

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**USO DE CÉLULAS DE ENERGIA MICROBIANA NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES**

Katialaine Corrêa de Araújo

Orientador: Bruno Meireles Xavier

Ouro Branco
Setembro/2013

USO DE CÉLULAS DE ENERGIA MICROBIANA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Katialaine Corrêa de Araújo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
em cumprimento às exigências do Curso de
Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos
da Universidade Federal de São João delRei

Orientador: Bruno Meireles Xavier

**Ouro Branco
Setembro/2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**USO DE CÉLULAS DE ENERGIA MICROBIANA NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES**

Katialaine Corrêa de Araújo

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Bruno Meireles Xavier– Orientador

Bruna Carvalho – examinadora

Ênio Nazaré – examinador

Ouro Branco, 05/09/2013

RESUMO

O desenvolvimento da economia e da sociedade sempre estiveram atrelados aos recursos energéticos. Os combustíveis fósseis são o principal recurso energético do mundo, porém as reservas desses combustíveis são limitadas e seu uso está associado a problemas ambientais. Deste modo, contínuos esforços têm sido feitos para obter opções que permitam o fornecimento contínuo de energia com redução dos impactos negativos ao meio ambiente. Nesse contexto, Células de Energia Microbiana (CEM) surgem como uma opção de obtenção de energia sustentável através de águas residuais. CEMs são dispositivos bioeletroquímicos onde matéria orgânica pode ser convertida em energia elétrica através da ação de microrganismos. Nesse trabalho, nosso objetivo foi produzir uma revisão ampla sobre CEMs, seu uso no tratamento de efluentes, e apresentar resultados preliminares de nossos esforços para implantar a tecnologia das CEM para o tratamento de efluentes líquidos de alta carga orgânica. A geração de diferença de potencial através de CEM de dois compartimentos alimentada com soro de queijo desproteinizado ultrafiltrado reconstituído foi avaliada por 14 dias através de potenciometria de circuito aberto. Observou-se uma crescente geração de diferença de potencial nos três primeiros dias com um valor máximo de 180 mV. No entanto, a produção reduziu a partir do quarto dia. Em experimentos futuros pretende-se determinar a potência gerada e avaliar como aspectos estruturais afetam a potência no modelo de CEM adotado. Apesar de promissoras e dos diversos estudos demonstrando a produção de eletricidade através de resíduos, especialmente da indústria alimentícia, a aplicação de CEM é limitada pela baixa potência gerada, porém o entendimento deste tipo de sistema bioeletroquímico possibilita o desenvolvimento de novos reatores que visem utilizar destes princípios para melhorar a eficiência de processos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática do funcionamento de uma CEM	10
Figura 2 -	Mecanismos de transferência de elétrons a anodos por microrganismos	16
Figura 3 -	Materiais utilizados como anodo em CEM	21
Figura 4 -	Transporte assistido de H^+ em membranas de troca aniônica em CEM	24
Figura 5 -	Esquema de CEM de dois compartimentos	26
Figura 6 -	CEM de câmara única com catodo ao ar	27
Figura 7 -	Produção de diferença de potencial em CEM alimentada com fermentado de soro de queijo reconstituído no período de 14 dias	34

SUMÁRIO

1. Introdução	6
2. Objetivos	8
2.1. Objetivo Geral	8
2.2. Objetivos Específicos	8
3. Revisão Bibliográfica	9
3.1. Células de Energia Microbiana	9
3.1.1. Princípio de funcionamento	9
3.1.2. Microbiologia das CEM	14
3.1.3. Construção	19
3.1.4. Configurações	25
3.2. CEM no tratamento de efluentes de Alta DBO	28
4. Experimentos preliminares	32
4.1. Material e métodos	33
4.2. Resultados e discussão	33
5. Conclusão	35
6. Referências Bibliográficas	36

1. Introdução

Recursos energéticos sempre desempenharam um papel importante no desenvolvimento e na economia da sociedade, sendo que desde a revolução industrial a energia dos combustíveis fósseis tem sido a força motriz do desenvolvimento da civilização moderna (Afgan, Gobaisi et al. 1998; Manzano-Agugliaro, Alcayde et al. 2013). Os combustíveis fósseis são o principal recurso energético do mundo e estão no centro das demandas globais de energia. No entanto, as reservas desses combustíveis são limitadas e sua utilização em larga escala está associada com a deterioração ambiental (Manzano-Agugliaro, Alcayde et al. 2013).

O crescimento econômico experimentado nos últimos anos e o ritmo acelerado da industrialização têm provocado grandes alterações no meio ambiente (Dubey, Upadhyay et al. 2003). Tendo em vista que os processos de industrialização e crescimento econômico necessitam de energia, pode-se dizer que a demanda por energia acompanhou este crescimento, bem como o desenvolvimento tecnológico, uma vez que o consumo de energia e o desenvolvimento tecnológico são interdependentes (Afgan, Gobaisi et al. 1998). Nos últimos 300 anos o mundo tem experimentado mudanças tecnológicas mais relevantes do que qualquer outro período, no entanto, muitos processos tecnológicos produzem consequências indesejáveis, como a poluição e o esgotamento de recursos naturais (Musango and Brent 2011). O rápido esgotamento dos combustíveis, devido ao contínuo aumento da demanda energética, o aumento de alterações climáticas associadas ao uso de combustíveis fósseis e o aumento da produção de efluentes que poluem recursos hídricos acarretaram um aumento da demanda por novas e limpas fontes de energia. Além disso, uma vez que o tratamento convencional de efluentes é caro e consome muita energia, a utilização de águas residuais como fonte de energia renovável se torna cada vez mais viável economicamente (Ghasemi, Daud et al. 2013). Nesse contexto, problemas como limitação dos recursos energéticos, poluição ambiental e os riscos potenciais para a sobrevivência das gerações futuras centralizam discussões e temas como a sustentabilidade e a renovabilidade (Mansoor, Mariun et al. 2013)

Nos últimos anos, muito tem sido discutido na literatura científica sobre escassez de combustíveis fósseis, poluição e os riscos à saúde acarretados pela mesma, desperdício de energia por tecnologias ineficientes, limitações técnicas e as perspectivas sociais envolvidas no desenvolvimento de novas fontes de energia. Por outro lado, a

principal preocupação é a baixa capacidade de produção de energia pelas fontes alternativas. Contínuos esforços têm sido feitos para alcançar avanço tecnológico e soluções viáveis que possam melhorar o cenário para o fornecimento contínuo de energia, com o menor custo possível e minimizando os efeitos nocivos ao meio ambiente. Como resultado destes esforços, termos como as tecnologias verdes, ambientalmente amigável, eco-eficiência, energia sustentável e energia renovável tem sido cunhados à medida que essas tecnologias se tornam viáveis (Mansoor, Mariun et al. 2013).

A fonte de energia renovável é um recurso sustentável simples, disponível a longo prazo e com um custo razoável, podendo ser usada para qualquer tarefa sem efeitos negativos ao meio ambiente (Dincer 1999). Outros autores consideram fonte de energia renovável como fontes “limpas” de energia cuja “utilização ótima” minimiza impactos ambientais, produz resíduos secundários mínimos e é sustentável com base nas necessidades econômicas e sociais atuais e futuras. Os pontos positivos na utilização de fonte de energia renovável são: (i) o aumento da diversidade de opções de fornecimento de energia, tanto para países desenvolvidos quanto em desenvolvimento; (ii) menor dependência dos combustíveis fósseis; (iii) o aumento do emprego líquido; (iv) criação de mercados de exportação e (v) redução nas emissões de gases de efeito estufa e mudanças climáticas (Manzano-Agugliaro, Alcayde et al. 2013). A esses pontos, adicionamos o potencial impacto na produção de alimentos, onde o benefício por algumas formas alternativas de produção de energia promovem o contínuo aumento da fertilidade do solo, aumento da produtividade agrícola e melhoramento das condições de vida e sustentabilidade no campo (Garcia 2007).

Com o aumento da preocupação com o impacto sobre o meio ambiente e a modernização das leis e dos órgãos públicos fiscalizadores, a indústria tem enfrentado um desafio cada vez maior em dispor adequadamente dos efluentes gerados. Em diversas situações, a impossibilidade de expandir as estações de tratamento de efluentes é um gargalo para o crescimento de empresas, que estão, conseqüentemente, em busca de soluções que permitam a redução do tempo de retenção das estações de tratamento e a redução dos custos de manutenção das mesmas (Serpa, Priamo et al. 2009).

Nesse contexto, células de energia têm atraído atenção especial dos formuladores de política energética e pesquisadores devido a sua baixa ou nula emissão de gases de efeito estufa e por serem dispositivos de conversão de energia altamente eficientes. Um tipo especial de célula de energia são as células de energia microbiana

(CEM), que são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de matéria orgânica, como carboidratos e ácidos orgânicos, em eletricidade usando os microorganismos como catalisadores (Ghasemi, Daud et al. 2013; Kumar, Sarathi et al. 2013). Células de Energia Microbiana são particularmente interessantes devido à possibilidade de utilizar águas residuais para produzir energia elétrica, podendo-se produzir energia e reduzir a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do efluente simultaneamente. Deste modo, CEMs integradas a estações de tratamento podem recuperar a energia e reduzir o excesso de produção de lamas (lodos), com pouco efeito sobre a mineralização da carga orgânica e o resto do processo (Ghasemi, Daud et al. 2013).

Nesse trabalho, visamos produzir uma revisão ampla sobre o estado da arte da utilização de Células de Energia Microbiana no tratamento de efluentes, e apresentar resultados preliminares de nossos esforços para implantar a tecnologia das CEM para o tratamento de efluentes líquidos de alta carga orgânica.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Revisar tecnologias atualmente utilizadas na montagem e operação de Células de Energia Microbiana e defender o potencial das mesmas como forma de aliar tratamento de efluentes de alta DBO e produção de energia

2.2. Objetivos Específicos

- i) Descrever o funcionamento da CEM;
- ii) Revisar os aspectos de construção de diferentes modelos de CEM, enfatizando os componentes essenciais, bem como sua função e materiais geralmente utilizados;
- iii) Tratar dos aspectos microbiológicos, tais como função dos microrganismos, espécies prevalentes e mecanismos de interação com os eletrodos;
- iv) Abordar os parâmetros que interferem na eficiência de uma CEM;
- v) Revisar o tratamento convencional de efluentes de alta demanda bioquímica de oxigênio e apresentar o potencial de CEM para o tratamento destes efluentes;
- vi) Apresentar resultados preliminares do uso de soro de queijo ultrafiltrado reconstituído como substrato de CEM de suas câmaras.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Células de Energia Microbiana

3.1.1. Princípio de funcionamento

A bioenergia é vista como uma das formas para aliviar a atual crise do aquecimento global. Grandes esforços são dedicados ao desenvolvimento de métodos alternativos de produção de eletricidade a partir de recursos renováveis, que possuam balanço de emissão de dióxido de carbono nulo (Zhuwei Du 2007). A produção microbiana de eletricidade pode tornar-se uma importante forma de bioenergia, pois oferecem a possibilidade de obter energia elétrica a partir de uma ampla variedade de efluentes orgânicos complexos e biomassa (Lovley 2008). O conceito de produção microbiana de eletricidade foi desenvolvido por Potter em 1910, que demonstrou que culturas de *Escherichia coli* e *Saccharomyces* sp. podiam produzir energia elétrica, embora em pequenas quantidades, quando dispostas de forma adequada para a utilização de eletrodos de platina como aceptores de elétrons. Porém, a transferência extracelular de elétrons não gerou muito interesse até 1980, quando foi descoberto que a densidade da corrente e de potência podiam ser muito melhoradas pela adição de mediadores (Zhuwei, Haoran et al. 2007; Watanabe 2008; Du, Xie et al. 2011). Deste modo, embora o conceito seja conhecido há algum tempo, a pesquisa de tecnologias que usufruam deste conceito ainda está em fase inicial, como é o caso das células de energia microbiana (Lobato, González del Campo et al. 2013).

Células de energia microbiana (CEMs) convertem a energia armazenada em compostos orgânicos em energia elétrica através de reações catalisadas por microorganismos (Gil, Chang et al. 2003; Zhuwei Du 2007; Wang, Bernarda et al. 2011). Uma CEM típica é constituída por duas câmaras, uma anódica e outra catódica, separadas por uma membrana. A câmara anódica contém microrganismos que oxidam substratos para gerar elétrons, H^+ e outros produtos metabólicos. Os elétrons são absorvidos pelo anodo e são transportados para o catodo através do circuito externo. Os H^+ formados atravessam a membrana e entram na câmara catódica onde podem, por exemplo, se combinar com oxigênio para formar água. Para que haja geração de corrente elétrica a câmara anódica deve ser anaeróbia evitando que microrganismos degradem o substrato utilizando o oxigênio comoceptor de elétrons (Gil, Chang et al. 2003; Zhuwei Du 2007; Wang, Bernarda et al. 2011; Kumar, Sarathi et al. 2013). A figura 1 é um esquema do funcionamento de CEM.

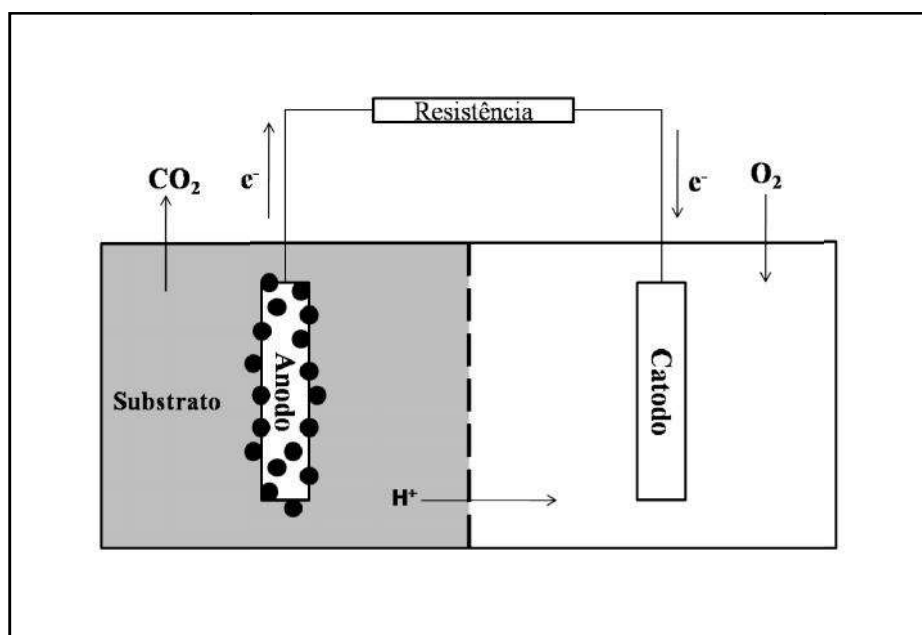
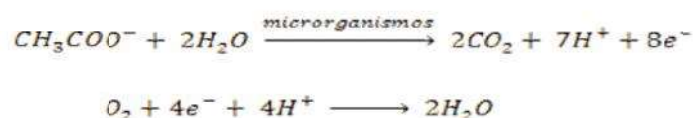


FIGURA 1 – Representação esquemática do funcionamento de CEM. Em CEM típicas o substrato é oxidado a CO_2 por meio de bactérias que catalisam a reação e transferem elétrons a um anodo. Os elétrons gerados são conduzidos a um catodo por um circuito externo. A oxidação do substrato acarreta na formação de H^+ , que atravessa uma membrana semipermeável devido à diferença de concentração e reage com elétrons e oxigênio produzindo água (Du, Xie et al. 2011).

As reações que ocorrem tipicamente em CEM partem do consumo do substrato para formação de dióxido de carbono e água com concomitante produção de eletricidade. No anodo os microrganismos utilizam o substrato como fonte de energia e produzem CO_2 , H^+ e elétrons, já no catodo ocorre formação de água devido à reação dos elétrons com os íons H^+ produzidos no anodo e o oxigênio presente na câmara catódica (Zhuwei, Haoran et al. 2007). Alternativamente, os elétrons podem ser diretamente usados para a produção de gás H_2 caso a câmara catódica seja mantida em anaerobiose (Venkata Mohan, Mohanakrishna et al. 2008; Watanabe 2008). As reações a seguir mostram como ocorrem as reações no anodo e no catodo quando o substrato é acetato.



Em CEM, dióxido de carbono é produzido como um produto de oxidação. No entanto, o balanço de emissão de carbono é nulo, porque o dióxido de carbono emitido vem originalmente da atmosfera no processo de fixação de carbono, primariamente fotossíntese (Zhuwei Du 2007).

Os microorganismos quimiorganotróficos presentes na câmara anódica podem utilizar diferentes substratos orgânicos, que lhes servem como fonte de carbono e de energia. Em uma CEM o substrato influencia não apenas a composição da comunidade bacteriana na câmara anódica, mas também o desempenho energético da CEM, constituindo um dos fatores biológicos mais importantes que afetam a geração de eletricidade. Uma grande variedade de substratos pode ser usada em CEM para a produção de eletricidade, desde compostos puros, como glicose, ácidos graxos voláteis, glicerol e celulose (Catal, Li et al. 2008; Pant, Van Bogaert et al. 2010; Li, Sheng et al. 2011; Hassan, Kim et al. 2012; Lin, Wu et al. 2013), até misturas complexas de matéria orgânica presente em efluentes (Oh and Logan 2005; Rodrigo, Cañizares et al. 2007; Antonopoulou, Stamatelatos et al. 2010; Pant, Van Bogaert et al. 2010; Kaewkannetra, Chiwes et al. 2011; Lin, Wu et al. 2013). Substratos complexos ajudam a estabelecer uma comunidade microbiana diversificada, mais robusta e eletroquimicamente ativa no sistema, enquanto substratos simples são mais simples de degradar e melhoram a produção de energia elétrica. A eficiência e viabilidade econômica de conversão dos resíduos orgânicos a bioenergia dependerá das características e dos componentes do efluente, de modo que a composição química e as concentrações dos componentes são de grande relevância. A conversão dos resíduos orgânicos em eletricidade é eficiente quando estes são oxidados completamente a dióxido de carbono, isto indica que houve a máxima conversão do substrato em energia elétrica, o que não ocorre quando compostos reduzidos são formados (Lovley 2008; Pant, Van Bogaert et al. 2010; Lin, Wu et al. 2013).

A maior parte dos estudos com CEM baseia-se no uso de acetato como substrato, pois esse ácido orgânico é um dos principais produtos finais de fermentação de bactérias heterotróficas (White 2007), de forma que é um substrato barato e amplamente disponível. Além disso, do ponto de vista de ecologia microbiana, a degradação do acetato seria o passo mais lento da degradação de efluentes orgânicos, razão pela qual o acetato é geralmente utilizado em estudos que visam avaliar componentes, reatores, condições operacionais ou mesmo a viabilidade de técnicas de tratamento de resíduos (Pant, Van Bogaert et al. 2010). O uso de glicose como substrato

em CEM implica na formação de uma comunidade bacteriana relativamente diversa, o que promove um maior consumo do substrato. Nessas condições, entretanto, a eficiência é reduzida, pois esse substrato é parcialmente oxidado por microrganismos fermentativos e metanogênicos sem produção de eletricidade. A abundância e a renovabilidade de materiais lignocelulolíticos a partir de resíduos agrícolas torna-os uma matéria-prima promissora para a produção de energia renovável. No entanto, a degradação da estrutura lignocelulósica até mono ou oligossacarídeos é muito lenta, de modo que é necessária essa degradação inicial para favorecer a geração de eletricidade em CEM (Hassan, Kim et al. 2012).

Tratando-se de águas residuárias, os efluentes de cervejarias têm sido alvo de diversas pesquisas como substrato para CEM. Este efluente é produzido a partir de resfriamento e lavagem das unidades do processo produtivo. Os efluentes de cervejarias possuem alta DQO, cerca de 10 vezes maior do que as águas residuais domésticas, baixa toxicidade e destacam-se principalmente por sua baixa resistência à passagem de corrente elétrica, o que reduz a resistência interna da CEM. Existem ainda outras vantagens para o uso de efluentes de cervejarias em CEM, como a natureza da matéria orgânica, que contém elevado teor de carboidratos, e baixas concentrações de inibidores, por exemplo, amônia, comum em águas residuais de origem animal (Pant, Van Bogaert et al. 2010). Estudos com efluentes de cervejaria demonstram uma alta geração de eletricidade se comparados aos demais efluentes (Wen, Wu et al. 2009; Pant, Van Bogaert et al. 2010; Wen, Wu et al. 2010). A geração de energia a partir de outros efluentes, como efluentes de processamento de amido, efluentes de indústrias de fabricação de corantes e indústrias têxteis na presença de co-substratos, lixiviados de aterros sanitários, dentre outros, também foi demonstrada (Pant, Van Bogaert et al. 2010).

Apesar de promissor, especialmente pela possibilidade de uso de resíduos, atualmente a aplicação das CEM é limitada pela baixa produção de energia. Geralmente, quando o potencial de circuito aberto (OCP) de uma CEM é medido, esse OCP é da ordem de até 750 mV a 798 mV, conforme tem sido relatado. As únicas aplicações práticas são CEM que extraem os elétrons a partir de matéria orgânica nos sedimentos marinhos para dispositivos de monitoramento eletrônico. Melhorias substanciais serão necessárias para viabilizar outros usos, tais como a geração de energia elétrica através de resíduos orgânicos e biomassa, alimentação de veículos, dispositivos eletrônicos

móveis, dentre outros (Rabaey and Verstraete 2005; Lovley 2008; Zhou, Chi et al. 2011)

Para que se expandam as utilizações práticas de CEM, é importante conhecer quais fatores influenciam sua eficiência e o tipo de relação existente entre esses e a produtividade energética (potência) das células. A potência de saída da CEM depende da taxa de degradação de substrato, da taxa de transferência de elétrons a partir de bactérias para o anodo, do desempenho do eletrodo, da resistência do circuito, da transferência de massa de H^+ no líquido, e das condições operacionais (Zhou, Chi et al. 2011).

Em baixas densidades de corrente, existem perdas de desempenho devido à energia de ativação que deve ser superada pelas espécies reagentes. Em densidades de corrente medianas a perda de desempenho predominante é devido à condução iônica e eletrônica. Esta perda pode ser minimizada através da redução da distância entre os dois eletrodos, do aumento da condutividade iônica dos eletrólitos e da redução da resistência devido ao uso de membranas. Em densidades de corrente muito elevadas o fator que acarreta a maior perda de eficiência são as limitações de transporte de massa. Quanto à transferência de massa, as CEM se comportam de maneira semelhante a uma reação de catálise heterogênea. Fatores como transporte de reagentes (substratos, elétrons, mediadores) e cinética das reações, ambos na superfície do eletrodo, determinam se o desempenho será limitado pela atividade microbiana ou pela transferência de massa. A transferência de massa e a cinética das reações são influenciadas pela vazão, presença de solutos em ambas as câmaras, pela área disponível para o transporte de solutos entre o anodo e o catodo, condições de biofilme e por características do eletrodo, tais como tamanho, forma, arranjo, material e propriedades químicas da superfície. Deste modo, considerando as possíveis causas de perda de desempenho, várias medidas podem ser feitas com o intuito de minimizá-las, como por exemplo: seleção dos microrganismos, mediadores e substratos, e modificações no projeto, incluindo redução do espaçamento e melhorias na estrutura dos eletrodos (Wang, Bernarda et al. 2011; Oliveira, Simões et al. 2013). Os aspectos microbiológicos da CEM serão discutidos na seção seguinte, enquanto que aspectos estruturais, configuração e condições operacionais serão tratados nas seções 3.1.3, 3.1.4 e 3.1.5 respectivamente.

3.1.2. Microbiologia das CEM

Nas CEM, microrganismos catalisam a produção de energia elétrica a partir de um determinado substrato complexo de forma que o monitoramento das condições para a atividade microbiana é importante na eficiência de CEMs. Um dos fatores que afetam a eficiência de uma CEM é a taxa de conversão do substrato, que por sua vez depende da quantidade de células bacterianas, dos fenômenos de transferência de massa no reator e da cinética bacteriana, isto é, da taxa máxima de crescimento específica das bactérias ($\mu_{\max}$) e da constante de afinidade pelo o substrato (K_s) (Rabaey and Verstraete 2005). Outro importante fator que afeta a eficiência é a taxa de transferência de elétrons para o anodo catalisada pelas bactérias, uma vez que muitos microorganismos não são capazes de doar elétrons diretamente ao eletrodo em quantidades suficientes para produzir correntes significativas. Estes microrganismos necessitam de mediadores, tais como ferrocianeto, o azul de metileno ou o vermelho neutro para facilitar o transporte de elétrons e diminuir a resistência interna da CEM (Gil, Chang et al. 2003; Wang, Bernarda et al. 2011). Por essa razão, CEM que operam na presença desses mediadores têm sido estudadas, mas sua aplicação prática é limitada pela toxicidade desses compostos (Zhuwei, Haoran et al. 2007). No entanto, microrganismos anodófilos são capazes de formar biofilmes na superfície do anodo e transferir elétrons diretamente para o eletrodo. Estes microrganismos são operacionalmente estáveis e proporcionam uma elevada eficiência coulúmbica. Dentre as espécies bioeletricamente ativas já estudadas estão *Shewanella putrefaciens*, *Geobacteraceae sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens* e *Rhodospirillum rubrum* (Zhuwei, Haoran et al. 2007).

Teoricamente, a maioria dos microrganismos são potenciais catalisadores para CEM. Porém, a menos que as espécies na câmara anódica sejam anodófilas, os microorganismos não são capazes de transferir elétrons diretamente para o anodo, pois as camadas exteriores da maioria das espécies microbianas são compostas por lipídeos de membrana, lipopolissacarídeos e peptídeoglicanos, de natureza isolante e que impedem a transferência direta. Mediadores em um estado oxidado podem atravessar a membrana, ser reduzidos no interior da célula, isto é, interagir com os agentes de redução no interior da célula, por exemplo, NADH, NADPH e citocromos reduzidos, e transportar os elétrons para fora da célula conduzindo-os até o anodo. Ao transferir o elétron para o eletrodo o mediador é regenerado retornando à sua forma oxidada. Este processo cíclico acelera a taxa de transferência de elétrons (Zhuwei Du 2007; Watanabe 2008).

A eficiência de um mediador depende principalmente da sua capacidade de ser reduzido no interior das células. Embora um mediador com menor potencial redox aumente a diferença de redox entre anodo e catodo, aumentando a diferença de potencial, não necessariamente este mediador é o mais eficaz em capturar elétrons de espécies reduzidas, como NADH, NADPH ou citocromos reduzidos, nos sistemas intracelulares. Deste modo, bons mediadores devem ser capazes de permear facilmente a membrana celular, ter uma cinética rápida tanto para oxidação no anodo e de redução no interior do organismo, além disso, devem ter boa solubilidade no anólito, ser quimicamente estável e não adsorver sobre as bactérias e/ou anodo, não devem ser biodegradáveis, tóxicos aos microrganismos ou capazes de interferir com outras vias metabólicas e devem apresentar baixo custo (Zhuwei Du 2007; Osman, Shah et al. 2010).

Mediadores exógenos sintéticos, geralmente corantes e metalorgânicos, como o vermelho neutro, azul de metileno, tionina, azul de Meldola, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e Fe(III)EDTA, têm sua aplicabilidade limitada devido a sua alta toxicidade e instabilidade. Alguns microrganismos podem utilizar compostos que ocorrem naturalmente, inclusive metabólitos, como mediadores. O ácido húmico, antraquinona, sulfatos e tiosulfatos são exemplos de mediadores naturais, pois são capazes de transferir elétrons do interior da célula o anodo (Zhuwei Du 2007). No entanto, a implantação de mediadores pode causar problemas ambientais indesejáveis e aumentar o custo de operação (Wang, Bernarda et al. 2011).

Na década de 1990, foi relatado que algumas espécies de bactérias são capazes de realizar a transferência de elétrons a taxas significativas sem a necessidade de adição de mediadores. Estas descobertas favorecem a tecnologia de CEM, pois mediadores são dispendiosos e podem ser tóxicos, o que faz de CEMs baseadas em bactérias capazes de fazer transferência sem a adição de mediadores mais adequadas a aplicações práticas. Inicialmente, relatou-se o crescimento de *Shewanella putrefaciens* utilizando eletrodo como o único aceptor de elétrons, sem a adição de um mediador artificial (Kim, Kim et al. 1999). Subseqüentemente, foram relatadas outras espécies bacterianas igualmente capazes de utilizar eletrodo como aceptor de elétrons, incluindo *Shewanella oneidensis*, *Geobacter sulfurreducens*, *Rhodospirillum rubrum*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium butyricum*, *Aeromonas hydrophila*, e *Enterococcus gallinarum* (Watanabe 2008; Osman, Shah et al. 2010; Cristiani, Franzetti et al. 2012)

As investigações de como as bactérias redutoras de metais utilizam óxidos como aceptores de elétrons levaram à descoberta de diversos mecanismos de transferência extracelular de elétrons. As bactérias podem produzir mediadores extracelulares (moléculas carreadoras), como foi descrito para espécies de *Shewanella*, *Geothrix* spp. e *Pseudomonas* spp, ou transferir diretamente elétrons pelos citocromos de membrana, conforme mostra a figura 2. Alguns microrganismos, por exemplo, *Shewanella oneidensis*, são conhecidas por utilizar os dois mecanismos de transferência de elétrons extracelular (Watanabe 2008). Novas investigações revelaram também um terceiro mecanismo potencial que envolve pilus capazes de transferir elétrons chamados nanofios. Este método foi proposto em *Geobacter sulfurreducens*, e comprovado quando a deleção do gene responsável pela produção do pilus parou a geração de corrente (Osman, Shah et al. 2010; Cristiani, Franzetti et al. 2012).

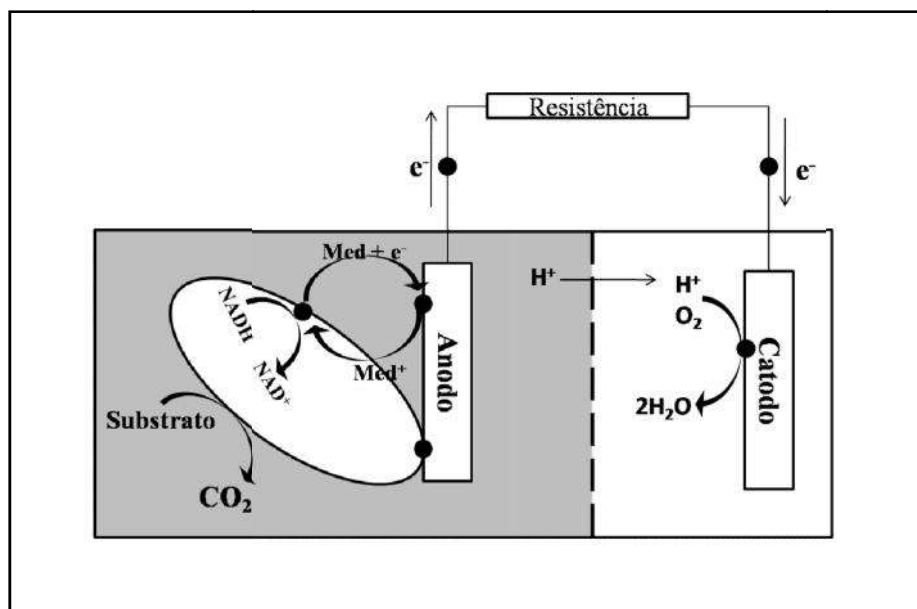


FIGURA 2 – Mecanismos de transferência de elétrons a anodos por microrganismos. Alguns microrganismos são capazes de transferir elétrons a um anodo sem que haja adição de mediadores. Para isso, os microrganismos podem produzir os próprios mediadores ou realizar a transferência direta através de estruturas protéicas.

A prevalência de determinado microrganismo em CEM está relacionada com o substrato e a origem do inóculo. Microrganismos da família *Geobacteraceae* são frequentes nos anodos das CEM de sedimentos e em CEM inoculadas com lama de esgoto e alimentadas com acetato, glicose, ou lactato. Além disso, pode haver a predominância de *Thermincola carboxydophila*, a partir de inóculo marinho, e espécies

de *Deferribacter* e *Coprothermobacter*, quando se parte de inóculo de águas residuais, sob condições termofílicas (Lovley 2008).

Comunidades que contribuem para a produção de corrente podem ser funcionalmente complexas com grande diversidade filogenética, porém apenas alguns microorganismos contribuem efetivamente para a produção de energia. Selecionar tais microorganismos e alterar as condições de operação para maximizar sua atividade metabólica pode ser uma estratégia importante para melhorar a eficiência de CEM. Existem diversas técnicas de bioprospecção, sendo uma delas a identificação dos microorganismos que colonizam as superfícies do anodo por meio de análises genéticas (Kim, Chang et al. 2007). No entanto, a interpretação do papel dos microorganismos associados ao anodo às vezes é difícil, pois a colonização do mesmo não é, necessariamente, seletiva. Deste modo, esta análise auxilia na identificação de microorganismos que têm afinidade pela superfície, mas não garante que todos os microorganismos identificados forneçam elétrons, uma vez que muitos, senão a maioria, dos microorganismos ligados ao anodo podem estar a utilizando o anodo como uma superfície para a fixação. A fixação de microorganismos que não são eficazes na produção de corrente pode ser afetar consideravelmente a eficiência da conversão da matéria orgânica em eletricidade (Lovley 2008)

A capacidade real de redução do eletrodo pode ser melhor determinada com o uso de culturas definidas. Uma estratégia comum para isolar microorganismos capazes de reduzir o eletrodo é empregar Fe (III) como um aceptor de elétrons, pois muitos dos microorganismos eficazes na produção de corrente são Fe (III) redutores, porém, nem todos os microorganismos produtores de corrente reduzem eficazmente Fe (III). Outra estratégia é isolar microorganismos capazes de utilizar aceptores de elétrons alternativos, como é o caso de microorganismos facultativos (Lovley 2008).

Embora a capacidade de redução possa ser melhor estabelecida para culturas puras, deve-se considerar que, dependendo das condições operacionais, consórcios microbianos são mais eficientes se comparados a culturas puras, pois promovem versatilidade microbiana na utilização de substrato (Lin, Wu et al. 2013). As espécies *Geobacter*, *Shewanella* e *Rhodopseudomonas*, por exemplo, foram classificadas como bactérias produtoras de alta potência em culturas puras, porém, as maiores potências foram alcançadas em consórcio (Cristiani, Franzetti et al. 2012). Quando a CEM é alimentada com substratos orgânicos complexos, como é o caso de efluentes, é de esperar que alguns microorganismos fermentem estes compostos produzindo substratos

mais simples que possam ser usados por microorganismos que reduzem o eletrodo. Tais microrganismos fermentativos podem ter pouca ou nenhuma capacidade de transferir elétrons para o anodo, mas o seu metabolismo é importante para o funcionamento das CEM. Deste modo, para avaliar o potencial de microorganismos para doar elétrons aos eletrodos, pode ser importante considerar a importância destas comunidades bacterianas heterotróficas no sistema como um todo. A análise da taxa de transferência de elétrons para eletrodos em diferentes condições de tensão, de potencial do anodo, de resistência externa e de densidade celular pode ajudar na compreensão da capacidade de produção de energia, não só de culturas puras, mas também de comunidades microbianas (Lovley 2008).

Embora seja menos comum, é possível utilizar microorganismos na câmara catódica de uma CEM. Eletrodos de baixo potencial podem doar elétrons indiretamente para microrganismos através da produção de hidrogênio ou da redução de moléculas que atuam como transportadoras de elétrons. No entanto, os microorganismos também podem aceitar elétrons diretamente da superfície do catodo oxidando-o (Gregory, Bond et al. 2004). A transferência direta de elétrons foi observada pela primeira vez com espécies de *Geobacter* que utilizavam fumarato, nitrato, ou U (VI) como receptor de elétrons. Exemplo desse mecanismo, *G. lovleyi* pode reduzir compostos clorados utilizando um eletrodo como único doador de elétrons (Strycharz, Woodward et al. 2008). A redução de nitrato e compostos clorados catalisada por microorganismos capazes de utilizar eletrodos como doadores de elétrons tem potencial aplicação na biorremediação destes contaminantes. Devido a essas observações, a remoção de nitrato de águas residuárias por meio de transferência direta de elétrons de eletrodos para microrganismos desnitrificantes tem sido estudada (Virdis, Rabaey et al. 2008). Os microrganismos podem ainda aumentar a transferência de elétrons para o oxigênio utilizando-o como acceptor de elétrons (Bergel, Féron et al. 2005; Rabaey, Read et al. 2008). No entanto, ainda não foi demonstrado que este é um mecanismo respiratório, pois há uma grande variedade de mecanismos possíveis pelo qual as células podem catalisar a redução do oxigênio (Lovley 2008). Por fim, a redução de H^+ para a produção de hidrogênio também pode ser catalisada por microrganismos através da transferência direta de elétrons, o que representa uma potencial estratégia para a geração deste combustível (Rozendal, Jeremiasse et al. 2008).

3.1.3. Construção

A construção das CEM afeta consideravelmente sua eficiência. O Anodo é um aspecto de extrema importância, pois, assim como substrato, seu potencial de oxidação é determinante para o metabolismo bacteriano e, portanto, para a produção de energia (Rabaey and Verstraete 2005). Outras propriedades físicas e químicas do eletrodo, tais como a área de superfície, condutividade elétrica e estabilidade química, são determinantes na adesão microbiana, na transferência de elétrons e na velocidade de reação na superfície do eletrodo. A membrana separadora é outro componente determinante para a eficiência de CEM. Embora CEMs de câmara única estejam sendo testadas, a ausência de separador aumenta a difusão do oxigênio e do substrato, o que reduz a eficiência elétrica e a atividade dos microorganismos no anodo. Além disso, o uso de membranas aumenta a resistência interna total e os custos de uma CEM (Li, Sheng et al. 2011). Embora a eficiência seja um fator determinante para viabilizar o uso de CEM, deve-se também considerar a importância de conciliá-la a um custo apropriado.

O anodo tem que proporcionar um ambiente adequado para que os microorganismos possam aderir e transferir elétrons, enquanto que o catodo deve facilitar a ocorrência de reações de oxidação. Os principais requisitos para anodos são: alta condutividade; grande área superficial, boa adaptabilidade dos microorganismos, estabilidade química, resistência mecânica elevada e de baixo custo. Materiais carbonáceos são os materiais mais utilizados para anodos de CEM devido a boa biocompatibilidade, boa estabilidade química, alta condutividade, e relativamente de baixo custo, sendo que diferentes apresentações desses materiais estão sendo utilizadas para aumentar a área de superfície e a capacidade de adesão dos microorganismos. O aumento da área superficial do eletrodo aumenta a taxa de reação, o que por sua vez aumenta a quantidade de corrente produzida. Em termos de configuração, os eletrodos à base de carbono podem ser divididos em estrutura plana, de enchimento e de escovas. (Wang, Bernarda et al. 2011; Wei, Liang et al. 2011; Zhou, Chi et al. 2011).

Devido à sua excelente condutividade elétrica e estabilidade química, o bastão de grafite tornou-se um dos eletrodos mais usados para CEM, sendo que eletrodos de grafite ásperos produzem maior densidade de potência. Papel carbono e tecido de carbono são usados em CEM como eletrodos de placa plana, sendo que o principal benefício dessa configuração é a redução da distância entre os dois eletrodos, o que, como citado anteriormente, melhora o desempenho das CEM. O uso do papel carbono é

limitado devido à sua fragilidade. Em comparação com papel carbono, o tecido de carbono é muito mais flexível e poroso, permitindo uma maior área superficial para o crescimento bacteriano, porém consideravelmente caro. Outro tecido fibroso usado como anodo é o feltro de carbono. Trata-se de um material mais espesso, cuja textura confere mais espaço para o crescimento bacteriano que o pano de carbono, mas o crescimento bacteriano pode ser limitado pela baixa transferência de massa de substrato e dos produtos na sua superfície. Já a escova de fibra de grafite é feita de fibra de grafite enrolada em torno de um ou mais fios metálicos resistentes à corrosão (fios de titânio) e torna-se especialmente atraente devido sua elevada área de superficial e baixa resistência. Por essas características do eletrodo, CEMs que possuem escova de carbono como anodo podem ter uma potência de saída duas vezes maior do que CEM com eletrodo anódico envolto em pano de carbono em condições operacionais semelhantes. Outros materiais aplicáveis são o carbono vítreo reticulado, menos frequentemente utilizado devido à sua grande resistência; a malha de carbono, que é mais barato do o tecido de carbono; e nanotubos de carbono, que desde sua descoberta tornaram-se um dos materiais de eletrodos com o maior potencial devido à sua grande área superficial específica, alta resistência mecânica e ductilidade e excelente estabilidade e condutividade. Existem ainda estudos que avaliam a utilização de materiais que não são à base de carbono. Os principais materiais não carbonáceos cotados para anodos em CEM são aço inoxidável e titânio. Porém, a superfície lisa de metais não facilita a adesão de bactérias e densidades de potência satisfatórias mais elevadas não são atingidas (Osman, Shah et al. 2010; Wang, Bernarda et al. 2011; Wei, Liang et al. 2011; Zhou, Chi et al. 2011).

O aumento da área de superficial do eletrodo é uma forma eficaz de melhorar o desempenho de uma CEM, pois aumenta a área para a transferência de elétrons. Para aumentar a área de superfície disponível para as bactérias, o uso de eletrodos à base de carbono em formas de enchimento está se tornando cada vez mais comum. De modo semelhante a um filtro biológico, o compartimento do anodo pode ser preenchido com um material condutivo granular ou de forma irregular. No entanto, o aumento do tamanho do eletrodo é acompanhado por um aumento do volume do reator e os custos de infra-estrutura. Além disso, o aumento da resistência interna e a obstrução, especialmente se aplicado a tratamento de águas residuárias, são problemas freqüentemente enfrentados. A partícula de grafite é o material de enchimento mais utilizado no compartimento do anodo, mas carbono ativado granular, utilizado em

processos de tratamento de águas residuárias, tem demonstrado elevado potencial de uso por se tratar de um material barato, durável e com uma elevada área superficial que pode melhorar significativamente a adesão bacteriana (Zhou, Chi et al. 2011). A figura 3 mostra alguns eletrodos aplicados a CEM.

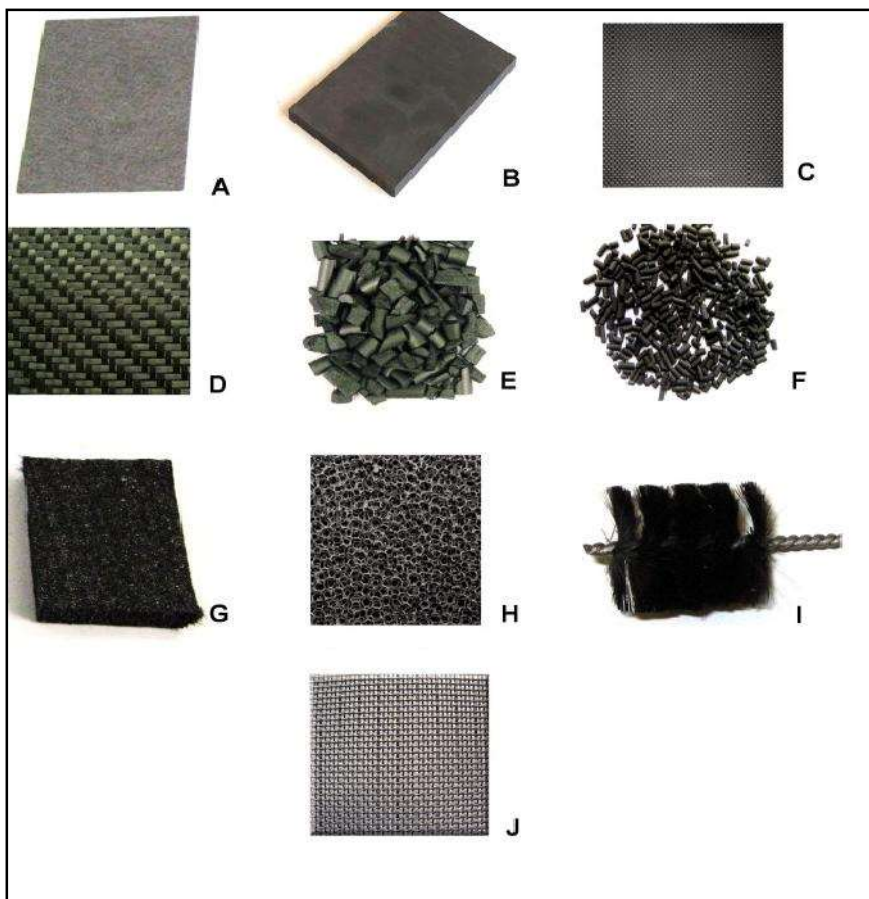


FIGURA 3 - Materiais utilizados como anodo em CEM: (A) de papel carbono; (B) placa de grafite; (C) tecido de carbono, (D) de malha de carbono, (E) grafite granular; (F), carvão ativado granular, (G) feltro de carbono; (H) reticulado carbono vitrificados; (I) escova de carbono, (J) de malha de aço inoxidável (Wei, Liang et al. 2011).

Os materiais do catodo também têm um grande impacto sobre a capacidade de CEM, estes devem ter um elevado potencial redox e facilmente capturar H^+ (Zhou, Chi et al. 2011). Assim como para o anodo, a área superficial é um critério para seleção do catodo, bem como a sua propensão a catalisar reações de redução. Aliar a capacidade catalítica do catodo a um custo viável tem sido um grande desafio na construção de CEM. O eletrodo de platina é conhecido por sua excelente capacidade catalítica, no entanto, o alto custo limita a escala de operação. Metais como ouro e titânio são inertes

e destacam-se por sua estabilidade, mas, assim como a platina são dispendiosos. Outros metais também têm sido estudados, mas nenhum deles pode cumprir os requisitos de desempenho e de custo. Materiais à base de carbono não são comumente usados em catodos de CEM já que eles têm capacidade catalítica relativamente baixa, embora possam ser enriquecidos com platina ou ouro para melhorar a capacidade catalítica e condutividade. Outra possibilidade é a utilização de microrganismos como catalisadores, o que pode aumentar a potência de saída de 30 vezes. O uso de microrganismos como catalisadores na câmara catódica de uma CEM é tratado no item 3.1.2. Os biocatodos têm atraído grande interesse devido às suas vantagens sobre os catodos abióticos, por exemplo, redução de custos e operação sustentável. No entanto, investigações detalhadas são necessárias para a caracterização e otimização de biocatodos para aplicações práticas (Wang, Bernarda et al. 2011; Lobato, González del Campo et al. 2013).

No que se refere a catodos para CEM com catodo ao ar, isto é, catodos para CEM de câmara única, estudos em escala laboratorial têm utilizado catodos a base de carbono constituídos por um tecido de carbono como suporte e uma camada de difusão de gás contendo partículas de platina (Pt), que atuam como eletrocatalisadores na redução do oxigênio, e Nafion e/ou politetrafluoretileno (PTFE), que estendem a zona de reação. O tecido de carbono pode ser substituído por uma malha de aço inoxidável, sendo que essa configuração do eletrodo destaca-se pelo baixo custo, flexibilidade para construção catodos planos ou tubulares e baixa resistência. No eletrodo de aço inoxidável as partículas de platina podem ser substituídas por outros catalisadores tais com cobalto (Co), tetra-metil-piridil-porfirina de cobalto (CoTMPP) e polipirrol (PPy). Além disso, o PTFE usado como camada de difusão de gás pode ser substituído por polidimetilsiloxano (PDMS), o que pode ser uma boa alternativa econômica. Estas substituições significativas de materiais de catodo podem aumentar a viabilidade da aplicação prática de CEM (Feng, Wan et al. 2011; Wei, Liang et al. 2011; Zhou, Chi et al. 2011).

Similares às células de energia químicas, as câmaras da CEM são separadas fisicamente por membranas que permitem o transporte de íons para a câmara catódica de modo a sustentar produção da corrente elétrica. Trata-se de um componente determinante na eficiência CEM. A retirada da membrana pode causar diversos inconvenientes ao funcionamento de uma CEM. Para superar o efeito negativo de difusão de oxigênio, os eletrodos devem possuir um maior espaçamento, o que resulta

em um significativo aumento da resistência interna. Além disso, a difusão do substrato contamina o catodo e causa incrustações que prejudicam o desempenho da CEM, especialmente tratando-se de efluentes complexos cujas condições favorecem a prevalência de consórcios microbianos. Deste modo, a separação é necessária para assegurar o funcionamento eficiente de uma CEM. Por outro lado, o uso do separador também provoca uma série de problemas.

A principal limitação causada pelo uso de separadores é a limitação na transferência de H^+ , o que leva ao aumento do pH na câmara catódica diminuição na câmara anódica, desestabilizando o sistema e acarretando perda de desempenho. A adição de separador afeta o desempenho de uma CEM por outro mecanismo, além de dificultar uma condição adequada de pH nas câmaras, ocorre o aumento da resistência interna. Além disso, durante a operação, ocorrem incrustações na membrana, principalmente biofilmes. Além disso, os sítios de ligação de H^+ em membrana trocadora de prótons (PEM) podem ser rapidamente substituídos por íons metálicos presentes no meio. Para manter o funcionamento da CEM, a membrana danificada precisa ser recuperada ou substituída. A membrana é um componente importante não apenas para o funcionamento da CEM, mas também para sua viabilidade. O custo elevado de PEMs é uma grande barreira, especialmente para aplicações práticas das CEM. Deste modo, as incrustações em PEM prejudicam não somente o desempenho das CEM, mas também aumenta os custos de operação. Portanto, superar esses desafios é a maior prioridade para o desenvolvimento contínuo de separadores para CEM (Li, Sheng et al. 2011; Xu, Sheng et al. 2012).

A membrana trocadora de prótons é a mais amplamente usada em CEM devido à sua maior condutividade de cátions e menor resistência interna se comparada a outros materiais de separação aplicáveis, tais como membrana de ultrafiltração, membrana de troca catiônica e membrana de troca aniônica (Du, Xie et al. 2011; Xu, Sheng et al. 2012). A membrana de troca catiônica mais utilizada em CEM é a Nafion (DuPont., EUA), que consiste de uma matriz hidrofóbica na qual grupos sulfonato, hidrofílicos, estão fixados, o que lhe confere alta condutividade para vários cátions. A inespecificidade da membrana de troca catiônica limita sua eficiência em CEM, pois o transporte competitivo de outros cátions contribui para o acúmulo de H^+ na câmara anódica, o que inibe a atividade dos microorganismos. Devido à ineficiência de membranas de troca catiônica no transporte de H^+ , uma vez que a membrana é inespecífica e a concentração de H^+ é baixa, alguns pesquisadores voltaram seus olhos

para membranas de troca aniônica. As membranas de troca aniônica realizam a transferência de H^+ utilizando fosfato ou carbonato como transportadores, cujo efeito tampão também contribui para um melhor equilíbrio do pH. O transporte assistido de H^+ está ilustrado na figura 4 (Li, Sheng et al. 2011).

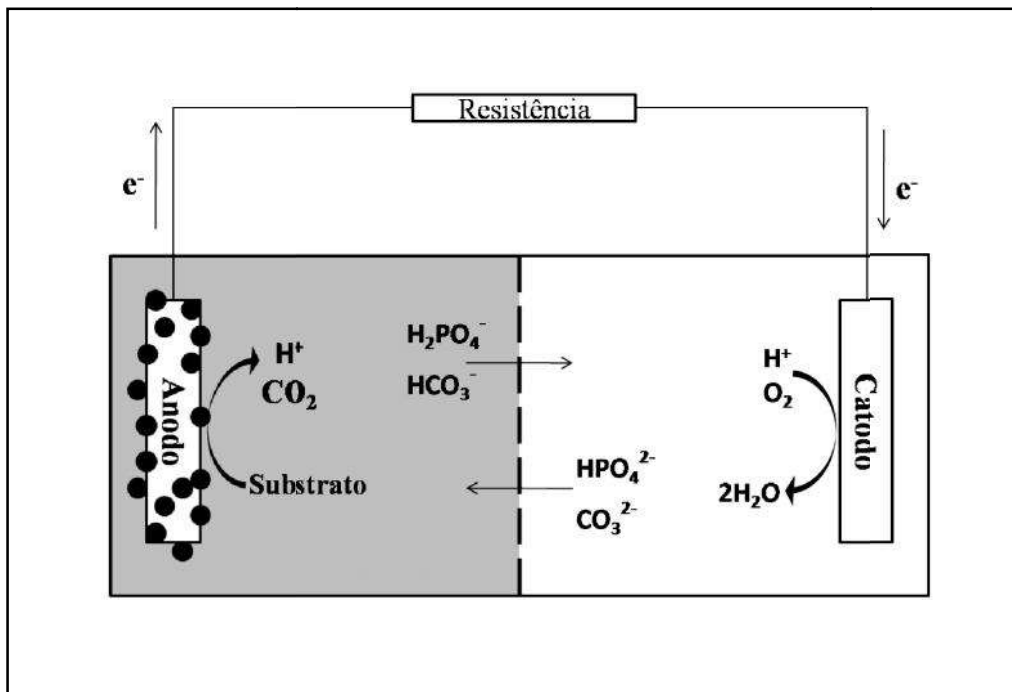


FIGURA 4 - Transporte assistido de H^+ em membranas de troca aniônica em CEM. Os H^+ formados pela atividade microbiana utilizam fosfato ou carbonato para atravessar a membrana. Na câmara catódica o H^+ reage com o elétron e com o oxigênio formando água. A molécula transportadora é regenerada e, devido a sua carga negativa, atravessa a membrana retornando a câmara anódica onde pode se unir a outro H^+ .

Recentemente, o uso de membranas bipolares como separadores de CEM tem sido avaliado. Trata-se de membranas formadas pela junção de membranas monopolares, isto é, membranas de troca catiônica e de troca aniônica. Deste modo, ao contrário das membranas monopolares, que transportam apenas íons positivamente ou negativamente carregadas, as membranas bipolares oferecem um eficiente transporte simultâneo de H^+ e íons hidróxido, o que melhora a estabilidade do pH nas câmaras (Harnisch, Warmbier et al. 2009; Li, Sheng et al. 2011).

O uso de membranas de filtração microporosas tem sido amplamente difundido como separadores de lodos para o tratamento de águas residuais devido a seu bom desempenho e alta durabilidade. Em CEM, estas membranas podem separar as câmaras catódicas e anódicas, enquanto permitem a difusão de várias espécies carregadas ou neutras conforme o tamanho dos poros, que se escolhidos de forma apropriada,

favorecem a transferência de H^+ . Além disso, tais membranas são geralmente mais baratas que as demais e têm melhor aplicabilidade para o tratamento de efluentes. Membranas de microfiltração de polímeros de baixo custo, tais como malha de nylon, filtros de celulose e de filtros de policarbonato, foram testadas e demonstraram bom potencial como separadores. Apesar destas vantagens, o uso de membranas microporosas é limitado pela permeabilidade ao oxigênio e pela resistência (Li, Sheng et al. 2011).

3.1.4. Configurações

Tipicamente, CEMs são constituídas por uma câmara anódica e uma câmara catódica separadas por uma membrana permeável a H^+ . No entanto, uma crescente diversidade de configurações CEM têm sido propostas buscando tornar esta tecnologia mais viável e atrativa para aplicações práticas. As CEM de dois compartimentos são normalmente operadas em batelada, sendo que atualmente seu uso é restrito a pesquisa. Essas CEM geralmente operam com meios quimicamente definidos como a glicose ou solução de acetato. Existem diversos modelos de CEM de dois compartimentos, pois os compartimentos podem assumir várias formas bem como a separação das câmaras, que pode ser feitas por membranas ou por pontes salinas, de modo a permitir a difusão dos H^+ sem contaminar a câmara anódica com oxigênio. Devido ao seu modelo complexo, CEMs de dois compartimentos são difíceis de dimensionar (Zhuwei Du 2007; Feng, Wan et al. 2011). A figura 5 mostra o diagrama esquemático de diversas formas de CEM aplicadas em estudos recentes. A fig. 5-A e 5-B são esquemas de modelos clássicos, e a fig 5-C representa uma mini-CEM com um diâmetro de cerca de 2 cm. Esta configuração tem elevada densidade de potência e podem ser úteis na alimentação de sensores autônomos para operações de longo prazo em regiões remotas. Os modelos representados pelas figuras 5-D e 5-E são mais adequados para o tratamento de águas residuais, pois são relativamente menos à ampliação de escala. Nestes modelos, é necessária a recirculação do fluido, sendo que o gasto energético dessa operação pode ser maior do que a potência gerada na CEM. Portanto, nestes modelos, o objetivo não é a geração de energia, mas sim o tratamento de esgoto. O esquema ilustrado na figura 5-E oferece menor resistência interna devido à menor distância entre os eletrodos. Outros modelo de CEM desenvolvido mais recentemente é o de fluxo ascendente. Trata-se de um reator com formato cilíndrico dividido em duas seções por separadores, como lâ de

vidro, de modo que as barreiras de difusão entre o anodo e o catodo proporcionam um gradiente adequado para o funcionamento da CEM. A alimentação é introduzida na parte inferior do anodo e o efluente é coletado pela parte superior em regime contínuo (Zhuwei, Haoran et al. 2007).

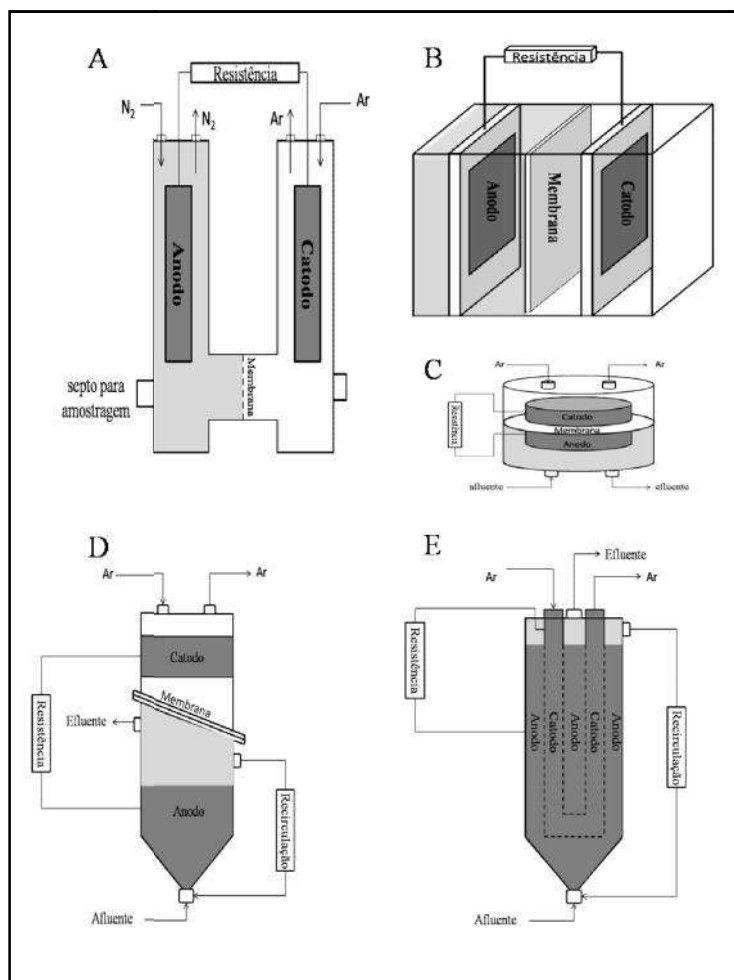


FIGURA 5 - Esquema de CEM de dois compartimentos: CEM típica em forma cilíndrica (A), CEM típica em forma retangular (B), CEM em miniatura (C), CEM cilíndrica de fluxo ascendente (D), CEM de forma cilíndrica com um compartimento catódico em forma de U (E) (Zhuwei, Haoran et al. 2007).

As CEM de compartimento único apresentam projetos mais simples e redução de custos. Dentre elas, CEM sem membrana com catodo ao ar apresentam arquitetura mais competitiva devido à disponibilidade do oxigênio e à facilidade de aumento de escala. Nessas células, a necessidade de uma câmara catódica em um segundo compartimento é eliminada uma vez que o catodo permanece exposto ao ambiente externo. Deste modo, CEMs de compartimento único possuem tipicamente apenas uma

câmara anódica, sem o requisito de arejamento da câmara catódica, e um catodo poroso acoplado que está diretamente exposta ao ar, de modo que os H^+ são transferidos da solução de anólito para o ar ao catodo poroso. Quanto à configuração, as CEM podem apresentar formato retangular ou cilíndrico conforme ilustrado na figura 6. Na ausência de uma câmara catódica, o católito é fornecido ao catodo por gotejamento evitando que o tecido de grafite seque. No entanto, a operação em grande escala é considerada restrita pelo elevado custo e complexidade do catodo conforme citado no item 3.1.3 (Zhuwei Du 2007; Feng, Wan et al. 2011).

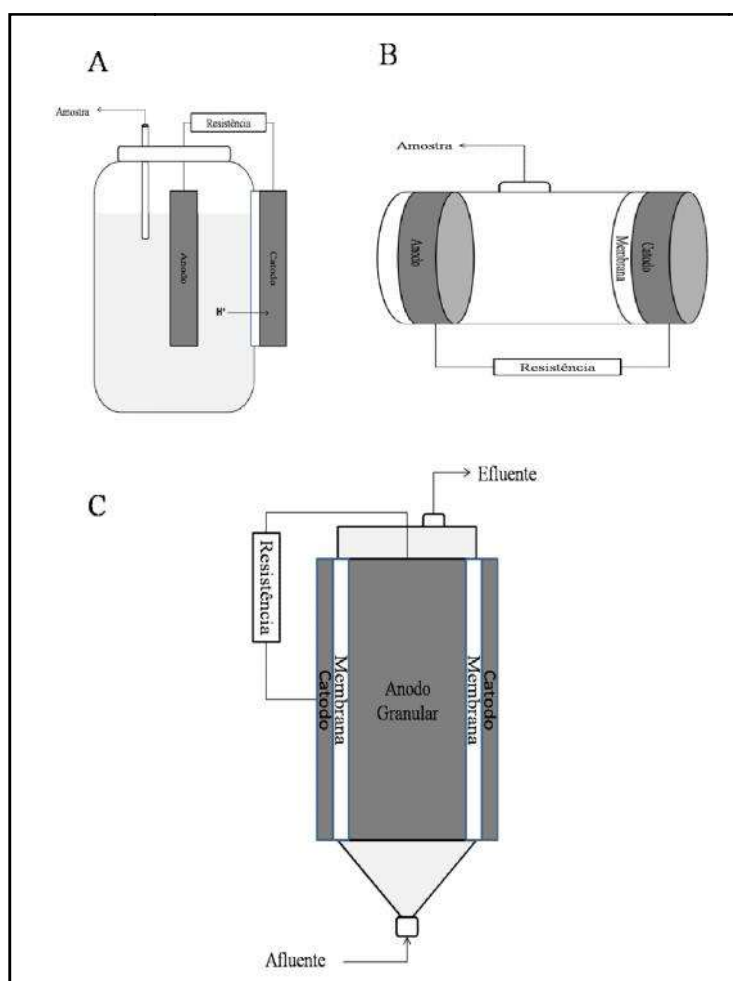


FIGURA 6 – CEM de câmara única com catodo ao ar: CEM retangular com camada permeável a H^+ acoplada a catodo exposto ao ar (A); CEM cilíndrica de câmara única constituída de uma câmara cilíndrica com catodo e anodo em lados opostos (B) e CEM cilíndrica com catodo externo exposto ao ar e anodo interno constituído por grânulos de grafite (C) (Zhuwei, Haoran et al. 2007).

Embora a maioria dos estudos de CEM sejam conduzidos em escala laboratorial, a necessidade de ampliar a escala desses biorreatores é premente para alcançar os níveis de energia interessantes e tornar o dispositivo adequado para aplicações reais, tais como instalações de tratamento de águas residuais. Altas densidades de energia foram alcançadas usando reatores laboratoriais pequenos, porque eles têm baixas perdas ôhmicas, devido à distância entre os eletrodos ser pequena e ao tempo de difusão de prótons ser curto. Além disso, o aumento do volume do reator leva a um aumento da resistividade por volume. O aumento de escala de MFC exige melhor compreensão dos efeitos do desenho do reator e de modo de funcionamento em densidades de potência volumétricos (Watanabe 2008; Oliveira, Simões et al. 2013).

3.2. CEM no tratamento de efluentes de Alta DBO

As células de energia microbiana têm despertado considerável interesse entre os pesquisadores nos últimos anos devido à capacidade de gerar energia elétrica ao realizar a biodegradação da matéria orgânica (Zhuwei Du 2007). A aplicação mais promissora de CEM é a sua utilização na tecnologia de tratamento de águas residuais. CEMs têm muitas vantagens se comparadas a outros processos de tratamento biológico de águas residuais, tais como a elevada taxa de conversão de energia teórica e redução da produção de lodo (Zhou, Chi et al. 2011). Efluentes da indústria de alimentos, contendo alta concentração de carboidratos biodegradáveis, são substratos atraentes para gerar eletricidade a partir de células de energia microbianas.

Efluentes da indústria de alimentos são considerados ideais para a geração de eletricidade por CEM devido ao rico conteúdo orgânico, alta biodegradabilidade e disponibilidade abundante. Uma grande variedade de Efluentes da indústria de alimentos tem sido investigada para a geração de eletricidade usando CEM, incluindo resíduos de cervejaria, laticínios, efluentes de amido e outras indústrias de processamento de alimentos. A melhor compreensão de CEM e dos parâmetros que interferem na sua eficiência tem permitido melhorias consideráveis na densidade de potência, bem como redução do custo total de tais processos. Tais progressos são atribuídos principalmente por melhorias significativas no projeto de CEM, engenharia e operação e uma melhor compreensão e manipulação das interações microrganismo-eletródo (Li, Sheng et al. 2013).

Geralmente, efluentes de alta DQO são tratados por processos de degradação biológica, que consistem na ação de microrganismos aeróbios, e anaeróbios facultativos,

que utilizam a matéria orgânica ou inorgânica disponível como fonte de carbono e energia, visando à completa mineralização desses compostos (Nazaroff and Alvarez-Cohen 2001). O tratamento biológico convencional consiste em duas etapas consecutivas: tratamento anaeróbio seguido de um pós-tratamento aeróbio. A etapa anaeróbia tem por objetivo remover substancialmente a carga orgânica da água residual, porém o efluente dessa etapa raramente atende aos padrões de emissão vigentes. Portanto uma unidade de pós-tratamento para remoção da carga orgânica e inorgânica não degradada é necessária, comumente chamada de polimento. O polimento é geralmente realizado por meio de processos aeróbios devido à sua elevada capacidade de remoção de matéria orgânica e compostos sulfurados e nitrogenados (Paranychianakis and Angelakis 2006). No entanto, as operações desses reatores, tais como os reatores de lodo ativado (Petrucchioli, Duarte et al. 2000), têm associado um consumo de energia significativo, necessário para a aeração do aerador, e a necessidade da posterior disposição ou tratamento do lodo, produzido em alta quantidade, o que aumenta o custo de operação (Li, Sheng et al. 2013).

Existem várias vantagens em relação a processos biológicos convencionais que tornam a tecnologia de CEM cada vez mais promissora para o tratamento de efluentes líquidos. No que se refere à eficiência de remoção de poluente, CEM permitem a remoção mais eficiente e completa, incluindo maior remoção de DQO, garantindo uma melhor qualidade do efluente. A presença do eletrodo numa câmara anódica favorece reações biológicas e eletroquímicas múltiplas que facilitam a remoção simultânea de vários poluentes e potencialmente expande a capacidade de remoção de compostos recalcitrantes. Além disso, deve-se considerar que CEM propiciam a recuperação de energia *in situ*, o que do ponto de vista da utilização pode ser uma vantagem em relação ao metano ou de hidrogênio produzidos em tratamentos anaeróbios, porque não existem problemas de separação, purificação e incineração. Embora haja muitas vantagens e por CEM serem consideradas promissoras para obter energia das várias águas residuais ricas em componentes orgânicos, esta tecnologia não tem a pretensão de substituir os processos de fermentação anaeróbica. Em vez disso, espera-se que CEMs sejam complementares aos tratamentos convencionais (Li, Sheng et al. 2013).

A geração de eletricidade a partir de águas residuais com amido como fonte de carbono usando CEM livre de mediadores foi demonstrada por Hernandez *et al.* Nos estudos, utilizou-se CEM de duas câmaras operando em batelada. A CEM era composta por duas câmaras separadas fisicamente por uma membrana de troca de prótons com

uma relação de volume entre a câmara anódica e câmara catódica de 8:1. A câmara anódica foi inoculada com *E. coli* e utilizou-se em ambas as câmaras eletrodos de titânio. As CEM foram alimentadas com efluente de extrato de batata, sendo que o protocolo para obter o efluente foi baseado em procedimentos empregados em fábricas de processamento de batata. Nesse estudo, a tensão máxima registrada foi de cerca de 900 mV, a densidade máxima de 502 mW m⁻² e a remoção de DQO alcançada foi de 60.8 ± 5.2%. Os autores concluíram que os resultados indicam que efluentes do processamento de batata podem ser utilizados como fonte de energia eficaz para a CEM testada usando *E. coli* como biocatalisador, uma vez que valores semelhantes de potencial foram obtidos utilizando glicose como fonte de carbono. Além disso, foi proposto que a eficiência de remoção de DQO observada demonstra que esta CEM também pode funcionar como uma unidade de tratamento de águas residuais com produção de eletricidade, não obstante a baixa potencia em relação a métodos convencionais de geração de eletricidade (Herrero-Hernandez, Smith et al. 2013)

Oh e colaboradores (Oh and Logan 2005) demonstraram a geração de eletricidade e produção de hidrogênio a partir do tratamento de águas residuais de alimentos ricos em açúcar através de CEM de duas câmaras. Conforme os autores, testes preliminares com o efluente de cereal (diluído a 595 mg DQO L⁻¹) apontaram uma produção máxima de corrente 25 ± 2 mA por litro de efluente e uma DQO final de < 30 mg/L (95% de remoção). Usando CEM com câmara única e águas residuais pré-fermentadas, a densidade de potência máxima foi de 371 ± 10 mW/m² havendo ainda a produção de 0,61-0 0,79 mol de gás hidrogênio por mol de efluente do cereal. Os autores concluem que estes resultados sugerem que esta é uma forma viável para aliar a produção biológica de hidrogênio, a produção de eletricidade e tratamento de águas residuais.

CEM também foram testadas no tratamento águas residuais do processamento de mandioca, já que estas contêm um alto teor de matéria orgânica. As CEM utilizadas nesses estudos possuíam volume de trabalho de 30 L e foram construídas a partir de material transparente poliacrílico com eletrodos de placas de grafite. Os compartimentos foram separados por lâ de vidro, que foi colocada na porção superior do compartimento do anodo e apoiada por uma folha de acrílico perfurada. Segundo os autores, esta barreira assegura a transferência iônica entre as câmaras ao mesmo tempo que mantém as condições anaeróbias. A câmara anódica foi inoculada com lodo obtido de estação de tratamento de águas residuais de uma fábrica fécula de mandioca. Quanto ao efluente,

utilizou-se um alto teor de matéria orgânica, aproximadamente de 16.000 mg L⁻¹ de DQO, de modo a simular as condições de efluentes tipicamente encontrados em indústrias de processamento de amido, originados principalmente dos processos de lavagem e obtenção da farinha. Os resultados experimentais mostraram uma densidade de potência máxima de 1800 mW m⁻² e uma melhora de 28% na eficiência de remoção da DQO em relação ao controle, que se tratava de uma CEM com circuito aberto. Ao comparar a potência produzida com outros sistemas que utilizam águas residuais industriais como substrato, os autores sugerem que a utilização de águas residuais do processamento da mandioca gera uma densidade de potência, definida em termos de W m⁻², ligeiramente mais elevada e ressaltam que isto poderia ser atribuído a uma combinação de fatores, dentre eles a alta DQO e a alta condutividade da solução. Neste trabalho, Kaewkannetra *et al* demonstraram que o ganho energético do uso de CEM vai além da produção direta. O ganho de eficiência em um tratamento de efluentes reflete em economia de energia que precisa ser considerada. Com base no preço médio de eletricidade estimado no Reino Unido (£ 0.09/kWh), na energia economizada estimada para um valor típico para tratamento do lodo ativado e na recuperação de energia, calculou-se um ganho líquido de £0.12 por kg de DQO removida por meio de CEM (Kaewkannetra, Chiwes et al. 2011).

Em outro estudo com CEM de duas câmaras, a possibilidade de geração de eletricidade a partir de soro de queijo foi investigada. As CEM eram constituídas de dois frascos unidos por uma membrana de troca de prótons, com anodo feito de papel de fibra de carbono e catodo de pano de carbono revestido com um catalisador de Pt. Substratos simples, tais como a glicose e lactose, também foram utilizados para a caracterização da CEM e aclimação microbiana no compartimento do anodo. O inóculo foi obtido de lodo de digestor anaeróbio. A densidade de potência máxima obtida com soro de queijo diluído foi de 18,4 mW m⁻², com tensão de 0,23 V. Já para os substratos simples, a densidade de potência máxima obtida foi de 15,2 mW m⁻² para glicose e 17,2 mW m⁻² para lactose (Antonopoulou, Stamatelatou et al. 2010).

O potencial de águas residuais de cervejaria como substrato de CEM também foi avaliado. Em uma CEM de câmara única, com catodo exposto ao ar de fibra de carbono como anodo, operando continuamente obteve-se com águas residuais de cervejaria uma potência máxima de 669 mW m⁻² e eficiência de remoção de DQO de 20,7% para o efluente bruto. O catodo foi obtido através da prensagem de pó de carvão ativado e politetrafluoretileno (PTFE) contendo catalisador de Pd. O efeito da adição de solução

tampão de fosfato (PBS) e do aumento da concentração do substrato sobre o desempenho de CEM também foi demonstrado. Os dados mostraram que tanto a adição de PBS quanto o aumento da concentração de substrato favoreceram o desempenho e eficiência de remoção eletroquímica do substrato. A adição de PBS aumentou a diferença de potencial medida por técnica de potenciometria em circuito aberto (OCP) em 0,51-0,56 V, melhorou a eficiência na redução de DQO para cerca de 47% e reduziu a resistência interna em 23,3-19,9 Ω . A partir dos dados experimentais, os autores discutiram a importância da resistência interna no desempenho da CEM e constataram que o efluente bruto de cervejaria tinha um desempenho favorável em relação a outros efluentes devido à baixa resistência interna. Os autores discutiram o potencial de geração de energia do tratamento de efluentes por CEM como uma vantagem em relação a outros sistemas de tratamento, tais como Biorreator Anaeróbico de Fluxo Ascendente (UASB). Segundo os cálculos, em uma fábrica de cerveja com produção em larga escala, 4×10^6 m³ ano⁻¹ de cerveja podem ser produzidos, considerando que 1 m³ cerveja pode produzir 8 m³ de águas residuais e que a densidade de energia gerada a partir de águas residuais cervejaria é de 24,1 W m⁻³, a cervejaria pode gerar 50.709 kWh de eletricidade por dia (ou seja, uma potência de 2,1 Wm⁻³) usando CEM. A conclusão obtida a partir deste estudo foi que a energia gerada pode não só compensar o custo da energia da etapa aeróbia do tratamento, mas também trazer benefícios econômicos significativos para a cervejaria (Wen, Wu et al. 2010). No entanto, as dificuldades de ampliação de escala não foram consideradas.

4. Experimentos preliminares

Indústrias de laticínios caracterizam-se pela emissão de grande volume de efluentes com elevado potencial poluidor, além da produção de grandes volumes de soro de queijo, ultrafiltrado ou não, que é um resíduo de baixo valor agregado, elevado volume e de valor agregado muito reduzido (Serpa, Priamo et al. 2009). Diversas tecnologias têm sido propostas com usos alternativos para o soro do queijo, mas nenhuma alternativa atende a condições importantes para viabilidade como: baixo custo, preferencialmente com a formação de um produto de valor agregado; possibilidade de implantação em larga-escala e solução do problema in loco, a fim de evitar a necessidade do transporte do soro (Xavier 2004). Devido à alta carga orgânica, o efluente de laticínios tem grande potencial para aplicação como substrato em CEM.

4.1. Material e Métodos

Os reatores foram construídos utilizando cilindros de PVC de 50 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Foram feitos orifícios (septos) vedados com borracha butílica (Bellco Glass, Vineland, NJ, EUA) na parte superior, para permitir a adição do inóculo e alívio da pressão, e nas extremidades para instalação dos eletrodos. Utilizou-se como anodo eletrodo de grafite de comprimento efetivo de 100 mm e espessura de 2,5mm e como catodo um eletrodo de aço inoxidável de comprimento efetivo de 100 mm e espessura de 0,7mm. O anodo e o catodo foram unidos por uma resistência de 10k Ω . As câmaras anódica e catódica foram separadas por membrana aniônica (Membranes International INC, Ringwood, NJ, EUA) instalada com o auxílio de um anel de PVC removível. As membranas foram ativadas em solução de NaCl 5% a 40°C por 24 horas antes da montagem das células, de acordo com orientação do fabricante. A câmara de fermentação foi preenchida com carvão ativado granular até a altura aproximada de 10 mm acima do nível do eletrodo, o que corresponde a aproximadamente 100g de carvão seco. O meio de cultivo foi preparado através da fermentação láctica de uma solução contendo soro de queijo desproteínizado ultrafiltrado 15g/L e extrato de levedura 1g/L. O meio foi fermentado por *Lactobacillus casei*, utilizando 1% de inóculo, por 48h a 34°C com agitação de 100 rpm e controle de pH em 6,7. Após esse tempo, o fermentado teve o pH ajustado para 6,7 e foi centrifugado a 6800g por 10 minutos a 4°C. Adicionou-se 110mL do sobrenadante na câmara de fermentação, o que garantiu que a coluna de carvão fosse completamente coberta. Para favorecer a anaerobiose a câmara de fermentação foi borbulhada com nitrogênio por trinta segundos antes de ser fechada. A câmara catódica recebeu uma solução eletrolítica contendo KCl 0,1 g/L, NH₄Cl 0,2 g/L e NaH₂PO₄ 0,3 g/L ajustada para pH 6,7. As CEM foram inoculadas com 2,5 mL de lodo do lago Soledade, Ouro Branco, previamente borbulhado com nitrogênio, e incubadas à temperatura 28°C. A diferença de potencial entre os eletrodos foi monitorada por 14 dias por meio de medições diárias de potenciometria com circuito aberto.

4.2. Resultados e discussão

As medidas de potenciometria em circuito aberto foram plotadas em um gráfico (Figura 7) que mostra o perfil da geração de ddp ao longo do tempo.

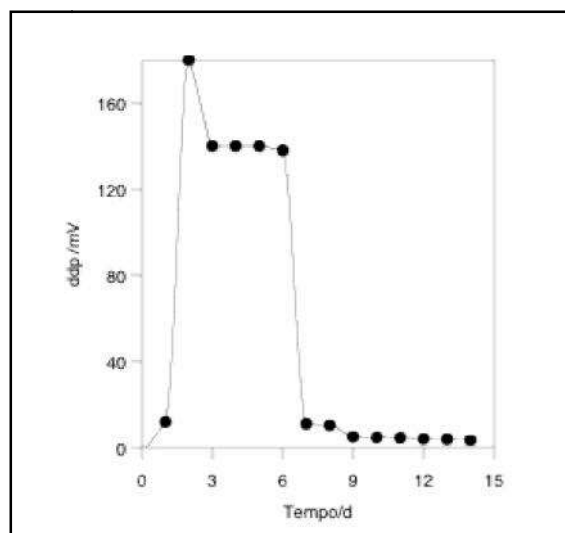


FIGURA 7 – Produção de ddp em CEM alimentada com fermentado de soro de queijo reconstituído no período de 14 dias.

A figura 7 mostra que a produção de energia sobe exponencialmente nos três primeiros dias, chegando a um valor máximo de 180 mV, entrando em fase de declínio no sétimo dia. A primeira parte da curva assemelha-se a uma curva de crescimento microbiano, no entanto, estudos de cinética do crescimento são necessários para estabelecer se há relação da produção de energia com o crescimento microbiano. Diversos motivos podem acarretar perda de produção de uma CEM como observado na figura, dentre eles o esgotamento do substrato, a inibição por produto, o aumento da resistência interna pela produção de biomassa e outros citados nesta revisão. Para determinar a causa da redução da ddp, será necessário avaliar esses parâmetros.

A produção de energia poderia ser melhor representada pelo cálculo da potência produzida em razão da área do eletrodo. No entanto, para calcular a potência, seria necessário obter simultaneamente dados de tensão e corrente com o auxílio de um potenciostato adequado, cuja utilização foi inviável até a conclusão deste trabalho.

Embora o experimento demonstre a capacidade de produzir ddp através de CEM utilizando efluente de laticínio como substrato, alterações na construção e na composição devem ser testadas a fim de obter uma maior produção de potência. Tais alterações incluem variação do material e dimensão do eletrodo, materiais de separação e composição do efluente, com o intuito de favorecer a atividade microbiana.

Portanto, em experimentos futuros, será feita a determinação da potência gerada, bem como a avaliação de como aspectos estruturais afetam a potência no modelo de CEM deste trabalho para o substrato em questão. Nestas análises, materiais de baixo custo serão priorizados, considerando a relevância deste aspecto para o uso concreto de CEMs.

Apesar de vários dados de densidade de potência estarem disponíveis para diversos efluentes, a avaliação é dificultada pelas várias variáveis inseridas. Deste modo, é difícil afirmar algo sobre o potencial de produção de um determinado efluente sem considerar o sistema em que ele foi medido. A geração de energia em uma CEM é afetada não só pelo substrato usado, mas também por aspectos de construção, o que dificulta comparar a potencia produzida em sistemas diferentes.

5. Conclusão

O estudo de Células de Energia Microbiana tem trazidos importantes, senão revolucionárias, contribuições para o entendimento da fisiologia e ecologia microbianas. Aplicadas ao tratamento de efluentes líquidos, essas tecnologias têm proporcionado a abertura de novas frentes de trabalho na busca por soluções para a grandes desafios para o desenvolvimento sustentável, buscando aliar o tratamento de resíduos poluidores à produção de energia. Entretanto, esse objetivo maior ainda é distante dadas as limitações nas operações de aumento de escala necessárias para a viabilização desses reatores. Assim, embora a produção de energia elétrica por CEM seja limitada, o que restringe seu uso como fonte de obtenção de energia, o entendimento deste tipo de sistema bioeletroquímico possibilita o desenvolvimento de novos reatores que visem utilizar destes princípios para melhorar a eficiência de processos, no caso deste trabalho, a remoção de DQO na etapa anaeróbia do tratamento de efluentes de alta carga orgânica.

6. Referências Bibliográficas

Afgan, N. H., D. A. Gobaisi, et al. (1998). "Sustainable energy development." Renewable and Sustainable Energy Reviews **2**(3): 235-286.

Antonopoulou, G., K. Stamatelatou, et al. (2010). "Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell." Biochemical Engineering Journal **50**(1&2): 10-15.

Bergel, A., D. Féron, et al. (2005). "Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm." Electrochemistry Communications **7**(9): 900-904.

Catal, T., K. Li, et al. (2008). "Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells." Journal of Power Sources **175**(1): 196-200.

Cristiani, P., A. Franzetti, et al. (2012). "Bacterial DGGE fingerprints of biofilms on electrodes of membraneless microbial fuel cells." International Biodeterioration & Biodegradation **84**(0): 211-219.

Dincer, I. (1999). "Environmental impacts of energy." Energy Policy **27**(14): 845-854.

Du, F., B. Xie, et al. (2011). "Continuous flowing membraneless microbial fuel cells with separated electrode chambers." Bioresource Technology **102**(19): 8914-8920.

Dubey, B., R. K. Upadhyay, et al. (2003). "Effects of industrialization and pollution on resource biomass: a mathematical model." Ecological Modelling **167**(1&2): 83-95.

Feng, C., Q. Wan, et al. (2011). "One-step fabrication of membraneless microbial fuel cell cathode by electropolymerization of polypyrrole onto stainless steel mesh." Biosensors and Bioelectronics **26**(9): 3953-3957.

Garcia, J. R. (2007). O programa nacional de produção e uso de biodiesel brasileiro e a agricultura familiar na região do nordeste. Instituto de Economia Campinas, Universidade Estadual de Campinas.

Ghasemi, M., W. R. W. Daud, et al. (2013). "Nano-structured carbon as electrode material in microbial fuel cells: A comprehensive review." Journal of Alloys and Compounds **580**(0): 245-255.

Gil, G.-C., I.-S. Chang, et al. (2003). "Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell." Biosensors and Bioelectronics **18**(4): 327-334.

Gregory, K. B., D. R. Bond, et al. (2004). "Graphite electrodes as electron donors for anaerobic respiration." Environ Microbiol **6**: 8.

Harnisch, F., R. Warmbier, et al. (2009). "Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems." Bioelectrochemistry **75**(2): 136-141.

Hassan, S. H. A., Y. S. Kim, et al. (2012). "Power generation from cellulose using mixed and pure cultures of cellulose-degrading bacteria in a microbial fuel cell." Enzyme and Microbial Technology **51**(5): 269-273.

Herrero-Hernandez, E., T. J. Smith, et al. (2013). "Electricity generation from wastewaters with starch as carbon source using a mediatorless microbial fuel cell." Biosensors and Bioelectronics **39**(1): 194-198.

Kaewkannetra, P., W. Chiwes, et al. (2011). "Treatment of cassava mill wastewater and production of electricity through microbial fuel cell technology." Fuel **90**(8): 2746-2750.

Kim, B. H., I. S. Chang, et al. (2007). "Challenges in microbial fuel cell development and operation." Appl Microbiol Biotechnol **76**: 9.

Kim, B. H., H. J. Kim, et al. (1999). "Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrifaciens*." J. Microbiol Biotechnol **9**: 4.

Kumar, G. G., V. G. S. Sarathi, et al. (2013). "Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells." Biosensors and Bioelectronics **43**(0): 461-475.

Li, W.-W., G.-P. Sheng, et al. (2011). "Recent advances in the separators for microbial fuel cells." Bioresource Technology **102**(1): 244-252.

Li, W.-W., G.-P. Sheng, et al. (2013). Chapter 14 - Electricity Generation from Food Industry Wastewater Using Microbial Fuel Cell Technology. Food Industry Wastes. San Diego, Academic Press: 249-261.

Lin, H., X. Wu, et al. (2013). "Improved performance of microbial fuel cells enriched with natural microbial inocula and treated by electrical current." Biomass and Bioenergy **54**(0): 170-180.

Lobato, J., A. González del Campo, et al. (2013). "Lagooning microbial fuel cells: A first approach by coupling electricity-producing microorganisms and algae." Applied Energy **110**(0): 220-226.

Lovley, D. R. (2008). "The microbe electric: conversion of organic matter to electricity." Current Opinion in Biotechnology **19**(6): 564-571.

Mansoor, M., N. Mariun, et al. (2013). "A guidance chart for most probable solution directions in sustainable energy developments." Renewable and Sustainable Energy Reviews **24**(0): 306-313.

Manzano-Agugliaro, F., A. Alcayde, et al. (2013). "Scientific production of renewable energies worldwide: An overview." Renewable and Sustainable Energy Reviews **18**(0): 134-143.

Musango, J. K. and A. C. Brent (2011). "A conceptual framework for energy technology sustainability assessment." Energy for Sustainable Development **15**(1): 84-91.

Nazaroff, W. W. and L. Alvarez-Cohen (2001). Environmental engineering science. New York, Wiley.

Oh, S. and B. E. Logan (2005). "Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies." Water Research **39**(19): 4673-4682.

Oliveira, V. B., M. Simões, et al. (2013). "Overview on the developments of microbial fuel cells." Biochemical Engineering Journal **73**(0): 53-64.

Osman, M. H., A. A. Shah, et al. (2010). "Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial." Biosensors and Bioelectronics **26**(3): 953-963.

Pant, D., G. Van Bogaert, et al. (2010). "A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production." Bioresource Technology **101**(6): 1533-1543.

Paranychanakis, N. V. and A. N. Angelakis (2006). "Treatment of Wastewater With Slow Rate Systems: A Review of Treatment Processes and Plant Functions. ." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **36**(3): 72.

Petruccioli, M., J. C. Duarte, et al. (2000). "High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge." Journal of Bioscience and Bioengineering **90**(4): 381-386.

Rabaey, K., S. T. Read, et al. (2008). "Cathodic oxygen reduction catalyzed by bacteria in microbial fuel cells
" ISME J **2**: 8.

Rabaey, K. and W. Verstraete (2005). "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation." Trends in Biotechnology **23**(6): 291-298.

Rodrigo, M. A., P. Cañizares, et al. (2007). "Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell." Journal of Power Sources **169**(1): 198-204.

Rozendal, R. A., A. W. Jeremiasse, et al. (2008). "Hydrogen production with a microbial biocathode." Environ Sci Techno **42**: 5.

Serpa, L., W. , a. Priamo, et al. (2009). "Destino Ambientalmente Correto a Rejeitos de Queijaria e Análise de Viabilidade Econômica." Advances in Cleaner Production.

Strycharz, S. M., T. L. Woodward, et al. (2008). "Graphite electrode as a sole electron donor for reductive dechlorination of tetrachlorethene by *Geobacter lovleyi*." Appl Environ Microbiol **74**: 4.

- Venkata Mohan, S., G. Mohanakrishna, et al. (2008). "Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment." Biochemical Engineering Journal **39**(1): 121-130.
- Virdis, B., K. Rabaey, et al. (2008). "Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal." Water Research **42**(12): 3013-3024.
- Wang, H.-Y., A. Bernarda, et al. (2011). "Micro-sized microbial fuel cell: A mini-review." Bioresource Technology **102**(1): 235-243.
- Watanabe, K. (2008). "Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy." Journal of Bioscience and Bioengineering **106**(6): 528-536.
- Wei, J., P. Liang, et al. (2011). "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells." Bioresource Technology **102**(20): 9335-9344.
- Wen, Q., Y. Wu, et al. (2009). "Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater." Bioresource Technology **100**(18): 4171-4175.
- Wen, Q., Y. Wu, et al. (2010). "Production of electricity from the treatment of continuous brewery wastewater using a microbial fuel cell." Fuel **89**(7): 1381-1385.
- White, D. (2007). The physiology and biochemistry of prokaryotes. New York, Oxford University Press.
- Xavier, B. M. (2004). Fermentação de soro de queijo por bactérias produtoras de ácido propiônico isoladas do rúmen de bovinos e efeitos nos parâmetros de fermentação ruminal in vitro. . Viçosa Universidade Federal de Viçosa.
- Xu, J., G.-P. Sheng, et al. (2012). "Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell." Water Research **46**(6): 1817-1824.
- Zhou, M., M. Chi, et al. (2011). "An overview of electrode materials in microbial fuel cells." Journal of Power Sources **196**(10): 4427-4435.
- Zhuwei, D., L. Haoran, et al. (2007). "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy." Biotechnology Advances **25**(5): 18.
- Zhuwei Du, H. L., Tingyue Gu (2007). "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy." Biotechnology Advances **25**(5): 18.