 130 dias sob diversas taxas de carregamento orgânico. A máxima densidade de potência foi de 106,6 mW/m² foi obtida na taxa de 0,64 gDQO/L.d com eficiência coulombiana de 35,5%. A eficiência de remoção de COD foi de 84,6%. Por fim, uma das pesquisas mostra que a recuperação energética eficiente do lixiviado exigirá a decomposição integrada através do funcionamento de células a combustível microbianas em série (cascata) visto a complexidade desse efluente (WU *et al.*, 2015).

3.2.3 Tratamento em cascata

As interações metabólicas entre as comunidades microbianas são essenciais para a degradação eficiente de compostos orgânicos complexos e sustentam fenômenos naturais impulsionados pelos microrganismos, como a reciclagem de moléculas contendo carbono, nitrogênio e enxofre (HODGSON *et al.*, 2016). Para sistemas em cascata, a distribuição da matéria dentro de cada CCM é particularmente importante, uma vez que a composição do efluente muda ao longo das células, o que altera conseqüentemente a resistência interna de cada reator (PREEN *et al.*, 2019). Obata *et al.*, (2020) argumentam que a CCM da entrada da cascata produz mais energia em geral do que a de saída por receber mais nutrientes (a segunda unidade recebe o que sobra da primeira). Apenas um estudo investigou efetivamente as comunidades microbianas dentro das CCM's em cascata, onde foi analisada a evolução da estrutura desses consórcios microbianos onde o sistema foi continuamente alimentado com um substrato complexo (HODGSON *et al.*, 2016). Os resultados deste trabalho mostraram o estabelecimento de diferentes comunidades nos ânodos das CCM's hidraulicamente conectadas, com diminuição na abundância de táxons fermentativos e aumento simultâneo de táxons anaeróbicos respiratórios ao longo da cascata. Por fim, isso sugere que existe um mecanismo de interação metabólica entre as bactérias fermentativas predominantes na entrada da cascata e a população eletrogênica respiratória anaeróbica na saída, refletindo no aumento da produção de energia na unidade de saída (Figura 8), indo em oposição ao resultado de Obata e colaboradores.

Figura 8 – Curvas de polarização e de densidade de potência de 4 CCM's em cascata



Fonte: (HODGSON *et al.*, 2016)(adaptado)

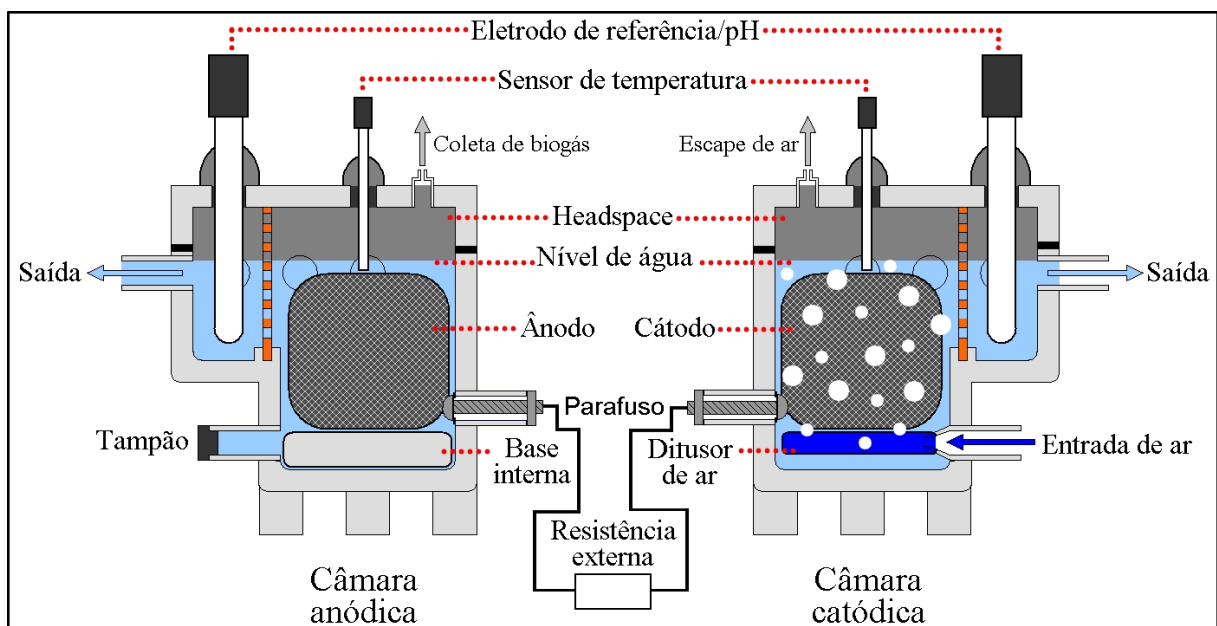
Um estudo mostra que a remoção de DQO de duas CCM's conectadas hidraulicamente em série, em condições operacionais ideais, alcança valores superiores a 90% sendo alimentadas com uma concentração de acetato de 750 mg/L e taxas de carregamento orgânico variando de 0,75 a 3,0 g/L.dia (RECIO-GARRIDO *et al.*, 2017). Outro trabalho mostra que a dinâmica da cascata permitiu uma redução cumulativa de DQO de >95% em aproximadamente 5,7 horas, equivalente a 7,97 kg DQO/m³.dia (LEDEZMA; GREENMAN; IEROPOULOS, 2013). Winfield *et al.* (2011) concluíram que cascatas de CCM's estarão sujeitas a perdas simplesmente por estarem conectadas fluidamente possivelmente devido à alta condutividade do substrato ou a alta vazão. Estes fatores prejudiciais podem ser evitados isolando as células assegurando que é mantida uma distância significativa entre as unidades. A questão desse estudo é que as CCM's eram muito pequenas (feitas com uma ponteira de micropipeta de 1 mL) então os efeitos fluidodinâmicos se tornaram muito relevantes.

4 METODOLOGIA

4.1 Construção e montagem das CCM's

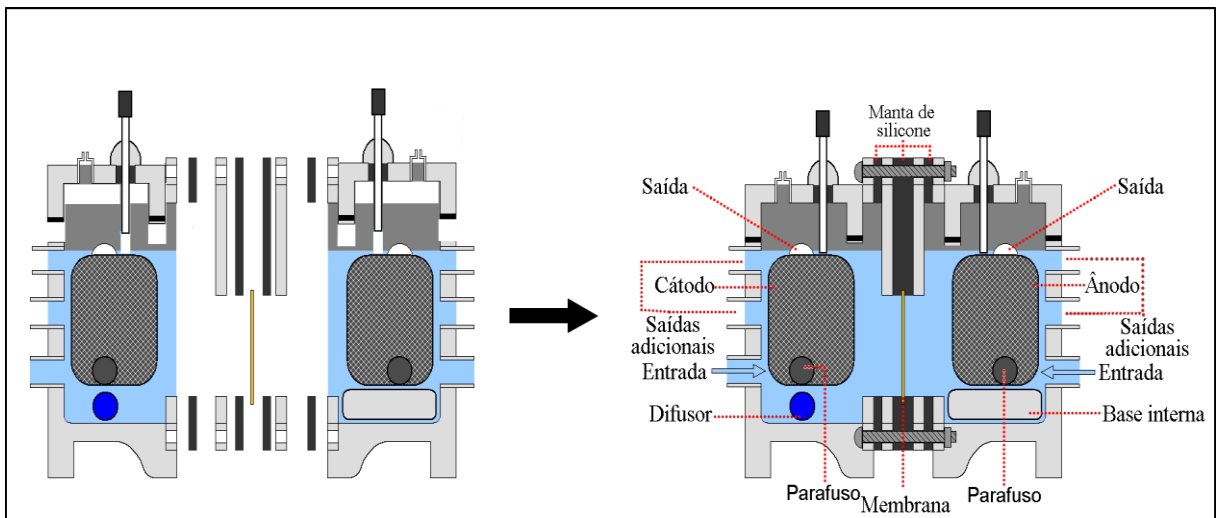
As Figuras 9 e 10 apresentam a configuração da CCM de câmara dupla que foi desenvolvida pelo grupo de trabalho, pertencente ao grupo de pesquisa Núcleo Anaeróbio de Tratamento, Utilização e Recuperação de Nutrientes (NATUREN) no Laboratório de Saneamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo utilizando recursos da CAPES e da FAPESP. Foram construídas 4 células visando obter uma duplicata de 2 reatores interligados em cascata. O volume de cada câmara (catódica e anódica) é de aproximadamente 95 mL, mas o volume útil médio (considerando a câmara com o eletrodo, aerador e o eletrodo de referência) é de cerca de 71 mL. O reator e parte de seus componentes foram projetados no software Autodesk Inventor Professional 2017 e impressos em impressora 3D (modelo Graber i3, extrusora com bocal de 0,3 mm), utilizando filamentos (1,75 mm de diâmetro) de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), a uma temperatura de cerca de 227 °C. Este polímero é caracterizado por sua alta resistência térmica e química, rigidez, dureza superficial e isolamento elétrico, atendendo as necessidades do experimento (CANO, 2020). Após a impressão, todas as peças de ABS foram tratadas com acetona, visando impermeabilizar os poros, evitar vazamentos e aumentar a resistência, e complementarmente as câmaras e o suporte de membrana (peças que apoiam as mantas de silicone) foram impermeabilizadas com uma camada de resina epóxi.

Figura 9 – Corte frontal das câmaras anódica e catódica da CCM



Fonte: do Autor

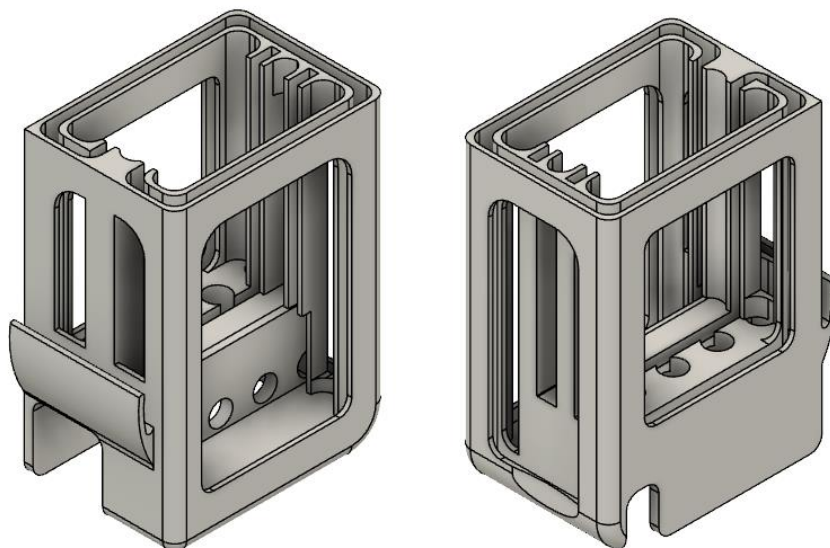
Figura 10 – Corte lateral da CCM.



Fonte: do Autor

O recipiente dos eletrodos da CCM está apresentado na Figura 11. Em ambas as câmaras esse recipiente foi preenchido com carvão ativado granular (CAG, fonte vegetal, Tobasa Bio Industrial) (Figura 12) com diâmetro médio entre 2 e 3,36 mm (malha 6 - 10), caracterizado como material do eletrodo. Antes do preenchimento, o CAG foi peneirado em malha padronizada de 2 mm, para evitar a presença de grânulos menores que o padrão desejado. O processo de lavagem do CAG foi feito em um ciclo de 2 min em ultrassom a temperatura de 50°C, por 5 vezes e secagem em estufa a temperatura de 80°C, a fim de promover a dessorção de qualquer composto adsorvido.

Figura 11 – Estrutura do recipiente dos eletrodos da CCM.



Fonte: do Autor

Figura 12 – Carvão ativado granular



Fonte: do Autor

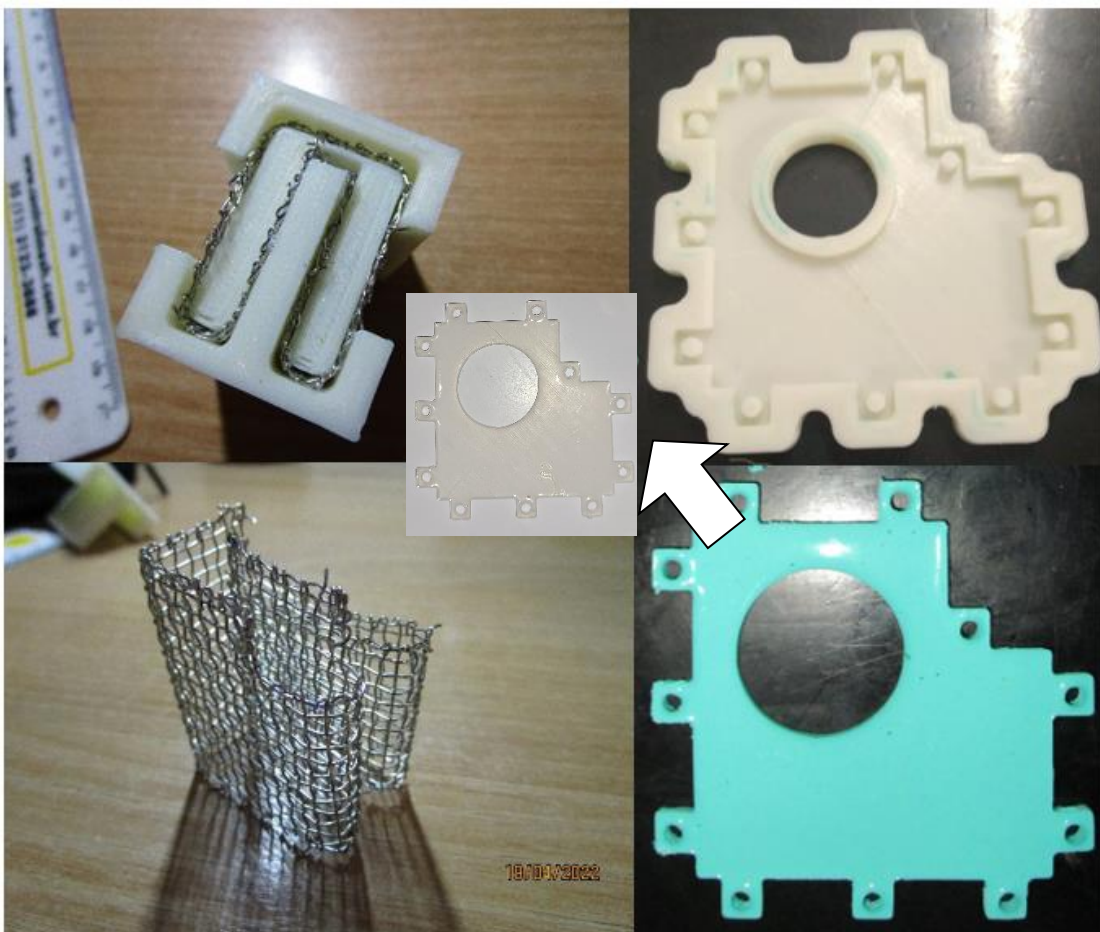
Dentro das ranhuras do recipiente foi colocada uma tela de Aço Inox AISI 304 (SS) (Central Mesh, contendo cerca de 18,5% Cr 53 e 10% Ni), com diâmetro de fio de 0,56 mm e abertura de 1,98 mm, como coletor/distribuidor de corrente e para impedir que o eletrodo saia do recipiente. A Figura 13 apresenta o conjunto do eletrodo montado. As telas dos conjuntos do ânodo e do cátodo, e as mantas de silicone foram moldadas em seus formatos usando moldes (também impressos em 3D) com dimensões padronizadas, minimizando assim as diferenças entre as réplicas (Figura 14). Além disso, durante os testes de estanqueidade dos reatores percebeu-se que a manta verde liberava um resíduo (de acordo com o fabricante era estanho), então optou-se por uma manta atóxica (translúcida indicada na Figura 14). A conexão elétrica entre os eletrodos e a resistência foi feita por meio de parafusos de aço inox inseridos no reator, como mostrado na Figura 9. Estes estarão apoiados em um *o-ring* (para evitar vazamento das câmaras) pressionados contra a malha apoiada com arruelas, também de inox, inserida entre o recipiente e a malha, e conectados por uma resistência de 100 Ω , através de uma interligação (caixa com conectores azuis) que permite a medição da tensão com um multímetro ou com o sistema de monitoramento, como mostrado na Figura 15. A Figura 16 apresenta as CCM's montadas durante o teste de estanqueidade e na Figura 17 as CCM's estão montadas em cascata durante operação com lixiviado já sendo monitoradas com o sistema baseado em "Arduino[®]". Adicionalmente foi acrescentada uma saída de biogás na interligação hidráulica, visando evitar um efeito sifão, que juntamente com as outras saídas de gás foram direcionadas para um Erlenmeyer com água para manter o sistema anaeróbio e para observar o borbulhamento de biogás na lâmina de água.

Figura 13 – Conjunto do eletrodo montado



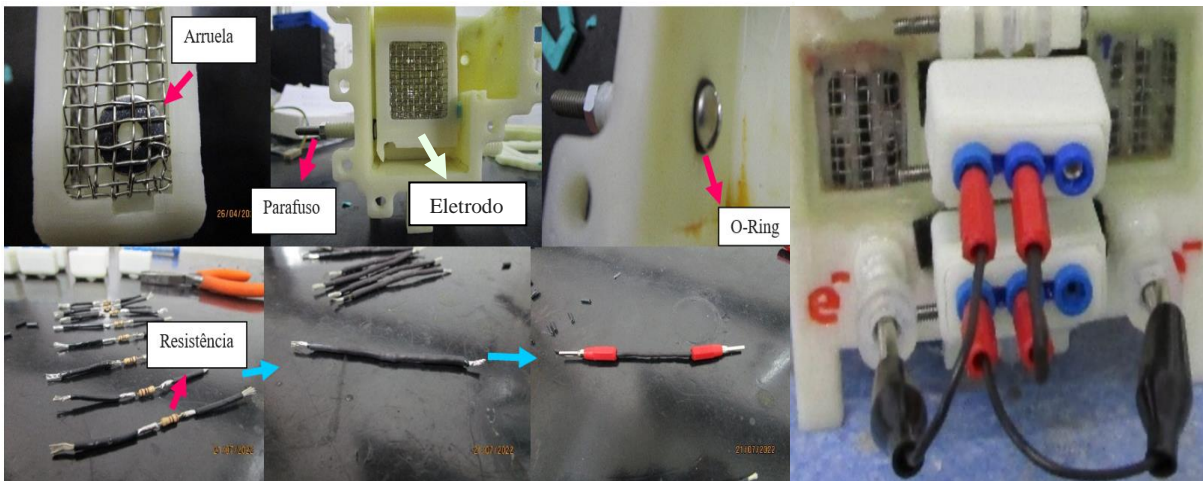
Fonte: do Autor

Figura 14 – Molde para confecção das grades de inox e das mantas de silicone



Fonte: do Autor

Figura 15 – Conexão elétrica da CCM entre câmaras



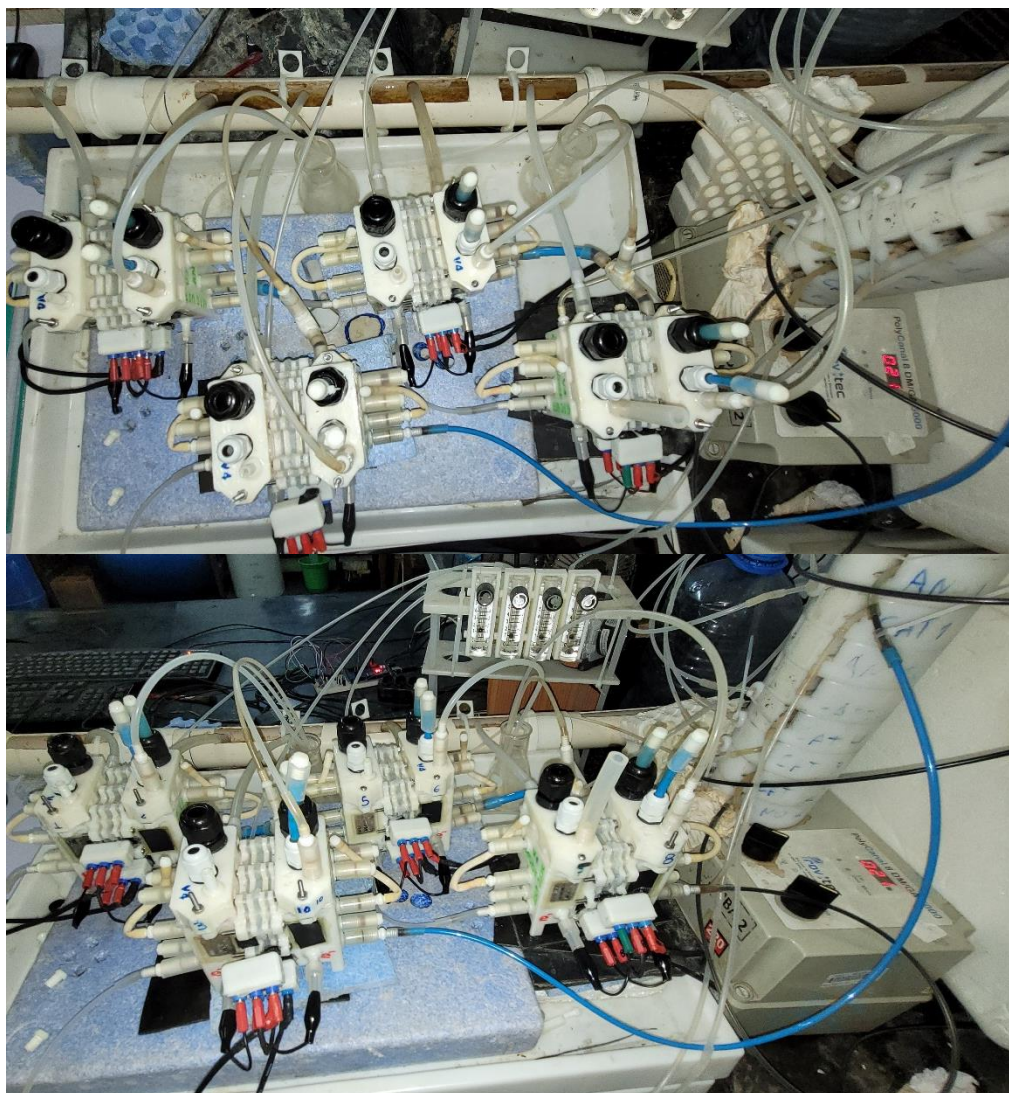
Fonte: do Autor

Figura 16 – CCM's durante o teste de estanqueidade



Fonte: do Autor

Figura 17 – CCM's configuradas em cascata durante a operação



Fonte: do Autor

No início da operação, os cátodos e ânodos eram réplicas contendo a mesma massa de CAG. Porém, durante a etapa de desenvolvimento das CCM's, foi necessário realizar uma alteração no cátodo, em relação ao ânodo, visando aumentar sua performance. A inserção de 3 camadas de retalhos padronizados de malha de inox, perpendicularmente à grade principal, aumentou o contato com o condutor de elétrons, porém isso causou uma redução na quantidade de carvão no cátodo. Devido a essa alteração, durante o preenchimento dos eletrodos, os carvões foram cortados em tamanho menor tendo como objetivo aumentar a área superficial de contato do eletrodo com o eletrólito e permitir que mais carvão fosse abrigado

no recipiente do eletrodo pretendendo deixar a massa de carvão no ânodo e no cátodo similares (≈ 7 g) (Tabela 4).

As câmaras anódica e catódica foram separadas por uma membrana Nafion 117 PEM (DuPont), com dimensões de 5 x 5 cm. Para a limpeza e ativação da membrana foi utilizada a metodologia apresentada por Cano (2020), com a seguinte sequência de etapas de 1 hora a 80°C: limpeza em peróxido de hidrogênio 3%, limpeza 2x em água destilada, limpeza e ativação em ácido sulfúrico 0,5 Mol/L e limpeza 2x em água destilada. Após a ativação, as membranas foram mantidas em água destilada até o uso.

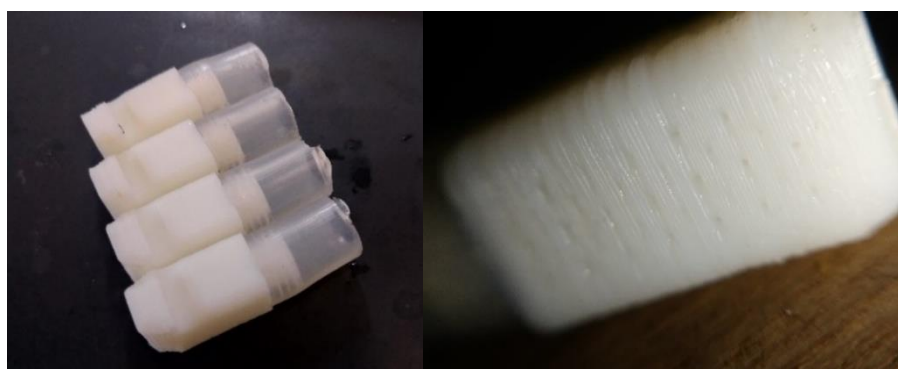
A câmara catódica foi mantida com aeração forçada utilizando um compressor de ar (Boyu ACQ-001) aplicando uma vazão constante ($\approx 1,5$ L/min) através de um aerador, que inicialmente foi uma mangueira porosa, mas devido ao seu constante entupimento foi trocada por um aerador desenvolvido pelo grupo de trabalho e impresso em 3D (Figura 18), que foi inserido no vão inferior do recipiente.

Tabela 4 – Massa de carvão ativado granular por eletrodo

Massa de CAG (g)	Eletrodo	Reator
6,131	Cátodo	CCM1
6,999	Ânodo	
5,938	Cátodo	CCM2
7,002	Ânodo	
6,229	Cátodo	CCM3
6,999	Ânodo	
6,265	Cátodo	CCM4
7,000	Ânodo	

Fonte: do Autor

Figura 18 – Aerador (esquerda) e furos do aerador (direita) impresso em 3D



Fonte: do Autor

4.2 Inoculação e operação da CCM

4.2.1 Inoculação

O inóculo das CCM's foi proveniente de um lodo ativado de uma estação de tratamento de esgoto, onde era tratado um efluente industrial advindo de resíduos de cozinhas e refeitórios utilizando o processo IFAS (Integrated Fixed Film Activated Sludge) ou processo integrado de lodo ativado e biomassa aderida em mídias. A vazão da estação era de 2,5 m³/h e a idade do lodo era de 12 dias. O objetivo inicial era inocular os ânodos dos reatores a uma taxa de 9 miligramas de sólidos suspensos voláteis (SSV) por grama de CAG. Foi utilizada uma estimativa de 2,5 g SSV/L de lodo ativado e de 7 g de CAG por ânodo. O procedimento de inoculação foi o seguinte: o lodo foi homogeneizado e deste foram pipetados 25,2 mL (representado cerca de 0,063 g SSV) em um tubo de centrifugação de 50 mL (falcon); este último foi centrifugado a 4000 FCR (força centrífuga relativa) por 10 minutos, o sobrenadante foi descartado e o falcon foi preenchido com efluente sintético com 1 g DQO/L, baseado no trabalho de Cano *et al.*, (2021) (Tabela 5); então o lodo foi suspenso novamente e a câmara anódica, já com o anodo, foi preenchida com este inóculo; visando completar o volume útil da câmara foi adicionado o mesmo efluente sintético até o nível do líquido chegar na saída. Além disso, a câmara catódica, também com o cátodo inserido, foi preenchida com uma solução tampão de fosfato 0,1 M (Tabela 6) e a aeração foi ligada. Após esse procedimento foi medido o SSV do lodo inicial para verificar a estimativa feita e o resultado foi bem próximo, tendo o lodo 2530 mg SSV/L o que proporcionou 9,108 mg SSV/g CAG. Antes da inoculação, as CCM's foram preenchidas com água destilada e não foi observado geração de corrente (tensão = 0 V).

4.2.2 Etapa preliminar

A etapa preliminar do trabalho é composta de 2 fases que tiveram como objetivo verificar se a configuração seria capaz de produzir energia e oxidar matéria orgânica; para o biofilme dos reatores se desenvolverem (Fase 0 ou Partida) e estabilizar a operação das CCM's (Fase 1). Após a inoculação, o reator foi mantido sem alimentação por aproximadamente 24 horas, visando permitir às bactérias se aderirem ao carvão, e em seguida a câmara anódica foi alimentada de maneira contínua, e a câmara catódica foi colocada em recirculação, ambas com uma vazão de 5,83 mL/h resultando em um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas. O anólito (eletrólito da câmara anódica) foi o efluente sintético, apresentado na Tabela 5, semelhante aos efluentes agroindustriais em termos de composição, concentração de substrato orgânico e íons, acrescido de uma solução de micronutrientes para auxiliar no crescimento das bactérias eletrogênicas (CANO, 2020).

Tabela 5 – Composição e concentrações do efluente sintético

Efluente sintético (1 g DQO/L)				
Fração	Reagente	Solução estoque (g/L)	Dosagem	
			mL/L	g/L
Substrato	Acetato de sódio (NaCH ₃ COOH)	-	-	1,28
Nitrogênio	Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	-	-	1,67
Alcalinidade	Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	-	-	2
Solução de metais	Cloreto de ferro (FeCl ₃ .6H ₂ O)	7,56	1,5	-
	Cloreto de manganês (MnCl ₂ .4H ₂ O)	1,55		
	Cloreto de zinco (ZnCl ₂)	0,14		
	Cloreto de cobre (CuCl ₂ .2H ₂ O)	0,13		
Solução de nutrientes 1	Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	61,14	6	-
	Cloreto de sódio (NaCl)	41,41		
	Cloreto de magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	84,02		
Solução de nutrientes 2	Fostato de potássio monobásico (KH ₂ PO ₄)	7,11	10	-
	Cloreto de potássio (KCl)	106,5		
Solução de micronutrientes	Cloreto de Cobalto (CoCl ₂ .6H ₂ O)	0,096	0,5	-
	Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	0,04		
	Molibdato de sódio (Na ₂ Mo ₄ .2H ₂ O)	0,104		
	Selenito de sódio (Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O)	0,068		
	Cloreto de níquel (NiCl ₂ .6H ₂ O)	0,048		

Fonte: do Autor

Tabela 6 - Composição da solução tampão de fosfato

Solução tampão de fosfato (0,1 M)		
Reagente	Solução estoque (g/L)	Dosagem (mL/L)
Fostato de potássio monobásico (KH_2PO_4)	136,09	38,5
Fostato de potássio bibásico (K_2HPO_4)	174,18	61,5

Fonte: do Autor

O católito foi uma solução tampão de fosfato (STF) 0,1 M (pH 7), apresentada na Tabela 6, e foi mantido com aeração e recirculação por 14 dias. Em seguida a câmara catódica foi esvaziada e mantida em alimentação contínua, com a mesma vazão e TDH da câmara anódica, citada anteriormente.

4.2.3 Etapa de análise da performance

A etapa de análise de performance, também dividida em 2 fases, consistiu em iniciar a operação em cascata, ainda alimentando com efluente sintético (porém com aumentos no carregamento orgânico), e estabilizar a operação com os reatores interligados (Fase 2), preparando assim as CCM's para serem alimentadas com o LAS (Fase 3). Quando as células se encontraram estáveis e desenvolvidas (final da etapa preliminar), elevou-se a carga orgânica em 50% (1,5 g DQO/L) e as CCM's foram interligadas em cascata, sendo a CCM 1 a saída do conjunto 1 e a CCM 2 a entrada deste conjunto, enquanto a CCM 3 e 4 a saída e a entrada do conjunto 2, respectivamente (Tabela 7) onde a letra "c" minúscula representa o conjunto/cascata, a letra "s" representa a saída e a letra "e" a entrada. Durante essa alteração, a vazão foi aumentada em 50% (8,745 mL/h) (em ambas as câmaras) e foi mantida constante até o final do experimento, resultando num TDH de 8 horas em cada reator e de 16 horas no conjunto. Após essa mudança a matéria orgânica foi aumentada novamente em 50 % (2,25 g DQO/L) (visando sobrar matéria orgânica para as CCM's de saída) alterando o carregamento orgânico de aproximadamente 2 kg DQO/m³. d em todos as CCM's, no final da etapa preliminar, para 6,75 kg DQO/m³.d nas CCM's de entrada.

Tabela 7 – Mudança de nomenclatura dos reatores

Etapa	
Preliminar	Performance
CCM1	CCMc1s
CCM2	CCMc1e
CCM3	CCMc2s
CCM4	CCMc2e

Fonte: do Autor.

Após a estabilização da operação dos reatores, nessas últimas condições citadas, iniciou-se a alimentação com o lixiviado de aterro sanitário. O LAS foi coletado na estação de tratamento de esgoto de Jundiaí, onde foi informado que ele era proveniente de um aterro sanitário com características de aterro velho, e armazenado em 2 galões de 10 L, sendo um resfriado (galão em uso) e um congelado visando preservar as suas características. No início do uso de cada galão foi feita uma caracterização geral do lixiviado, incluindo, além da medida de DQO, a DBO; o carbono orgânico total (COT); o nitrogênio amoniacal; os sólidos totais (ST), em suspensão (SS) e dissolvidos (SD) (totais, fixos e voláteis); o teor de ácidos graxos voláteis (AGV's); a alcalinidade; a condutividade e o pH. Todas análises foram feitas seguindo os procedimentos indicados no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2017), e os resultados estão na Tabela 8. A alimentação das CCM's com o LAS se baseou na carga orgânica do efluente sintético (2,25 g DQO/L), sendo necessário diluir o lixiviado em aproximadamente 2 vezes (em média ~ 570 ml de LAS/ L de efluente). Dentre as outras características a única que foi ajustada foi o pH (7,5), através do acréscimo de algumas gotas de ácido clorídrico (40 gotas/L de afluente) (HCl) 6N, utilizando uma pipeta de Pasteur, visando evitar a toxicidade decorrente do elevado teor de amônia, comum em lixiviados, em pH's mais altos. No início da alimentação, ocorreu uma aclimação de 1 mês da seguinte maneira: 4 semanas com aumentos consecutivos de 25% da DQO proveniente do LAS por semana, partindo de 25% (25% - 139 ml de LAS/ L de efluente, 50% - 277 ml de LAS/ L de efluente, 75% - 416 ml de LAS/ L de efluente e 100% - 554 ml de LAS/ L de efluente) e mantendo os nutrientes, metais e micronutrientes e 4 dias com 50% desses para no 5º dia remover todos até o fim do experimento (alimentação apenas com lixiviado dissolvido) (Tabela 9). Na primeira semana ainda foi acrescentado bicarbonato de sódio e cloreto de amônio para deixar o afluente das CCM's com as mesmas características

do efluente sintético final. A partir da 2ª semana de aclimatação iniciou-se o ajuste de pH citado anteriormente devido ao aumento da concentração de nitrogênio amoniacal em relação a composição do afluente anterior das CCM's.

Tabela 8 – Caracterização do lixiviado de cada galão

Característica	Galão 1		Galão 2	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
AGV's (mg ácido acético/L)	66	0,4	81	-
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	9375	-	9339	-
Conductividade (mS/cm)	22,5	-	22,7	-
COT (mg/L)	1372	19	1190	1
DBO (mg/L)	368	8	673	16
DBO/DQO	0,09	-	0,18	-
DQO (mg/L)	4060	53	3836	71
Nitrogênio amoniacal(mg/L)	1910	-	1932	-
pH	8,40	-	8,24	-
SDF(mg/L)	7195	92	7163	64
SDT(mg/L)	9933	35	9233	24
SDV(mg/L)	2738	127	2070	40
SF(mg/L)	7305	92	7310	71
SSF(mg/L)	110	0	147	7
SST(mg/L)	272	14	312	25
SSV(mg/L)	162	14	165	18
ST(mg/L)	10205	21	9545	49
SV(mg/L)	2900	113	2235	21

Fonte: do Autor.

Tabela 9 – Característica do afluente das CCM's durante a transição para alimentação com lixiviado de aterro sanitário

Semana de transição para o LAS	1	2	3	4	5
Percentagem da DQO no afluente das CCM's	25% LAS	50% LAS	75% LAS	100% LAS	100% LAS
Nitrogênio amoniacal (mg de N-NH ₃ /L)	265	529	794	1058	1058
DQO (mg/L)	563	1125	1687,5	2250	2250
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	1299	2598	3897	5196	5196
Volume de Lixiviado por litro de AF (L)	0,139	0,277	0,416	0,554	0,554
Na ₂ HCO ₃ (g/L)	1,215	0	0	0	0
Cloreto de amônio (g/L)	0,652	0	0	0	0
Nutrientes	Com	Com	Com	Com	50% e Sem

Fonte: do Autor.

4.3 Análise da geração de eletricidade

A tensão das células foi medida com um multímetro (Hikari - HM-2030 - TRUE-RMS) 2 vezes por dia 5 dias na semana e 1 vez no final de semana. O valor é calculado pela diferença entre o potencial do cátodo e do ânodo. Foi desenvolvido também um dispositivo de aquisição de dados baseado em “Arduino[®]” (BANCHÓN *et al.*, 2019; KINYUA *et al.*, 2021; POGGI-VARALDO *et al.*, 2017), que mediu as tensões continuamente conectado a um computador, afim de observar tendências e solucionar eventuais problemas na operação. A corrente foi calculada a partir da tensão da célula medida (V) e a resistência externa (R_{ext}), de acordo com a Lei de Ohm ($I = V/R_{ext}$). O potencial catódico foi medido usando um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3M, 200mV contra eletrodo padrão de hidrogênio) colocado na câmara do cátodo, enquanto o potencial do ânodo foi calculado pela diferença entre o potencial da célula e o potencial do cátodo. As densidades de corrente foram normalizadas pelo volume anódico líquido.

As curvas de polarização foram obtidas colocando as CCM's em circuito aberto (resistência externa “infinita”) por pelo menos 12 horas (visando alcançar uma tensão estável), e abaixando a resistência externa, a cada 5 minutos ou após a observação de uma tensão estável (variação de 1%), de aproximadamente 5200 Ω a 6,8 Ω , usando uma caixa de resistores com os seguintes resistores (Ω): 5200, 4210, 2017, 1025, 554, 473, 325, 271, 213, 146, 107; 85,6; 73,5; 52, 40; 30,1; 23,3; 13,4; 10,1 e 6,8. A densidade de potência volumétrica foi normalizada para o volume anódico líquido. Curvas de tensão versus corrente foram plotadas e a resistência interna foi estimada pela inclinação da região linear (LOGAN, 2007a).

A eficiência coulombiana da conversão de matéria orgânica em eletricidade (Equação 1) foi calculada dividindo-se a saída de coulombs pela entrada de coulombs total, com base no consumo de DQO (LOGAN, 2007b) :

$$EC (\%) = \frac{8I}{F.q.\Delta DQO} \quad (1)$$

Onde I é a corrente calculada com base na tensão medida e na resistência externa aplicada; 8 é uma constante baseada na massa molecular do O₂ (aceptor final de elétrons) e no número de elétrons trocados por mol de oxigênio; Δ_{DQO} é a variação de DQO com base nas amostras de afluente e efluente ($g L^{-1}$) (remoção); F é a constante de Faraday ($96485 C mol^{-1}$); e q é a vazão ($L s^{-1}$).

4.4 Análise da redução na carga orgânica

Durante a etapa preliminar, amostras líquidas foram coletadas para efetuar análises frequentes, e para congelamento semanal (com exceção da STF e da saída dos cátodos), do efluente sintético, da STF e das saídas do cátodo e do ânodo dos reatores. No estudo de performance, foi feita a coleta da mesma maneira, contudo, visto a interligação hidráulica dos reatores, foi necessário interromper temporariamente a alimentação das CCM's da saída enquanto se coletava as amostras dos reatores de entrada.

A DQO foi determinada espectrofotometricamente (Agilent Technologies – Cary 60 UV - Vis) seguindo o protocolo de refluxo fechado e a remoção foi calculada pela diferença do afluente e da saída de cada reator, e o pH foi monitorado usando um medidor de pH (Thermo Scientific Dual Star – Orion Triode Low Maintenance pH). A concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi determinada com um oxímetro de sensor óptico (Hach – HQ430d flexi) através da coleta de amostra utilizando um invólucro estanque para o oxímetro (impresso em 3D) (Figura 19) que permite a sucção do líquido da câmara a ser analisada, através da mangueira de borracha amarela localizada na lateral do reator (ver Figura 17), e a devolução sem expor a amostra ao ar. A alcalinidade foi monitorada através do método de titulação e a condutividade através de um condutivímetro (Orion 150 – Conductivity Cell 012210). Os parâmetros, frequências e métodos analíticos estão resumidos na Tabela 10.

Figura 19 – Invólucro do oxímetro impresso em 3D



Fonte: do Autor

Tabela 10 - Parâmetros com frequências e métodos analíticos

Parâmetro	Frequência	Método	Referência do Standard Methods (APHA; AWWA; WEF, 2017)
Alcalinidade	Semanal	Titulação	2320B
Condutividade	Semanal	Eletrométrico	2510B
Demanda química de oxigênio (DQO)	2x na semana	Refluxo fechado, colorimétrico	5220D
pH	3x na semana	Eletrométrico	4500-H+
Oxigênio Dissolvido (DO)	Nas transições de fase	Sensor óptico	4500-O H

Fonte: do Autor.

4.5 Método estatístico para comparação de dados

Para comparar a média de alguns dos dados obtidos foi utilizado o programa Minitab®, visando confrontar os valores de maneira significativa através da verificação da normalidade da série de dados em análise (método Kolmogorov-Smirnov) ($p < 0,05$) e da utilização do método T-Student para comparação entre as amostras 2 a 2. As amostras que não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$ no teste T-Student) foram consideradas réplicas.

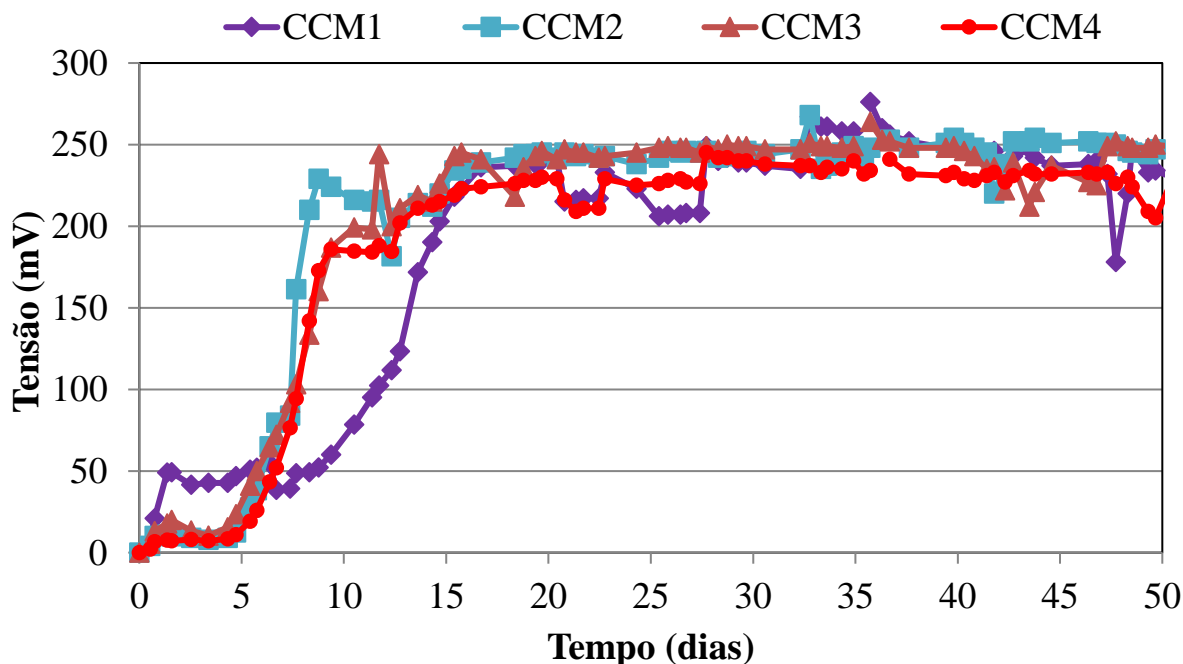
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa preliminar

5.1.1 Partida – Fase 0

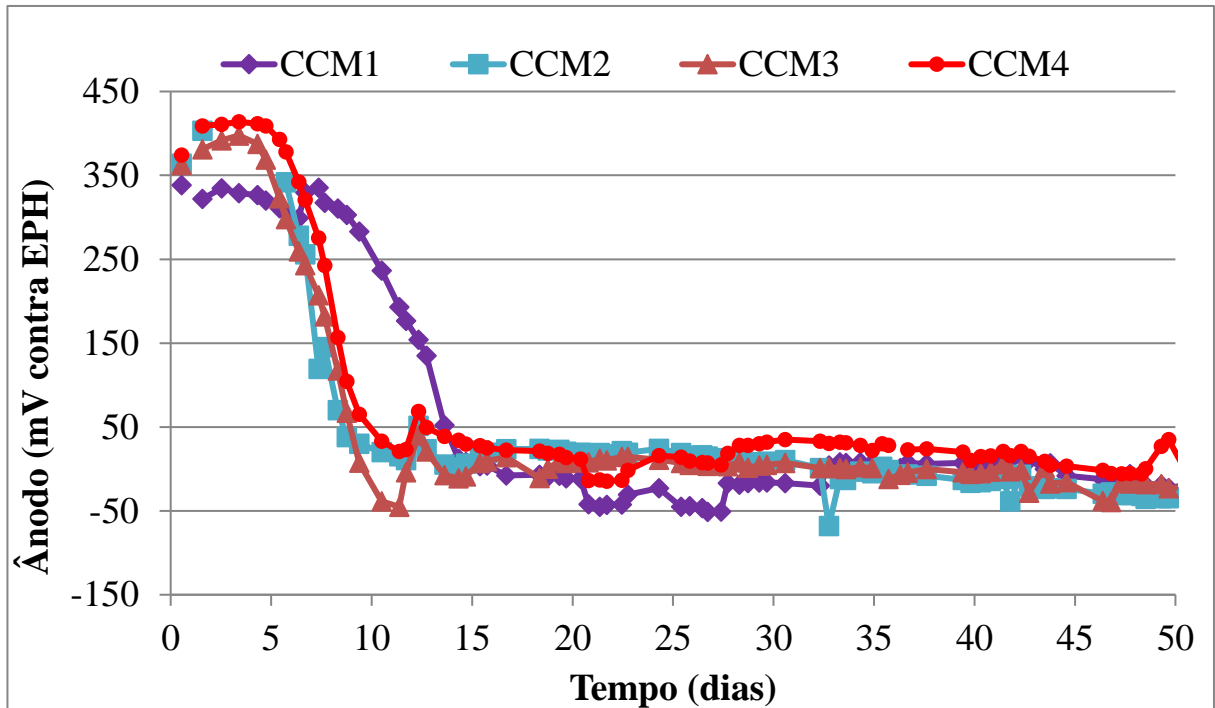
A primeira fase da etapa preliminar durou cerca de 50 dias, onde é visível o surgimento e aumento da tensão das células (Figura 20) e a redução nos potenciais do ânodo das mesmas (Figura 21), onde EPH é o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (potencial do eletrodo de Ag/AgCl + 200). A CCM 1 se distanciou das outras logo nos primeiros 17 dias de operação devido a um incidente (vazamento do líquido interno do eletrodo de referência na câmara anódica) que provocou a troca do ânodo desta célula devido a uma oxidação da tela de aço inox. É perceptível também que os potenciais do cátodo sofreram mais oscilações em relação ao ânodo, principalmente devido a problemas de aeração causados pela obstrução da mangueira porosa que diminuía a quantidade de oxigênio disponível na câmara catódica (Figura 22). Esses problemas no cátodo geralmente impactam diretamente na tensão e nos potenciais do ânodo das CCM's, como é perceptível na CCM 1, por exemplo, entre os dias 25 e 30 de operação. Além disso, a remoção de matéria orgânica também foi impactada como é visível na Figura 23. Nesta mesma figura, no dia 12 de operação, ocorreu um problema na coleta das amostras o que provocou uma remoção mais elevada.

Figura 20 – Tensão das CCM's na primeira fase da etapa preliminar



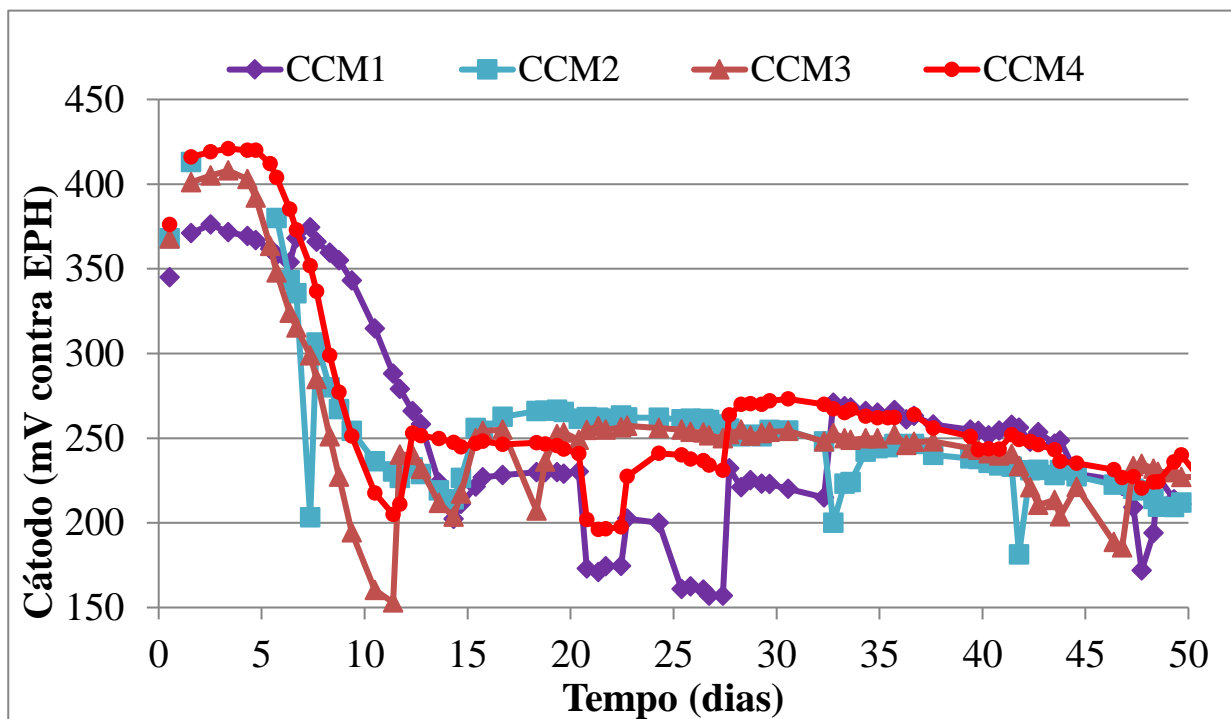
Fonte: do Autor

Figura 21 – Potencial dos ânodos das CCM's na primeira fase da etapa preliminar



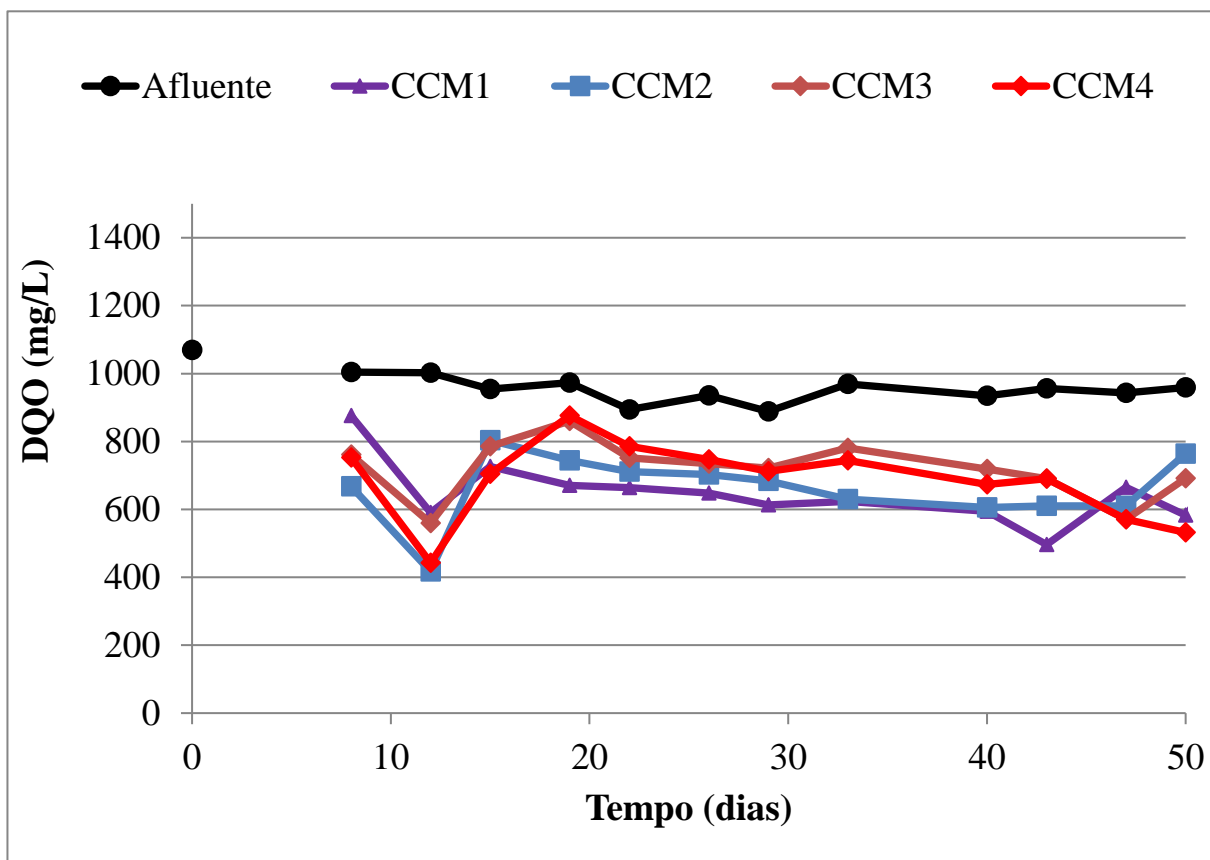
Fonte: do Autor

Figura 22 – Potencial dos cátodos das CCM's na primeira fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

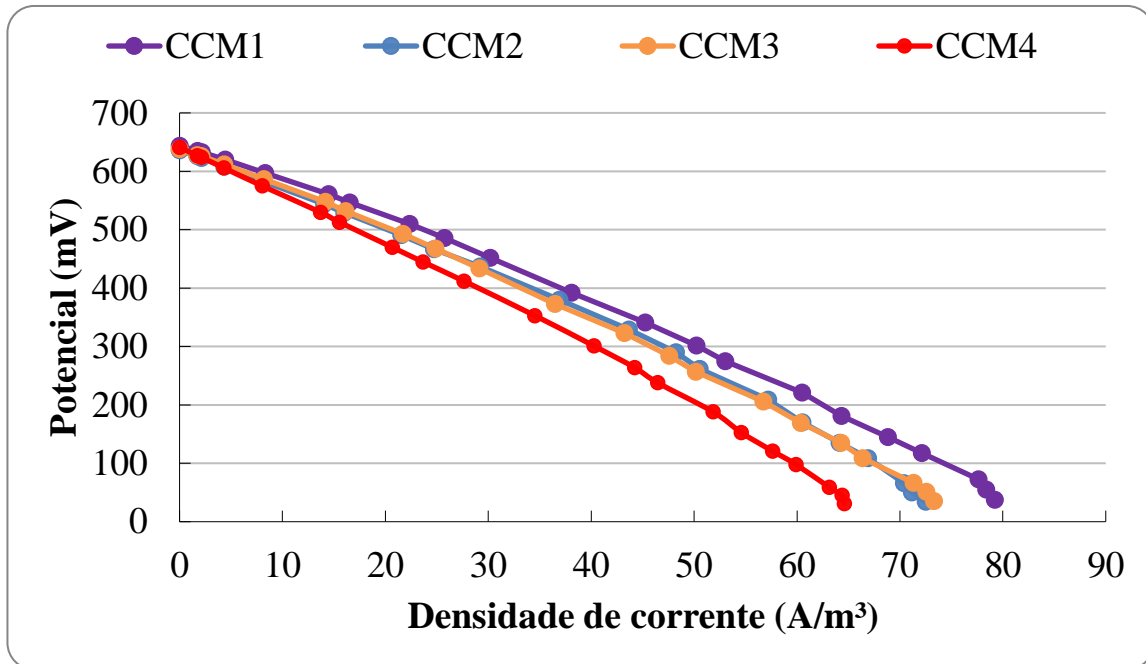
Figura 23 – DQO da saída das CCM's e do afluente na primeira fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

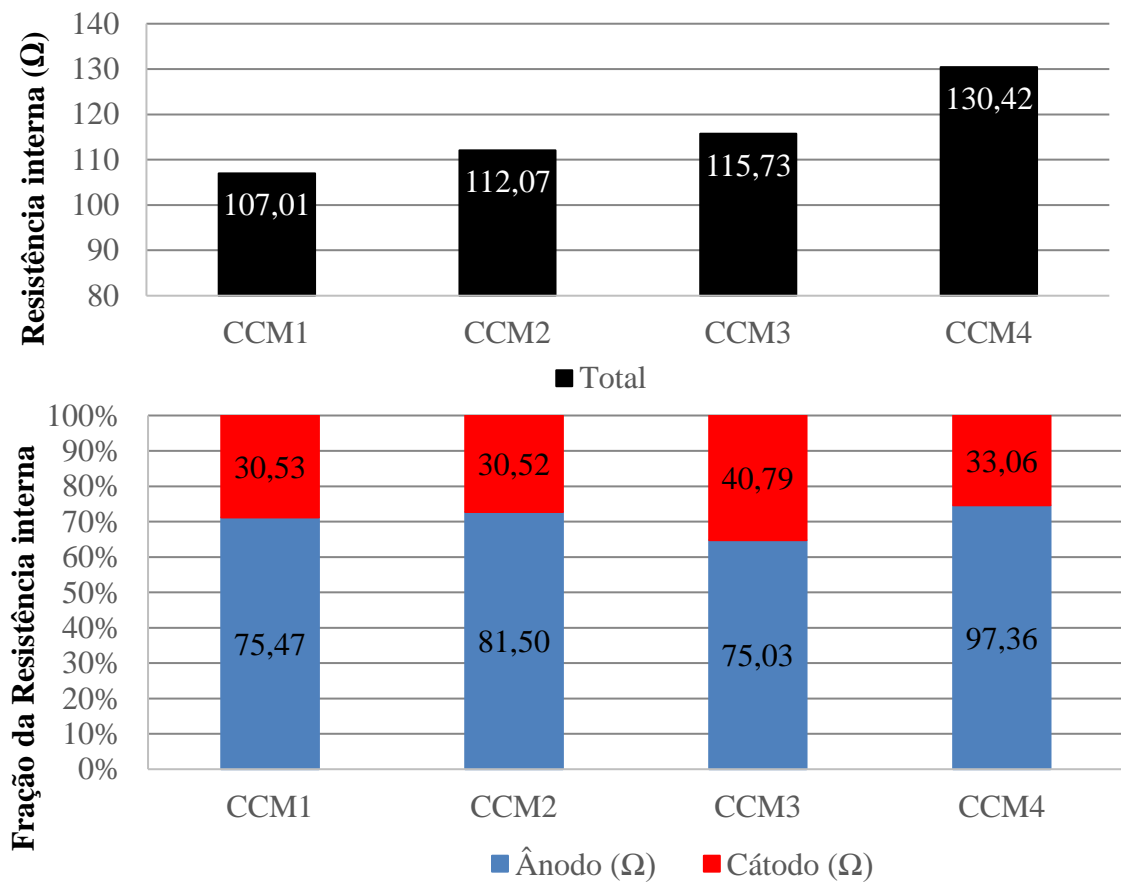
Ainda nesta fase, foram traçadas curvas de polarização (Figura 24), no dia 35 de operação, para determinar as resistências internas iniciais dos reatores (Figura 25) e suas densidades máximas de potência (Figura 26). Também foram registradas as tensões de circuito aberto (TCA) (Figura 27) visando comparar com o potencial máximo teórico alimentando o reator com acetato e utilizando oxigênio como acceptor final de elétrons (~ 1,1 V) (LOGAN, 2007b). Fica perceptível que o cátodo é o fator limitante nesse momento visto que os potenciais não alcançam nem a metade do potencial teórico (~ 0,8 V) enquanto os potenciais do ânodo ficaram bem mais próximos do seu valor teórico (~ -0,3 V). Uma das condições para alcançar a máxima produção de energia é que a resistência interna seja igual a resistência externa (LOGAN, 2007b). Como a resistência externa selecionada foi de 100 Ω , então os sistemas estão próximos da condição e de melhor performance, sendo a CCM 4 a mais distante e a CCM1 a mais próxima, o que fica explícito pelos valores calculados de densidade máxima de potência que foram de 12,18 e 15,42 W/m³, respectivamente.

Figura 24 – Curva de polarização das CCM's na primeira fase da etapa preliminar



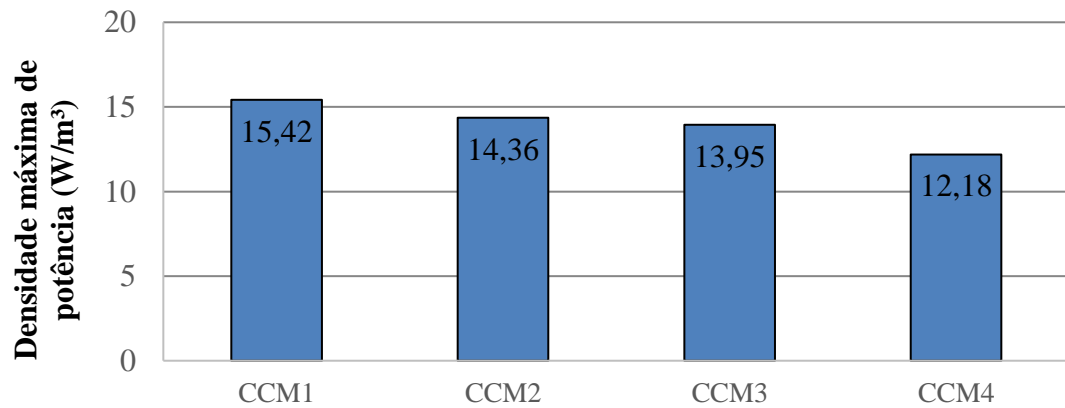
Fonte: do Autor

Figura 25 – Resistências internas das CCM's na primeira fase da etapa preliminar



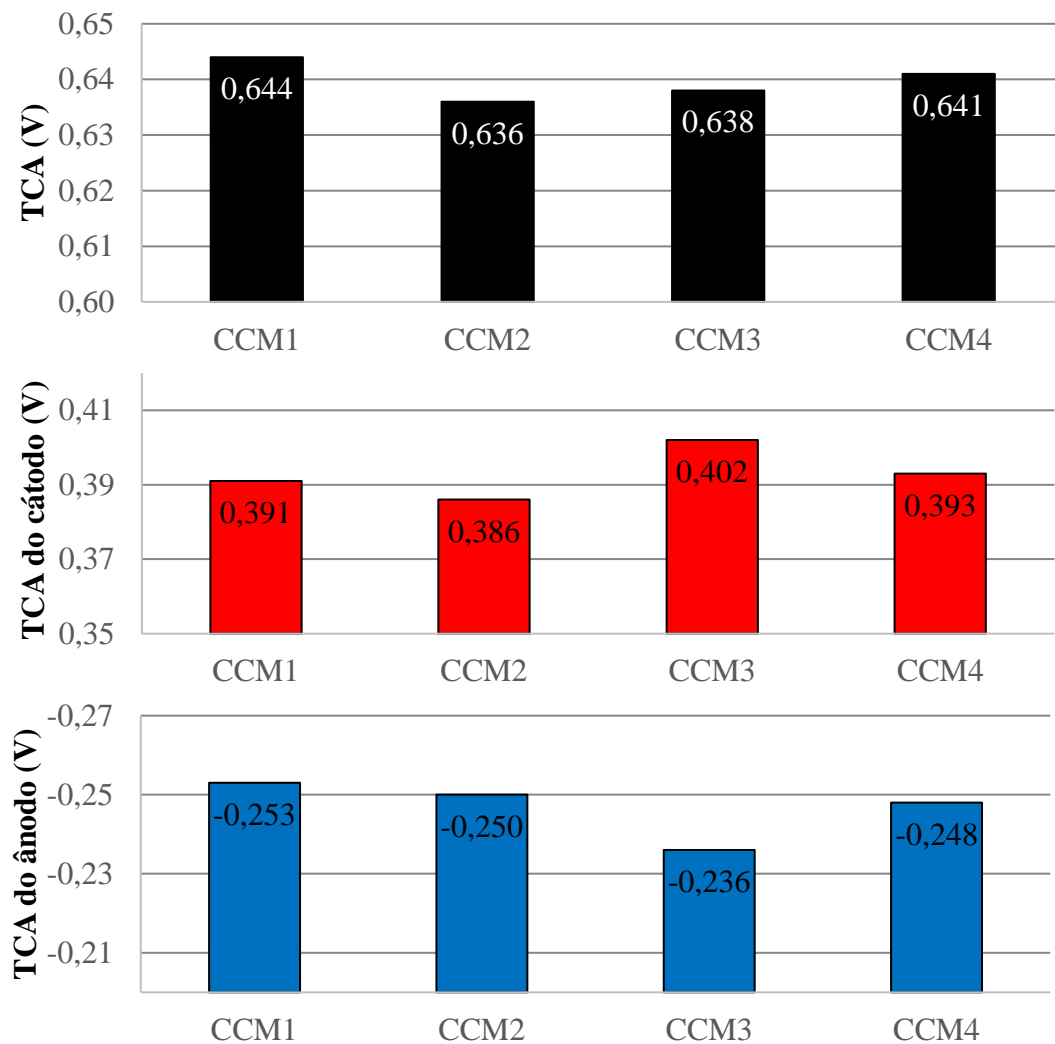
Fonte: do Autor

Figura 26 – Densidade máxima de potência das CCM's na primeira fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

Figura 27– Tensão de circuito aberto das CCM's na primeira fase da etapa preliminar

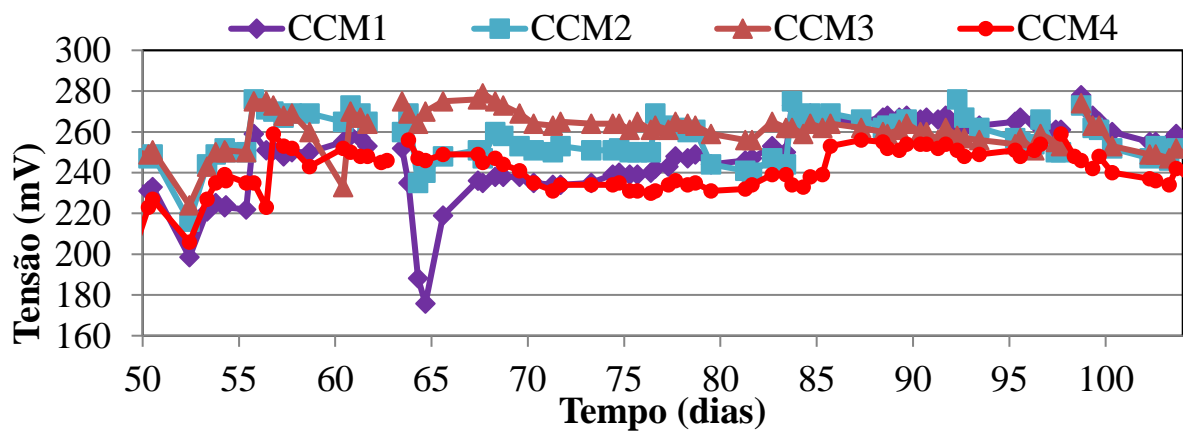


Fonte: do Autor

5.1.2 Estabilização da operação das CCM's – Fase 1

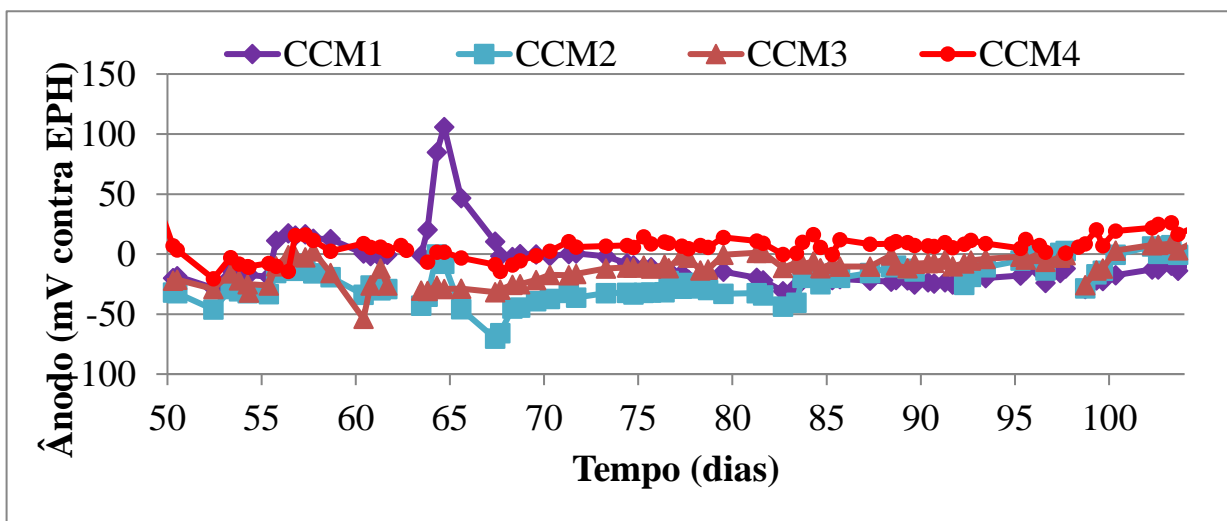
Já a segunda fase da etapa preliminar durou cerca de 54 dias, onde se observa uma estabilização nas diferenças de potencial das CCM's (Figura 28), nos potenciais dos ânodos (Figura 29) mas principalmente nos potenciais dos cátodos (Figura 30) a partir do dia 67 de operação, quando foram trocados os difusores de ar, e a partir do dia 84 de operação, quando foram trocados os cátodos, seguindo a metodologia descrita no final da seção 4.1. No dia 52 de operação ocorreu uma queda na eletricidade do laboratório por um período o que levou a falta de alimentação dos reatores e a queda de todas tensões e um aumento no potencial dos ânodos (prejudicial). No dia 64 de operação ocorreu um entupimento da mangueira de alimentação da CCM 1 o que justifica a queda na sua tensão e um aumento no potencial de seu ânodo.

Figura 28 – Tensão das CCM's na segunda fase da etapa preliminar



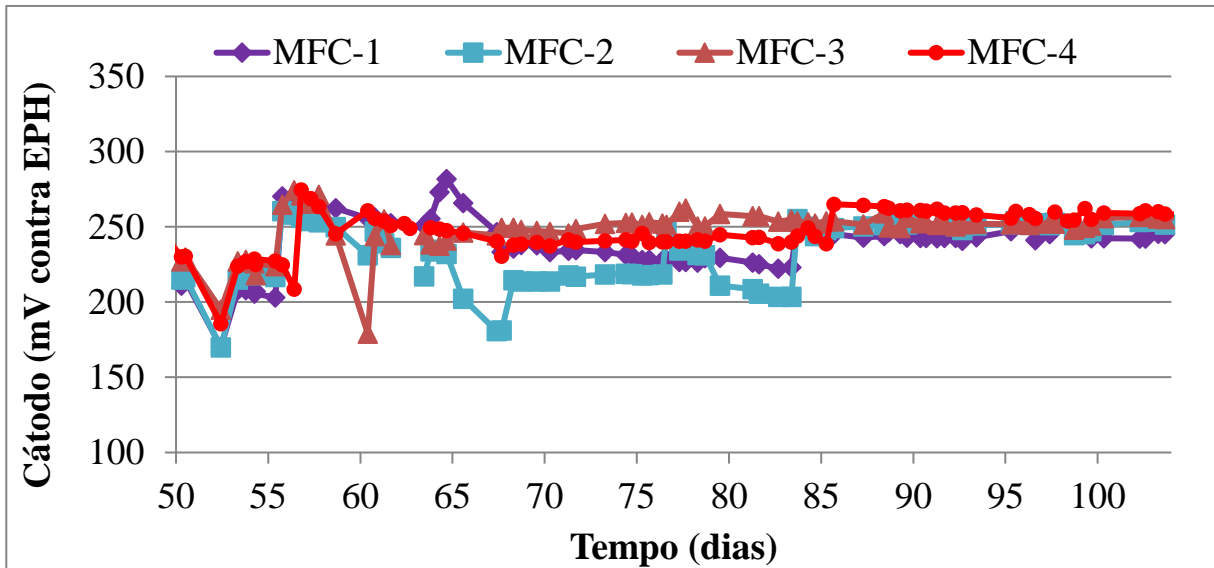
Fonte: do Autor

Figura 29 – Potencial dos ânodos das CCM's na segunda fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

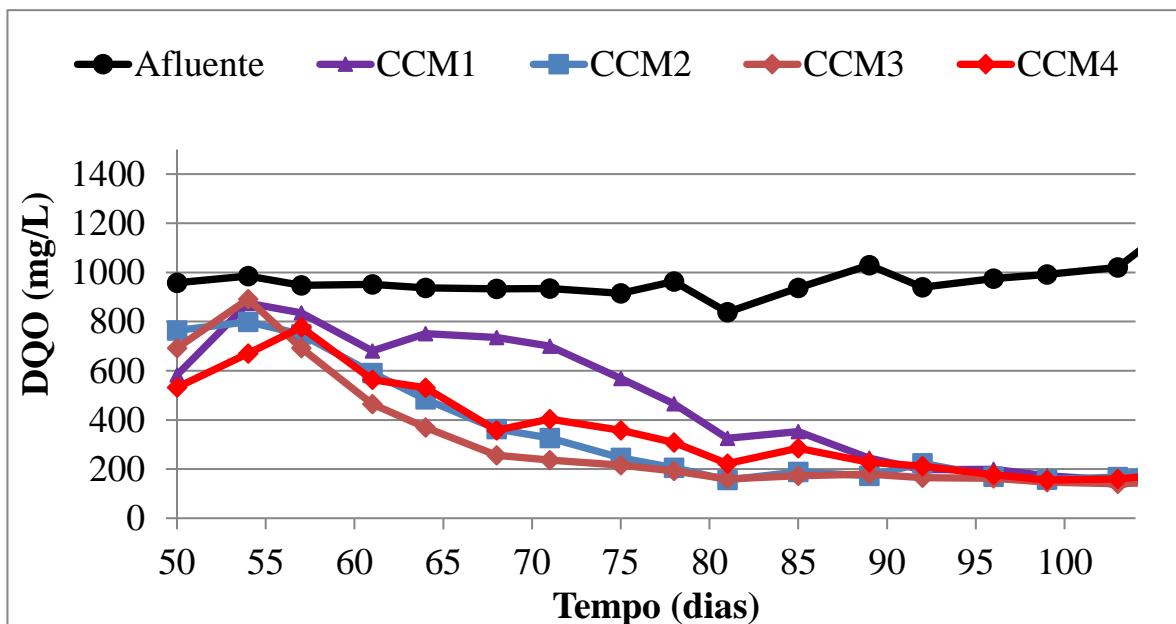
Figura 30 – Potencial dos cátodos das CCM's na segunda fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

Fica visível que os ajustes e trocas dos cátodos e dos seus aeradores estabilizaram a operação dos reatores e aprimoraram a remoção de matéria orgânica (remoção de ~ 85% da DQO a partir do dia 99 de operação) (Figura 31), provavelmente pela melhora no contato elétrico dos eletrodos, aumento da área superficial dos carvões e pela disponibilidade mais contínua de oxigênio dissolvido na câmara catódica.

Figura 31 – DQO da saída das CCM's e do afluente na segunda fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

Nessa fase foram realizadas 2 rodadas de curvas de polarização: uma com 62 dias de operação e outra com 98 dias de operação (Figura 32). Percebe-se um aprimoramento na performance da CCM 4 e uma piora na CCM 1 na primeira curva e uma melhora nas CCM's 2 e 3 na primeira curva, com uma leve piora na segunda curva. Isso fica explícito na máxima densidade de potência dessas curvas (Figura 33) comparando com os valores com os obtidos na curva anterior, com exceção da CCM 1 que aumentou ao longo das curvas.

Figura 32 – Curvas de polarização das CCM's na segunda fase da etapa preliminar nos dias 62 e 98 de operação

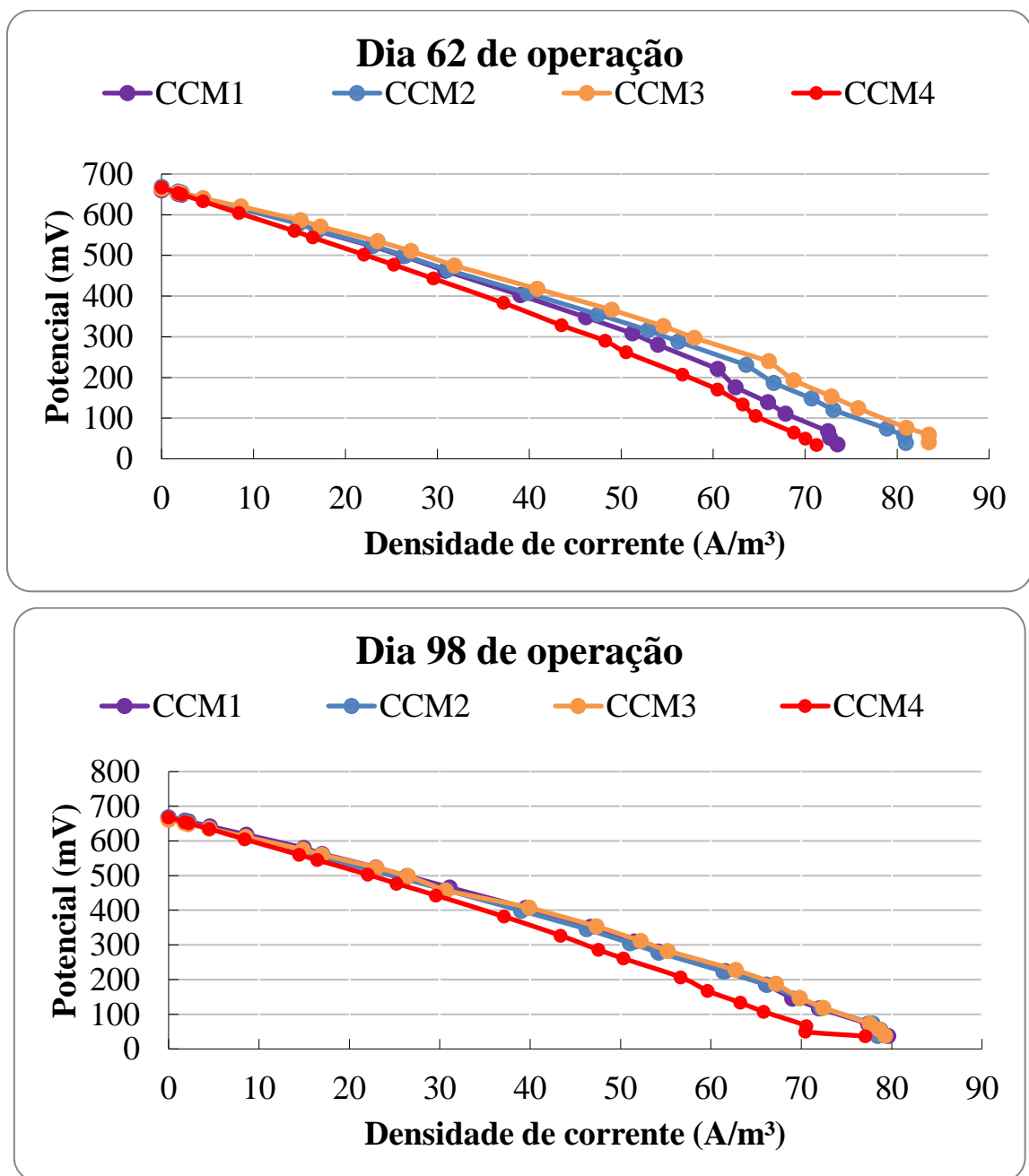
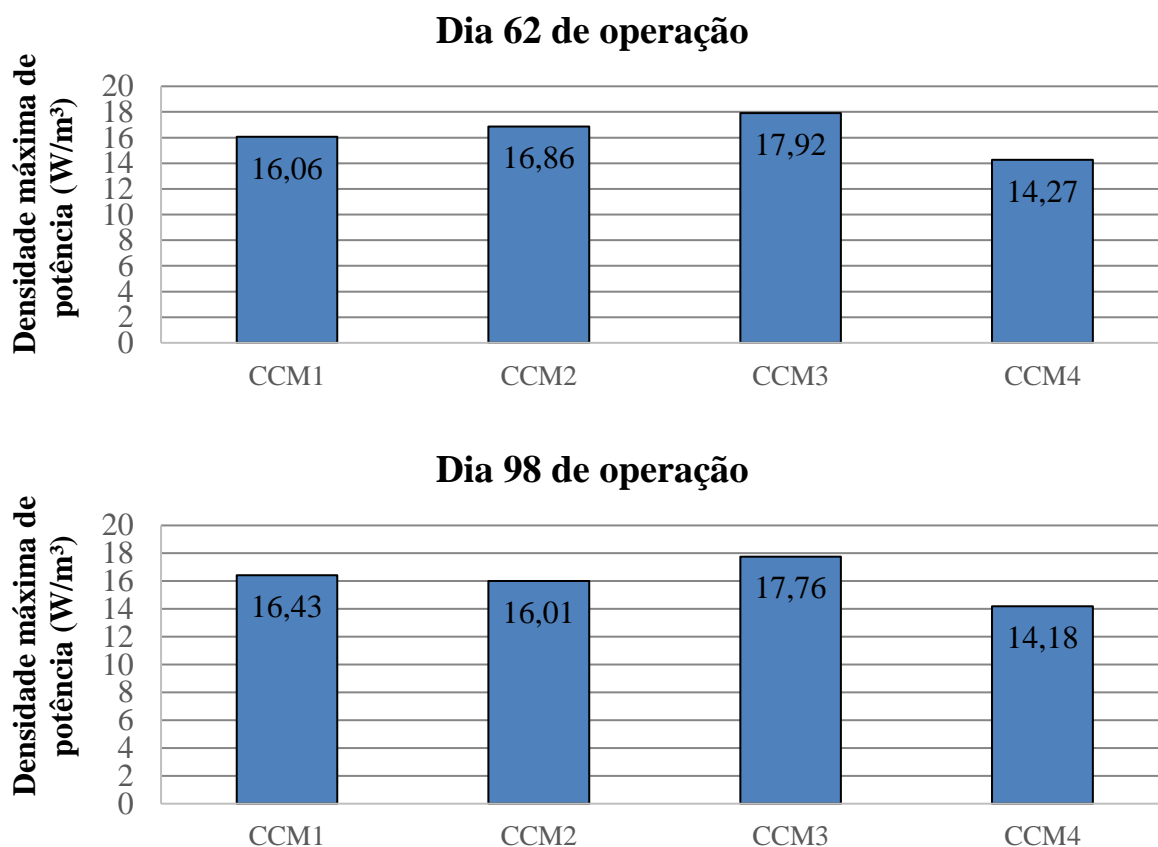


Figura 33 – Densidade máxima de potência das CCM's na segunda fase da etapa preliminar nos dias 62 e 98 de operação

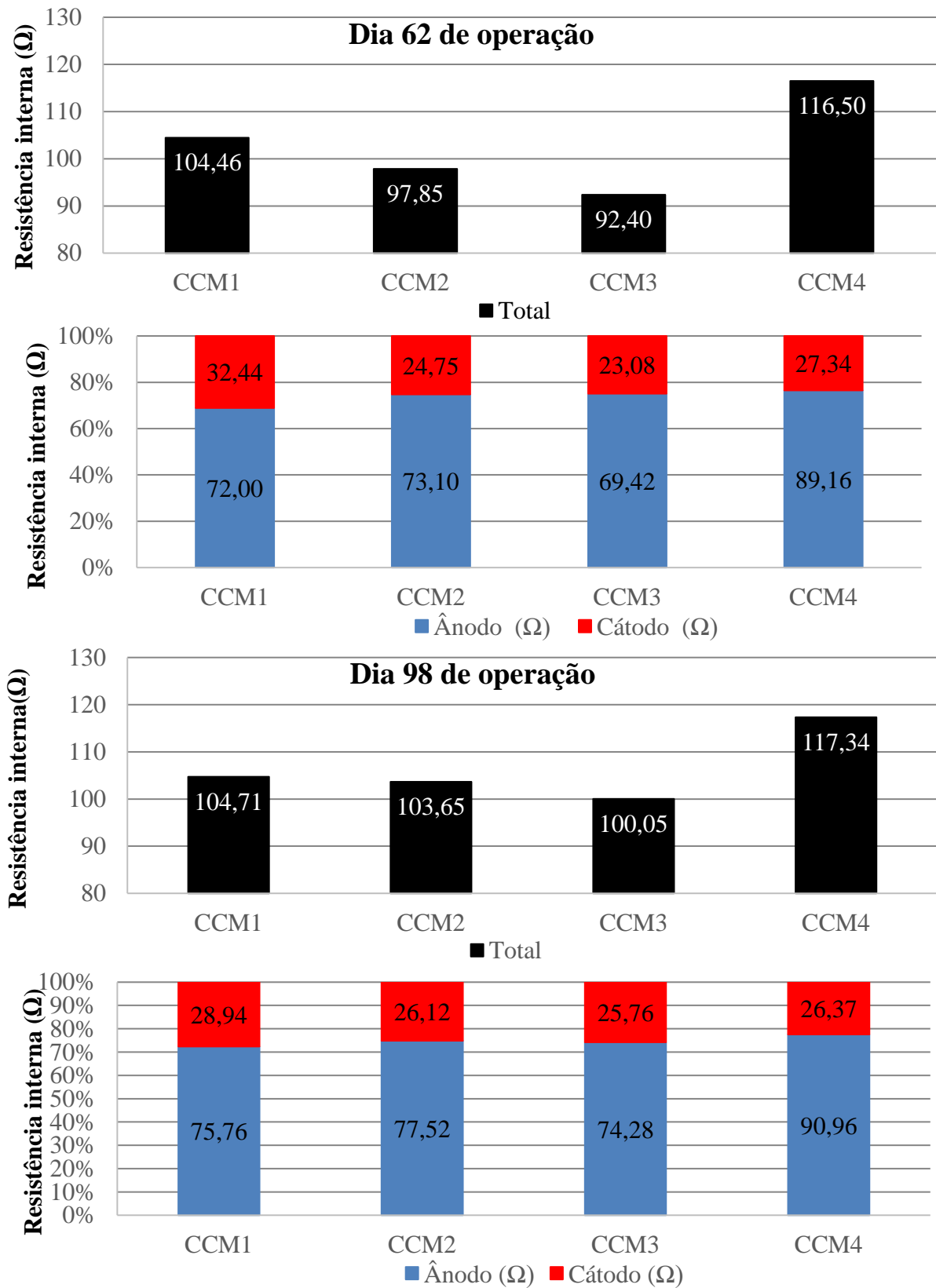


Fonte: do Autor

O aumento na densidade de potência máxima da CCM 1 fica justificada pela diminuição na sua resistência interna em relação a curva da fase anterior, aproximando-a da resistência externa, como fica visível na Figura 34. As outras afirmações em relação as curvas de polarização e as densidades máximas de potência também se explicam pelas alterações nas resistências internas dos reatores, mostradas nessa mesma figura. Além disso, é importante observar a estabilidade e a padronização na resistência do cátodo após as alterações citadas anteriormente, além de sua diminuição no caso da CCM 1.

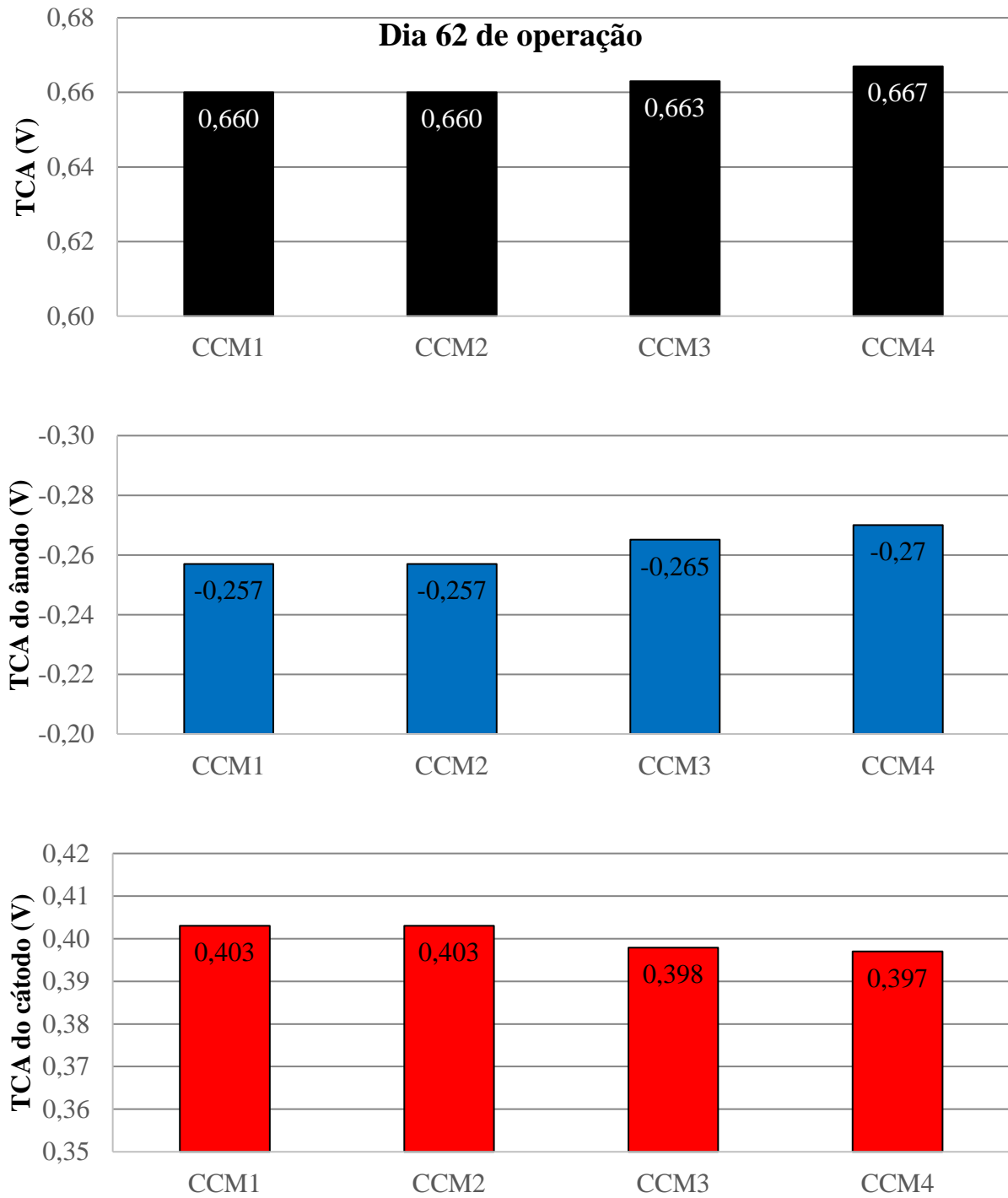
Em relação às tensões de circuito aberto, são visíveis os seus aumentos que são fruto não só do desenvolvimento do biofilme devido a estabilização da operação (diminuição dos potenciais do ânodo – benéfico), como dos ajustes e trocas dos cátodos e seus aeradores que elevaram os potenciais desse eletrodo, fazendo todos alcançarem pelo menos metade do potencial teórico de 0,8 V, como é mostrado nas Figuras 35 e 36.

Figura 34 – Resistências internas das CCM's na segunda fase da etapa preliminar nos dias 62 e 98 de operação



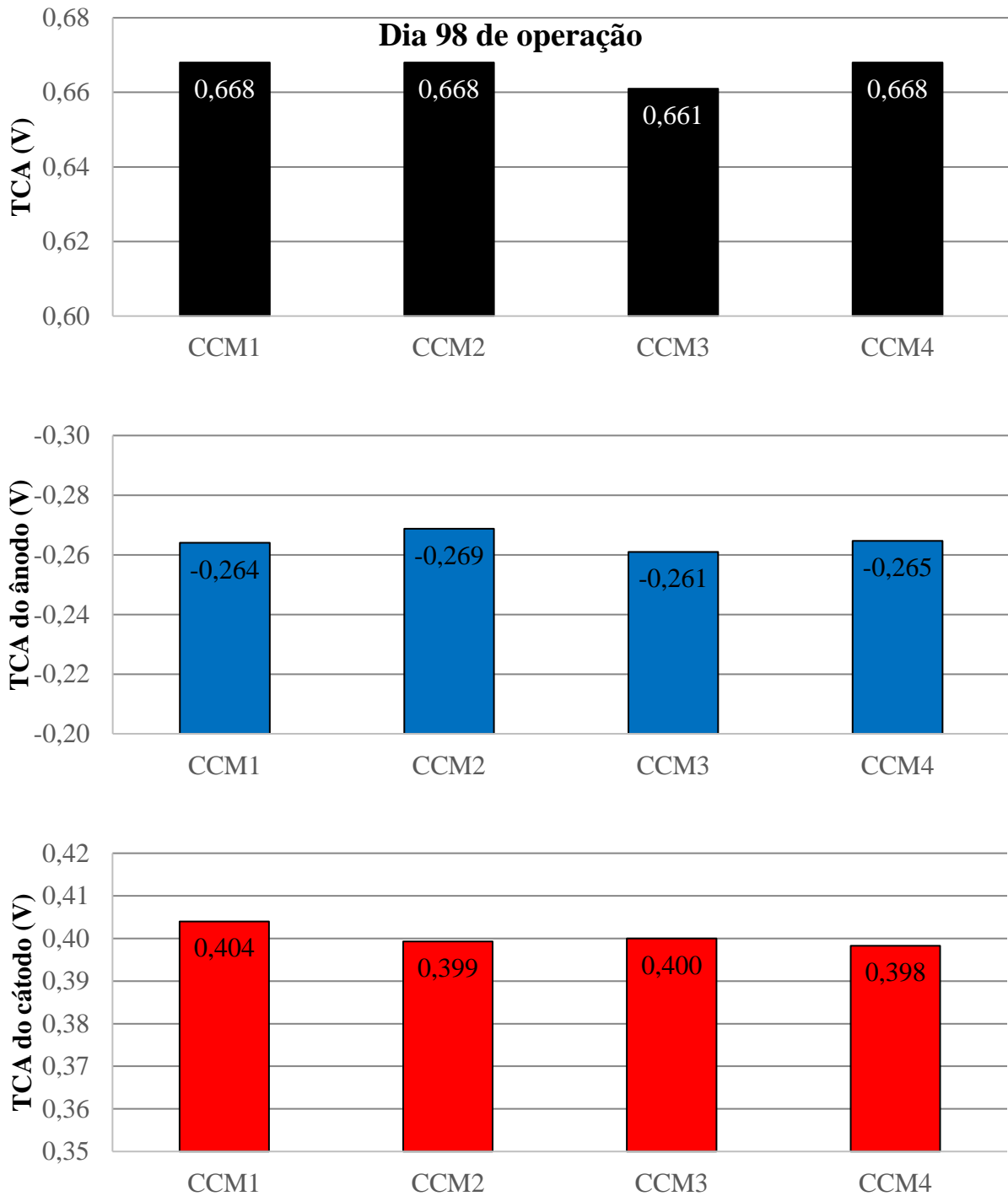
Fonte: do Autor

Figura 35 – Tensões de circuito aberto (dia 62 de operação) das CCM's na segunda fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

Figura 36 – Tensões de circuito aberto (dia 98 de operação) das CCM's na segunda fase da etapa preliminar



Fonte: do Autor

5.2 Etapa de análise de performance

5.2.1 Fase 2 – Interligação hidráulica e aumento do carregamento orgânico

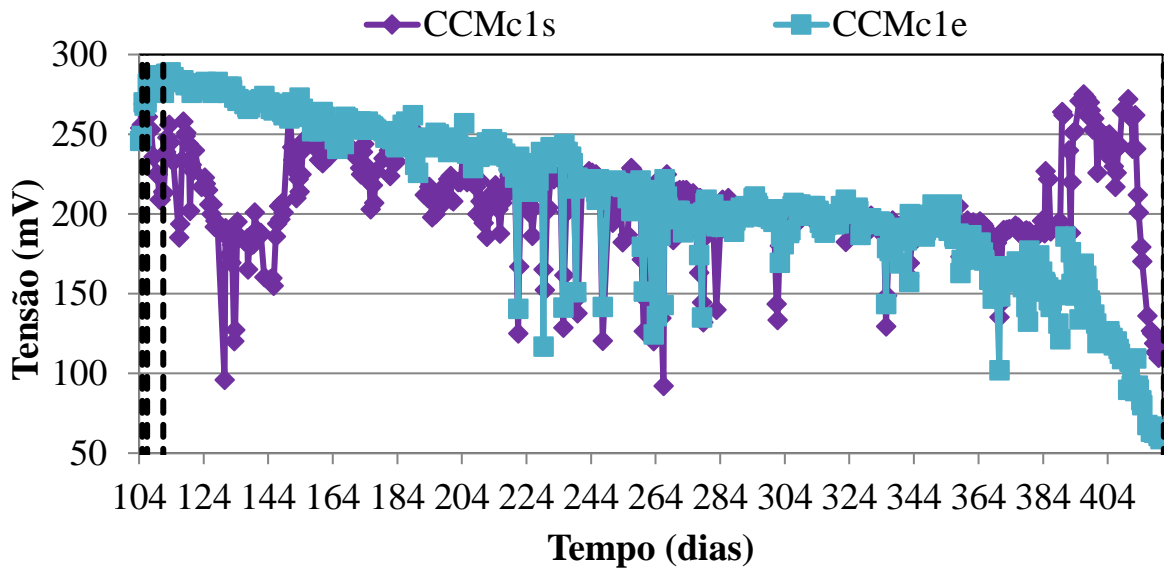
A fase 2 de operação durou cerca de 316 dias (fase de maior duração) devido à demora de estabilização dos sistemas provocada por uma série de problemas operacionais e que serão explicados no decorrer desta seção. Como descrito na seção 4.2.3, a etapa de análise de performance se inicia com 3 alterações determinantes e consecutivas: aumento em 50% da DQO do afluente (1500 mg/L) (dia 105 de operação), interligação hidráulica das CCM's com aumento em 50% da vazão (8,745 mL/h) de afluente e STF (dia 106 de operação) e 2º aumento em 50% da DQO do afluente (2250 mg/L) (dia 111 de operação).

A 1ª e a 2ª alteração provocaram, respectivamente, um aumento da tensão de todas as unidades, devido a elevação da carga orgânica, e o distanciamento das tensões das unidades de saída, que tiveram uma redução aguda da carga orgânica (alimentação com o que sobrou da unidade de entrada), em relação as unidades de entrada em ambos os conjuntos das CCM's em cascata, como é visível na Figura 37 e 38. A 3ª alteração teve o objetivo de alimentar a CCM de entrada com uma carga orgânica maior que sua capacidade de remoção para que sobrasse mais alimento para a CCM de saída.

Em seguida, ocorre uma tentativa de melhorar a operação dos sistemas, visando aprimorar a interligação entre os reatores através da bomba peristáltica (bombeando da saída do reator de entrada para a entrada do reator de saída). Porém, essa alteração provocou uma piora no sistema, provavelmente devido ao bombeamento do gás presente no headspace em vez do líquido de alimentação, como fica explícito nas tensões das unidades de saída do dia 117 ao dia 126, quando a interligação foi removida da bomba. Após isso, foram verificados alguns problemas na interligação hidráulica (Figura 39), principalmente em relação a saída de biogás próxima a mangueira de poliuretano azul (o líquido tendia a sair pela saída de gás em vez de alimentar o reator), e esta foi trocada por uma conexão sem ângulos retos e apenas com uma saída de biogás (Figura 40) no dia 150 de operação.

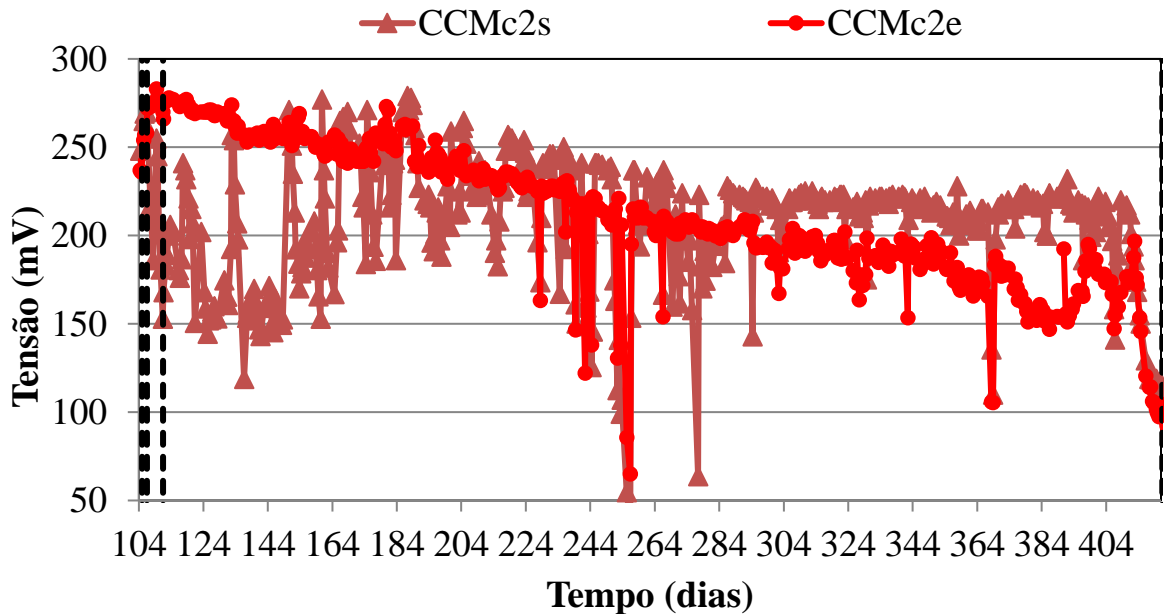
Nessa fase é possível observar várias quedas agudas nas tensões com alguns picos consecutivos nas CCM's de saída devido a obstrução das entradas de alimentação desses reatores, além de problemas de vazamento dos reatores durante as análises de OD, onde algumas vezes foram seguidos de injeção de afluente para não deixar as CCM's sem alimentação.

Figura 37– Tensão das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance



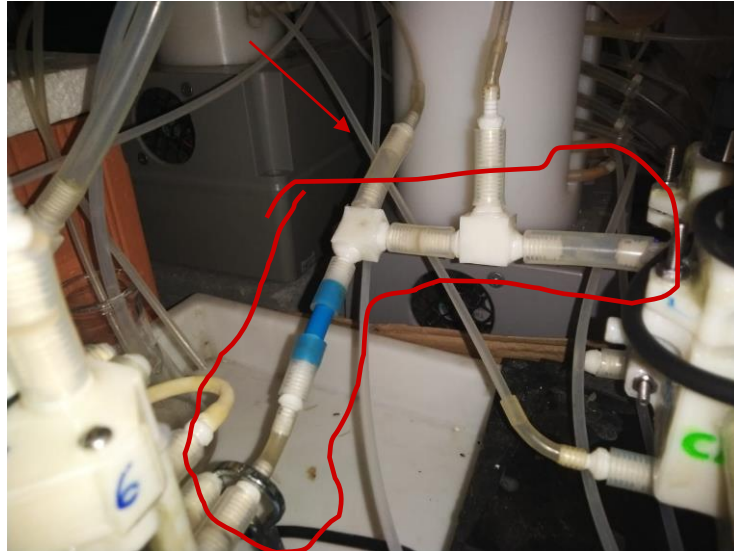
Fonte: do Autor

Figura 38– Tensão das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance



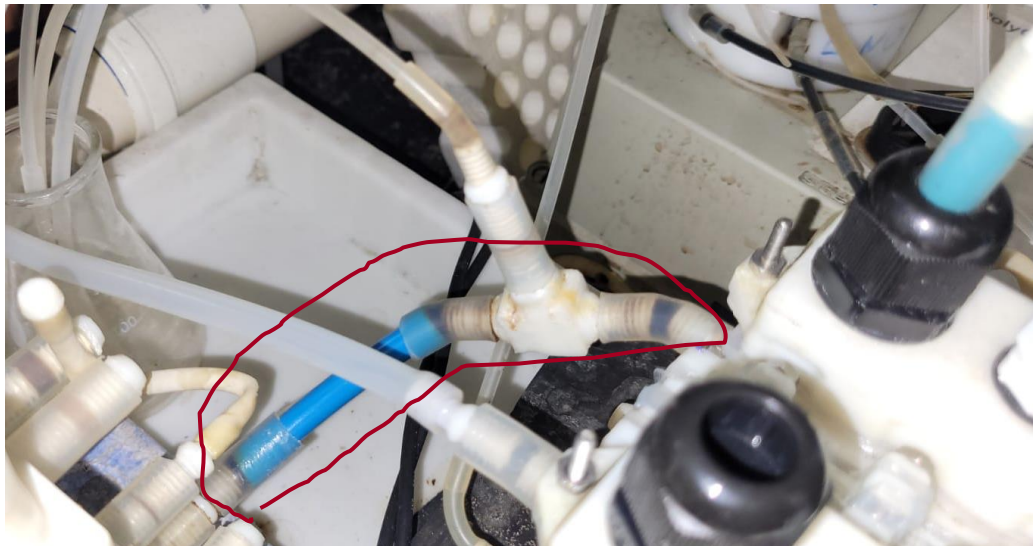
Fonte: do Autor

Figura 39 – Conexão hidráulica inicial entre as CCM's de entrada e saída



Fonte: do Autor

Figura 40 – Conexão hidráulica final entre as CCM's de entrada e saída



Fonte: do Autor

Menos frequentemente, os reatores de entrada também tinham sua entrada obstruída, mas isso se tornou recorrente quando houve uma troca na bomba peristáltica (do dia 217 ao 285 de operação), devido ao início de outro experimento, onde a mangueira da bomba nova tinha um diâmetro muito pequeno ($\sim 0,25$ mm) para atender a vazão do experimento sem alteração, e acabava por ficar obstruída frequentemente devido a presença de biofilme nas mangueiras. Outro problema dessa bomba era a dificuldade de padronizar a vazão entre os canais devido não só as obstruções como aos ajustes adicionais de pressurização das

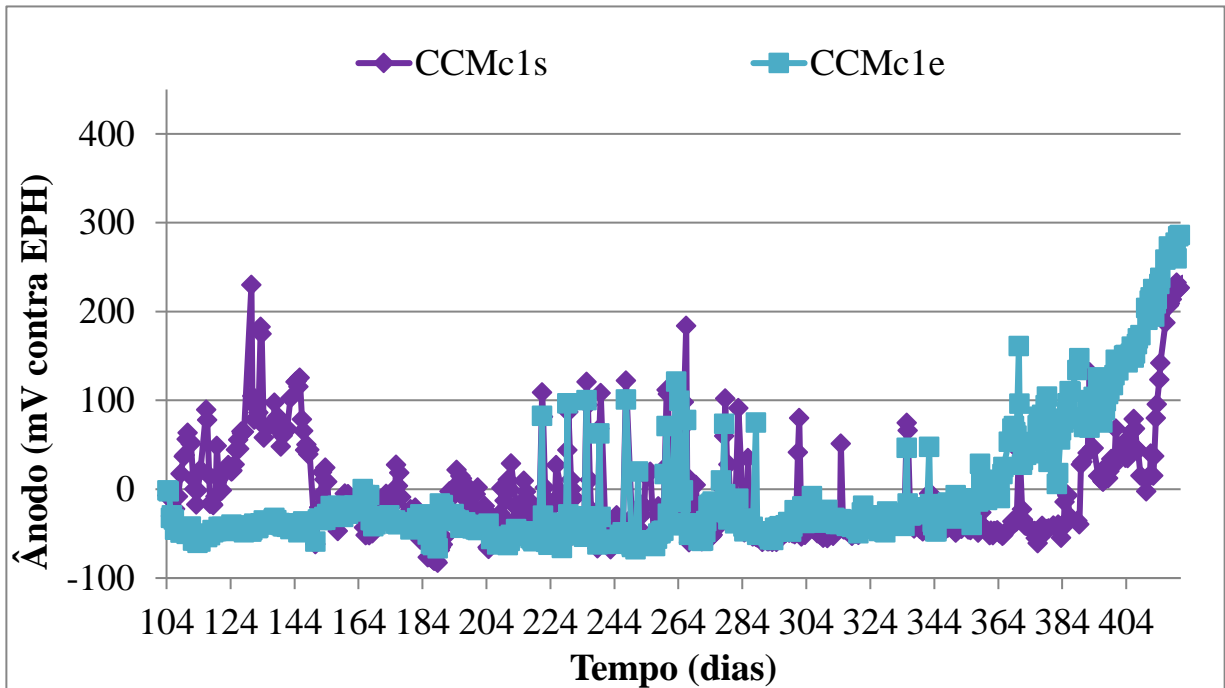
mangueiras da bomba como também as trocas dessas mangueiras. No dia 285 de operação foi feita a troca por uma bomba similar a primeira, da mesma marca (Provitec) de um modelo antigo, e fica perceptível uma maior estabilização na tensão de todos os reatores.

É interessante observar a tendência de queda na tensão de todos os reatores, principalmente nas CCM's de entrada, pois existem 2 fatores principais que podem justificar isso: uma diminuição na performance dos ânodos devido ao excesso de matéria orgânica (ÖZKAYA *et al.*, 2013) possivelmente provocada pela competição pelo substrato, a exemplo das bactérias metanogênicas, como mostrado na Figura 6; e o outro é a diminuição na performance do cátodo. O primeiro fator não se observa muito nitidamente nos ânodos do conjunto 1 (Figura 41) que permanecem relativamente estáveis, porém no conjunto 2 ocorre um maior impacto (Figura 42) observando-se um aumento no potencial do ânodo na unidade de entrada. O segundo fator aparenta ser o mais importante como é visível nos potenciais dos cátodos de ambos os conjuntos em queda, nas Figuras 43 e 44. Esses fatores também impactaram, de maneira sutil a remoção de matéria orgânica (CCMc1e:78 → 74%; CCMc1s:55 → 58%; c1:90 → 89%; CCMc2e:85 → 70%; CCMc2s:59 → 56%; c2:89 → 87%) como é possível observar nas Figuras 45 e 46.

Buscando uma justificativa para o 2º fator, no dia 375 de operação os cátodos foram removidos temporariamente dos reatores e foi realizada uma limpeza (Figura 47) em todos os cátodos através dos seguintes passos: os cátodos foram imersos em um banho com ultrassom, utilizando água destilada aquecida, por 30 minutos, depois por mais 20 minutos e por fim por mais 10 minutos sempre descartando o líquido em cada intervalo e repondo a água destilada quente. Não foi observado um resultado expressivo dessa ação, então no dia 389 de operação foi feito um teste trocando o pior cátodo (CCMc1s) por um novo (massa de CAG = 6,196 g), e é expressivo o aumento na tensão dessa CCM e no potencial do seu cátodo.

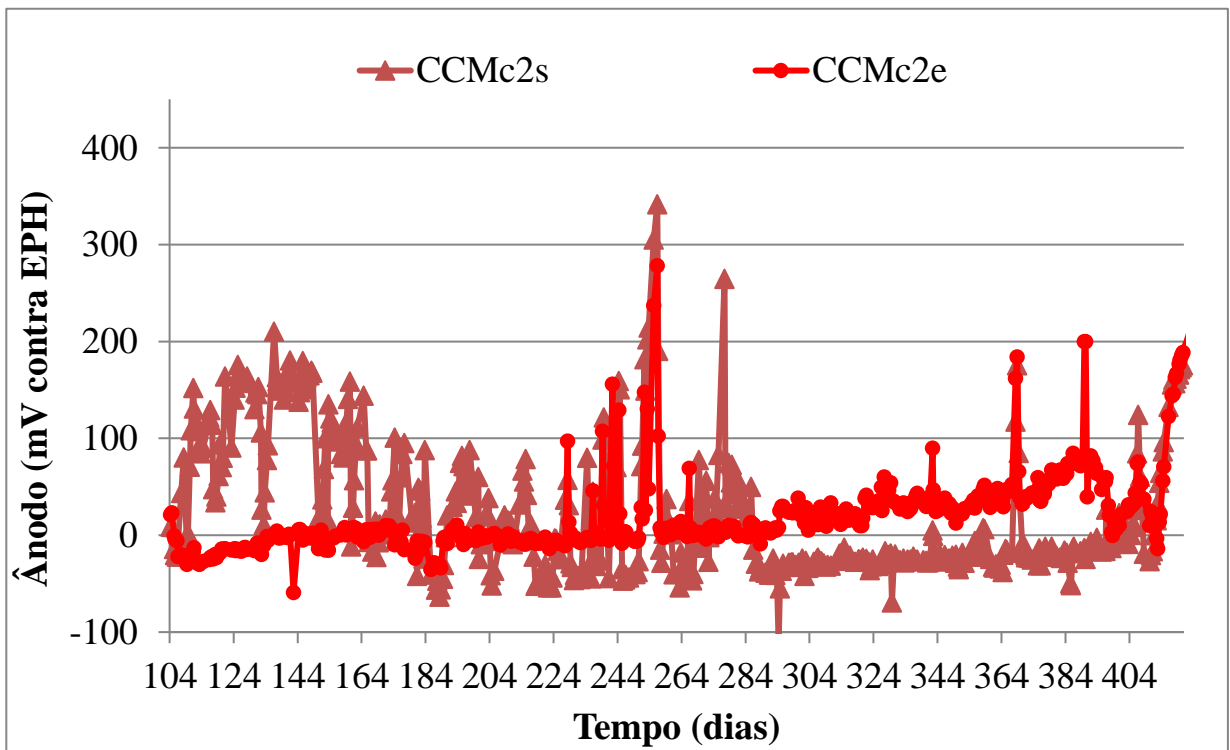
Logo em seguida, no dia 391 de operação iniciou-se a transição para alimentação com o lixiviado de aterro sanitário, seguindo a Tabela 9, apresentada na seção 4.2.3, o que de início tem impacto sutil nos reatores, mas a partir do dia 412 de operação, quando 100% da DQO é fornecida pelo LAS, o resultado é uma redução exponencial nas tensões das CCM's e em sua remoção de matéria orgânica.

Figura 41 – Tensão dos ânodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance



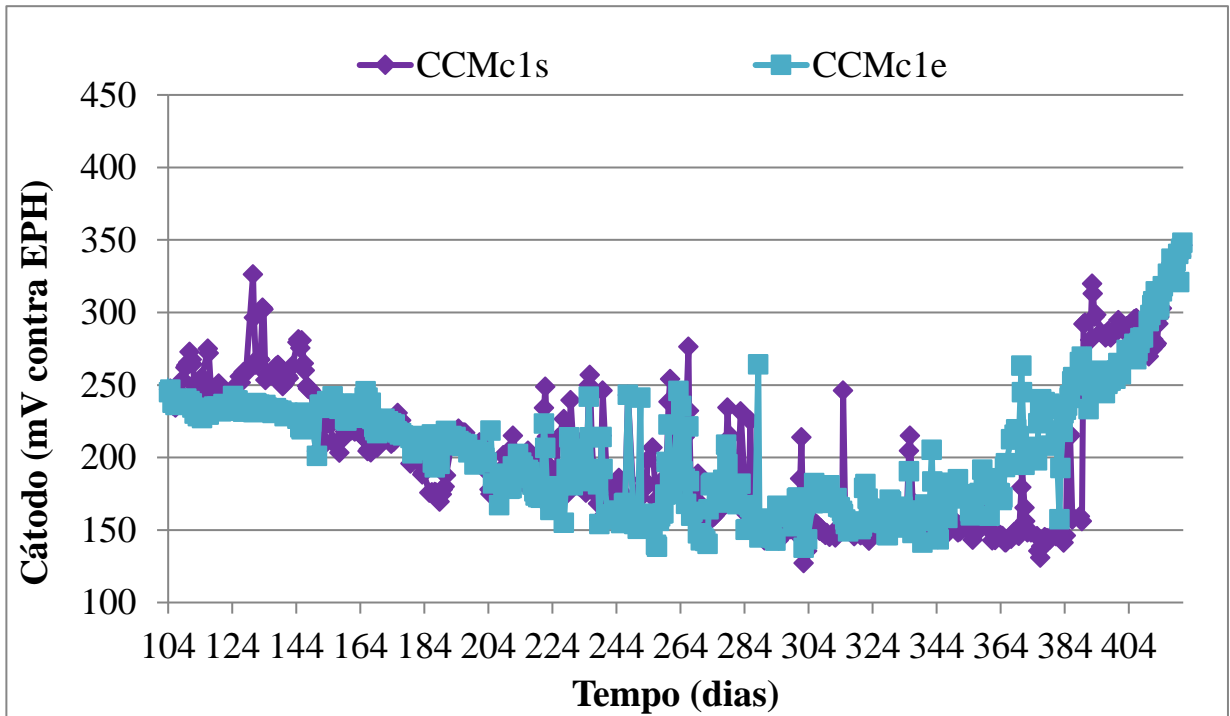
Fonte: do Autor

Figura 42 – Tensão dos ânodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance



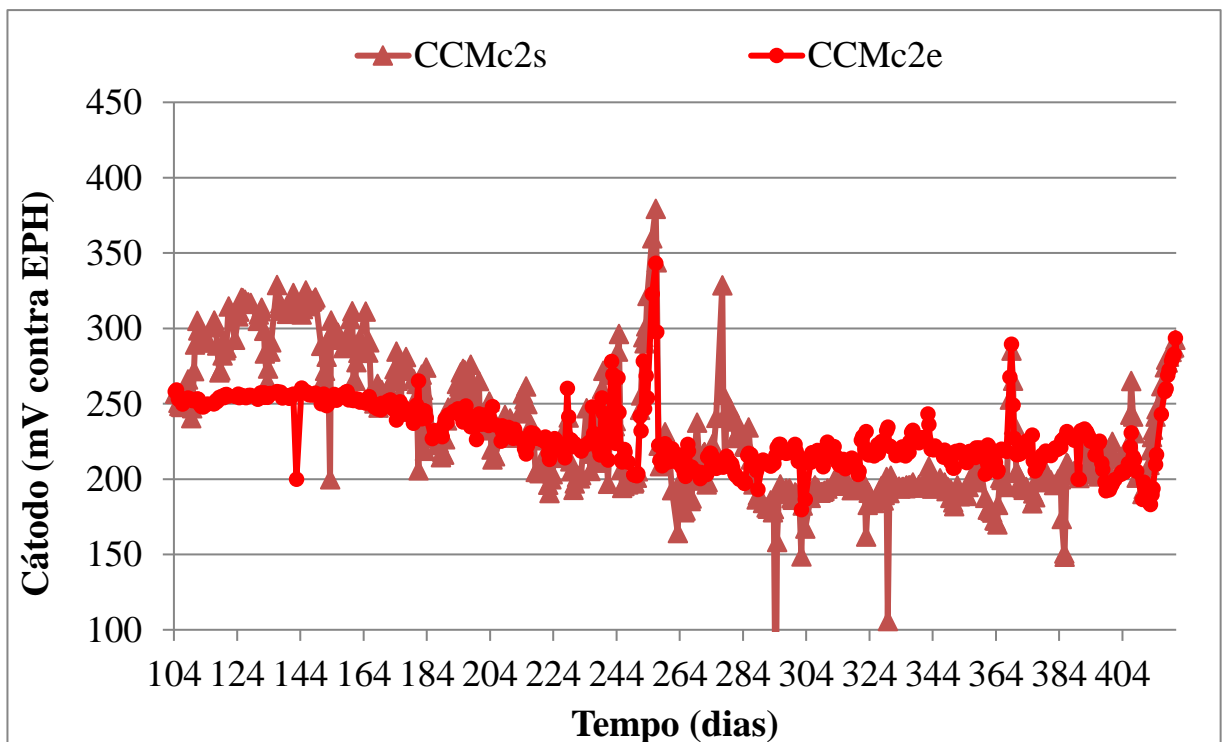
Fonte: do Autor

Figura 43 – Tensão dos cátodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance



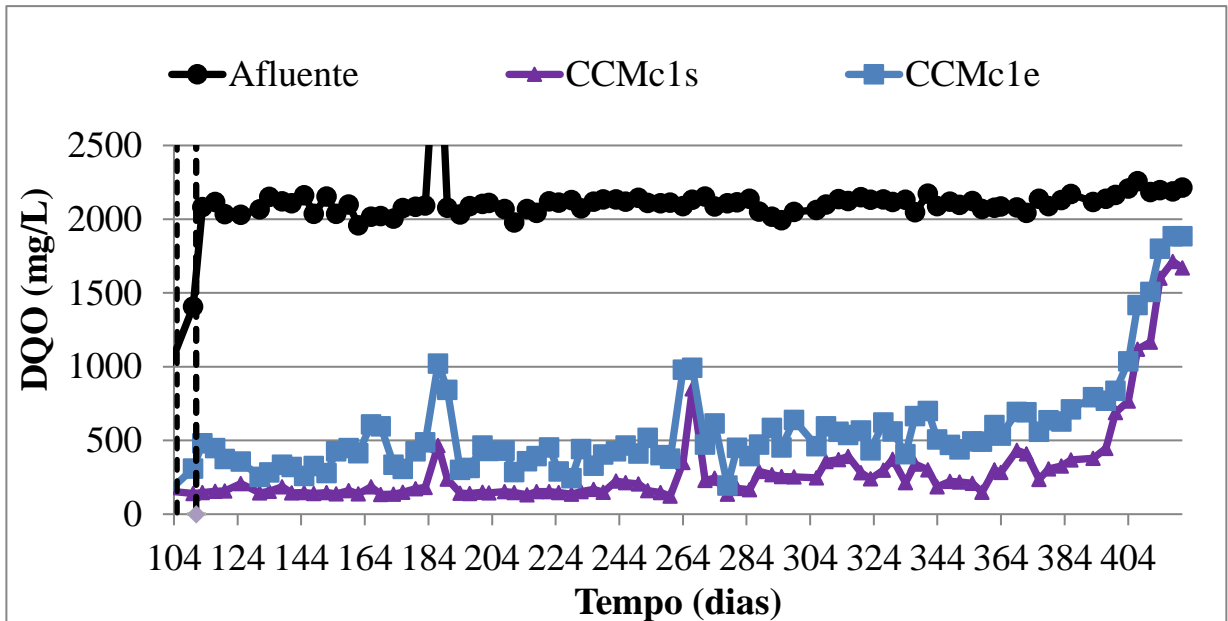
Fonte: do Autor

Figura 44 – Tensão dos cátodos das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance



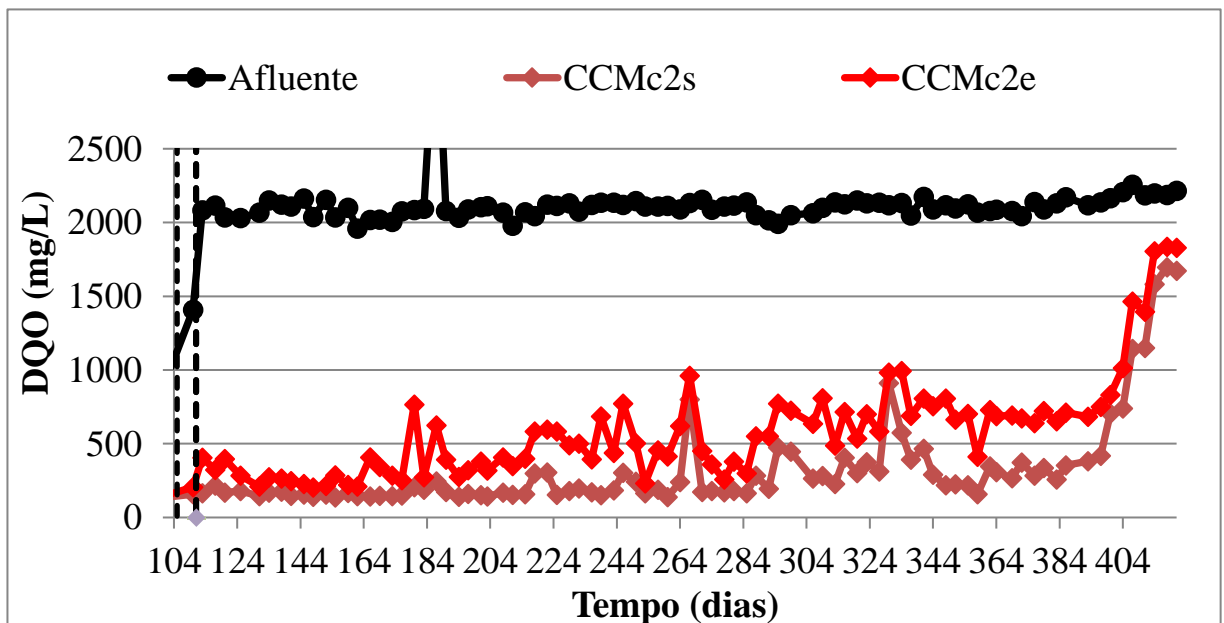
Fonte: do Autor

Figura 45 – DQO do afluente e das CCM's de entrada e saída do conjunto 1 na primeira fase da etapa de análise de performance



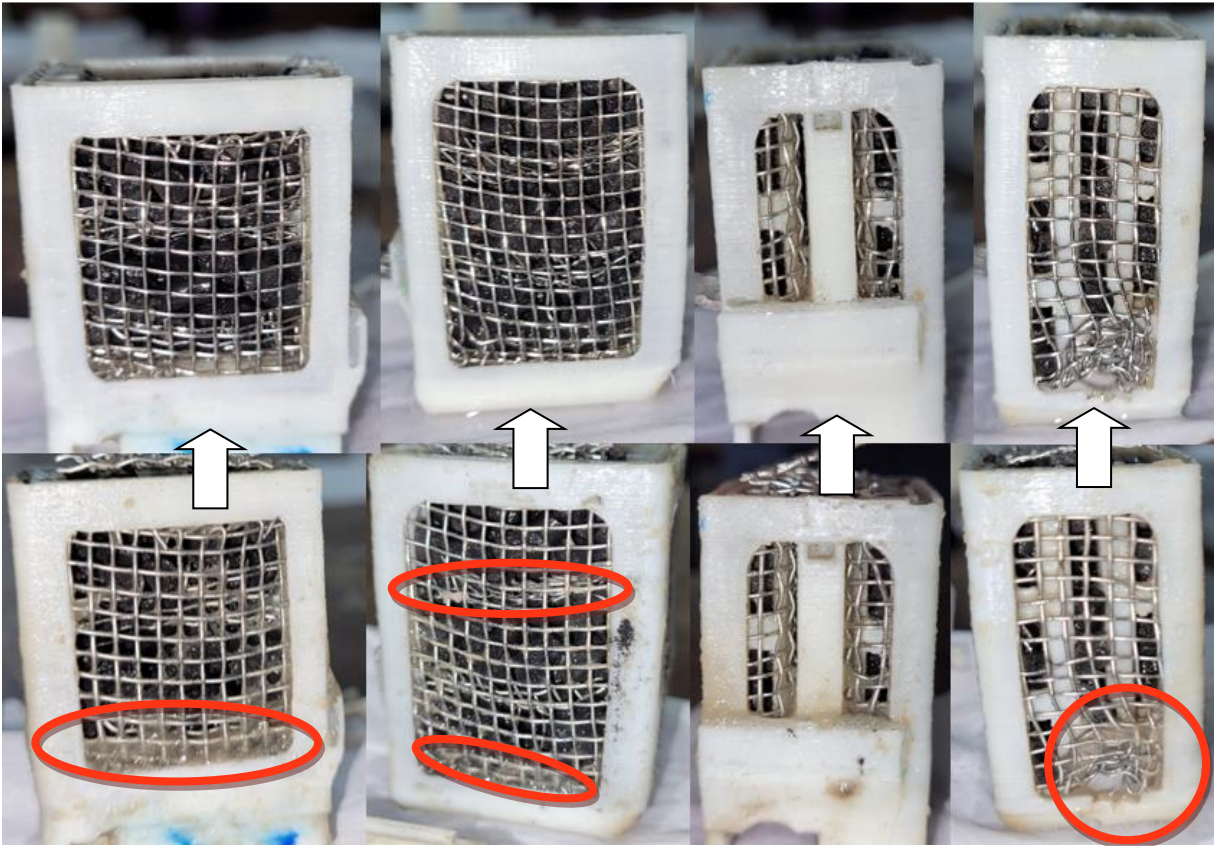
Fonte: do Autor

Figura 46 – DQO do afluente e das CCM's de entrada e saída do conjunto 2 na primeira fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

Figura 47 – Cátodos antes e depois da limpeza

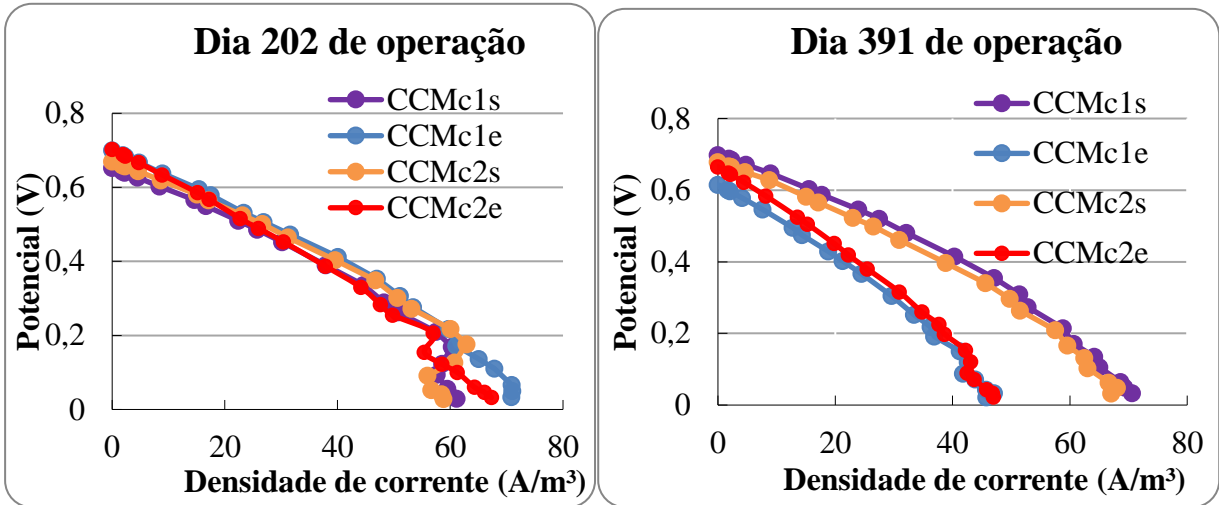


Fonte: do Autor

Ainda nessa fase, foram realizadas 2 rodadas de curvas de polarização: a primeira no dia 202 e a segunda no dia 391 de operação. Na Figura 48 são apresentadas essas curvas e o destaque é a distância entre as unidades de entrada e de saída de uma rodada de curvas para outra, o que mostra uma acentuação nas limitações por transferência de massa nas unidades de entrada (KARAMZADEH *et al.*, 2023). Isso é visível também nas diferenças entre as densidades máximas de potência (Figura 49) e as resistências internas dos reatores (Figura 50), tanto dos ânodos (Figura 51) como dos cátodos (Figura 52). Em relação aos ânodos, acaba sendo esperado o aumento observado na resistência devido ao crescimento do biofilme (espessura) e a produção de substâncias extracelulares poliméricas (SEP) (STÖCKL *et al.*, 2019), em especial nos reatores de entrada devido ao excesso de matéria orgânica, o que deve ter provocado a diminuição nos seus potenciais. Já em relação ao cátodo, não era esperado o aumento tão significativo na resistência, mas isso deve se justificar pela migração de cátions, além dos prótons, através da membrana dos reatores, o que deve provocar a alimentação e o surgimento de microrganismos, como foi observado na Figura 47. Provavelmente a limpeza não teve efeito porque o biofilme se encontrava obstruindo os poros do CAG (CAIZÁN-

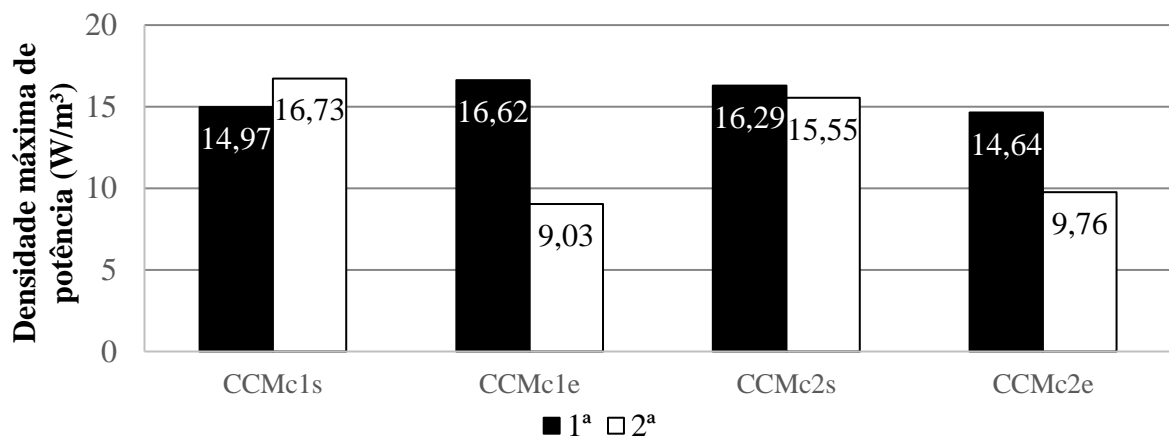
JUANARENA *et al.*, 2020b) (não foi efetivamente removido do carvão durante a limpeza), diminuindo sua área superficial e limitando o contato com o oxigênio dissolvido no católito, e o poder de adsorção do carvão.

Figura 48 – Curvas de polarização das CCM's na primeira fase da etapa de análise de performance



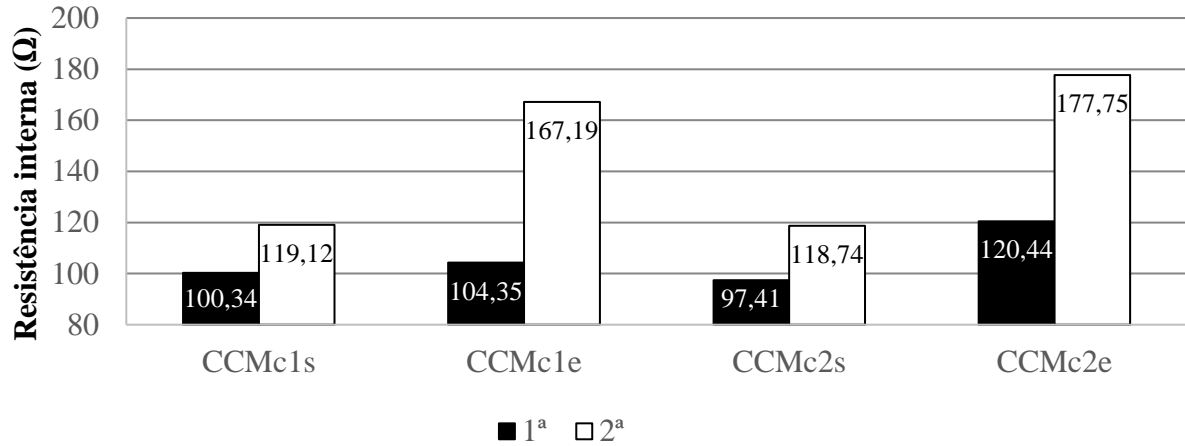
Fonte: do Autor

Figura 49 – Densidade máxima de potência na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance



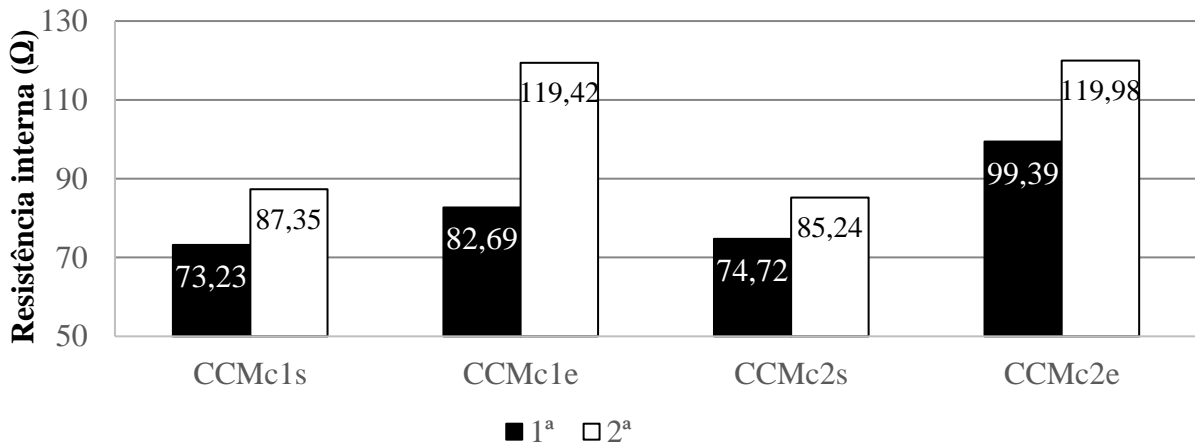
Fonte: do Autor

Figura 50 – Resistências internas das CCM's na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance



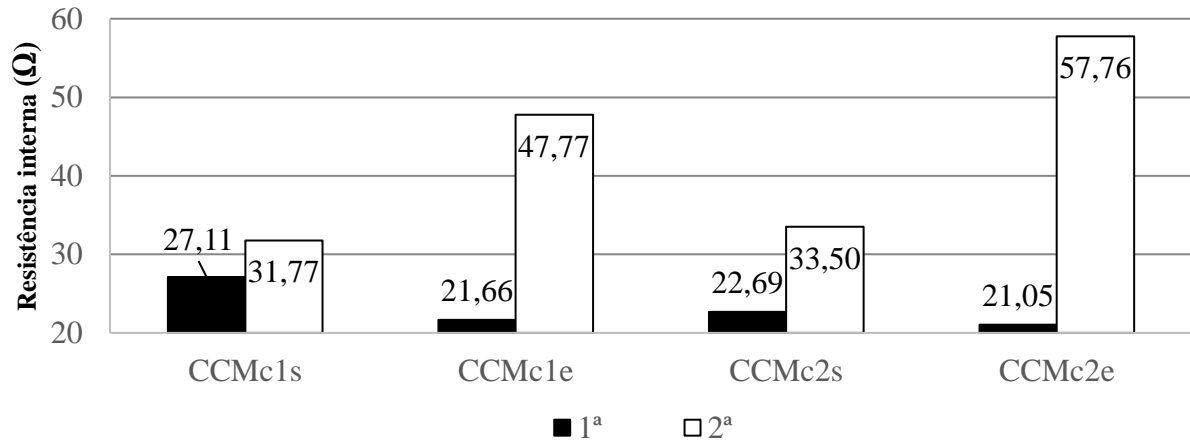
Fonte: do Autor

Figura 51 – Resistências internas dos ânodos das CCM's na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

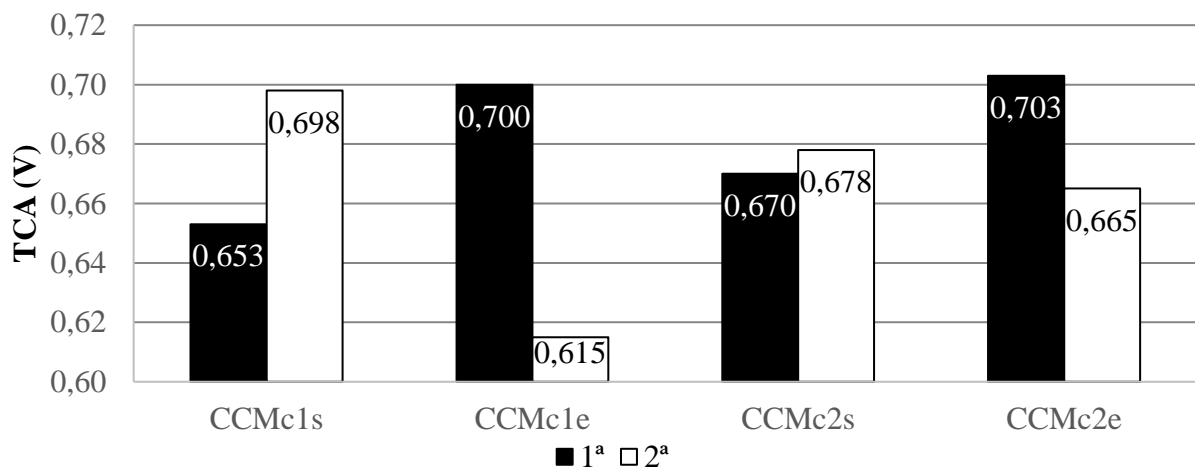
Figura 52 – Resistências internas dos cátodos das CCM's na 1ª e na 2ª curva de polarização durante a primeira fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

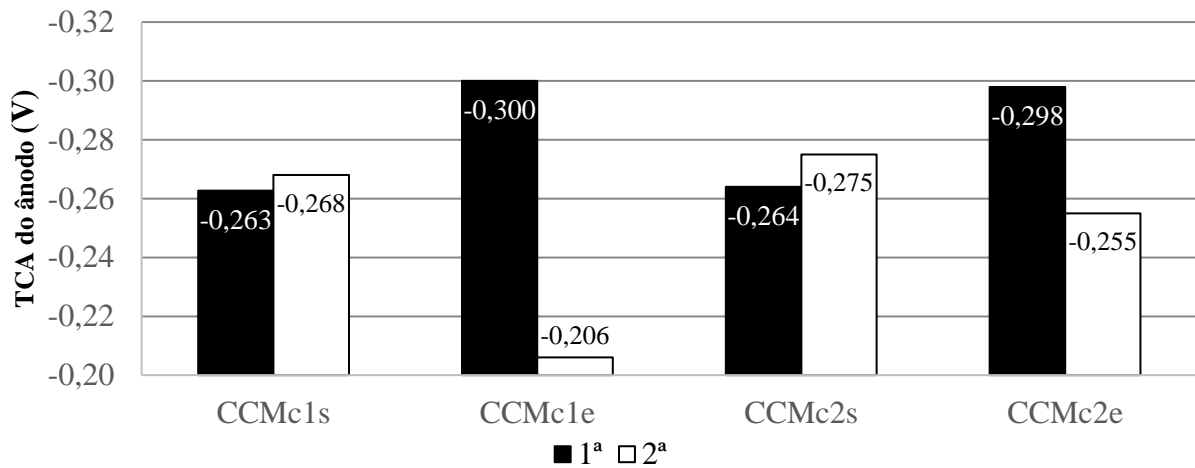
Observa-se uma tendência similar com as tensões de circuito aberto (Figura 53, 54 e 55), entretanto, verifica-se também uma diferença razoável entre as tensões dos conjuntos 1 e 2 na 2ª curva. Possivelmente as comunidades microbianas desenvolvidas, principalmente nas unidades de entrada, não eram similares, o que foi um fator importante na diferença não só entre seus potenciais como nos potenciais das unidades de saída. Um exemplo disso é a TCA mais elevada na unidade de saída do conjunto 1 do que no conjunto 2 e o oposto é visto nas unidades de entrada.

Figura 53 – Tensões de circuito aberto das CCM's durante a 1ª e a 2ª curva de polarização na primeira fase da etapa de análise de performance



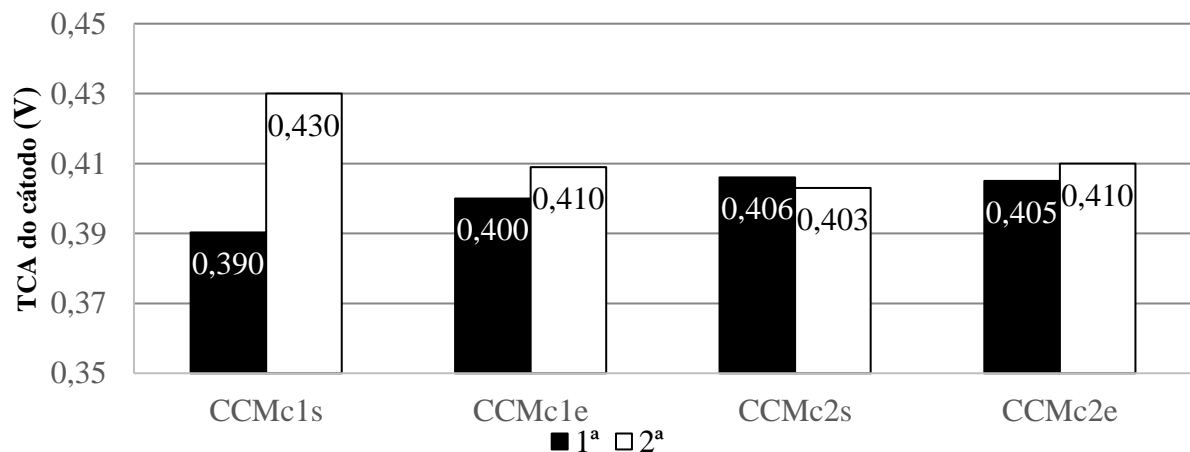
Fonte: do Autor

Figura 54 – Tensões de circuito aberto dos ânodos das CCM's durante a 1ª e a 2ª curva de polarização na primeira fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

Figura 55 – Tensões de circuito aberto dos cátodos das CCM's durante a 1ª e a 2ª curva de polarização na primeira fase da etapa de análise de performance



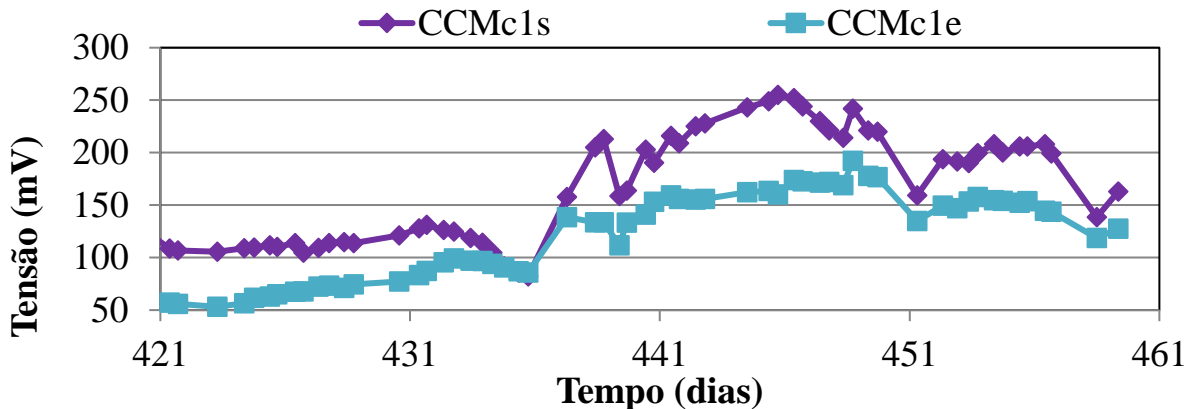
Fonte: do Autor

5.2.2 Fase 3 – Alimentação com lixiviado de aterro sanitário

A fase 3 de operação teve duração de 68 dias, e pode se observar nas tensões (Figuras 56 e 57) uma tendência de crescimento após a transição para alimentação com o lixiviado, que ocorreu na fase anterior, sinalizando uma provável aclimação da comunidade bacteriana. A queda observada a partir do dia 432 até o dia 436 de operação ocorreu devido a troca para um galão de LAS com características mais recalcitrantes do que o galão 1, com destaque para a DQO, DBO e COT mais baixas (Tabela 11). Visto isso, esse galão foi trocado na mesma

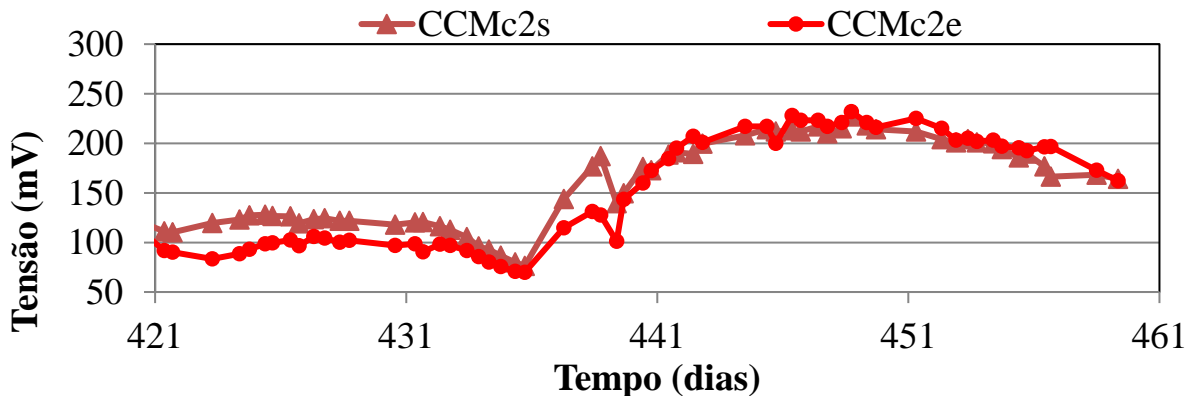
semana para o galão 2, que estava mais similar ao galão 1 (ver seção 4.2.3) porém com uma DBO mais elevada o que provocou a elevação nas tensões observadas do dia 435 ao 439 de operação. Logo após essa subida existe uma queda brusca momentânea no dia 439 de operação quando acidentalmente os reatores ficaram sem alimentação pois as mangueiras da bomba ficaram fora do reservatório. Após isso, a tendência foi de subida, estabilização e uma sutil tendência de queda nos últimos dias. Essa última queda pode-se dever a diminuição da temperatura ambiente (máxima de 36 °C no dia 448 para 26 °C no dia 459) (ACCUWEATHER, 2023) (o laboratório não é climatizado), o que provoca uma diminuição no metabolismo dos microrganismos, ou a uma nova aclimação ao novo galão, que pode trazer outras bactérias que competem com o substrato das eletrogênicas.

Figura 56 – Tensões das CCM's do conjunto 1 na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

Figura 57 – Tensões das CCM's do conjunto 2 na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor.

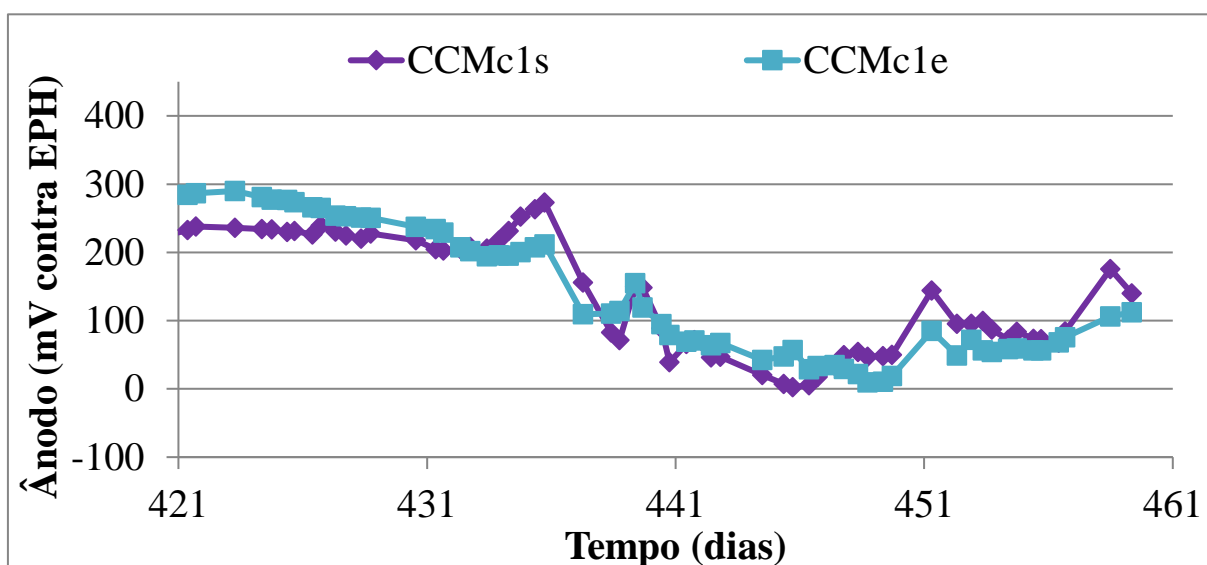
Tabela 11 – Características do galão com LAS mais recalcitrante

Característica	Valor
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	7732,14
Condutividade (mS)	19,21
COT (mg/L)	660,1
DBO (mg/L)	57,21
DQO (mg/L)	2557
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	1607,2
pH	8,51

Fonte: do Autor.

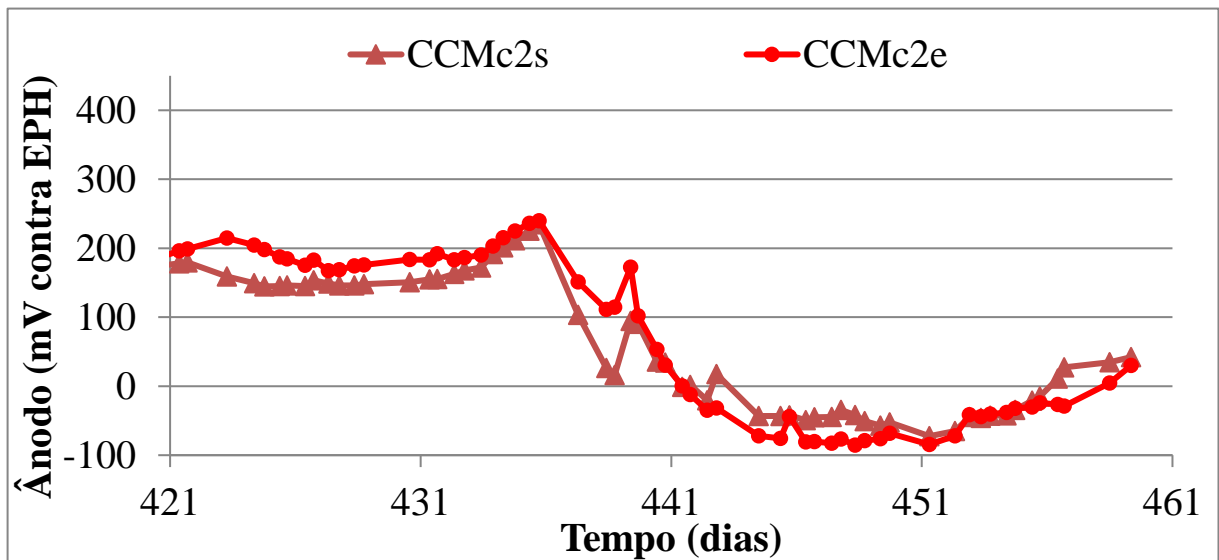
Os potenciais dos ânodos (Figuras 58 e 59) e cátodos (Figuras 60 e 61) caem de maneira similar mas a queda dos ânodos é mais notável, o que justifica o aumento nas tensões das CCM's. Um detalhe curioso é a maior estabilidade nos potenciais dos cátodos do conjunto 1, sendo que apenas o cátodo da saída desse conjunto foi trocado. Em relação as remoções de matéria orgânica (Figuras 62 e 63), observa-se uma tendência de estabilidade em ambos conjuntos, com exceção do momento em que foram alimentadas com o LAS mais recalcitrante. Verificando os valores de remoção (Tabela 12), percebe-se que o valor de DQO removida corresponde quase ao de DBO de entrada do galão 2 (ver seção 4.2.3), o que mostra que toda remoção realizada pelas CCM's deve ser de matéria orgânica biodegradável (não recalcitrante).

Figura 58 – Tensões dos ânodos das CCM's do conjunto 1 na segunda fase da etapa de análise de performance



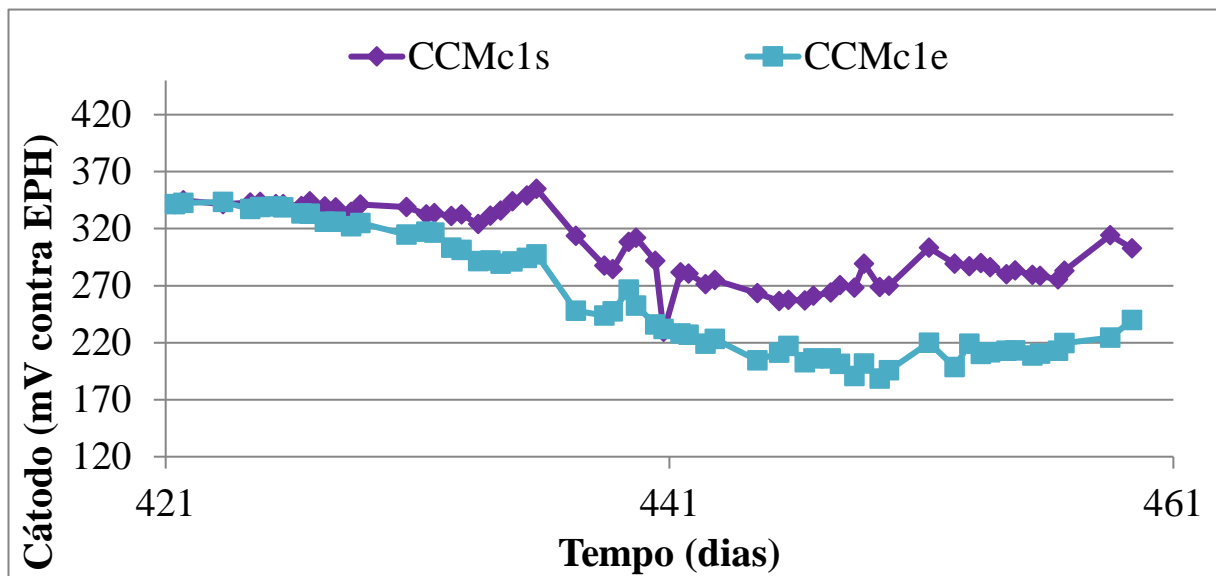
Fonte: do Autor

Figura 59 – Tensões dos ânodos das CCM's do conjunto 2 na segunda fase da etapa de análise de performance



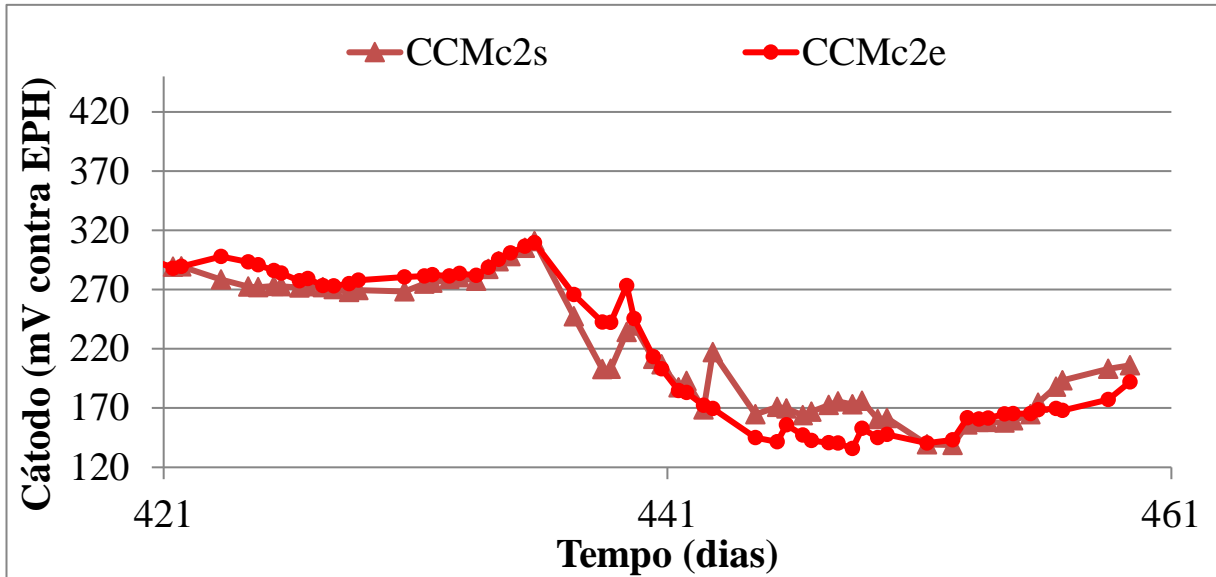
Fonte: do Autor.

Figura 60 – Tensões dos cátodos das CCM's do conjunto 1 na segunda fase da etapa de análise de performance



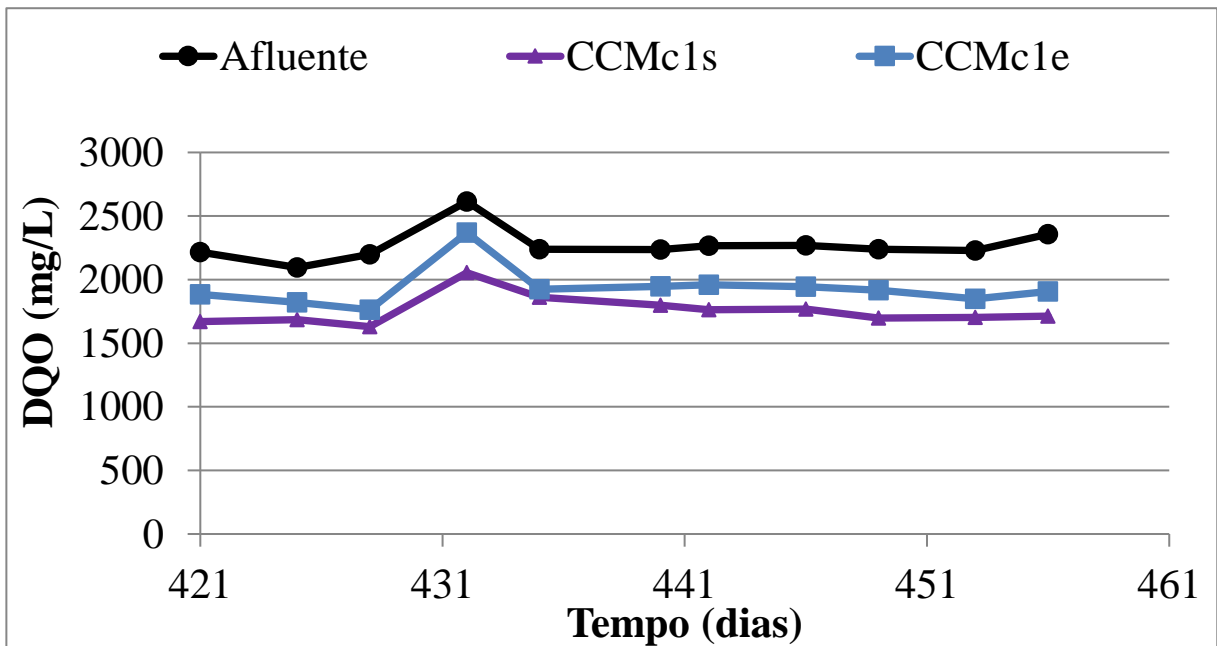
Fonte: do Autor

Figura 61 – Tensões dos cátodos das CCM's do conjunto 2 na segunda fase da etapa de análise de performance



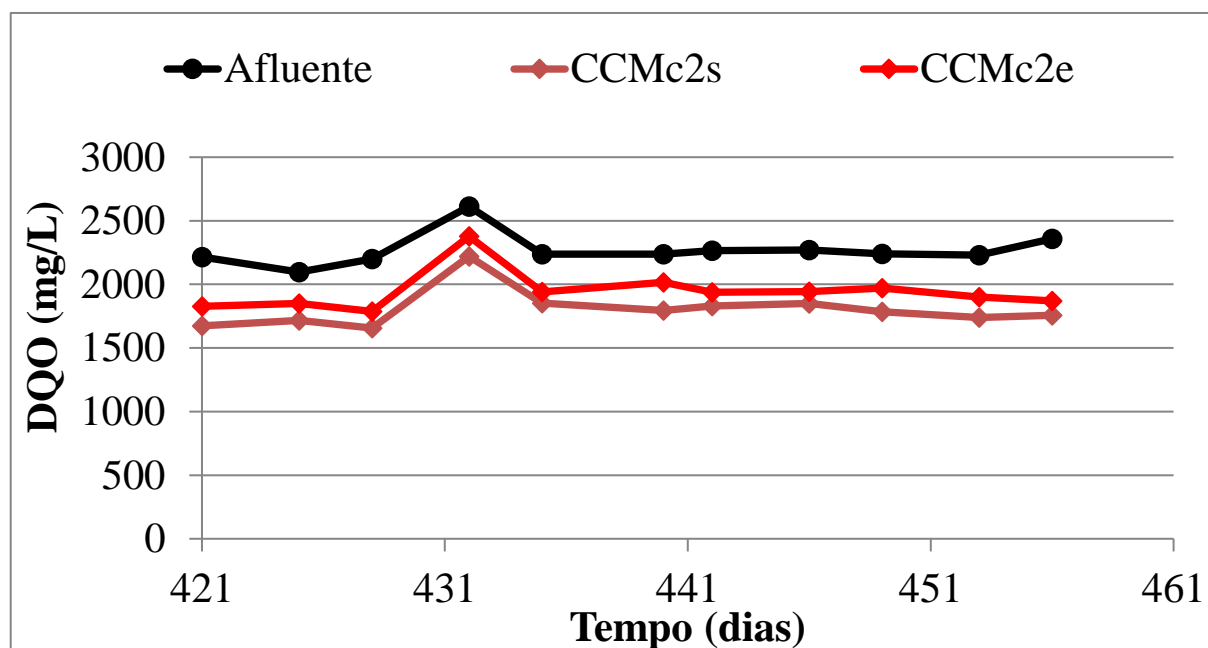
Fonte: do Autor.

Figura 62 – DQO das CCM's do conjunto 1 e do afluente na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor.

Figura 63 – DQO das CCM's do conjunto 2 e do afluente na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor.

Tabela 12 – Remoções médias de DQO \pm desvio padrão na segunda fase da etapa de análise de performance

Reator/Conjunto	Remoções médias de DQO (%)
CCMc1s	9,0 \pm 2,5
CCMc1e	14,7 \pm 2,9
c1	22,4 \pm 3,1
CCMc2s	7,3 \pm 2,3
CCMc2e	14,4 \pm 3,5
c2	20,6 \pm 3,7

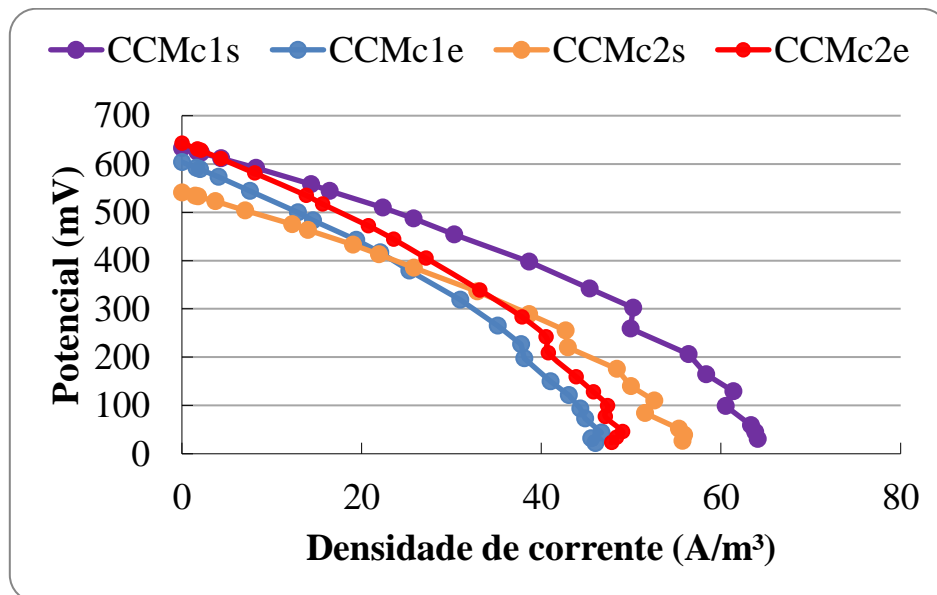
Fonte: do Autor

No final desta fase de operação foi realizada uma curva de polarização (Figura 64) para verificar os impactos da alimentação com o lixiviado de aterro sanitário recalcitrante nos reatores. Assim como na seção anterior, as curvas das unidades de entrada e saída estavam distantes, porém com uma diferença menor, com exceção da CCMc1s que estava com um cátodo novo o que permitiu uma maior performance. Isso justifica também a maior TCA (primeiro ponto da curva de polarização – densidade de corrente = 0) em comparação com a CCMc2s, porém, além disso, ocorreu um problema operacional logo antes da curva ser realizada neste último reator que foi a falta de alimentação devido a um entupimento na

mangueira da CCMc2e (assim que o problema foi resolvido esperou-se cerca de 1 hora e a curva foi traçada).

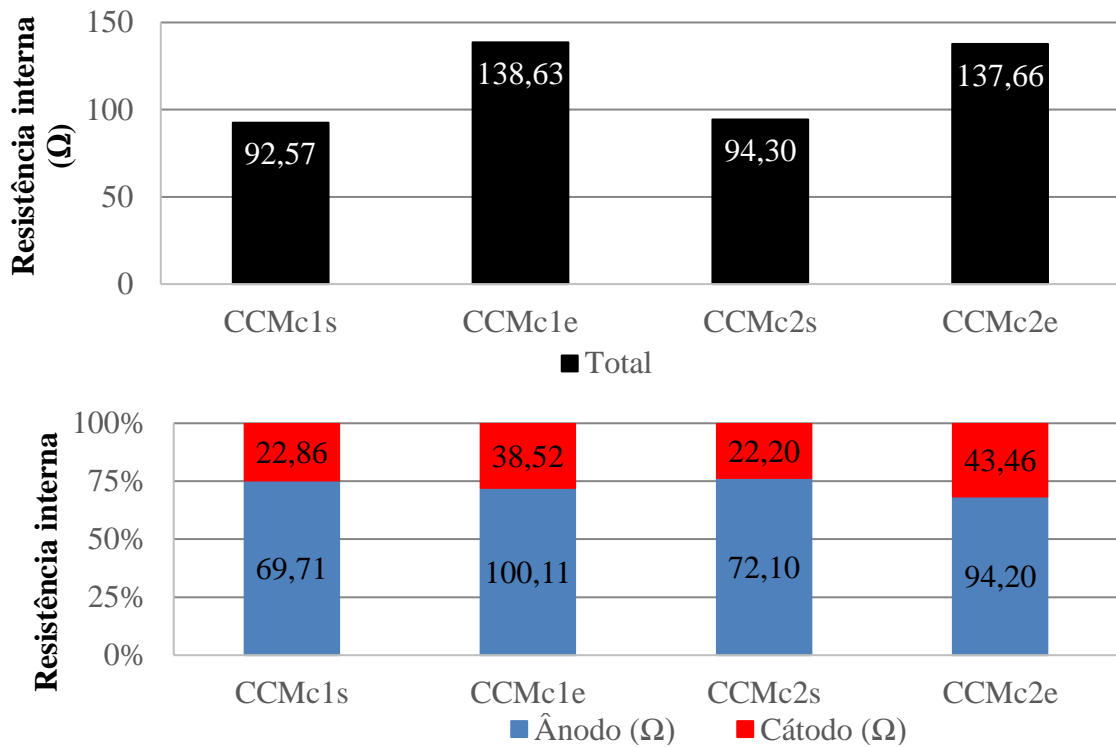
A menor distância entre as curvas de polarização pode sinalizar efeitos das interações sintróficas menos acentuadas (proporcionando comunidades microbianas mais similares entre as unidades de entrada e saída), da maior similaridade entre as limitações por transferência de massa dos reatores, citadas na seção 5.2.1, ou da maior condutividade do aflente (de ~ 11 mS na fase 2 para ~ 14 na fase 3). Esse fenômeno também é observado nas resistências internas dos reatores (Figura 65) visto também o aumento da condutividade. Nesta figura é interessante observar que a resistência do cátodo da CCMc1s continua muito similar à da CCMc2s mesmo tendo sido trocado, o que poderia já sinalizar novamente uma contaminação do cátodo. Ainda assim, é visível nas tensões de circuito aberto dos cátodos (Figura 66) que o da CCMc1s se destaca em relação aos demais.

Figura 64 – Curvas de polarização das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance



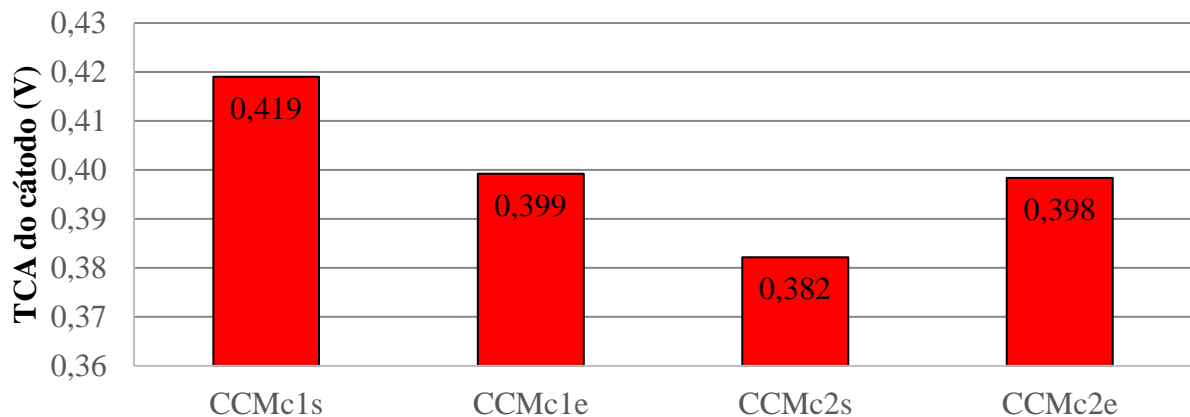
Fonte: do Autor

Figura 65 – Resistências internas das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

Figura 66 – Tensões de circuito aberto dos cátodos das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance

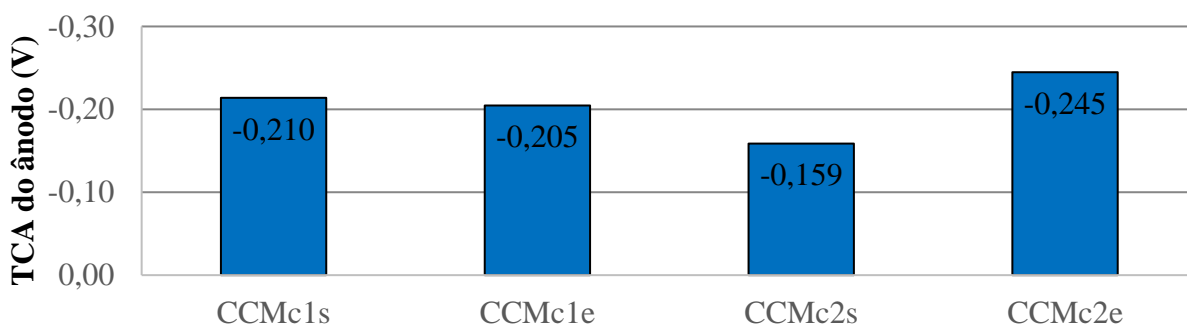


Fonte: do Autor

Em relação as TCA's dos ânodos (Figura 67) e dos reatores (Figura 68) fica explícito o problema prévio a curva da CCMc2s. Observando as densidades máximas de potência (Figura 69) verifica-se um outro fenômeno que é a aproximação da unidade de entrada e de

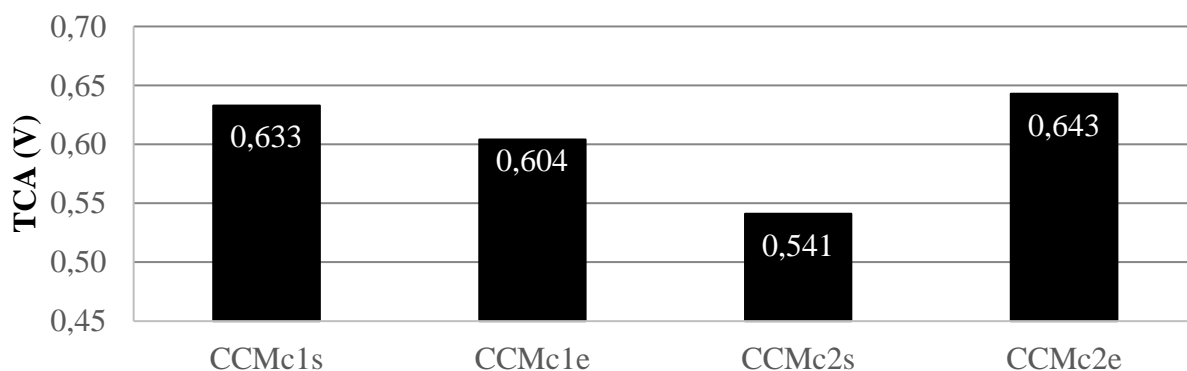
saída do conjunto 2, enquanto a as unidades do conjunto 1 se distanciaram. Esse pode ser um indicador de como a simbiose entre as comunidades das unidades de cada conjunto se tornou diferente após a alimentação com o LAS e devido a troca do cátodo da CCMc1s. Nesse cenário, supõe-se que dois fenômenos podem estar ocorrendo: como o substrato decorrente do lixiviado é dificilmente degradado, ele segue do reservatório para unidade de entrada, e desta para de saída com uma composição muito similar provocando comunidades microbianas similares nas unidades de entrada e saída (caso do conjunto 2); a troca do cátodo da CCMc1s pode ter provocado uma maior demanda por substrato nessa unidade devido a sua performance aprimorada, o que pode provocar um aumento das bactérias fermentativas na unidade de entrada enquanto na saída predominam as eletrogênicas (HODGSON *et al.*, 2016). Outro ponto interessante visto na Figura 67 é o potencial elevado na CCMc2e, que aparentemente se aclimatou melhor ao lixiviado.

Figura 67 – Tensões de circuito aberto dos ânodos das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance



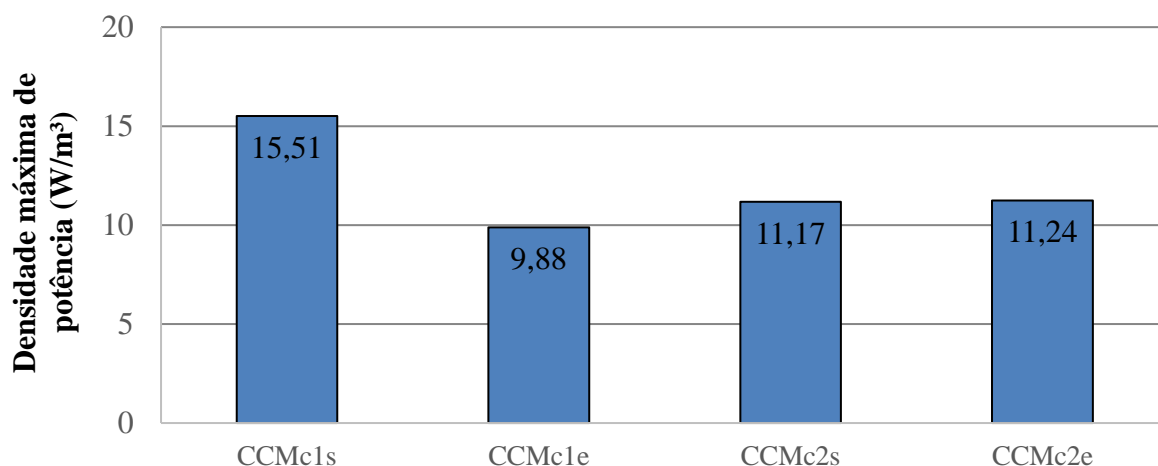
Fonte: do Autor

Figura 68 – Tensões de circuito das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

Figura 69 – Densidades máximas de potência das CCM's na segunda fase da etapa de análise de performance



Fonte: do Autor

5.3 Discussão dos resultados obtidos

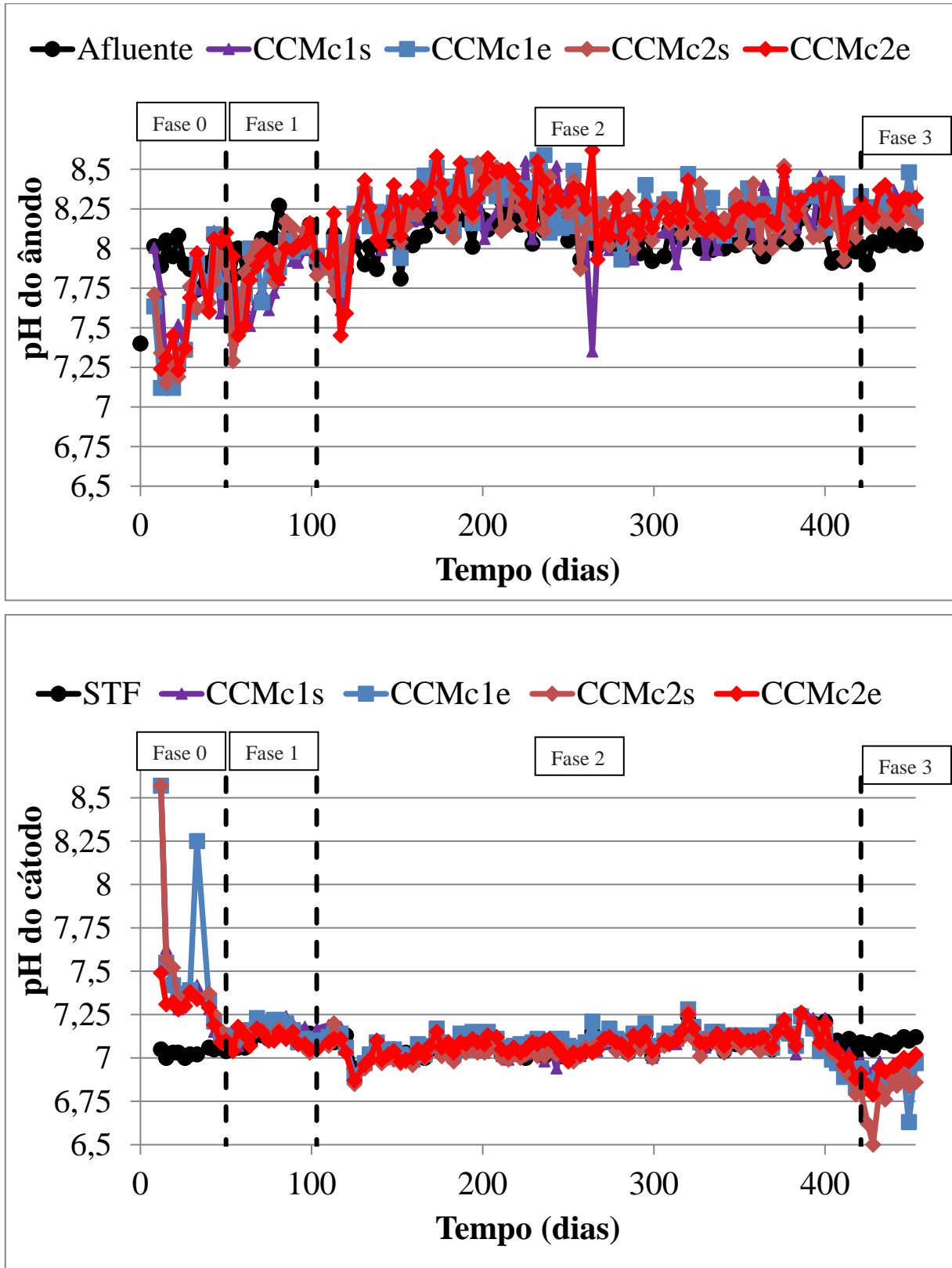
5.3.1 Análises de pH, alcalinidade e oxigênio dissolvido

Além dos resultados apresentados até aqui, a seguir são discutidos os valores de pH (Figura 70), de alcalinidade (Figura 71), de oxigênio dissolvido (Figura 72), dos ânodos, cátodos, afluente e STF de toda a operação dos reatores, onde as linhas pretas tracejadas indicam a transição entre as fases de operação.

Os pH's, no decorrer do trabalho, tanto dos ânodos como dos cátodos oscilaram pouco entre si e em relação a sua alimentação com exceção da partida, nas transições de fase e em alguns picos e vales que surgem quando ocorrem problemas operacionais. Em geral, são valores sutilmente mais elevados do que a alimentação (no máximo 0,6 dos ânodos em relação ao afluente e 0,2 dos cátodos em relação a STF), com exceção da fase 3, onde as CCM's foram alimentadas com o LAS e os pH's dos cátodos caíram no máximo 0,2 em relação ao STF. Isso pode ser um sinal de que a migração de prótons da câmara anódica para catódica era maior do que a produção de elétrons. Esse pode ser um indicador do fenômeno de divisão do pH (pH split), o qual ocorre quando existe uma maior concentração de outras espécies iônicas, que competem com prótons na passagem pela membrana (ZEPILLI *et al.*, 2021), provavelmente proveniente da alimentação com o LAS. Um detalhe perceptível também nessa fase é que mesmo ajustando o pH do afluente para 7,5 (como descrito na seção

4.2.3) no dia seguinte a medição já indicava pH próximo de 8,0, o que explicita o tamponamento do LAS e sua elevada alcalinidade.

Figura 70 – pH dos ânodos, cátodos, afluente e STF das CCM's em todas as fases

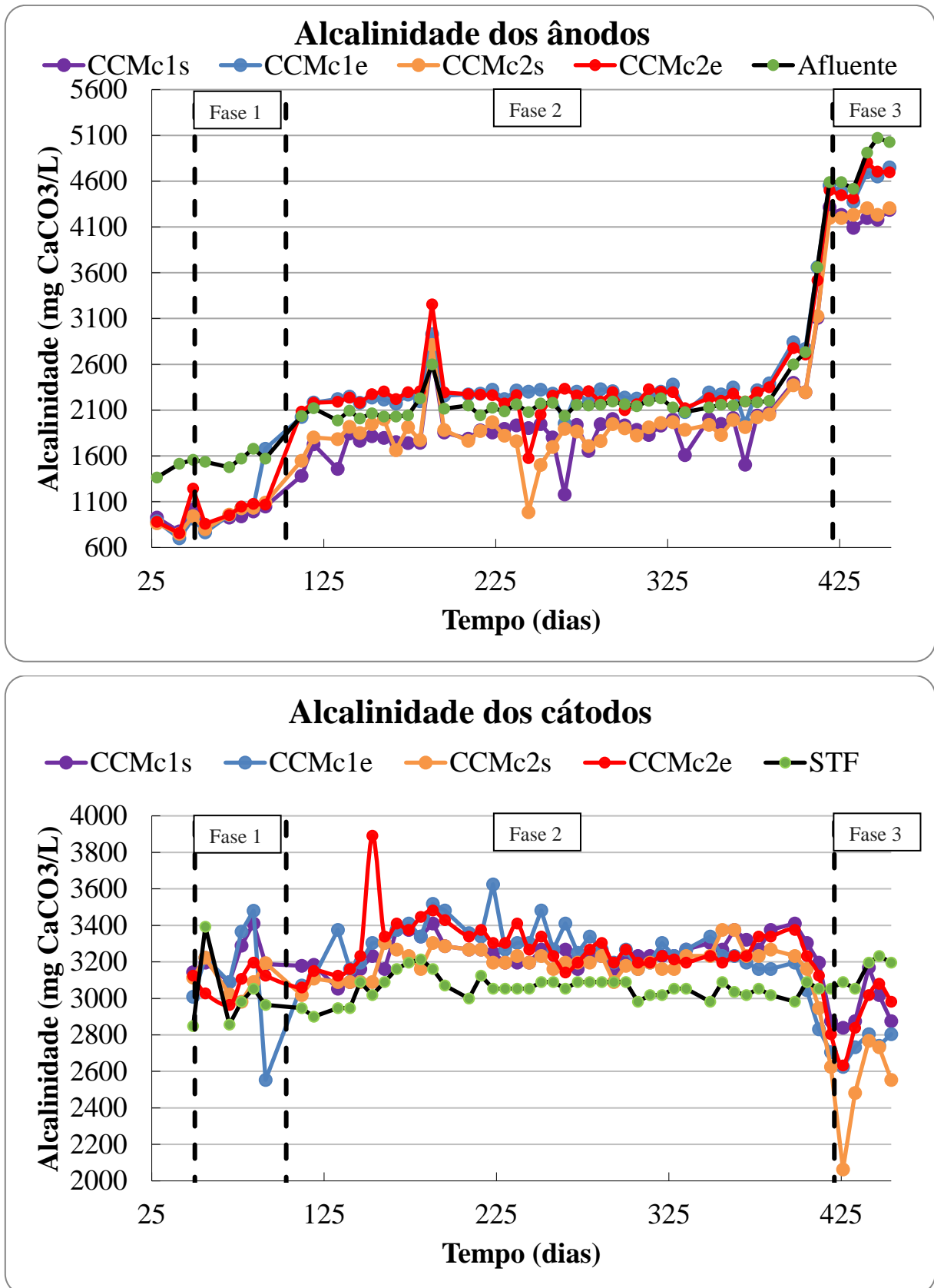


Fonte: do Autor

Em relação as alcalinidades, observa-se que nos ânodos, até a fase 1, existia uma remoção de alcalinidade em todas as unidades em relação ao afluente. Quando se iniciou a fase 2 e o afluente teve sua matéria orgânica aumentada, aumentou-se também sua alcalinidade visto que o acetato de sódio ao entrar em contato com a água forma hidróxido de sódio elevando seu pH e sua alcalinidade. Além disso, nessa fase, quando os reatores foram conectados em cascata, percebe-se que CCM's da entrada da cascata em vez de removerem alcalinidade do afluente na verdade tinham maior concentração que este, enquanto as unidades de saída continuaram removendo aproximadamente na mesma taxa que removiam na fase 1 porém sendo alimentados com a saída das unidades de entrada. Uma justificativa possível para esse fenômeno é o “represamento” que ocorre na unidade de entrada quando foi colocada em cascata, o que pode provocar um acúmulo de compostos alcalinos nesta unidade devido a resistência ao fluxo do líquido interno provocado pela conexão com a unidade de saída. Em relação aos cátodos, observa-se em todas as fases uma similaridade entre todos os reatores e uma tendência de acumular alcalinidade em relação a STF com exceção da fase 3 onde os cátodos passaram a remover alcalinidade da solução tampão de fosfato. Os picos e vales esporádicos observados nos gráficos de alcalinidade, assim como nos de pH, representam problemas operacionais que provocaram uma medida anômala. Na fase 3 também acontece um fenômeno diferente da fase 2, que é a remoção de alcalinidade pelos reatores de entrada da cascata. Isso pode ocorrer devido a presença de microrganismos nitrificantes (CANO *et al.*, 2021) que podem crescer nos reatores devido a quantidade de nitrogênio amoniacal disponível.

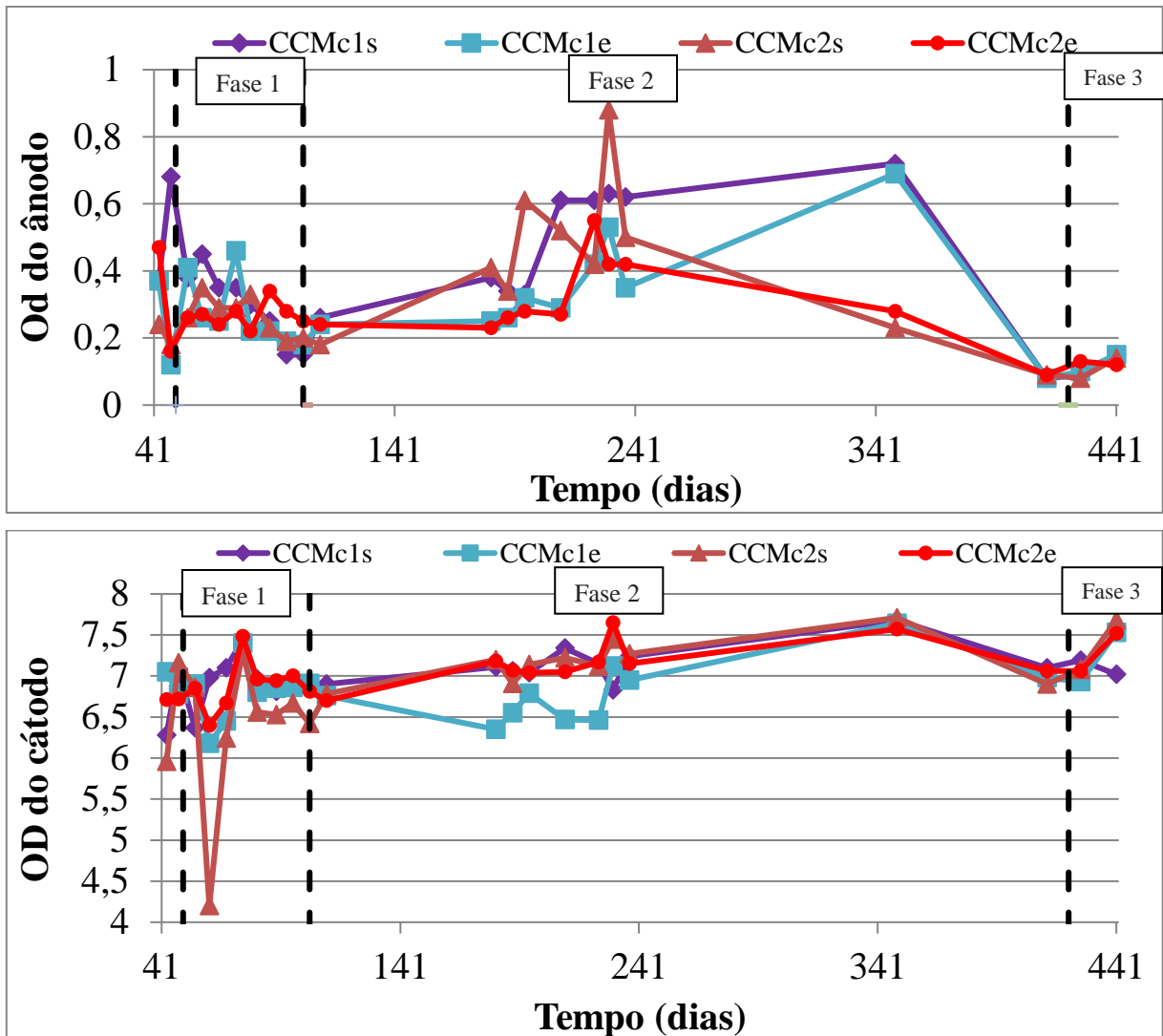
Sobre o oxigênio dissolvido, é possível destacar que da partida até a fase 1 os reatores estavam “aclimatando” as câmaras anódicas (consumindo o oxigênio e tornando o ambiente anaeróbio) até os ajustes nos cátodos (ver seção 5.1.2) serem resolvidos. Além disso, percebe-se uma tendência de aumento no OD dos cátodos na fase 2, provavelmente devido a criação do biofilme (Figura 47) que impede a utilização do oxigênio como acceptor de elétrons; e outra tendência de diminuição no oxigênio dissolvido de todas as câmaras quando se inicia a alimentação com o lixiviado (transição da fase 2 para fase 3 e durante a fase 3). Esse último fenômeno deve acontecer devido a própria composição do lixiviado de aterro sanitário que é advindo de um meio redutor (ABIRIGA; VESTGARDEN; KLEMPE, 2021) onde os compostos são oxidados de maneira rápida quimicamente ou biologicamente.

Figura 71 – Alcalinidade dos ânodos e cátodos das CCM's em todas as fases



Fonte: do Autor.

Figura 72 – Oxigênio dissolvido dos ânodos e cátodos das CCM's em todas as fases



Fonte: do Autor

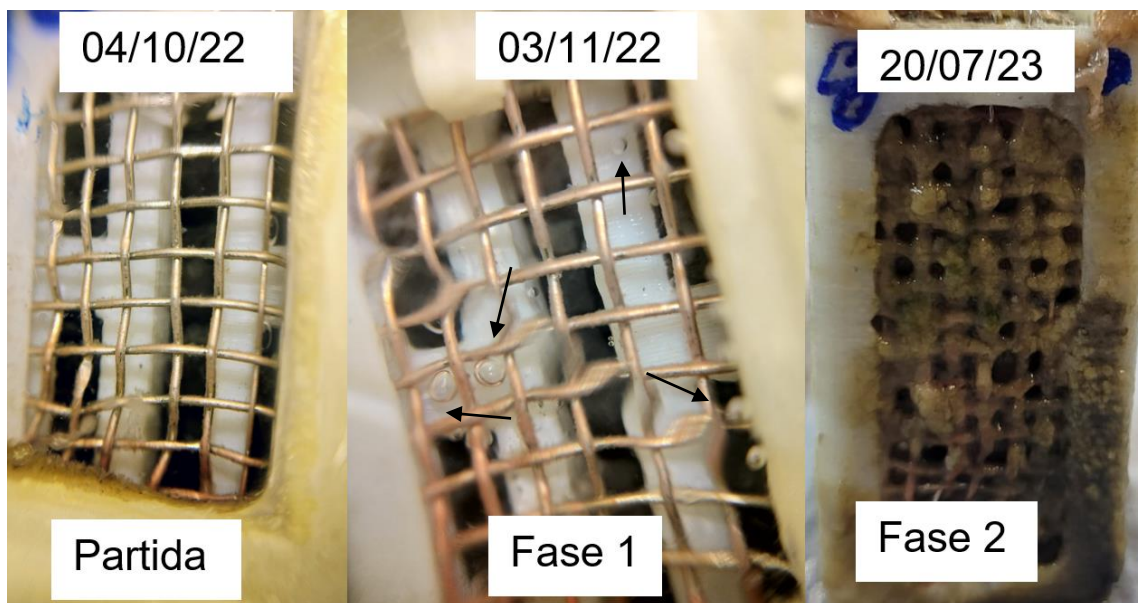
5.3.2 Colonização dos ânodos

Todos os reatores tinham uma “janela” de vidro permitindo a observação dos eletrodos ao longo da operação. Algumas fotos foram tiradas dos ânodos para observar o crescimento do biofilme neste eletrodo, e essas fotos estão apresentadas na Figura 73. Da partida (40 dias de operação) até a fase 1 (70 dias de operação) é perceptível a tendência da superfície do inox ficar avermelhada, o que indica a presença de *Geobacter* (bactéria eletrogênica) (MOSS; BEHRENS; SCHRÖDER, 2020; SCHROEDER; HARNISCH, 2014). Na foto da fase 1 é possível observar também algumas bolhas no reator que devem ser biogás. No dia 210 de operação foi retirado um carvão de um dos ânodos para congelamento em ultrafreezer, visando uma futura extração de DNA, e substituído por um carvão novo, e ambos foram

observados utilizando um microscópio acoplável para celular (ampliação de 30 vezes) para verificar a diferença entre a superfície deles (Figura 74).

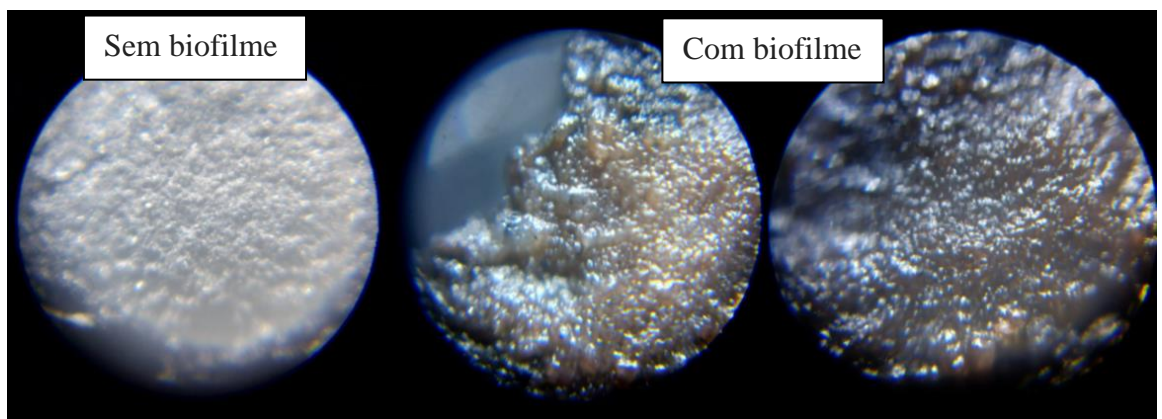
A última foto retirada em 20/07/23 (329 dias de operação) aconteceu durante uma investigação do ânodo da CCMc2e devido a uma diminuição da performance dessa CCM. Isso foi necessário também pois a “janela” dos ânodos começou a ser colonizada por algas (cor esverdeada na foto fase 2) o que impediu a observação dos ânodos (elas estão presentes em pontos do inox também). Nessa mesma foto constata-se também a provável presença das substâncias poliméricas extracelulares (cor amarelada).

Figura 73 – Grade de inox de um dos ânodos ao longo do tempo



Fonte: do Autor.

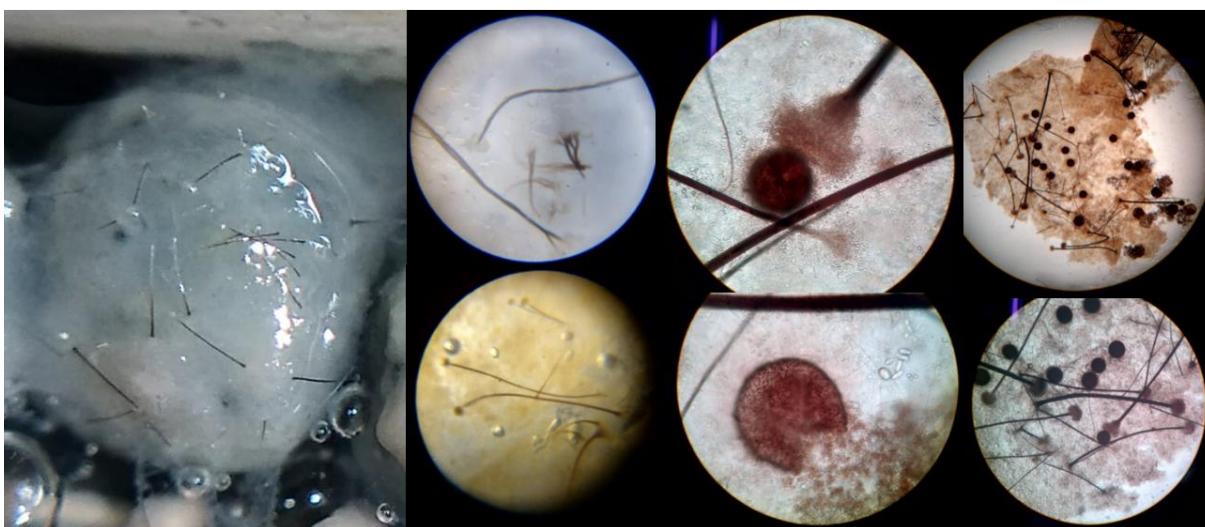
Figura 74 – Superfície do carvão sem biofilme e com biofilme



Fonte: do Autor.

Além disso, ao investigar os grânulos de carvão do eletrodo, foram encontrados “pelos” aderidos ao biofilme mais externo do carvão (Figura 75), que ao serem observados em microscópio (sem ampliação, ampliação de 10 vezes e de 3 vezes, da esquerda para a direita nas imagens circulares com fundo preto), aparentam ser algum tipo de fungo ou protozoário. Fica explícito que houve algum nível de contaminação nos ânodos e cátodos (Figura 47), o que poderia ter sido evitado talvez “cobrindo” a janela para não entrar luz (isso foi feito apenas no final da fase 2), ou reduzindo o carregamento orgânico das células evitando propiciar o crescimento de comunidades indesejadas. Nas duas seções a seguir o foco será dado a etapa de análise de performance.

Figura 75 – Protozoários/fungos impregnados no biofilme externo dos carvões



Fonte: do Autor.

5.3.3 Geração de energia

Analisando os resultados de geração de energia de todas as fases de operação, baseado no método estatístico descrito na seção 4.5 com valor $p > 0,05$, é possível afirmar que os 2 conjuntos de CCM's são réplicas. O mesmo não ocorre quando são avaliadas individualmente as fases da conexão em cascata (fase 2 e 3) individualmente. Na fase 2 até é possível afirmar que as unidades de entrada são réplicas, porém as unidades de saída diferem e isso deve se explicar pela diferença entre as comunidades e os mecanismos sintróficos desenvolvidos em cada conjunto de reatores. O mesmo ocorre na fase 3, e as unidades da frente também não podem mais ser consideradas réplicas.

Comparando as tensões geradas nas unidades de entrada e saída dos conjuntos durante a fase 2 (Tabela 13), onde “T” antes do nome do reator significa tensão, é possível verificar

que as unidades de entrada geraram significativamente mais energia que as unidades de saída, possivelmente devido a maior disponibilidade de substrato de fácil degradação (acetato de sódio). Já na fase 3 o oposto é observado provavelmente devido a alimentação estar sendo feita com matéria orgânica complexa que é inicialmente degradada na unidade de entrada, produzindo um substrato mais simples que é disponibilizado para a unidade de saída o que potencializa a atividade eletrogênica.

Tabela 13 – Média das tensões geradas pelas CCM's na fase 2

Amostra	N amostral	Tensão média (mV)	Desvio Padrão (mV)
TCCMc1e	449	220,4	39,6
TCCMc1s	449	205	28,3
TCCMc2e	449	217	36,9
TCCMc2s	449	210,2	34

Fonte: do Autor

Tabela 14 – Média das tensões geradas pelas CCM's na fase 3

Amostra	N amostral	Tensão média (mV)	Desvio Padrão (mV)
TCCMc1e	104	117,7	38,4
TCCMc1s	104	191,3	59,6
TCCMc2e	104	154,6	46,4
TCCMc2s	104	171,4	43,7

Fonte: do Autor

Comparando as densidades máximas de potência obtidas durante a alimentação com o LAS deste trabalho (9,88 – 15,51 W/m³), com outros estudos utilizando também utilizando CCM's de câmara dupla alimentadas com lixiviado e que normalizaram a geração de energia pelo volume do anódico líquido (Tabela 15), fica notável como foi promissora a configuração desenvolvida nesse estudo alcançando até 50% a mais produção de eletricidade no caso do reator que teve o cátodo trocado (CCMc1s). Um dos fatores que podem justificar o bom desempenho é o tamanho do reator, que é relativamente pequeno neste trabalho (em relação aos outros estudos), diminuindo algumas perdas na CCM (Ex: distância entre eletrodos), e o

eletrodo com uma elevada área superficial (CAG) (CAIZÁN-JUANARENA *et al.*, 2019) nesse pequeno volume.

Tabela 15 – Densidades máximas de potência, Idade do LAS de alimentação e TDH de estudos utilizando CCM's de câmara dupla

Idade do LAS	TDH	Densidade máxima de potência	Referência
Fresco	14 dias	9,9 W/m ³	(LI; CHENG; WONG, 2013)
Intermediário	18 horas	6,8 W/m ³	(YOU <i>et al.</i> , 2006)
-	3 dias	9,15 W/m ³	(KUMAR <i>et al.</i> , 2017)
Maduro	10 dias	0,824 W/m ³	(DAMIANO; JAMBECK; RINGELBERG, 2014)
Fresco	12 horas	2,25 W/m ³	(ÖZKAYA <i>et al.</i> , 2013)
Maduro	8 horas	9,88 - 15,51 W/m ³	Este trabalho

Fonte: do Autor

5.3.4 Remoção de matéria orgânica

Assim como na geração de energia, observando as remoções de matéria orgânica dos 2 conjuntos durante toda a operação, pode-se afirmar que estes foram réplicas neste aspecto também. Diferentemente da seção anterior, avaliando cada fase individualmente, os conjuntos também podem ser considerados réplicas, o que pode ser justificado pela constância no carregamento orgânico com exceção na transição da fase 1 para a fase 2, e pela padronização na construção dos reatores.

Comparando agora entre as unidades de entrada e saída dos 2 conjuntos, tanto na fase 2 (Tabela 16) como na fase 3 (Tabela 17), onde “CO” antes do nome do reator significa carga orgânica, as unidades de entrada removeram significativamente mais DQO que as unidades de saída (afluente entra com ~ 2250 mg DQO/L). Isso tem 2 motivos principais que são a possível maior diversidade no consórcio microbiano no reator de entrada, visto o excesso de matéria orgânica que está sendo fornecido além dos nutrientes na íntegra, e o provável consumo de boa parte da matéria orgânica biodegradável logo na entrada impedindo que unidade de saída remova mais.

Tabela 16 – Média das DQO's e das remoções obtidas pelas CCM's na fase 2

Amostra	N amostral	DQO (mg/L)	Desvio Padrão DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Desvio Padrão DQO (%)
COCCMc 1e	78	481	166	74,67	11,97
COCCMc 1s	78	223	111	51,59	13,66
COCCMc 2e	78	502	210	73,85	13,20
COCCMc 2s	78	244	137	47,96	15,38

Fonte: do Autor

Tabela 17 – Média das DQO's e das remoções obtidas pelas CCM's na fase 3

Amostra	N amostral	DQO (mg/L)	Desvio Padrão DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Desvio Padrão DQO (%)
COCCMc1e	19	1649	462	14,7	2,9
COCCMc1s	19	1433	509	9,0	2,5
COCCMc2e	19	1642	483	14,4	3,5
COCCMc2s	19	1457	535	7,3	2,3

Fonte: do Autor

Avaliando as remoções de DQO dos estudos apresentados na Tabela 18 com os valores da Tabela 17, percebe-se a ineficiência dessa configuração em tratar o LAS. Mesmo comparando com a remoção global dos conjuntos (22,4 % no conjunto 1 e 20,6% no conjunto 2), ainda não se alcança a pior remoção apresentada que foi de 27%. Esse fato deve ocorrer por 2 motivos que são a idade do lixiviado que quanto mais antigo/maduro maior a quantidade de matéria orgânica recalcitrante (WU *et al.*, 2015) que é de difícil remoção e outro ponto bem importante é o elevado carregamento orgânico do experimento apresentado aqui que foi em média $6,81 \pm 0,39$ kg DQO/m³.dia, durante a fase 3, o que também dificulta o tratamento do lixiviado em um reator de pequeno porte como o desenvolvido neste trabalho.

Tabela 18 – Remoções de DQO, Idade do LAS de alimentação e TDH de estudos utilizando CCM's de câmara dupla

Idade do LAS	TDH	Remoção de DQO	Referência
Fresco	14 dias	74,1 - 85,4%	(LI; CHENG; WONG, 2013)
Intermediário	18 horas	69,5%	(YOU <i>et al.</i> , 2006)
-	3 dias	100,0%	(KUMAR <i>et al.</i> , 2017)
Maduro	10 dias	27,0%	(DAMIANO; JAMBECK; RINGELBERG, 2014)
Fresco	12 horas	43,0%	(ÖZKAYA <i>et al.</i> , 2013)
Maduro	8 horas	22,4%	Este trabalho

Fonte: do Autor

Alguns trabalhos envolvendo CCM's alimentadas com LAS apresentam os valores de eficiência coulombiana, mas os que se destacam são o de Özkaya *et al.*, 2013 (EC = 57%) , o de You *et al.*, 2006 (EC = 22,1 %) , o de Li, Cheng e Wong, 2013 (EC = 63,4%), o de Li e Chen, 2018 (EC = 19,7%) o de Moharir e Tembhurkar, 2018 (EC = 14,2%). Comparando com os valores encontrados na Tabela 19 julga-se que os resultados obtidos por este trabalho são próximos dos demais. Entretanto, as condições operacionais dos trabalhos citados diferem do atual (maior tempo de detenção hidráulica e alimentação em batelada), o que dificulta a

comparação entre as eficiências, mas dá destaque para este trabalho visto que existe uma tendência da EC cair se o carregamento orgânico for muito elevado (ÖZKAYA *et al.*, 2013).

Tabela 19 – Eficiência coulombiana média das CCM's na fase 3

Eficiência coulombiana (%)			
CCMc1s	33,9	±	11,3
CCMc1e	12,1	±	4,9
CCMc2s	39,6	±	16,2
CCMc2e	16,3	±	6,9

Fonte: do Autor

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho 4 células a combustível microbianas foram construídas e operadas por 474 dias, dos quais 369 dias as CCM's estavam interligadas hidraulicamente através dos ânodos (2 unidades em cada cascata) para avaliar a remoção de matéria orgânica simples (acetato) e complexa (LAS) em 2 etapas e a produção de eletricidade decorrente desse tratamento.

Comparando as unidades da cascata durante a alimentação com acetato de sódio verifica-se que as unidades de entrada geraram significativamente mais energia que as unidades de saída, possivelmente devido a maior disponibilidade de substrato de fácil degradação (acetato de sódio). Já alimentando com o LAS o oposto é observado provavelmente devido a alimentação estar sendo feita com matéria orgânica complexa que é inicialmente degradada na unidade de entrada, produzindo um substrato mais simples que é disponibilizado para a unidade de saída o que potencializa a atividade eletrogênica.

Avaliando a fase de alimentação com o lixiviado, verificam-se densidades máximas de potência relativamente elevadas ($9,88 - 15,51 \text{ W/m}^3$) comparando com outros estudos, enquanto em relação as remoções de DQO o oposto foi observado (máximo de 22,4% considerando o conjunto 1 na íntegra). Isso mostra que as CCM's desenvolvidas no presente estudo com a configuração selecionada são mais eficientes na geração de energia do que no tratamento do lixiviado de aterro sanitário o que fica demonstrado nas eficiências coulombianas relativamente elevadas ($12,1 \pm 4,9\%$ até $39,6 \pm 16,2\%$), principalmente comparando com a performance do único trabalho com condições operacionais mais similares (cascata de CCM's alimentadas com LAS fresco) (GÁLVEZ; GREENMAN; IEROPOULOS, 2009).

Ainda é necessário um amadurecimento da tecnologia, mas já estão sendo realizadas pesquisas para elaboração de métodos para o aumento de escala das CCMs. Uma tendência geral para o futuro é a redução no tamanho das unidades, mas também a multiplicidade do número total de unidades, pelo uso da modularidade, como uma forma de superar as limitações de transporte e perdas ôhmicas em vez de aumentar uma única unidade (GAJDA; GREENMAN; IEROPOULOS, 2018).

De acordo com o World Population Prospects (ONU, 2019), a população mundial continua a crescer, embora a um ritmo mais lento do que em qualquer momento desde 1950 devido aos níveis reduzidos de fecundidade. De uma estimativa de 7,7 bilhões de pessoas em todo o mundo em 2019, a projeção de variante média indica que a população global pode crescer até 10,9 bilhões em 2100.

Diante destas perspectivas será crescente também o aumento da produção e da disposição de resíduos nos aterros sanitários e a conseqüente produção de lixiviado. Gerar energia a partir desse efluente é uma maneira efetiva de reduzir a dependência de fontes não renováveis e tratar esses resíduos evitando a poluição do meio ambiente e problemas na saúde pública.

As células a combustível microbianas não possuem uma grande visibilidade na área da pesquisa brasileira, mas no resto do mundo estão se desenvolvendo inúmeras pesquisas, mostrando o potencial de crescimento enorme dessa tecnologia, principalmente devido a sua conversão direta em energia elétrica. Isso motiva que mais pesquisas sejam realizadas e que se desenvolvam estudos para aproveitar da forma mais eficiente possível os recursos energéticos disponíveis e que estariam sendo descartados.

A investigação do uso de CCM's em cascata para outros tipos de efluentes; utilizando as propriedades capacitivas dos eletrodos; com catalisadores alternativos nos cátodos e ânodos ou com membranas alternativas que não a Nafion, são objetos de estudo importantes para trabalhos futuros visando melhorar a performance das células e/ou baratear sua construção para viabilizar a expansão da tecnologia e avançar para um tratamento de águas residuárias sustentável.

7 REFERÊNCIAS

ABIRIGA, D.; VESTGARDEN, L. S.; KLEMPE, H. Long-term redox conditions in a landfill-leachate-contaminated groundwater. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 143725, 10 fev. 2021.

ABOURACHED, C.; ENGLISH, M. J.; LIU, H. Wastewater treatment by Microbial Fuel Cell (MFC) prior irrigation water reuse. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 144–149, nov. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616309362>>.

ACCUWEATHER. **Temperatura diária de novembro 2023 - São Paulo, SP**. Disponível em: <<https://www.accuweather.com/pt/br/são-paulo/45881/november-weather/45881?year=2023>>. Acesso em: 1 fev. 2024.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association**. 23. ed. [s.l: s.n.]1546 p.

BANCHÓN, C.; PERALTA, C.; BORODULINA, T.; AGUIRRE-MUNIZAGA, M.; VERA-LUCIO, N. On-Line Monitoring of Bioelectricity from a Microbial Fuel Cell Using Fishery-Industry Wastewater. **Advances in Intelligent Systems and Computing**, v. 901, n. January, p. 41–48, 2019.

BORSJE, C.; LIU, D.; SLEUTELS, T. H. J. A.; BUISMAN, C. J. N.; TER HEIJNE, A. Performance of single carbon granules as perspective for larger scale capacitive bioanodes. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 690–696, set. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775316307947>>.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. 2010.

CAIZÁN-JUANARENA, L.; BORSJE, C.; SLEUTELS, T.; YNTEMA, D.; SANTORO, C.; IEROPOULOS, I.; SOAVI, F.; TER HEIJNE, A. Combination of bioelectrochemical systems and electrochemical capacitors: Principles, analysis and opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 39, n. August 2019, p. 107456, 2020a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107456>>.

CAIZÁN-JUANARENA, L.; SERVIN-BALDERAS, I.; CHEN, X.; BUISMAN, C. J. N.; TER HEIJNE, A. Electrochemical and microbiological characterization of single carbon granules in a multi-anode microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 435, n. May, 2019.

CAIZÁN-JUANARENA, L.; SLEUTELS, T.; BORSJE, C.; TER HEIJNE, A. Considerations for application of granular activated carbon as capacitive bioanode in bioelectrochemical systems. **Renewable Energy**, v. 157, p. 782–792, 2020b.

CANO, V. **Energy generation in a novel microbial fuel cell: characterization and dynamics of microbial communities using organic matter and ammonia as electron donors**. 2020. University of São Paulo, 2020.

CANO, V.; CANO, J.; NUNES, S. C.; NOLASCO, M. A. Electricity generation influenced by nitrogen transformations in a microbial fuel cell: assessment of temperature and external resistance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110590, 1 abr. 2021.

CAPODAGLIO, A. G.; MOLOGNONI, D.; DALLAGO, E.; LIBERALE, A.; CELLA, R.; LONGONI, P.; PANTALEONI, L. Microbial Fuel Cells for Direct Electrical Energy Recovery from Urban Wastewaters. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 634738, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2013/634738>>.

CHENG, S.; LIU, H.; LOGAN, B. E. Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt

and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 1, p. 364–369, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es0512071>>.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. de S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 110–116, 15 fev. 2019.

DAMIANO, L.; JAMBECK, J. R.; RINGELBERG, D. B. Municipal solid waste landfill leachate treatment and electricity production using microbial fuel cells. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 173, n. 2, p. 472–485, 2014.

DONG, H.; YU, H.; WANG, X.; ZHOU, Q.; FENG, J. A novel structure of scalable air-cathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5777–5787, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412005611>>.

ELMAADAWY, K.; LIU, B.; HU, J.; HOU, H.; YANG, J. Performance evaluation of microbial fuel cell for landfill leachate treatment: Research updates and synergistic effects of hybrid systems. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 96, p. 1–20, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.05.005>>.

FERRAZ, F. M.; POVINELLI, J.; VIEIRA, E. M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. **Environmental Technology**, v. 34, n. 15, p. 2317–2326, ago. 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2013.767283>>.

GAJDA, I.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. A. Recent advancements in real-world microbial fuel cell applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 78–83, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.006>>.

GÁLVEZ, A.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. Landfill leachate treatment with microbial fuel cells; scale-up through plurality. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5085–5091, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409006282>>.

GANESH, K.; JAMBECK, J. R. Treatment of landfill leachate using microbial fuel cells: Alternative anodes and semi-continuous operation. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 383–387, 2013.

HE, Z.; KAN, J.; WANG, Y.; HUANG, Y.; MANSFELD, F.; NEALSON, K. H. Electricity Production Coupled to Ammonium in a Microbial Fuel Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3391–3397, 1 maio 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es803492c>>.

HERNÁNDEZ-FLORES, G.; POGGI-VARALDO, H. M.; ROMERO-CASTAÑÓN, T.; SOLORZA-FERIA, O.; RINDERKNECHT-SEIJAS, N. Harvesting energy from leachates in microbial fuel cells using an anion exchange membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 51, p. 30374–30382, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917335450>>.

HERNÁNDEZ-FLORES, G.; SOLORZA-FERIA, O.; POGGI-VARALDO, H. M. Bioelectricity generation from wastewater and actual landfill leachates: A multivariate analysis using principal component analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 32, p. 20772–20782, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916318651>>.

HERNÁNDEZ-GARCÍA, A.; VELÁSQUEZ-ORTA, S. B.; NOVELO, E.; YÁÑEZ-NOGUEZ, I.; MONJE-RAMÍREZ, I.; ORTA LEDESMA, M. T. Wastewater-leachate treatment by microalgae: Biomass, carbohydrate and lipid production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**,

v. 174, n. August 2018, p. 435–444, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.052>>.

HODGSON, D. M.; SMITH, A.; DAHALE, S.; STRATFORD, J. P.; LI, J. V.; GRÜNING, A.; BUSHELL, M. E.; MARCHESI, J. R.; AVIGNONE ROSSA, C. Segregation of the Anodic Microbial Communities in a Microbial Fuel Cell Cascade. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, p. 1–11, 11 maio 2016. Disponível em: <<http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fmicb.2016.00699/abstract>>.

KARAMZADEH, M.; KADIVARIAN, M.; MAHMOODI, P.; ASEFI, S. S.; TAGHIPOUR, A. Modeling and experimental investigation of the effect of carbon source on the performance of tubular microbial fuel cell. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 11070, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-023-38215-5>>.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SARTAJ, M. Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1025–1031, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X10000619>>.

KINYUA, A.; JK, M.; KO, I.; D, M.; JGN, K.; SO, W. Current and voltage data logging from microbial fuel cells using arduino based sensors. **Int Robot Automat J**, v. 7, n. 3, p. 90–93, 10 out. 2021. Disponível em: <<https://medcraveonline.com/IRATJ/current-and-voltage-data-logging-from-microbial-fuel-cells-using-arduino-based-sensors.html>>.

KUMAR, M. D.; S, M. D.; PUGAZHENDI, A.; JAMAL, M. T.; S, A. K.; KUMAR, G.; J, R. B. Generation of electricity from anaerobically treated leachate using up flow microbial fuel cell. **e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy**, v. 1, p. 100011, 1 jan. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2772671121000115>>. Acesso em: 2 nov. 2023.

KUMAR, S. S.; MALYAN, S. K.; BASU, S.; BISHNOI, N. R. Syntrophic association and performance of Clostridium, Desulfovibrio, Aeromonas and Tetrathlobacter as anodic biocatalysts for bioelectricity generation in dual chamber microbial fuel cell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 19, p. 16019–16030, 23 jul. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-9112-4>>.

LEDEZMA, P.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. MFC-cascade stacks maximise COD reduction and avoid voltage reversal under adverse conditions. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 158–165, 1 abr. 2013.

LEE, Y.; MARTIN, L.; GRASEL, P.; TAWFIQ, K.; CHEN, G.; LEE, Y.; MARTIN, L.; GRASEL, P.; TAWFIQ, K.; CHEN, G. Power generation and nitrogen removal of landfill leachate using microbial fuel cell technology. v. 3330, n. May, 2013.

LI, S.; CHEN, G. Effects of evolving quality of landfill leachate on microbial fuel cell performance. **Waste Management and Research**, v. 36, n. 1, p. 59–67, 2018.

LI, X. M.; CHENG, K. Y.; WONG, J. W. C. Bioelectricity production from food waste leachate using microbial fuel cells: Effect of NaCl and pH. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 452–458, 1 dez. 2013.

LOGAN, B. E. Introduction. *In: Microbial Fuel Cells*. [s.l.] Wiley, 2007a. p. 1–11.

LOGAN, B. E. Power Generation. *In: Microbial Fuel Cells*. Wiley Online Books. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2007b. p. 44–60.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. **Trends in Microbiology**, v. 14, n. 12, p. 512–518, dez. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966842X06002460>>.

LOVLEY, D. R.; HOLMES, D. E. Electromicrobiology: the ecophysiology of phylogenetically diverse electroactive microorganisms. **Nature Reviews Microbiology**, v. 20, n. 1, p. 5–19, 27 jan. 2022. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41579-021-00597-6>>.

MOHARIR, P. V.; TEMBHURKAR, A. R. Effect of recirculation on bioelectricity generation using microbial fuel cell with food waste leachate as substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 21, p. 10061–10069, 24 maio 2018.

MOSS, C.; BEHRENS, A.; SCHRÖDER, U. The Limits of Three-Dimensionality: Systematic Assessment of Effective Anode Macrostructure Dimensions for Mixed-Culture Electroactive Biofilms. **ChemSusChem**, v. 13, n. 3, p. 582–589, 7 fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cssc.201902923>>.

NASCIMENTO, M. C. B.; FREIRE, E. P.; DANTAS, F. de A. S.; GIANSANTE, M. B. Estado da arte dos aterros de resíduos sólidos urbanos que aproveitam o biogás para geração de energia elétrica e biometano no Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 143–155, 2019.

NGUYEN, H. D.; BABEL, S. Insights on microbial fuel cells for sustainable biological nitrogen removal from wastewater: A review. **Environmental Research**, v. 204, p. 112095, 1 mar. 2022.

NOOKWAM, K.; CHEIRSILP, B.; MANEECHOTE, W.; BOONSAWANG, P.; SUKKASEM, C. Microbial fuel cells with Photosynthetic-Cathodic chamber in vertical cascade for integrated Bioelectricity, biodiesel feedstock production and wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 346, n. December 2021, p. 126559, fev. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126559>>.

OBATA, O.; SALAR-GARCIA, M. J.; GREENMAN, J.; KURT, H.; CHANDRAN, K.; IEROPOULOS, I. Development of efficient electroactive biofilm in urine-fed microbial fuel cell cascades for bioelectricity generation. **Journal of Environmental Management**, v. 258, p. 109992, 15 mar. 2020.

ONU. **World Population Prospects** Department of Economic and Social Affairs. [s.l.: s.n.].

ÖZKAYA, B.; CETINKAYA, A. Y.; ÇAKMAKCI, M.; KARADAĞ, D.; SAHINKAYA, E. Electricity generation from young landfill leachate in a microbial fuel cell with a new electrode material. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 36, n. 4, p. 399–405, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00449-012-0796-z>>.

PALANISAMY, G.; JUNG, H. Y.; SADHASIVAM, T.; KURKURI, M. D.; KIM, S. C.; ROH, S. H. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, p. 598–621, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.172>>.

PEDIZZI, C.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. A combination of ammonia stripping and low temperature thermal pre-treatment improves anaerobic post-digestion of the supernatant from organic fraction of municipal solid waste treatment. **Waste Management**, v. 78, p. 271–278, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.051>>.

POGGI-VARALDO, H. M.; BORBOLLA-GAXIOLA, J. E.; PONCE-NOYOLA, M. T.; SOLORZA-FERIA, O.; HERNÁNDEZ-FLORES, G. Evaluation of a low cost device for monitoring

potential and enrichment of microbial cultures used in a biocathode microbial fuel cell. In: *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies*, May., 2017, Miami. [...]. Miami: 2017. p. 18.

PREEN, R. J.; YOU, J.; BULL, L.; IEROPOULOS, I. A. Design mining microbial fuel cell cascades. **Soft Computing**, v. 23, n. 13, p. 4673–4683, 7 jul. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00500-018-3117-x>>.

PUIG, S.; SERRA, M.; COMA, M.; CABRÉ, M.; DOLORS BALAGUER, M.; COLPRIM, J. Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 763–767, jan. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410012471>>.

RASHIDI, Z.; KARBASSI, A. R.; ATAELI, A.; IFAELI, P.; SAMIEE-ZAFARGHANDI, R.; MOHAMMADIZADEH, M. J. Power Plant Design Using Gas Produced By Waste Leachate Treatment Plant. **International Journal of Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 875–882, 2012. Disponível em: <https://ijer.ut.ac.ir/article_558.html>.

RECIO-GARRIDO, D.; ADEKUNLE, A.; PERRIER, M.; RAGHAVAN, V.; TARTAKOVSKY, B. Wastewater Treatment and Online Chemical Oxygen Demand Estimation in a Cascade of Microbial Fuel Cells. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 44, p. 12471–12478, 8 nov. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02586>>.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 11 fev. 2008.

RODRIGUES, I. C. B.; LEÃO, V. A. Producing electrical energy in microbial fuel cells based on sulphate reduction: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 29, p. 36075–36084, 2 out. 2020. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11356-020-09728-7>>.

SCHROEDER, U.; HARNISCH, F. Biofilms, Electroactive. In: KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. New York, NY: Springer New York, 2014. p. 120–126.

SELURB. **Índice De Sustentabilidade Da Limpeza Urbana**. [s.l.: s.n.].

SONAWANE, J. M.; ADELOJU, S. B.; GHOSH, P. C. Landfill leachate: A promising substrate for microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 37, p. 23794–23798, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917310984>>.

STÖCKL, M.; TEUBNER, N. C.; HOLTSMANN, D.; MANGOLD, K.-M.; SAND, W. Extracellular Polymeric Substances from *Geobacter sulfurreducens* Biofilms in Microbial Fuel Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 9, p. 8961–8968, 6 mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b14340>>.

TUGTAS, A. E.; CAVDAR, P.; CALLI, B. Bio-electrochemical post-treatment of anaerobically treated landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 266–272, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.035>>.

VAVERKOVÁ, M. D. Landfill Impacts on the Environment— Review. **Geosciences**, v. 9, n. 10, p. 431, 3 out. 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3263/9/10/431>>.

VAZQUEZ-LARIOS, A. L.; SOLORZA-FERIA, O.; VAZQUEZ-HUERTA, G.; RIOS-LEAL, E.; RINDERKNECHT-SEIJAS, N.; POGGI-VARALDO, H. M. Internal resistance and

performance of microbial fuel cells: Influence of cell configuration and temperature. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 14, n. 2, p. 99–105, 2011.

WANG, J.; BI, F.; NGO, H. H.; GUO, W.; JIA, H.; ZHANG, H.; ZHANG, X. Evaluation of energy-distribution of a hybrid microbial fuel cell-membrane bioreactor (MFC-MBR) for cost-effective wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 420–425, 2016.

WINFIELD, J.; IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J. Investigating a cascade of seven hydraulically connected microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 245–250, abr. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.095>>.

WINFIELD, J.; IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J.; DENNIS, J. Investigating the effects of fluidic connection between microbial fuel cells. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 34, n. 4, p. 477–484, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00449-010-0491-x>>.

WU, D.; WANG, T.; HUANG, X.; DOLFING, J.; XIE, B. Perspective of harnessing energy from landfill leachate via microbial fuel cells: novel biofuels and electrogenic physiologies. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 19, p. 7827–7836, 4 out. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00253-015-6857-x>>.

YASIN, G.; ARIF, M.; MUSHTAQ, M. A.; SHAKEEL, M.; MUHAMMAD, N.; TABISH, M.; KUMAR, A.; NGUYEN, T. A. Nanostructured anode materials in rechargeable batteries. **Nanobatteries and Nanogenerators: Materials, Technologies and Applications: A Volume in Micro and Nano Technologies**, p. 187–219, 1 jan. 2021.

YOU, S. J.; ZHAO, Q. L.; JIANG, J. Q.; ZHANG, J. N.; ZHAO, S. Q. Sustainable Approach for Leachate Treatment: Electricity Generation in Microbial Fuel Cell. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 41, n. 12, p. 2721–2734, 1 dez. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10934520600966284>>.

ZAIRI, M.; AYDI, A.; DHIA, H. Ben. Leachate generation and biogas energy recovery in the Jebel Chakir municipal solid waste landfill, Tunisia. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 16, n. 1, p. 141–150, 23 fev. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10163-013-0164-3>>.

ZEPELLI, M.; PAIANO, P.; TORRES, C.; PANT, D. A critical evaluation of the pH split and associated effects in bioelectrochemical processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 422, p. 130155, 15 out. 2021.

ZHANG, F.; HE, Z. A cooperative microbial fuel cell system for waste treatment and energy recovery. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 34, n. 13–14, p. 1905–1913, 2013.

ZHANG, J. N.; ZHAO, Q. L.; YOU, S. J.; JIANG, J. Q.; REN, N. Q. Continuous electricity production from leachate in a novel upflow air-cathode membrane-free microbial fuel cell. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 7, p. 1017–1021, 1 abr. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.2166/wst.2008.063>>.