

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
Câmpus Avaré
Curso de Bacharelado em Engenharia de Biossistemas

LETÍCIA FAVERO CARMINATI

**Desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas de cerâmica para geração de
energia elétrica por urina**

Avaré
2022

LETÍCIA FAVERO CARMINATI

Desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas de cerâmica para geração de energia elétrica por urina

Avaré

2022

LETÍCIA FAVERO CARMINATI

Desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas de cerâmica para geração de energia elétrica por urina

Versão corrigida

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Engenharia de Biosistemas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Câmpus Avaré, para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Biosistemas.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato

Avaré

2022

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.

Catálogo na fonte

Instituto Federal de São Paulo – Câmpus Avaré

Biblioteca Câmpus Avaré

Bibliotecária:

CARMINATI, Letícia Favero

Desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas de cerâmica para geração de energia elétrica por urina / Letícia Favero Carminati – Avaré, 2022.

82 p.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato

Trabalho de conclusão de curso (Graduação – Engenharia de Biosistemas) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Câmpus Avaré, Avaré, 2022.

1. Biocélula a Combustível Microbiana. 2. Águas Residuárias. 3. Energia Limpa. 4. Urina.

I. Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato II. Título

FORMULÁRIO N.º 16/2022 - CCA-AVR/DAE-AVR/DRG/AVR/IFSP

FOLHA DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

IDENTIFICAÇÃO DO ALUNO

Nome: Letícia Favero Carminati

Título: Desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas de cerâmica para geração de energia elétrica por urina

Curso: Bacharelado em Engenharia de Biosistemas

BANCA EXAMINADORA

Nome: Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato

Instituição/Departamento: IFSP/Avaré

Nota: **9,70** **Julgamento:** (x) Aprovado () Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

Nome: Marcela Pavan Bagagli

Instituição/Departamento: IFSP/Avaré

Nota: **9,60** **Julgamento:** (x) Aprovado () Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

Nome: Daniele Souza de Carvalho

Instituição/Departamento: IFSP/Avaré

Nota: **9,80** **Julgamento:** (x) Aprovado () Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

RESULTADO FINAL

Como parte das exigências para conclusão do Curso de Engenharia de Biosistemas, o candidato(a)/aluno(a), em sessão pública, foi considerado **Aprovada** pela Comissão Examinadora, com média final **9,70**.

Avaré, 09 de dezembro de 2022.

Documento assinado eletronicamente por:

- **Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 09/12/2022 20:30:42.
- **Daniele Souza de Carvalho**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 09/12/2022 20:34:15.
- **Marcela Pavan Bagagli**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 09/12/2022 21:46:58.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 09/12/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifsp.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 462038

Código de Autenticação: 3a5bba0839



FORMULÁRIO N.º 16/2022 - CCA-AVR/DAE-AVR/DRG/AVR/IFSP

via IFSP, 2ª via do(a) Aluno(a), 3ª via do(a) Co-orientador(a)
"Jras"

"Este documento não contém

AGRADECIMENTOS

Em especial aos meus pais, Rafael e Patricia, que sempre me apoiaram em todas as decisões e são exemplos de vida para mim.

Em especial também aos meus irmãos, Ana Laura e Rafael por trazerem alegria para os meus dias e tornarem tudo mais leve e feliz.

Ao professor Dr. Gustavo Ciniciato, por toda a orientação, ensinamentos, contribuindo para o meu crescimento científico e intelectual.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro concedido através do processo nº 2020/001627-0.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo, Câmpus Avaré, por colocar à disposição o espaço físico, os laboratórios, salas de aula e biblioteca.

À banca avaliadora, Prof^ª. Dr^ª. Daniele e Prof^ª. Dr^ª. Marcela, pelo tempo e esforço dedicado à análise e revisão deste trabalho de conclusão de curso.

Aos demais professores do Instituto que contribuíram com a minha formação, meu crescimento científico, intelectual e pessoal.

Aos meus professores do ensino médio no Espaço Livre em Bebedouro, que também contribuíram para a minha formação, em especial a professora Vanessa, de redação, e a professora Suellen, de química, que foram imensamente importantes para a minha formação e se mantiveram em minha vida após a escola.

Aos meus amigos que me acompanharam e fortaleceram a minha jornada em Avaré, que estavam presentes nos bons e maus momentos. Em especial a Jéssica e a Lígia, que me acompanharam ao longo desses cinco anos de curso.

Aos meus amigos de Bebedouro que se fizeram presentes durante todos esses anos mesmo com a distância.

Aos meus demais familiares, meus avós, meus tios e primos por todo o apoio durante esses anos.

Cada um que passa em nossa vida, passa sozinho, mas não vai só, nem nos deixa sós.

Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo.

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

CARMINATI, L. F. **Desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas de cerâmica para geração de energia elétrica por urina.** Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP Câmpus Avaré, Avaré, 2022.

Biocélulas a combustível microbiana (BCM) transformam a energia química liberada na quebra das ligações químicas de compostos orgânicos em energia elétrica, utilizando microrganismos como catalizadores destas reações. Diante disso, muito tem se estudado sobre a utilização desta tecnologia em sistemas que degradam compostos orgânicos, como o tratamento de águas residuárias, por exemplo. Deste modo, este trabalho se dispõe a estudar o desenvolvimento e funcionamento de BCMs para gerar energia elétrica utilizando urina como combustível e lodo anaeróbico depositado sobre tecido de carbono como biocatalizador no ânodo. Por conseguinte, foram construídas células a combustível microbianas utilizando tecido de carbono tratado com politetrafluoretileno (PTFE), como cátodo contendo camada difusora de gases, tecido de carbono com lodo anaeróbico da estação de tratamento de esgoto de Botucatu-SP, como bioânodo, e copos de cerâmica, como membrana trocadora de eletrólito. Em um primeiro momento, foram estudadas metodologias para confecção das BCMs. Após construídas as biocélulas utilizou-se acetato, glicose, ureia e nitrato como combustível e pode-se observar a partir das curvas de polarização que a célula funcionando a base de ureia se destacou nos primeiros dias chegando a valores de corrente máxima na ordem de 150 μA e de potencial de circuito aberto próximos a 350 mV. Além disso, no decorrer dos dias foi possível ver um aumento no desempenho da célula funcionando com acetato, alcançando valores na ordem de 700 μA e 400 mV no sexto dia de experimento. Em seguida, as células foram acompanhadas funcionando em modo batelada e semi-contínuo durante 15 dias e se pôde notar que o desempenho da célula em modo semi-contínuo foi muito maior, chegando a valores de potencial de circuito aberto próximos a 500 mV e valores de corrente máximo na ordem de 2500 μA , enquanto as células em modo batelada não passaram dos 320 mV e 800 μA . Também foram realizados experimentos eletroquímicos em modo batelada com as BCMs alimentadas com urina e acetato e apenas com urina pura, e se construíram curva de polarização e de potência a partir dos resultados experimentais. Pode-se observar que as BCMs alimentadas com urina e acetato se destacaram, em relação às alimentadas com urina apenas, chegando a valores de potencial de circuito aberto na ordem de 380 mV e de 750 μA no quinto dia de experimento.

Foram realizados experimentos comparativos em triplicata entre BCMs alimentadas apenas com urina em modo batelada e em modo semi-contínuo. Neste experimento, foi constatado que as BCMs operando em modo semi-contínuo apresentaram melhor desempenho até o vigésimo quinto dia, sendo registrado valores de potencial de circuito aberto na ordem de 460 mV e de corrente máxima na ordem de 1100 μ A. Por fim, foram realizadas análises físico-químicas da urina antes de ser colocadas nas BCMs e observadas as variações físico-químicas do substrato ao longo de cinco dias dentro das BCMs. Foi constatado um aumento no pH, na condutividade e na turbidez da solução. Não foi observado variação de cor ao longo dos cinco dias e houve uma remoção de 57% na DBO.

Palavra-chave: oxidação da urina, águas residuárias, curva de polarização, bioânodo.

ABSTRACT

CARMINATI, L. F. **Development of ceramic microbial fuel cells for urine electrical energy generation.** Undergraduate Final Project – Federal Institution of Education, Science and Technology of São Paulo, IFSP Câmpus Avaré, Avaré, 2022.

Microbial fuel cells (MFC) transform the chemical energy released in the breaking of chemical bonds of organic compounds into electrical energy, using microorganisms as catalysts for these reactions. Therefore, much has been studied about the use of this technology in systems that degrade organic compounds, such as wastewater treatment, for example. Thus, this work aims to study the development and functioning of MFCs to generate electrical energy using urine as fuel and anaerobic sludge deposited on carbon tissue as a biocatalyst at the anode. Therefore, microbial fuel cells were built using carbon fabric treated with polytetrafluoroethylene (PTFE), as a cathode containing gas diffusing layer, carbon fabric with anaerobic sludge from the sewage treatment plant in Botucatu-SP, as a bioanode, and ceramic, as an electrolyte exchange membrane. At first, methodologies were studied for making the MFCs. After the biocells were built, acetate, glucose, urea and nitrate were used as fuel and it can be seen from the polarization curves that the cell running on urea stood out in the first days, reaching maximum current values in the order of 150 μA and open circuit potential close to 350 mV. In addition, over the days it was possible to see an increase in the performance of the cell working with acetate, reaching values in the order of 700 μA and 400 mV on the sixth day of the experiment. Then, the cells were monitored running in batch and semi-continuous mode for 15 days and it was observed that the cell performance in semi-continuous mode was much higher, reaching open circuit potential values close to 500 mV and values maximum current in the order of 2500 μA , while the cells in batch mode did not exceed 320 mV and 800 μA . Electrochemical experiments were also carried out in batch mode with the MFCs fed with urine and acetate and only with pure urine, and polarization and power curves were constructed from the experimental results. It can be observed that the MFCs fed with urine and acetate stood out, in relation to those fed with urine only, reaching open circuit potential values in the order of 380 mV and 750 μA on the fifth day of the experiment. Comparative experiments were performed in triplicate between MFCs fed only with urine in batch mode and in semi-continuous mode. In this experiment, it was found that the MFCs operating in semi-continuous mode showed better performance until the twenty-fifth day, with values of open circuit potential in the order of 460 mV and maximum

current in the order of 1100 μA being recorded. Finally, physical-chemical analyzes of the urine were performed before being placed in the MFCs and the physical-chemical variations of the substrate were observed over five days inside the MFCs. An increase in the pH, conductivity and turbidity of the solution was observed. No color variation was observed over the five days and there was a 57% removal in BOD.

Keywords: sewage treatment, wastewater, polarization curve, bioanode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática de uma célula a combustível convencional de hidrogênio.	23
Figura 2: Ilustração esquemática de uma biocélula a combustível microbiana.	24
Figura 3: Mecanismos de transferência de elétrons (a) direta; (b) direta via nanofios; (c) mediada ou indireta.	26
Figura 4: Fluxograma do processo biológico misto (anaeróbico + aeróbico) para o tratamento de esgoto doméstico.	28
Figura 5: Foto do copo de cerâmica após ser confeccionado no torno (a) pronto para descansar (b) cortado ao meio para ilustração das espessuras da parede do copo e o fundo concavo.	33
Figura 6: Tecido de carbono após a adição da solução de teflon e carbono utilizando a técnica de silk screen (a) antes de ser levado ao forno; (b) depois de ser levado ao forno.	34
Figura 7: Biocélula a combustível microbiana de cerâmica (a) foto real antes de ser pincelado 17 g de lodo anaeróbico no bioânodo; (b) desenho ilustrativo que serviu de modelo para o desenvolvimento das biocélulas.	36
Figura 8: Diferenças técnicas entre processos em modo batelada ou em modo semi-contínuo utilizada para a realização dos experimentos.	37
Figura 9: Ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida, para superfícies: (a) perfeitamente molhada; (b) predominantemente molhada; (c) predominantemente não molhada; (d) não molhada.	43
Figura 10: Teste de molhabilidade no tecido de carbono após tratamento com teflon e carbono descritos no item 2.1.3.	44
Figura 11: Placas de Petri com tecido de carbono pincelados com lodo anaeróbico da SABESP de Botucatu-SP e adicionadas diferentes concentrações de solução mãe (a) “placa seca”; (b) “placa úmida”; (c) “placa imersa”; após uma semana do preparo das placas.	46
Figura 12: Biocélulas a combustível microbiana no dia zero de experimento com substrato preparado em laboratório.	47
Figura 13: Curvas de polarização do experimento I por célula eletroquímica ao longo dos dias, sendo (a) o primeiro dia; (b) o terceiro dia; (c) o quinto dia; (d) o sétimo dia.	48
Figura 14: Um exemplo de curva de polarização teórica.	49
Figura 15: Comportamento das curvas de polarização ao longo dos dias nas duas células com melhor desempenho, sendo (a) $bBCM_{Acetato}$ e (c) $bBCM_{Ureia}$; comportamento da $bBCM_{Acetato}$ e da $bBCM_{Ureia}$ em termos de (b) potencial de circuito aberto ao longo dos dias e (d) corrente elétrica máxima ao longo dos dias.	51
Figura 16: Diagrama de fases do PTFE.	52
Figura 17: Curva de polarização da sBCM-1 e sBCM-3 nos cinco últimos dias de experimento.	53

Figura 18: Curva de potência por corrente ao longo dos dias para as células eletroquímicas (a) $bBCM_{Acetato+Ureia}$ e (c) $sBCM_{Acetato+Ureia}$. Curvas de polarização por corrente elétrica ao longo dos dias para a célula eletroquímicas (b) $bBCM_{Acetato+Ureia}$ e (d) $sBCM_{Acetato+Ureia}$	54
Figura 19: Comportamento da $sBCM_{Acetato+Ureia}$, $bBCM_{Acetato+Ureia}$, $bBCM_{Acetato}$ e $bBCM_{Ureia}$ em termos de (a) potencial de circuito aberto ao longo dos dias e (b) corrente elétrica máxima ao longo dos dias.	55
Figura 20: Curva de polarização ao longo dos dias para as células eletroquímicas (a) $bBCM_{Urina+Acetato}$ e (c) $bBCM_{Urina}$. Curvas de potência elétrica ao longo dos dias para a célula eletroquímicas (b) $bBCM_{Urina+Acetato}$ e (d) $bBCM_{Urina}$	57
Figura 21: Comportamento da $sBCM_{Acetato+Ureia}$, $bBCM_{Acetato+Ureia}$, $bBCM_{Acetato}$, $bBCM_{Ureia}$, $bBCM_{Urina+Acetato}$ e $bBCM_{Urina}$ em termos de (a) potencial de circuito aberto ao longo dos dias e (b) corrente elétrica máxima ao longo dos dias.	59
Figura 22: Curva de polarização da $sBCM_{Urina}$ sendo (a) do primeiro ao vigésimo dia e (b) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia. Curva de polarização das $bBCM_{Urina}$ sendo (c) do primeiro ao vigésimo dia e (d) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia.....	60
Figura 23: Curva de potência da $sBCM_{Urina}$ sendo (a) do primeiro ao vigésimo dia e (b) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia. Curva de potência das $bBCM_{Urina}$ sendo (c) do primeiro ao vigésimo dia e (d) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia.....	62
Figura 24: Curva de comparação das células eletroquímicas de operando em modo batelada e semi-contínuo em termos de (a) potencial de circuito aberto ao longo dos dias, e (b) corrente máxima ao longo dos dias.....	63
Figura 25: Análises físico-químicas do pH das células eletroquímicas (BCM) e dos controles (Controle).....	65
Figura 26: Análises físico-químicas da condutividade das células eletroquímicas (BCM) e dos controles (Controle).....	67
Figura 27: Análises físico-químicas da turbidez das células eletroquímicas (BCM) e dos controles (Controle).....	68
Figura 28: Imagem do bioânodo após cinco dias de experimento, retirado o líquido de dentro da célula e autoclavado.....	69
Figura 29: Análises físico-químicas da cor das células eletroquímicas (BCM).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de resistência e molhabilidade dos diferentes tratamentos.	44
Tabela 2: Análises físico-químicas de cor das células eletroquímicas (BCM).	70
Tabela 3: Análises físico-químicas do oxigênio dissolvido e da DBO nas células eletroquímicas (BCM).	71

LISTA DE SIGLAS

bBCM _{Acetato}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com 0,1 M de acetato.
bBCM _{Glicose}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com 0,1 M de glicose.
bBCM _{Nitrato}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com 0,05 M de nitrato.
bBCM _{Ureia}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com 0,1 M de ureia.
bBCM _{Ureia+Acetato}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com 0,1 M de ureia e 0,1 M de acetato.
bBCM _{Urina}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com urina.
bBCM _{Urina+Acetato}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo batelada alimentada com urina e 0,1 M de acetato.
BCM	Biocélula a combustível microbiana
CH ₄	Gás metano
CO ₂	Gás carbônico
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Potencial
Eocv	Potencial de circuito aberto
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
i	Corrente elétrica
imax	Corrente máxima
NaOH	Hidróxido de sódio
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Units</i> (Unidade de Turbidez Nefelométrica)
O ₂	Gás oxigênio
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> (potencial de circuito aberto)
OD	Oxigênio dissolvido
P	Potência
PTFE	Politetrafluoretileno
R	Resistência
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
sBCM _{Acetato}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo semi-contínuo alimentada com 0,1 M de acetato.
sBCM _{Ureia}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo semi-contínuo alimentada com 0,1 M de ureia.
sBCM _{Ureia+Acetato}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo semi-contínuo alimentada com 0,1 M de ureia e 0,1 M de acetato.

sBCM _{Urina}	Biocélula a combustível microbiana de cerâmica em modo semi-contínuo alimentada com urina.
TED	Mecanismo de transferência de elétrons direta
TEM	Mecanismo de transferência de elétrons mediada (ou indireta)
TEN	Mecanismo de transferência de elétrons direta via nanofios
<i>Theoretical OCV</i>	<i>Theoretical Open Circuit Voltage</i> (potencial de circuito aberto teórico)
η_{act}	Perda por ativação
η_{conc}	Perda por transporte de massa
η_{ohm}	Perda por queda ôhmica

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Mili
A	Ampere
L	Litro
m	Micro
M	Mol
T	Tera
V	Volts
W	Watts
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Biocélulas a combustível microbianas.....	22
1.2 Mecanismo de transferência de elétrons.....	25
1.3 BCM aplicada ao tratamento de esgoto.....	27
2. OBJETIVOS	31
2.1 Objetivos Gerais.....	31
2.2 Objetivos Específicos	31
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Pré-procedimentos à construção da biocélula a combustível microbiana	32
3.1.1 Tratamentos do tecido de carbono	32
3.1.2 Manufatura da estrutura de cerâmica	32
3.1.3 Preparação do cátodo com a camada difusora de gás	33
3.1.4 Análise da formação do biofilme.....	35
3.1.5 Preparação do bioânodo	35
3.2 Construção da biocélula a combustível microbiana.....	35
3.3 Experimentos eletroquímicos.....	36
3.3.1 Diferenças técnicas entre modo batelada e semi-contínuo	36
3.3.2 Experimentação com substrato preparado em laboratório	37
3.3.3 Experimentação com urina.....	38
3.4 Procedimento para análises físico-químicas da urina	39
3.4.1 Medidas de pH.....	39
3.4.2 Medidas de condutividade	40
3.4.3 Medidas de turbidez.....	40
3.4.4 Medidas de cor	40
3.4.5 Medidas da demanda bioquímica de oxigênio	41
3.5 Obtenção das curvas de polarização	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Tratamentos envolvendo tecido de carbono	43
4.2 Formação de biofilme no bioânodo	45
4.3 Experimentação com substrato preparado em laboratório	47

4.4 Experimentação com urina.....	56
4.4.1 Estudo da adição de acetato em BCMs utilizando urina como combustível	56
4.4.2 Experimentos em modo batelada e semi-contínuo	60
4.5 Análises físico-químicas	65
5. CONCLUSÃO	72
6. REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional e da densidade demográfica que vêm acontecendo nas últimas décadas, e com a população cada vez mais dependente de energia para todas as atividades, as novas tecnologias de produção de energias renováveis e limpas ganham destaque nessa nova era. Essa dependência de energia acontece pois há inúmeros processos que consomem muita energia e são essenciais para se ter uma boa qualidade de vida. Um bom exemplo disso é o tratamento de águas residuárias domésticas e industriais que consomem cerca de 7% de toda a energia produzida no mundo. Apesar disso, foi registrado que apenas 53% dos brasileiros têm acesso à coleta de esgoto (MDR, 2019).

O novo marco legal do saneamento básico, a Lei nº 14.026/2020, coloca como meta que 90% da população brasileira terá acesso ao tratamento e a coleta de esgoto, até 2033 (BRASIL, 2020). No entanto, essa meta só será alcançada com tecnologias que barateiem os custos de instalação de estações de tratamento de água e esgoto. Segundo Soares e Gonçalves (2017) os custos com energia representam entre 5 e 30% dos custos totais de operação das estações de tratamento no mundo. No Brasil, em 2010, as empresas de tratamento de água e esgoto gastaram aproximadamente R\$ 2,94 bilhões em 10,8 TWh de energia elétrica (VIEIRA; GHISI, 2016). Já em 2019 os gastos atingiram R\$ 7,12 bilhões em 13,3 TWh de energia elétrica (MDR, 2020).

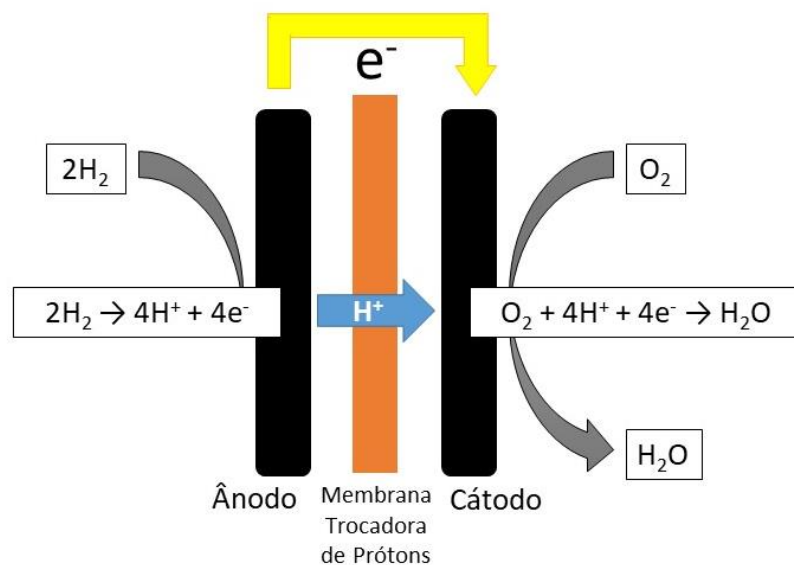
Deste modo, há a necessidade de se desenvolver tecnologias mais eficientes que diminuam os gastos financeiros e ambientais atrelados ao tratamento de águas residuárias, e as células a combustível podem ser a saída para esse problema.

1.1 Biocélulas a combustível microbianas

Célula a combustível é um sistema de conversão de energia química em energia elétrica (Figura 1). Esse sistema é constituído, basicamente, por dois eletrodos: um ânodo, onde há a oxidação de um combustível; e um cátodo, onde há a redução eletroquímica de um oxidante, onde o oxigênio atmosférico é o oxidante mais comumente utilizado. O cátodo e o ânodo são separados por um eletrólito que permite a passagem de íons. E, nas células a combustível tradicionais, utiliza-se uma membrana trocadora de prótons para realizar a passagem deste eletrólito (KIRUBAKARAN *et al.*, 2009). Na Figura 1 se destaca o hidrogênio

sendo inserido e oxidado no compartimento anódico da célula, enquanto o oxigênio é reduzido do compartimento catódico da célula.

Figura 1: Ilustração esquemática de uma célula a combustível convencional de hidrogênio.



Fonte: Autoria própria.

Diferentemente de uma pilha, nas células a combustível, tanto o combustível quanto o oxidante podem ser adicionados externamente para funcionamento controlado da célula eletroquímicas. Além disso, a água é o único produto desta reação, conferindo uma tecnologia ecologicamente sustentável (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989).

Muitos estudos foram desenvolvidos sobre a utilização de células a combustível tradicionais, as quais utilizam hidrogênio puro como combustível, como ilustrada na Figura 1. Devido ao grande poder energético e emissão de poluentes, essa tecnologia está sendo amplamente aplicada na indústria automobilística (AHLUWALIA *et al.*, 2004; JACOBSON *et al.*, 2005; HAMES *et al.*, 2018) e aeronáutica (CORREA *et al.*, 2011; PESSOT *et al.*, 2019), por exemplo.

As células a combustível convencionais de hidrogênio, apesar de eficientes em termos de produção de energia, ainda conferem algumas limitações em termos de aplicação. Alguns fatores como alto custo das membranas (NOUEL; FEDKIW, 1998), alto custo dos catalisadores, que geralmente são compostos por metais nobres como platina, paládio e rutênio (TSUCHIYA; KOBAYASHI, 2004), e a necessidade de utilizar hidrogênio puro, de modo que a presença de monóxido de carbono e/ou compostos sulfurados podem envenenar os

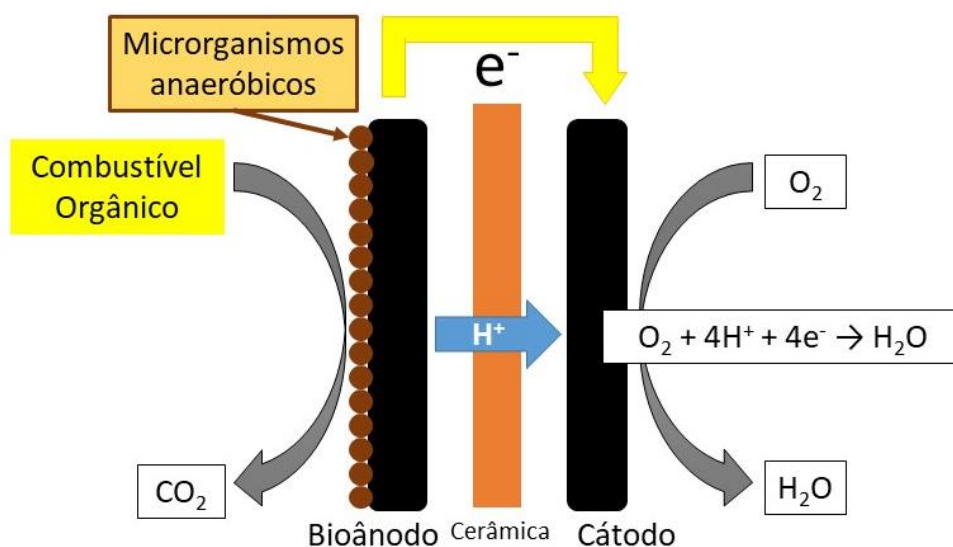
catalizadores (BASCHUK; LI, 2001), limitam consideravelmente a aplicação desta tecnologia em larga escala.

A fim de reduzir os custos e facilitar os processos desta tecnologia, começou-se a estudar as células a combustível que utilizavam matéria orgânica como combustível e microrganismos como catalizadores da reação. Deste modo, começou-se os estudos das biocélulas a combustível.

Segundo Do *et al.* (2018), biocélulas a combustível são células a combustível as quais possuem algum processo biocatalítico nas reações eletroquímicas de eletrooxidação e/ou eletrorredução, ao invés de catalizadores inorgânicos convencionais. O biocatalizador pode ser constituído por enzimas, biofilmes com microrganismos ou organelas em contato com um eletrodo promovendo a quebra das substâncias dispersas no eletrólito (DAVIS; HIGSON, 2007; CINICIATO *et al.*, 2012).

As biocélulas podem ser classificadas como biocélulas a combustível enzimáticas (BCE), ou como biocélulas a combustível microbianas (BCM). Nas BCEs, as enzimas são produzidas por microrganismos, purificadas e aplicadas em um eletrodo, o que pode aumentar os custos operacionais do sistema (LEECH *et al.*, 2012). Já nas BCMs, como ilustrado na Figura 2, utiliza-se microrganismos vivos, que se reproduzem e podem ser encontrados e coletados facilmente no meio ambiente (LAPINSONNIERE *et al.*, 2012) e, então, destaca-se a oxidação de um combustível orgânico no compartimento anódico e a redução do oxigênio no compartimento catódico da célula.

Figura 2: Ilustração esquemática de uma biocélula a combustível microbiana.



Fonte: Autoria própria.

Existem inúmeros trabalhos envolvendo BCMs na literatura. Tem-se que bactérias como *Shewanella putrefaciens* (KIM *et al.*, 2002), *Geobacteranaceae sulfurreducens* (BOND; LOVLEY, 2003), *Geobacter ferrireducens* (MIN *et al.*, 2005) e *Rhodospirillum rubrum* (CHAUDHURI; LOVLEY, 2003) são eletroquimicamente ativas e capazes de produzir um biofilme que transfere elétrons diretamente para o anodo, os quais podem ser usados como culturas puras. Há também estudos envolvendo a utilização de culturas mistas de microrganismos, onde utiliza-se lodo de estações de tratamento de água (LOGAN, 2009; SEVDA *et al.*, 2013), sedimento do fundo do mar (TENDER *et al.*, 2002), resíduos de efluentes industriais, como cervejarias, vinícolas e indústria têxtil, por exemplo (PANT *et al.*, 2010).

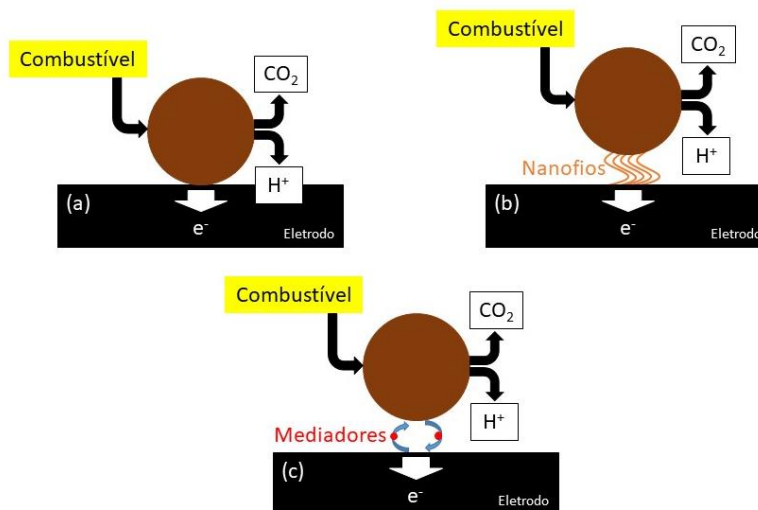
Segundo Passos *et al.* (2016), o uso de culturas mistas se apresenta mais vantajoso nesse sistema pelo fato de existir relações de mutualismos entre os organismos presentes no lodo, que conferem maior adaptabilidade do biofilme ao eletrodo. Além disso, o uso de culturas mistas reduz o custo de implantação do sistema.

1.2 Mecanismo de transferência de elétrons

Um dos parâmetros que interferem na performance das BCMs é a eficiência do processo de transferência de elétrons entre os microrganismos e o eletrodo. Na cadeia transportadora de elétrons, de forma simplificada, os elétrons são transferidos de um doador de elétrons com baixo potencial redox em uma reação de oxidação para um aceitador de elétrons com alto potencial redox, em uma reação de redução. Em consequência desta diferença de potencial entre o doador e o aceitador, é produzido um gradiente iônico na membrana, e a corrente elétrica num circuito externo (KRACK *et al.*, 2015).

Muitos avanços no desempenho das BCMs se deve ao entendimento dos mecanismos de transferência de elétrons, que ainda não são completamente elucidados, mas, segundo Rinaldi *et al.* (2008), de modo simplificado, existem três possíveis mecanismos de transferência de elétrons entre os microrganismos e o eletrodo: mecanismo de transferência de elétrons direta (TED), mecanismo de transferência de elétrons direta via nanofios (TEN) e mecanismo de transferência de elétrons mediada (ou indireta) (TEM), como ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Mecanismos de transferência de elétrons (a) direta; (b) direta via nanofios; (c) mediada ou indireta.



Fonte: Autoria própria.

O mecanismo de transferência eletrônica direta (Figura 3a) ocorre por meio de proteínas localizadas na membrana externa de certos microrganismos capazes de fazer reações redox com o meio externo. Segundo Schuetz *et al.* (2009), um exemplo de proteína capaz de fazer TED são os citocromos do tipo C que fazem transferência para seu aceptor natural de elétrons, o óxido de Ferro (III). Tem-se na literatura exemplos de bactérias do tipo *Geobacter sp.* e *Shewanella sp.* capazes de fazer TED quando depositadas em eletrodos (DAS, 2018). É interessante mencionar também o estudo de Chaudhuri e Lovley (2003) no qual é utilizado biofilme de *Rhodospirillum rubrum*, para oxidar glicose em CO₂ com transferência de elétrons diretamente para um eletrodo de grafite, sem a necessidade de mediadores redox, o que facilita a aplicabilidade desta tecnologia.

Segundo Reguera *et al.* (2005), em bactérias do gênero *Geobacter*, *Shewanella* e outros, também foi observada a formação de estruturas de alongamento da membrana externa de microrganismos em direção substrato, que aumenta a superfície de contato e proporciona a oxirredução do substrato, essas estruturas foram denominadas nanofios. Em estudos utilizando células a combustível, foi notado essas estruturas de nanofios direcionados ao eletrodo para proporcionar troca de elétrons (IVASE *et al.*, 2019), deste modo, começou-se a estudar microrganismos capazes de realizar TEN.

Microrganismos capazes de realizar TED e TEN são amplamente estudados, visto que podem ser consideradas transferências de elétrons complementares, pois os microrganismos que

estão diretamente em contato com o eletrodo podem realizar TED e microrganismos distantes do eletrodo realizam TEN. Estudos com biofilmes de *Desulfovibrio desulfuricans* depositados no ânodo apresentaram densidade de corrente máxima no bioânodo de $233 \pm 24,2$ mA/m², e segundo Kang *et al.* (2014) estes microrganismos são capazes de realizar transferência de elétrons e foi observada a formação de estruturas semelhantes a biofilmes.

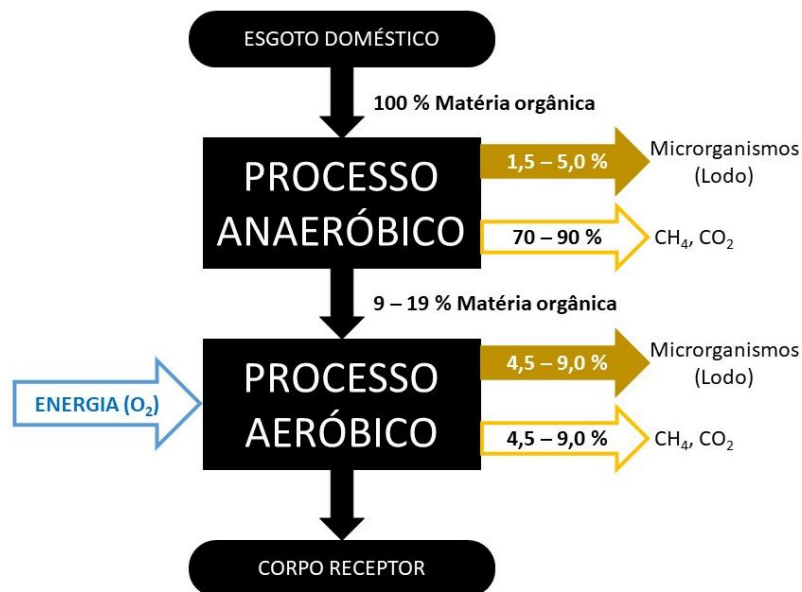
Considerando os mecanismos de transferência mediada ou indireta (TEM), tem-se os estudos dos mediadores redox. Os mediadores redox são substâncias que podem ser produzidas pelos próprios microrganismos, como as *Shewanella sp.* que secreta flavinas (MARSILI *et al.*, 2008) ou como as *Geobacter sp.* que secretam vesículas de membrana externa (LIU *et al.*, 2019), ou podem ser inseridas externamente na solução. Alguns exemplos de mediadores exógenos são: sal dissódico do ácido 9,10-antraquinona-2,6-dissulfônico (AQDS), safranina O, resazurina, azul de metileno e ácidos húmicos (SUND *et al.*, 2007).

Essas substâncias se apresentam com a função de entrar nas células e participar da cadeia transportadora de elétrons, com a possibilidade de sair das células carregando elétrons que serão transferidos de/para o eletrodo, de modo reversível, como apresentado na Figura 3c. É visto que alguns microrganismos como as *Shewanella* e *Geobacter* são capazes de realizar os três tipos de transferência de elétrons elucidados, levando a considerar que esses mecanismos são complementares, embora ainda necessitem de estudos sobre o tema (KANG *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2019).

1.3 BCM aplicada ao tratamento de esgoto

Levando em consideração que cada pessoa produz um valor médio de 128 g/capita/dia de fezes, variando de 51 – 796 g/capita/dia, e em média 1,4 L/capita/dia de urina, variando de 0,6 -2,6 L/capita/dia (ROSE *et al.*, 2015), vê-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que otimizem e reduzam os custos para o tratamento destes resíduos. Atualmente o método de tratamento de esgoto mais eficiente é o processo biológico misto, no qual se utilizam processos anaeróbicos e aeróbicos para a realização completa do tratamento e poder descartá-lo nos corpos d'água receptores (HENZE *et al.*, 2008), como ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Fluxograma do processo biológico misto (anaeróbico + aeróbico) para o tratamento de esgoto doméstico.



Fonte: Autoria própria, adaptado de Henze *et al.* (2008).

A Figura 4 apresenta um fluxograma dos processos envolvidos no sistema de tratamento de esgoto misto. Inicialmente se tem a entrada do esgoto doméstico, que representa 100 % da matéria orgânica. Este esgoto é levado para os tanques de lodo anaeróbico, onde as bactérias anaeróbicas fazem a degradação dessa matéria, que é contabilizada pela remoção de 70 – 90 % da demanda química de oxigênio (OLIVEIRA; SPERLING, 2007; HENZE *et al.*, 2008) e o produto desta reação é gás metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂). Após o processamento anaeróbico de 1,5 a 5,0 % do lodo é descartado, para que haja sempre uma quantidade controlada de lodo nos tanques.

A parte aeróbica do tratamento de esgoto não é objetivo de estudo deste projeto, mas é importante observar que neste processo há a entrada de energia em forma de injeção de oxigênio (O₂) para que os microrganismos aeróbicos possam respirar. O processo anaeróbico e a injeção de O₂ são responsáveis pela maior parte dos custos operacionais das estações de tratamento de esgoto (MDR, 2020). Apesar dos custos, esta etapa é necessária para que seja removida quase 100% da matéria orgânica presente no efluente, e assim, a água tratada possa ser devolvida para a natureza.

Nos processos do tratamento de esgoto há a emissão de CH₄ ou CO₂, que são gases do efeito estufa. Muitos estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de aproveitar o biogás proveniente das estações de tratamento de esgoto (BILOTTA; ROSS, 2016; VENKATESCH;

ELMI, 2013). Além disso, devido ao grande número de matéria orgânica presente nas águas residuárias, é possível traçar um paralelo entre as biocélulas a combustível microbianas e o sistema de tratamento de efluentes. Ao aplicar a tecnologia das BCMs no processo anaeróbio do tratamento, pode-se oxidar a matéria orgânica presente no sistema e, concomitantemente, gerar energia elétrica de forma limpa, que poderá abastecer o sistema de tratamento.

Estudos recentes mostram a eficiência das BCMs na produção de energia elétrica e remoção da demanda química de oxigênio (DQO). Em um estudo utilizando células a combustível microbianas de camada única, operada em fluxo contínuo, com oito eletrodos de haste de grafite com bactérias fixadas como bioânodo e um cátodo de platina, foi possível produzir um máximo de 26 mW/m^2 e reduzir em até 80% da DQO da água residuária (LIU *et al.*, 2004). Um sistema semelhante foi usado para tratar efluentes de uma cervejaria, foi possível produzir um máximo de 528 mW/m^2 e reduzir em até 87% da DQO do efluente (FENG *et al.*, 2008). Em um outro sistema para tratamento de águas residuais de cervejarias que consistia em 5 BCMs empilhadas de 90 litros cada, as quais funcionaram por mais de 6 meses, foi possível produzir uma quantidade de energia líquida total (energia produzida descontando os gastos para bombeamento do sistema) de $0,034 \text{ kWh/m}^3$, e reduzir pelo menos 84% da DQO do fluido (DONG *et al.*, 2015).

Segundo Santoro *et al.* (2013) em um estudo envolvendo biocélulas a combustível microbiana, o qual utilizou escova de carbono com logo depositado como ânodo e tecido de carbono tratado com politetrafluoretileno (PTFE) como catodo e urina como combustível, foi possível notar um aumento considerável no pH da solução anódica devido a hidrólise da urina. O aumento do pH da solução diminuiu a eficiência do ânodo, indicando uma limitação das BCMs no ânodo. No entanto, o desempenho do catodo em questão foi comparado aos cátodos de platina.

Foi proposto por Ieropoulos *et al.* (2016) a utilização de biocélulas a combustível microbianas utilizando cerâmica como membrana para tratamento de urina em escala real. O primeiro teste realizado na *University of the West of England* utilizando a urina de funcionários e alunos da universidade como combustível. No segundo teste realizado utilizou-se urina do público do maior festival de música do Reino Unido como combustível (ALEXIS *et al.*, 2018). Em ambos os testes reais realizados é de se destacar a eficiência das BCMs em larga escala e condições não controladas, o que reforça a eficiência da utilização desta tecnologia para tratamento de efluentes domésticos.

Considerando o fato de que quase 30% efluentes domésticos é energia química que pode ser transformada em energia elétrica (IEROPOULOS *et al.*, 2012), a utilização de biocélulas a combustível no tratamento de efluentes torna-se possível e necessária considerando o aumento populacional e a necessidade de preservação dos recursos hídricos. Apesar dos pequenos sucessos envolvendo biocélulas a combustível microbianas, ainda há muito a ser estudado a fim de melhorar sua eficiência para que, cada vez mais essa tecnologia seja implantada em tratamentos reais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho consistiu em construir, desenvolver e realizar estudos eletroquímicos em uma biocélula a combustível microbiana utilizando urina como combustível.

2.2 Objetivos Específicos

Estudar a melhor forma de produção de biofilme utilizando lodo da estação de tratamento de água de Botucatu-SP como fonte de microrganismos sobre tecido de carbono para ser utilizado como bioânodo.

Desenvolver de um cátodo utilizando tecido de carbono modificado com uma mistura de carvão ativado com solução de PTFE, que foram tratados quimicamente e termicamente para promover uma camada difusora de gás e assim utilizar melhor o oxigênio da atmosfera.

Construir a estrutura do copo de cerâmica para adição do combustível, que funcionou como separador e meio permeável ao eletrólito.

Produzir o bioânodo contendo biofilme, cátodo e separador, para a construção da biocélula a combustível.

Realizar experimentos da biocélula a combustível com substrato preparado em laboratório, considerando a adição de componentes ricos em carbono (glicose e acetato) e componentes ricos em nitrogênio (nitrato e ureia).

Estudar a capacidade de geração de energia elétrica utilizando urina como combustível acompanhando parâmetros que caracterizem o tratamento deste como efluente a partir de medidas de pH, condutividade, cor, turbidez e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Pré-procedimentos à construção da biocélula a combustível microbiana

3.1.1 Tratamentos do tecido de carbono

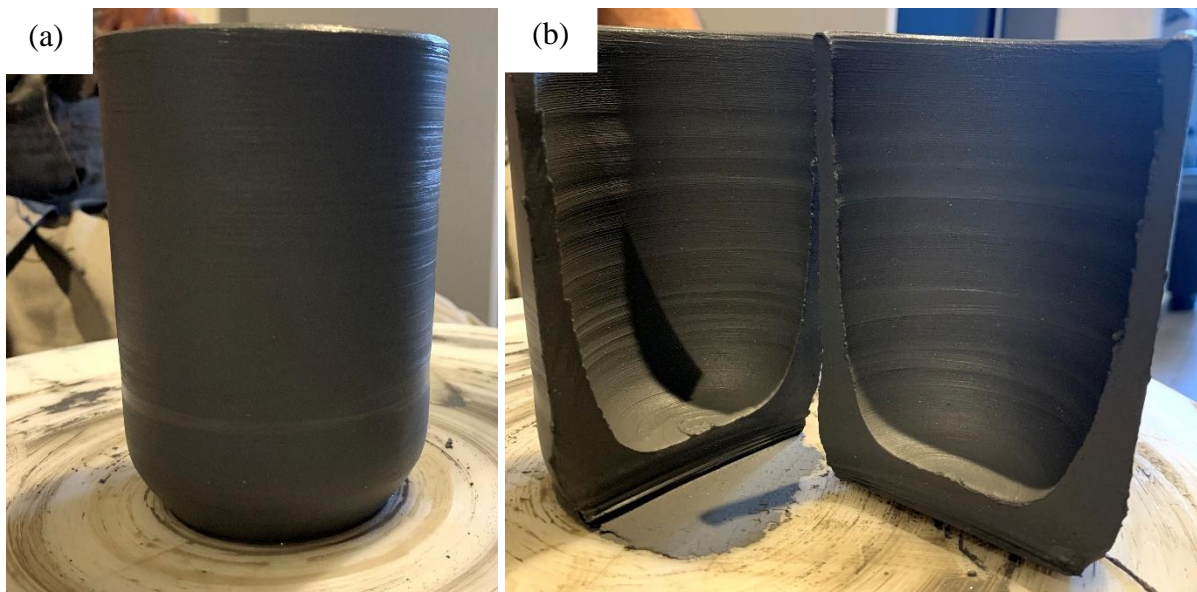
Para a realização dos tratamentos experimentais foram utilizadas quatro amostras de tecido de fibra de carbono unidimensional UC 225 IM (E-composites) com 3 x 3 cm de área geométrica e colocados em placas de Petri. A resistência elétrica em 1 cm de tecido foi medida utilizando o multímetro (Fluke); e a molhabilidade foi medida utilizando o teste da gota, no qual aplicou-se uma gota de água destilada no tecido e observou o ângulo de contato entre a gota e a superfície do tecido. Inicialmente esses testes foram realizados no tecido sem tratamento, placa “carbono sem tratamento”. Em seguida, foi adicionado 10 mL de solução de etanol 70%, ácido sulfúrico concentrado e 0,1 M de NaOH dissolvido em álcool, nas placas “carbono pós solução de Etanol 70%”, “carbono pós solução de ácido sulfúrico” e “carbono pós solução de NaOH” respectivamente. Após 20 minutos, as soluções foram retiradas e mediu-se novamente a resistência elétrica e molhabilidade dos tecidos tratados.

3.1.2 Manufatura da estrutura de cerâmica

Para a confecção dos copos de cerâmica foi utilizada argila granito da Nova Farias coletada em Tatuí-SP. Após a coleta, a argila foi peneirada para retirar sujeiras como pedras e galhos e colocada em um tanque onde foi adicionada água e misturada até ficar homogênea. Depois desse processo a argila foi passada por um equipamento chamado maromba que mistura, comprime e ensaca, para ser usada posteriormente.

As peças foram feitas manualmente em um torno e suas dimensões foram e 10 cm de altura, 6 cm de diâmetro, 5 mm médios de espessura da parede, fundo côncavo e volume de 200 mL, como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Foto do copo de cerâmica após ser confeccionado no torno (a) pronto para descansar (b) cortado ao meio para ilustração das espessuras da parede do copo e o fundo concavo.



Fonte: Autoria própria.

Os copos moldados foram colocados para secar em local coberto por 2 dias e posteriormente assados a 980°C por 9 horas, em um forno elétrico (Stecno), cuja taxa de aquecimento foi de aproximadamente 115 °C/h. O resfriamento das peças foi feito dentro do próprio forno até chegarem a 150 °C e depois foram retiradas e acabam seu resfriamento em local coberto.

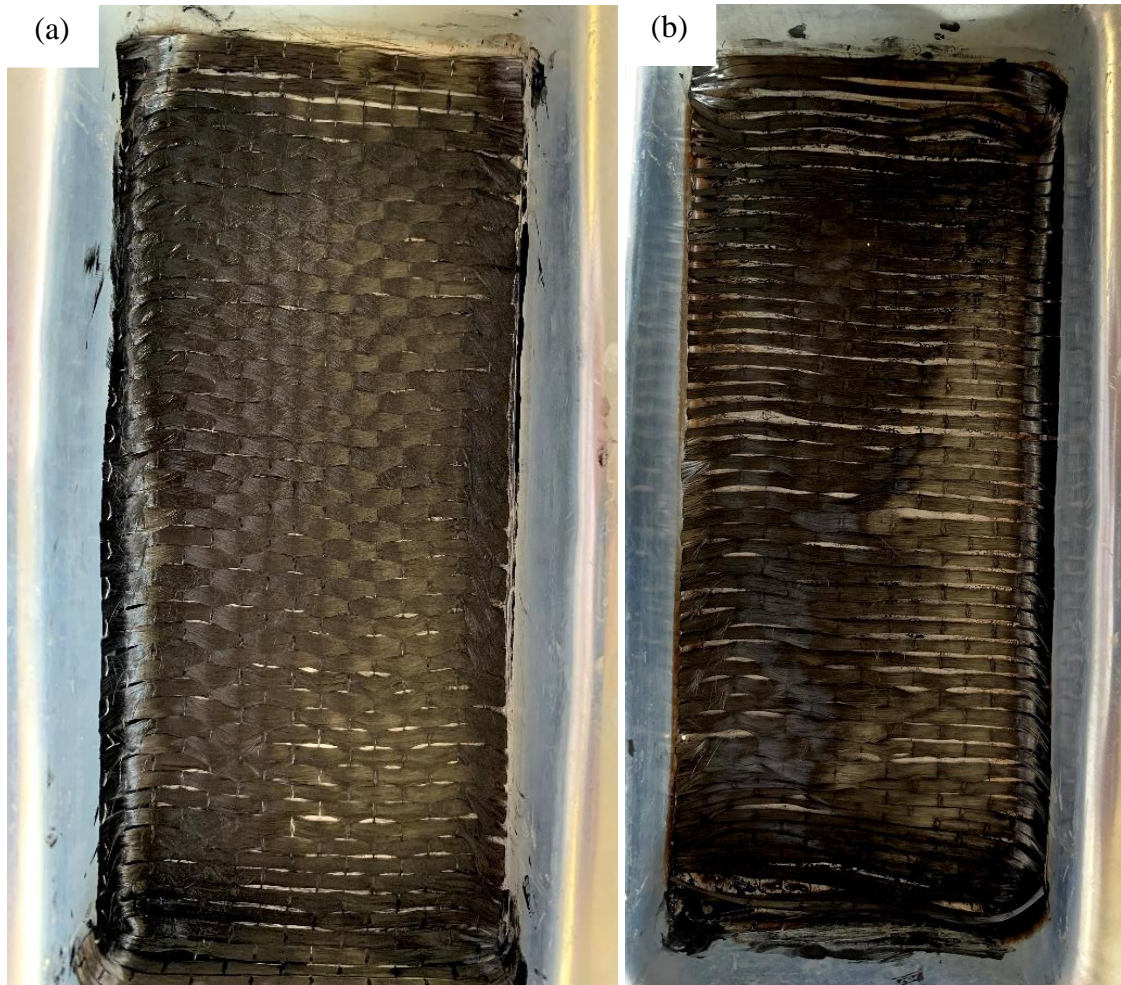
3.1.3 Preparação do cátodo com a camada difusora de gás

Para a preparação do cátodo cobrindo a parede externa do copo de cerâmica de 200 ml utilizou-se uma área geométrica de 9 cm x 21 cm de tecido de fibra de carbono unidimensional UC 225 IM (E-composites) e solução de politetrafluoretileno (Aldrich) 60% m/m em água e carvão ativado (Dinâmica), seguindo o procedimento adaptado de Santoro *et al.* (2012).

Para isso preparou-se uma mistura de 0,7 g de carvão ativado em pó P.A. (Dinâmica), 9,1 ml de água destilada e 21,5 ml de Triton X-100 (Sigma-Aldrich) misturado em agitador magnético por 1 hora. Em seguida, adicionou-se 1 g de politetrafluoretileno (PTFE) e misturou por mais 30 minutos. A solução foi colocada em banho de ultrassom por 15 minutos e depois colocado novamente no agitador magnético por mais 5 minutos. Esse último passo foi realizado duas vezes. Em seguida, adicionou-se mais 2,75 g de carvão ativado na mistura e misturou por

mais 1 hora. A mistura final foi adicionada à superfície do tecido de carbono utilizando a técnica de *silk screen*, como mostrado na Figura 6(a). O tecido contendo a camada foi aquecido entre duas placas de alumínio por 30 minutos a 280°C para a evaporação da água e do solvente. Finalmente, este foi mantido a 343°C (temperatura de fusão do PTFE) por duas horas e trinta minutos, como mostrado na Figura 6(b).

Figura 6: Tecido de carbono após a adição da solução de teflon e carbono utilizando a técnica de *silk screen* (a) antes de ser levado ao forno; (b) depois de ser levado ao forno.



Fonte: Autoria própria.

Após o tratamento, o tecido de carbono foi colocado sobre uma mesa com a parte tratada para baixo em contato com o fio de níquel cromo AWG 26, enquanto a face não-tratada ficou para cima. O copo de cerâmica foi rolado sobre o tecido enquanto o tecido era amarrado para proporcionar um contato total entre o tecido e a cerâmica. Depois foram dadas cinco voltas de fio de níquel-cromo em torno do copo para ficar bem fixado e, por fim, deixou-se uma ponta de fio para conexões elétricas externas.

3.1.4 Análise da formação do biofilme

Para essa análise utilizou-se 3 x 3 cm de área geométrica de tecido de fibra de carbono unidimensional UC 225 IM (E-composites) sem quaisquer tratamentos químicos prévios.

Esse teste consistiu na preparação de três placas de Petri contendo tecido de carbono exposto a diferentes concentrações da solução de 0,1% m/v de extrato de levedura (Himedia) e 25mM/L de acetato de sódio (Synth), e pincelado 2 g de lodo anaeróbico coletado na SABESP de Botucatu-SP. Na “placa seca” o tecido de carbono não foi banhado na solução e o lodo foi aplicado com o carbono seco. Na “placa úmida” o tecido de carbono ficou imerso em solução por 10 segundos e depois foi aplicado o lodo. Na “placa imersa” o lodo foi aplicado no tecido e posteriormente foi adicionado 10 mL de solução à placa.

3.1.5 Preparação do bioânodo

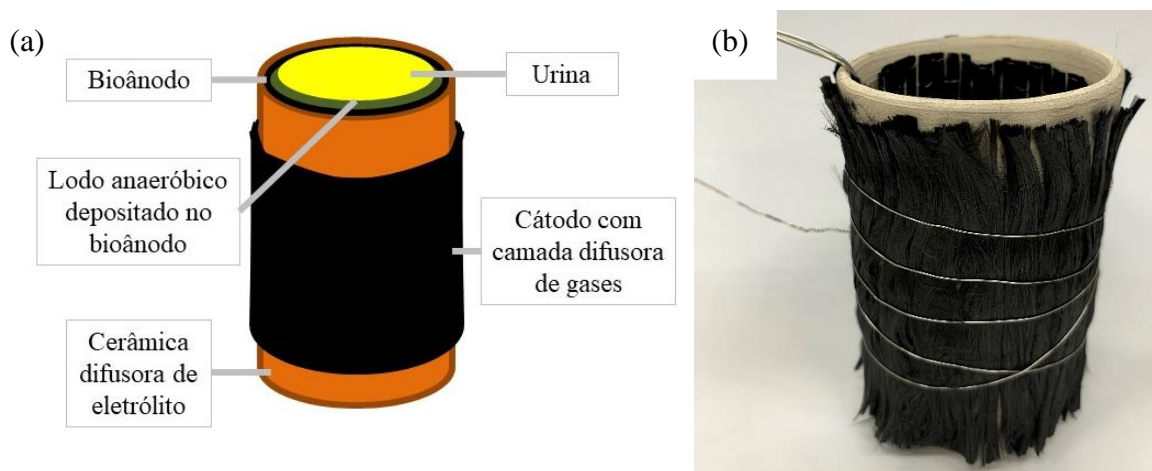
O bioânodo foi preparado utilizando o tecido de fibra de carbono unidimensional UC225 IM (E-composites) sem quaisquer tratamentos químicos prévios.

Para a construção definitiva das células foi adicionado na região interna do copo de cerâmica 9 x 18 cm de área geométrica do tecido de carbono entrelaçado em fio de níquel-cromo AWG 18 para possibilitar as conexões elétricas externas e auxiliar na adesão do tecido à parede interna do copo de cerâmica. Ao tecido foi adicionado, com a ajuda de um pincel, o lodo anaeróbico coletado na SABESP de Botucatu-SP. Para tal, 17 g do lodo foram adicionados homogeneamente, de forma a cobrir toda a superfície do tecido de carbono.

3.2 Construção da biocélula a combustível microbiana

Após todos os pré-procedimentos citados nos itens anteriores, foi possível construir um modelo de biocélula a combustível microbiana (Figura 7b, o qual representa a célula eletroquímica antes de ser pincelado 17 g de lodo anaeróbico no bioânodo). O desenvolvimento da biocélula seguiu o modelo descrito no projeto (Figura 7a).

Figura 7: Biocélula a combustível microbiana de cerâmica (a) foto real antes de ser pincelado 17 g de lodo anaeróbico no bioânodo; (b) desenho ilustrativo que serviu de modelo para o desenvolvimento das biocélulas.



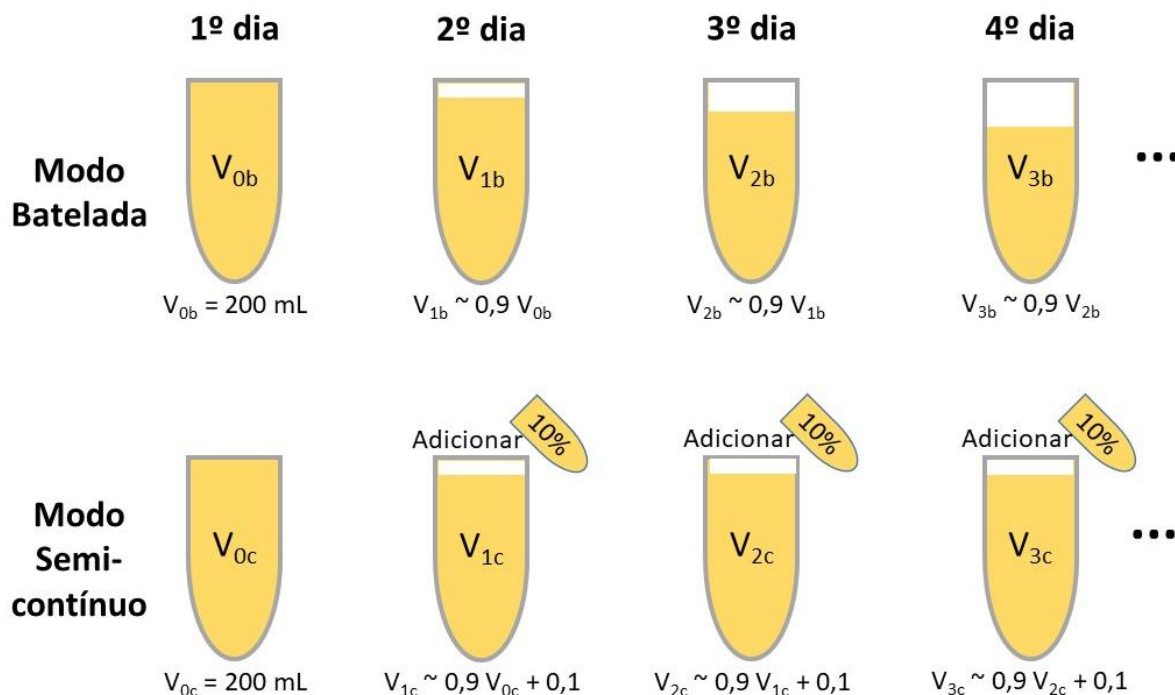
Fonte: Autoria própria.

3.3 Experimentos eletroquímicos

3.3.1 Diferenças técnicas entre modo batelada e semi-contínuo

Antes da realização dos experimentos foi constatado que a cerâmica permitia a passagem diária de aproximadamente 10% do volume de líquido colocado dentro dos copos. Deste modo, para critério de comparação foi proposto a realização de experimentos em modo batelada (bBCM e subscrito o nome do substrato utilizado), ou seja, colocou-se 200 mL de substrato e não foi adicionado líquido algum até o final do experimento. E modo semi-contínuo (sBCM e subscrito o substrato utilizado), o qual era diariamente adicionado 20 mL de substrato dentro das biocélulas para repor a quantidade perdida pela cerâmica. Na Figura 8 é representado em ilustração as diferenças técnicas entre processos em modo batelada ou em modo semi-contínuo utilizada para a realização dos experimentos.

Figura 8: Diferenças técnicas entre processos em modo batelada ou em modo semi-contínuo utilizada para a realização dos experimentos.



Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Experimentação com substrato preparado em laboratório

O primeiro experimento eletroquímico em batelada consistiu na preparação de 4 células utilizando substratos preparados em laboratório preparadas em laboratório sendo dois como fonte de carbono e dois como fonte de nitrogênio.

Seguiu-se o protocolo de Ieropoulos *et al.* (2013) para preparação de uma solução nutriente, onde se preparou 1 litro de solução contendo 25mM de acetato de sódio (Synth), e 0,1% m/v de extrato de levedura (Himedia). E com essa solução foram preparadas 4 soluções de 200 mL de substrato artificiais.

Nas quatro células foram adicionadas 200 mL de solução de nutriente seguidas de 0,1 M de acetato de sódio (Synth) na $bBCM_{\text{Acetato}}$; 0,1 M de glicose (Dinâmica) na $bBCM_{\text{Glicose}}$; 0,1 M de ureia (Vetec) na $bBCM_{\text{Ureia}}$; e 0,05 M de nitrato de magnésio (Êxodo), pelo fato de que o nitrato de magnésio é um sal e em contato com água há dissociação iônica gerando Mg^{2+} e NO_2^- , por isso, para conservar 0,1 M de cada reagente, colocou-se 0,05 M de $Mg(NO_2)_2$, na $bBCM_{\text{Nitrato}}$.

Posteriormente, para a segunda parte dos experimentos com substrato preparado em laboratório, as 4 primeiras células utilizadas foram colocadas na Autoclave por 1 hora. O tecido de carbono do cátodo foi reutilizado e o tecido de carbono do bioânodo foi descartado. Foram preparadas outras 2 réplicas idênticas.

Esse experimento eletroquímico consistiu, então, na preparação de 6 células eletroquímicas, sendo três com constante reposição de substrato (modo semi-contínuo) e três funcionando apenas com o substrato adicionado inicialmente até o esgotamento (modo batelada).

Para isso preparou-se uma solução incorporando os dois melhores resultados do experimento anterior (acetato e ureia). As células eletroquímicas em modo batelada alimentadas com essa solução foram chamadas de $bBCM_{Ureia+Acetato}$; e as células eletroquímicas em modo semi-contínuo alimentadas com essa solução foram chamadas de $sBCM_{Ureia+Acetato}$. Sendo assim, preparou-se uma solução contendo 0,1% m/v de extrato de levedura (Himedia), 0,125M de acetato de sódio (Synth), sendo 0,025 M referente ao protocolo de Ieropoulos *et al.* (2013) e 0,1 M equivalente ao adicionado anteriormente na $bBCM_{Acetato}$, e 0,1 M de ureia (Vetec) equivalendo ao adicionado na $bBCM_{Ureia}$. Esse protocolo foi seguido tanto para preparar 200 mL de substrato preparado em laboratório para cada uma das seis células no dia zero, quanto para preparar a reposição do substrato preparado em laboratório que foi adicionado em três células operadas em modo semi-contínuo.

3.3.3 Experimentação com urina

A urina foi doada por um grupo de seis voluntários com idades variando de 20 a 35 anos, sendo quatro mulheres e dois homens. Os voluntários deveriam estar a no mínimo 48 horas sem ingerir álcool, no mínimo 7 dias sem ingestão de antibióticos, não estar no período menstrual e a coleta poderia ser feita em qualquer horário do dia. Esses critérios a serem seguidos pelos voluntários foi mantido ao longo de todo o projeto.

Para a alimentação das 18 células eletroquímicas preparadas para os experimentos de análise físico-química e experimento com urina pura em batelada e em modo semi-contínuo, foram necessários 3,6 L de urina. Devido ao pequeno número de voluntários e o alto volume de urina necessário, a coleta foi realizada durante um período de 20 horas antes do começo do experimento. Toda a urina coletada durante essas 20 horas foi guardada sobre refrigeração em garrafas esterilizadas.

A adição de urina nas células eletroquímicas se seguiu considerando o sistema em modo batelada ou em modo semi-contínuo, assim como ilustrado na Figura 8.

Deste modo, foi considerado um sistema em modo batelada ($bBCM_{\text{Urina}}$) quando se inseriu 200 mL de urina nas células eletroquímicas no primeiro dia e todo o experimento se decorreu sem que fosse adicionada urina novamente. Considerando que há uma perda de aproximadamente 10% de eletrólito pela cerâmica diariamente, é possível dizer que no sistema em modo batelada, o esgotamento do volume de combustível acontece de forma gradativa, sendo que no primeiro dia há 200 mL, no segundo há aproximadamente 180 mL, no terceiro, 162 mL, no quarto, 145,8 mL, e assim sucessivamente, até que a quantidade de eletrólito se aproxime de zero.

Foi considerado um sistema em modo semi-contínuo ($sBCM_{\text{Urina}}$) quando se inseriu 200 mL de urina nas células eletroquímicas no primeiro dia e houve reposição de 10% de combustível diariamente. Para os experimentos operando em modo semi-contínuo a coleta da reposição da urina foi realizada diariamente, cada dia com um doador diferente e, como o volume diário de reposição era pequeno, apenas 20 mL por BCM, a coleta foi realizada no máximo 30 minutos antes de ser colocada no experimento.

3.4 Procedimento para análises físico-químicas da urina

3.4.1 Medidas de pH

Para a obtenção das medidas de pH foi utilizado um phmetro (TecnoPON) e soluções tampão de pH 4 e 7 (TecnoPON) para a calibração do aparelho. Para a medida da hora zero foi coletado 30 mL de urina pura e fresca, colocado em um Becker de 50 mL para submergir a sonda e realizar a medida inicial de pH. Em seguida a urina pura foi colocada nas BCMs para realização dos tratamentos. Após 24 horas, foi retirado 30 mL do líquido que estava dentro da BCM com uma pipeta, colocado em um Becker de 50 mL para inserir o eletrodo e realizar a medida de pH da amostra de 24 horas. O mesmo procedimento foi seguido para 48, 72, 96 e 120 horas.

3.4.2 Medidas de condutividade

Para obtenção das medidas de condutividade foi utilizado o condutivímetro (Metrohm) e solução de padrão de condutividade de $13,32 \text{ mS/m} \pm 0,07 \text{ mS/m}$ (SpecSol) para a calibração do aparelho. Para a medida da hora zero foi coletado 30 mL de urina pura e fresca, colocado em um Becker de 50 mL para inserir o eletrodo e realizar a medida inicial de condutividade. Em segunda a urina pura foi colocada nas BCMs para realização dos tratamentos. Após 24 horas, foi retirado 30 mL do líquido que estava dentro da BCM com uma pipeta, colocado em um Becker de 50 mL para inserir o eletrodo e realizar a medida de condutividade da amostra de 24 horas. O mesmo procedimento foi seguido para 48, 72, 96 e 120 horas.

3.4.3 Medidas de turbidez

Para realizar as medidas de turbidez foi utilizado o turbidímetro portátil TB-1000P (TecnoPON) e soluções de 0,1 NTU, 1 NTU, 10 NTU, 100 NTU, 1000 NTU para a calibração em cinco pontos do aparelho. Para a medida da hora zero foi coletado 25 mL de urina pura e fresca, colocado em uma cubeta com tampa de 25 mL do próprio aparelho para realizar a medição inicial de turbidez. Em segunda a urina pura foi colocada nas BCMs para realização dos tratamentos. Após 24 horas foi retirado 25 mL do líquido que estava dentro da BCM com uma pipeta, colocado em uma cubeta com tampa de 25 mL do próprio aparelho para realizar a medida de turbidez da amostra de 24 horas. O mesmo procedimento foi seguido para 48, 72, 96 e 120 horas.

3.4.4 Medidas de cor

Para a realização das medidas de cor da urina foi utilizado um colorímetro (Delta Color) que foi calibrado com preto e branco padrão (Delta Color) pelo próprio aparelho. Para a medida da hora zero foi coletado 5 mL de urina pura e fresca, colocado em uma cubeta de 5 mL do próprio aparelho para realizar a medição de cor. Em segunda a urina pura foi colocada nas BCMs para realização dos tratamentos. Após 24 horas foi retirado 5 mL do líquido que estava dentro da BCM com uma pipeta, colocado em uma cubeta de 5 mL do próprio aparelho

para realizar a medida de cor da amostra de 24 horas. O mesmo procedimento foi seguido para 48, 72, 96 e 120 horas.

3.4.5 Medidas da demanda bioquímica de oxigênio

Para realização das medidas da demanda bioquímica de oxigênio foi utilizado os procedimentos segundo o manual técnico do EPA (2006). Inicialmente foi medido o oxigênio dissolvido, utilizando um medidor de oxigênio dissolvido (Lutron) calibrado com uma solução eletrolítica (Probe – *filling electrolyte oxel* – 03) e com o ar atmosférico. Inicialmente foi colocado 30 mL de urina pura e 270 mL de água destilada (urina pura diluída em 1:10) em um Becker de 500 mL sobre um agitador magnético (Eduotec), onde foi inserido o eletrodo do medidor de oxigênio dissolvido (OD) e realizada a medida de oxigênio dissolvido do primeiro dia ($OD_{1^{\circ} \text{ dia}}$). Em seguida essa solução foi colocada em um frasco DBO padrão (Ac-Glass) e adicionada em uma estufa a 20°C por 5 dias. Ao final do 5° dia a amostra foi retirada da estufa, colocada em um Becker sobre o agitador magnético e se realizou outra medida de oxigênio dissolvido ($OD_{5^{\circ} \text{ dia}}$). Deste modo, a DBO_5 é expressa em mg/L de OD utilizando a equação (i).

$$DBO = OD_{1^{\circ} \text{ dia}} - OD_{5^{\circ} \text{ dia}} \quad (i)$$

Para critério de comparação foi realizada a medida da DBO de entrada, com a urina fresca (simulando a entrada do esgoto bruto na estação de tratamento de esgoto) e a DBO de saída, com a solução após 24 horas dentro das BCMs, como descrito acima. Para isso foi colocado 30 mL de urina pura e 270 mL de água destilada (urina pura diluída em 1:10) em duas células eletroquímicas. Após 24 horas o líquido de dentro das biocélulas foi coletado com uma pipeta e colocado em um Becker de 500 mL sobre um agitador magnético (Eduotec), onde foi submersa a sonda do medidor de oxigênio dissolvido e realizada a medida de oxigênio dissolvido do primeiro dia ($OD_{1^{\circ} \text{ dia}}$).

Em seguida esse líquido foi colocado em um frasco DBO padrão (Ac-Glass) e colocado em uma estufa a 20°C por 5 dias. Ao final do 5° dia a amostra foi retirada da estufa, colocada em um Becker sobre o agitador magnético e se realizou outra medida de oxigênio dissolvido ($OD_{5^{\circ} \text{ dia}}$). Segundo esses procedimentos e a equação (i) foi possível obter a DBO_{entrada} e a $DBO_{\text{saída}}$ deste sistema.

3.5 Obtenção das curvas de polarização

As células prontas foram ligadas à resistência de 100 Ω e deixadas em equilíbrio por aproximadamente 24 horas até a realização das primeiras medidas. Após a realização de cada curva de polarização, as biocélulas foram ligadas novamente à resistência de 100 Ω . Observou-se a diferença de potencial com diferentes resistências a fim de fazer curvas de polarização e potência.

Para medir essa variação de potencial foi utilizado um multímetro (Fluke). Para isso, foi retirado o resistor de 100 Ω , em seu lugar foi adicionado um resistor de 10 M Ω e aguardado até a estabilização. Para essa primeira resistência o sistema levava cerca de 20 minutos até a estabilização, uma vez que o $\Delta\Omega$ entre as resistências de 100 Ω e 10 M Ω é muito grande, levando um tempo maior para ser reestabelecido um estado de equilíbrio eletroquímico no sistema. Após essa medida foram adicionados sequencialmente resistências de 1 M Ω , 560 k Ω , 470 k Ω , 330 k Ω , 220 k Ω , 100 k Ω , 56 k Ω , 47 k Ω , 10 k Ω , 1 k Ω , 560 Ω , 470 Ω , 330 Ω , 220 Ω , 100 Ω , 56 Ω , 47 Ω , 10 Ω e 1 Ω . Para cada medida foi observado um tempo médio de 2 minutos até a estabilização dos valores de diferença de potencial, um tempo consideravelmente menor que o observado para a troca da primeira resistência, uma vez que o $\Delta\Omega$ dessas resistências é menor. O critério utilizado para considerar a estabilização foi a observação da variação em menos de 1 mV para mais ou para menos por um período de 30 segundos, para todas as diferenças de potencial medidas.

Com os valores de diferença de potencial por resistências foi possível calcular a corrente elétrica utilizando a primeira lei de Ohm, segundo a equação (ii) e a potência utilizando a equação (iii), sendo i a corrente elétrica em Ampère, E a diferença de potencial em Volts, R a resistência em Ohms e P a potência em Watts.

$$E=i.R \quad (ii)$$

$$P=E.i \quad (iii)$$

Com essas variáveis calculadas for possível obter os gráficos de Diferença de Potencial por Corrente, Potência por Corrente e Potência Máxima por dia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

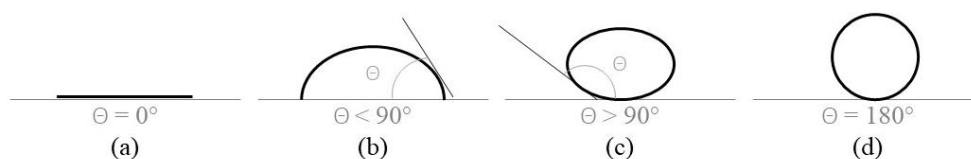
4.1 Tratamentos envolvendo tecido de carbono

Partindo do pressuposto de que materiais de carbono ou grafite são naturalmente hidrofóbicos devido à presença de poucos grupos hidrofílicos como $-OH$ ou $-COOH$ em sua estrutura (ZHANG; LEE, 2013) foi proposto tratamentos para aumentar a molhabilidade do tecido de carbono.

Molhabilidade é o estudo da interação entre a superfície de um material e um determinado líquido. Essa interação pode ser calculada a partir do ângulo de contato no equilíbrio entre o plano tangente da gota de líquido e o plano da superfície em questão (LÉVY, 1992).

Quando há completa adesão entre o líquido e a superfície, o ângulo de contato tende a zero, então considera-se que a superfície é completamente hidrofílica (Figura 9a); quando este se encontra entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$, tem-se que o líquido molha a superfície significativamente, nomeando-a superfície hidrofílica (Figura 9b); entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, diz-se que o líquido não molha a superfície do sólido, correspondendo a uma superfície hidrofóbica (Figura 9c). Considera-se que a adesão entre o líquido e a superfície é zero quando o ângulo de contato tende a 180° , neste caso o líquido não apresenta molhabilidade ou a superfície em questão é completamente hidrofóbica (Figura 9d), de acordo com Castellan (1995).

Figura 9: Ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida, para superfícies: (a) perfeitamente molhada; (b) predominantemente molhada; (c) predominantemente não molhada; (d) não molhada.



Fonte: Autoria própria.

Ao realizar o primeiro teste de molhabilidade e resistência no tecido sem tratamento, observou-se que a água penetrou o tecido, não sendo observada formação de gota sobre a superfície do carbono, deste modo, constatou-se a capacidade de formação de biofilme sobre o tecido sem tratamento, devido a sua alta molhabilidade. A resistência do tecido variou em 5,64

$\pm 0,86 \Omega/\text{cm}$ que é um valor baixo, confirmando o fato de materiais de carbono serem bons condutores elétricos e deste modo não limitará a passagem de corrente elétrica pelo material. Após os tratamentos com ácido sulfúrico, NaOH em álcool e álcool etílico 70% constataram que o tecido continuou molhando como o previsto e as resistências variaram em $0,96 \pm 0,18 \Omega/\text{cm}$, $18,57 \pm 11,83 \Omega/\text{cm}$ e $2,34 \pm 0,15 \Omega/\text{cm}$, respectivamente, como observado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de resistência e molhabilidade dos diferentes tratamentos.

TRATAMENTO	Resistência (Ω/cm)	Molhabilidade
Carbono sem tratamento	$5,64 \pm 0,86$	Alta
Carbono pós solução de Etanol 70%	$0,96 \pm 0,18$	Alta
Carbono pós solução de ácido sulfúrico	$18,57 \pm 11,83$	Alta
Carbono pós solução de NaOH	$2,34 \pm 0,15$	Alta

Os resultados obtidos após os tratamentos no tecido de carbono mostraram que não seria necessário quaisquer tratamento no bioânodo, uma vez que a resistência inicial (carbono sem tratamento) era baixa e a molhabilidade satisfatória para a formação do biofilme e utilização como bioeletrodo, e, por tanto, utilizou-se o tecido sem quaisquer tratamentos para o ânodo em todas as células eletroquímicas.

Já, no caso do cátodo contendo o filme de PTFE depositado sobre o carbono, foi observada a formação de uma gota com ângulo maior que zero na face hidrofóbica quando foi realizado novamente o teste de molhabilidade, como mostrado na Figura 10. Este experimento comprovou que o tratamento com PTFE foi bem-sucedido quanto a formação de uma camada difusora de gás.

Figura 10: Teste de molhabilidade no tecido de carbono após tratamento com teflon e carbono descritos no item 2.1.3.



Fonte: Autoria própria.

Aumentar a hidrofobicidade no caso do cátodo favorece a formação de uma camada difusora que permite a passagem do oxigênio presente na atmosfera para reagir no cátodo. A reação química (iii) representa a reação de redução eletroquímica do oxigênio de quatro elétrons

que pode acontecer no cátodo quando há a presença de catalizadores muito bons, como por exemplo platina em meio ácido (DU *et al.*, 2007). O fato de esta reação envolver quatro elétrons, ao invés de dois, torna-a mais eficiente energeticamente, pois o oxigênio é melhor aproveitado.



Entretanto, como este sistema não possui catalizadores para o cátodo e este é composto por carbono, essa reação pode levar à formação de peróxido de hidrogênio, como exposto na equação (iv), como descrito por Li *et al.* (2016).



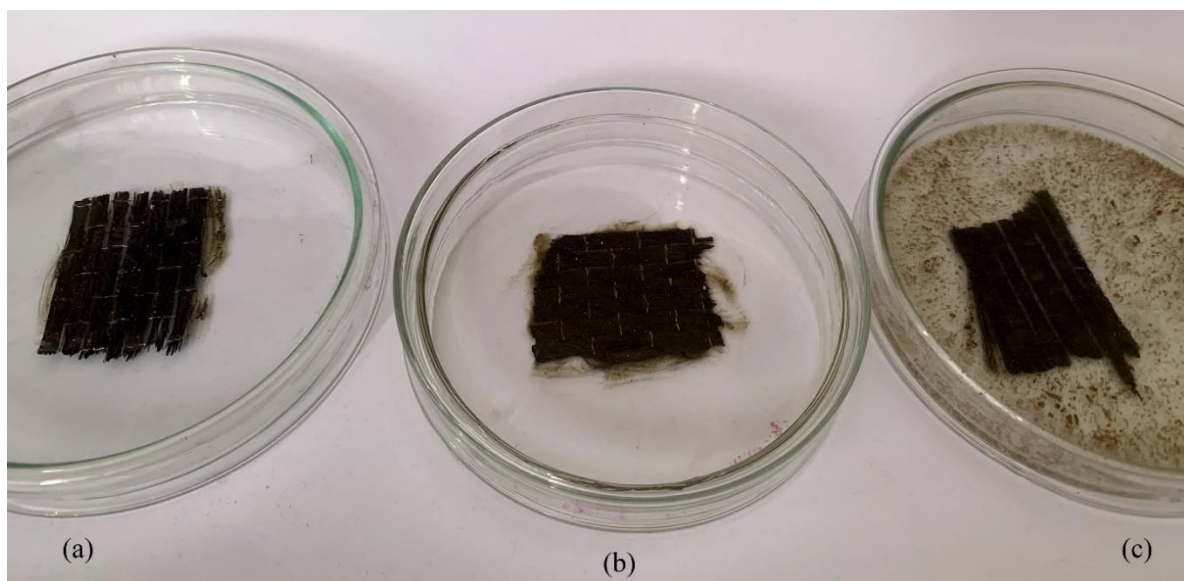
Esta temática é amplamente discutida e inúmeros modelos para determinar os mecanismos de redução eletroquímica do oxigênio vem sendo propostos. Deste modo, os mecanismos de reação de redução eletroquímica do oxigênio não serão considerados como etapas de estudo deste trabalho.

Por isso, entendendo que o oxigênio, assim como a maioria dos gases, possui baixa difusividade em líquidos, como a água, é necessária a produção de um cátodo possuindo uma face hidrofílica voltada para a cerâmica e outra hidrofóbica voltada para a atmosfera. Com isso, a face hidrofílica possibilita a formação de um filme de água e a face hidrofóbica proporcionará a passagem do oxigênio, reduzindo, assim, as perdas por transporte de massa do oxigênio até a superfície do cátodo e tornando mais rápida a reação de redução do oxigênio.

4.2 Formação de biofilme no bioânodo

Esse experimento foi realizado para observar a produção de biofilme no tecido de carbono. Na Figura 11 pode-se observar os tecidos uma semana após a preparação do experimento, como descrito no item 2.1.4.

Figura 11: Placas de Petri com tecido de carbono pincelados com lodo anaeróbico da SABESP de Botucatu-SP e adicionadas diferentes concentrações de solução mãe (a) “placa seca”; (b) “placa úmida”; (c) “placa imersa”; após uma semana do preparo das placas.



Fonte: Autoria própria.

Ao longo dos sete dias pôde-se observar o crescimento de microrganismos em todo o meio na placa (c), com uma parte crescendo fixada ao tecido e formando um biofilme e outra dispersa em solução. Por outro lado, na placa (b), a qual foi apenas embebido em solução, o microrganismo cresceu fixado ao tecido, devido ao fato de a fonte de nutrientes para o microrganismo estar concentrada no tecido. No entanto, após os 7 dias a placa (b) já aparentava estar completamente seca. Já a placa (a), ao terceiro dia de experimento, já aparentara estar completamente seca, provavelmente, devido à falta de água e nutrientes.

Biofilme é o nome dado para o crescimento de microrganismos em uma superfície, essa estruturação dos microrganismos em uma colônia facilita a sobrevivência das células no biofilme por proporcionar vantagem em relação as células dispersas em solução (MADIGAN *et al.*, 2016). Considerando a importância da formação de biofilmes, entendeu-se então a necessidade de deixar o microrganismo imerso em solução, pois, experimentalmente, constatou uma maior quantidade de biofilme formado durante todos os dias observados. Por esse motivo, ao preparar o bioânodo, pincelou-se o lodo no tecido de carbono e em seguida o imergiu-os em solução semelhante ao realizado na placa (c).

Posteriormente a esse experimento, nas células eletroquímicas em atividade, foi possível observar que o crescimento do biofilme foi mais intenso no tecido de carbono, com o decorrer dos experimentos eletroquímicos. Durante o período de realização destes experimentos, é observada a diminuição da solução dentro da célula pelo fato de que há

passagem da solução pela cerâmica em direção ao cátodo. Mesmo com a diminuição da solução em contato com o bioânodo, é possível observar que os microrganismos fixados no tecido não aparentaram estar completamente secos como os vistos nas placas (a) e (b) da Figura 11. Uma hipótese para o ocorrido é devido a tensão superficial da água que sobe pelo tecido de carbono levando substrato para os microrganismos que não estavam em contato direto com a solução e, apesar disso, o biofilme fixado no eletrodo aparentou estar ativo e saudável.

4.3 Experimentação com substrato preparado em laboratório

Esse primeiro experimento foi realizado para observar o efeito dos microrganismos depositados no bioânodo quando alimentado com diferentes combustíveis. As células eletroquímicas foram estudadas ao longo de oito dias. Inicialmente, adicionou-se 200 mL de cada substrato às células (bBCM_{Acetato}, bBCM_{Glicose}, bBCM_{Ureia}, bBCM_{Nitrato}) e estas funcionaram em modo batelada, como descrito no item 2.3.2 e ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Biocélulas a combustível microbiana no dia zero de experimento com substrato preparado em laboratório.

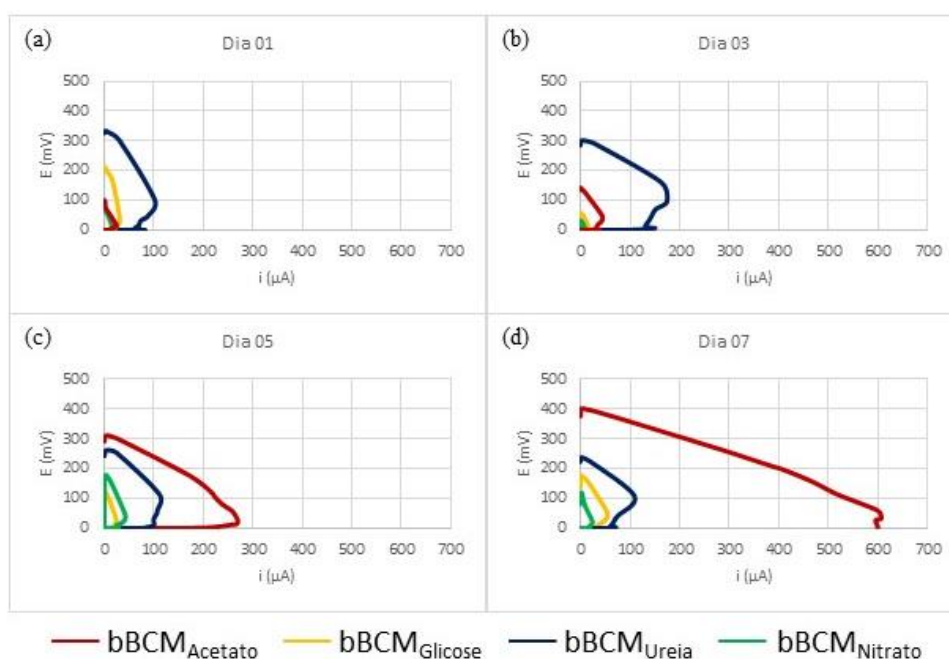


Fonte: Autoria própria.

Ao longo dos 8 dias foram realizadas medidas de potência elétrica e obtidas as curvas de polarização para cada um dos substratos, assim como exposto no item 2.6. É possível observar pela Figura 13 que nos três primeiros dias a $bBCM_{Ureia}$ possuía os maiores valores de potencial de circuito aberto e de corrente elétrica máxima em comparação às outras células, chegando a valores na ordem de 300 mV de potencial de circuito aberto e 170 μA de corrente máxima no terceiro dia. Deste modo, é entendido que a ureia foi o combustível melhor consumido pelo microrganismo em detrimento aos demais combustíveis observados. Posto que mais de 50% dos sólidos orgânicos totais presentes na urina é ureia (ROSE *et al.*, 2015), entende-se que microrganismos adaptados ao ambiente das estações de tratamento de esgoto tenham propensão para o uso da ureia como fonte de nitrogênio, sendo compatível com o apresentado na Figura 13.

Ainda na Figura 13, pode-se notar que, após o quinto dia, houve um aumento considerável do valor medido no potencial de circuito aberto e corrente elétrica máxima para a $bBCM_{Acetato}$ em detrimento à $bBCM_{Ureia}$, os quais, logo no quinto dia já chegaram a valores de 310 mV e 260 μA na $bBCM_{Acetato}$, enquanto na $bBCM_{Ureia}$ esses valores caíram para 260 mV e 120 μA . Esse fenômeno está de acordo com o observado em outros trabalhos na literatura, nos quais, pode-se notar alguns picos de diferença de potencial em células utilizando acetato como combustível, como apresentado por Gajda *et al.* (2017), o trabalho em questão considerava um fluxo contínuo de adição de combustível.

Figura 13: Curvas de polarização do experimento I por célula eletroquímica ao longo dos dias, sendo (a) o primeiro dia; (b) o terceiro dia; (c) o quinto dia; (d) o sétimo dia.

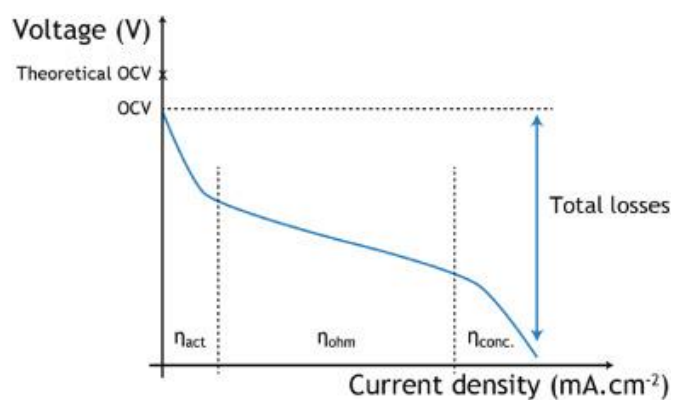


Fonte: Autoria própria.

Foi possível observar na Figura 13 que as $bBCM_{\text{Glicose}}$ e $bBCM_{\text{Nitrato}}$ não tiveram bons desempenhos neste experimento. Os valores de corrente máxima e potencial de circuito aberto em ambas as BCMs foram inferiores a $100 \mu\text{A}$ e 200mV em todos os dias observados. Algo muito diferente do observado nas $bBCM_{\text{Acetato}}$ e $bBCM_{\text{Ureia}}$. O desempenho inferior destas células pode estar relacionado com a insuficiência de nutrientes, ou incompatibilidade entre o microrganismo e o substrato quando utilizado nitrato e glicose.

De modo geral, considera-se que o formato das curvas encontradas condiz com a literatura para uma BCM (GAJDA *et al.*, 2017; SERRA *et al.*, 2019). A Figura 14 representa um exemplo típico de uma curva de polarização, onde podem ser identificadas quatro particularidades dos sistemas eletroquímicos. Inicialmente, pode-se notar que o potencial de circuito aberto (OCV) é sempre menor que o identificado como potencial de circuito aberto termodinâmico (*Theoretical OCV*), devido às limitações físicas da conformação tridimensional das moléculas envolvidas em reação eletroquímicas na superfície de um eletrodo. A primeira região (η_{act}) refere-se a perda por ativação que acontece na região de baixas correntes partindo do potencial de circuito aberto. A perda por ativação é resultado da energia cedida pelo sistema para que a reação eletroquímica aconteça (energia de ativação). A segunda região (η_{ohm}) corresponde a perda por queda ôhmica que acontece devido às resistências iônicas do material da célula a combustível. A última região (η_{conc}) refere-se a perda por transporte de massa que ocorre na região de altas correntes, onde a concentração de reagente que chega até o eletrodo ou de produto que sai deste torna-se um limitante ao fluxo de transporte de massa (SERRA *et al.*, 2020; TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Figura 14: Um exemplo de curva de polarização teórica.



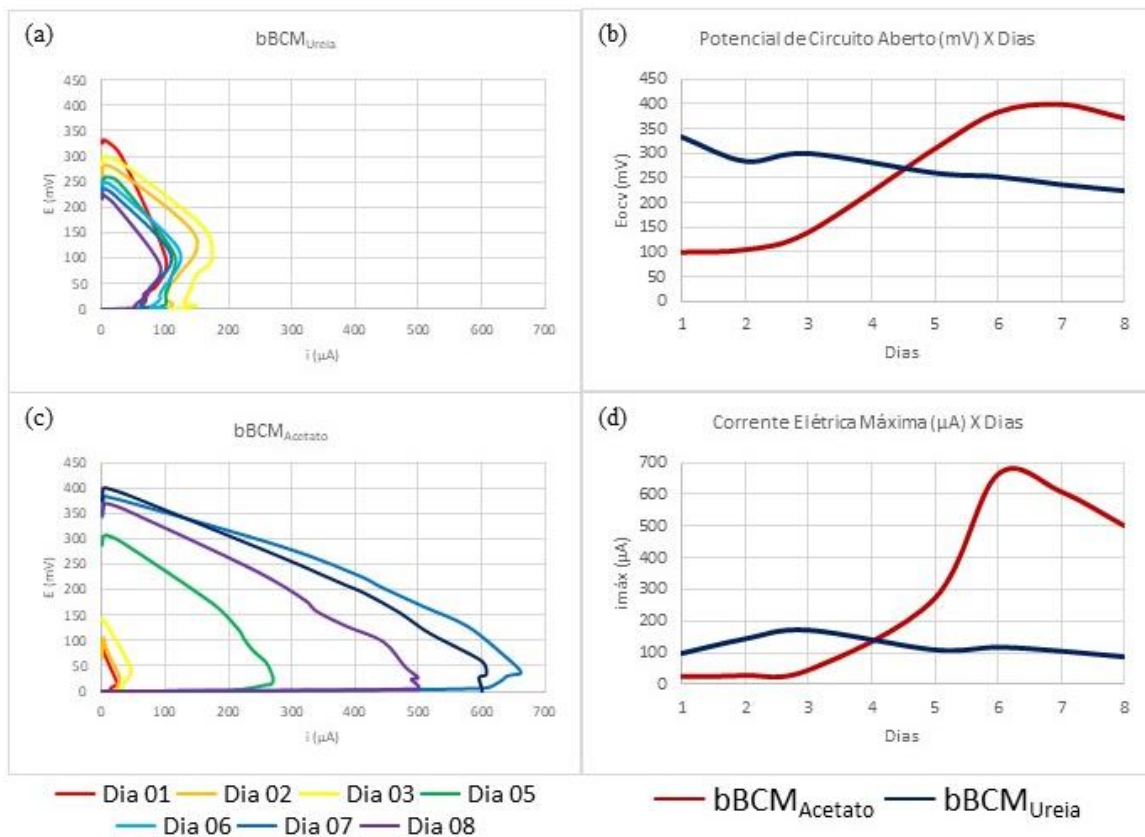
Fonte: Serra *et al.* (2020).

O fato de nos dados experimentais obtidos (Figura 13, Figura 15) ser observado que na região geralmente considerada como de perda por transporte de massa há uma tendência da curva de voltar para o zero conforme as resistências se aproximam de 1Ω foi observado em outros trabalhos envolvendo células a combustível microbiana, no entanto, não foi encontrada quaisquer explicações para este fenômeno (SONG *et al.*,2013).

Analisando agora, de forma isolada, o comportamento das células eletroquímicas que utilizaram acetato e ureia, $bBCM_{\text{Acetato}}$ e $bBCM_{\text{Ureia}}$, respectivamente, sendo as duas BCMs que tiveram o melhor desempenho na produção de energia nesse experimento, foi notado uma semelhança de comportamento (Figura 15a e 15c). Em ambas as biocélulas notou-se que nos primeiros dias a corrente máxima aumenta significativamente, indo de valores da ordem de $50 \mu\text{A}$ a $650 \mu\text{A}$ na $bBCM_{\text{Acetato}}$ e de $100 \mu\text{A}$ a $170 \mu\text{A}$ na $bBCM_{\text{Ureia}}$, indicando uma possível formação de biofilme no eletrodo que possibilita a realização de transferência de elétrons. No entanto, devido ao esgotamento do combustível, essa diferença de potencial produzida não se manteve, levando à queda da corrente elétrica máxima em ambos os casos. Pode-se observar que na $bBCM_{\text{Acetato}}$ esta queda é notada a partir do sexto dia, sendo que a corrente elétrica máxima vai de valores na ordem de $650 \mu\text{A}$ a $500 \mu\text{A}$. Já na $bBCM_{\text{Ureia}}$ esta queda se inicia logo no terceiro dia, apresentando valores de corrente máxima que vão da ordem de $170 \mu\text{A}$ a $90 \mu\text{A}$.

Considerando agora a Figura 15b, observa-se uma grande diferença entre o potencial de circuito aberto da $bBCM_{\text{Acetato}}$ e a $bBCM_{\text{Ureia}}$. Enquanto na $bBCM_{\text{Acetato}}$ é visto um aumento significativo, indo de 100 mV a 400 mV , na $bBCM_{\text{Ureia}}$ se observa uma diminuição gradativa, indo de 350 mV a 220 mV . Existem inúmeros fatores que podem estar interferindo nos valores de potencial de circuito aberto, sendo eles o pH, concentração de substrato, concentração do solvente em relação ao soluto, entre outros (XU *et al.*,2016), nesse estudo não foi possível entender os mecanismos que influenciam no comportamento do potencial de circuito aberto nos diferentes substratos. Na Figura 15d é visto um pico de corrente máxima na $bBCM_{\text{Acetato}}$ a partir do quinto dia, correspondendo ao pico de potencial de circuito aberto visto na Figura 15b. Esse comportamento pode estar associado com o fato de o acetato ser uma molécula de carbono de fácil absorção pelos microrganismos (LIU, CHENG; LOGAN, 2005a).

Figura 15: Comportamento das curvas de polarização ao longo dos dias nas duas células com melhor desempenho, sendo (a) $bBCM_{Ureia}$ e (c) $bBCM_{Acetato}$; comportamento da $bBCM_{Acetato}$ e da $bBCM_{Ureia}$ em termos de (b) potencial de circuito aberto ao longo dos dias e (d) corrente elétrica máxima ao longo dos dias.



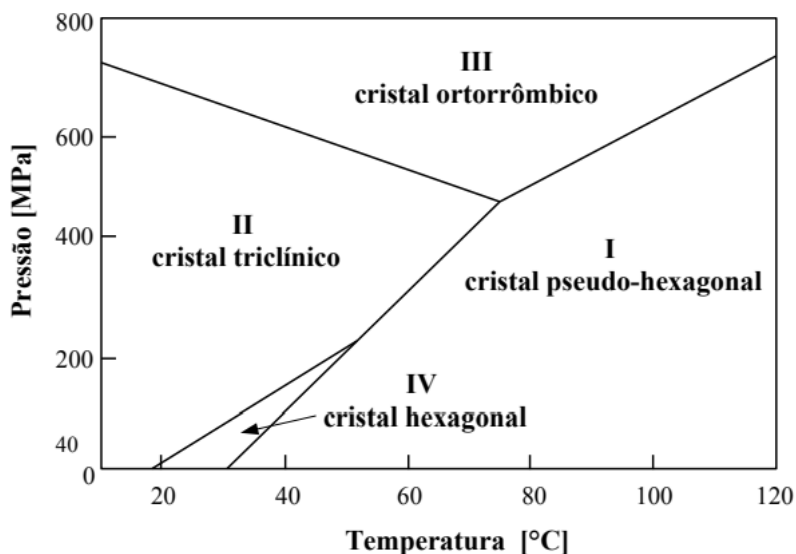
Fonte: Autoria própria.

Partindo do resultado obtido no primeiro experimento com substratos preparados em laboratório, o qual indicou que as biocélulas eletroquímicas utilizando acetato e ureia como combustível tiveram os melhores desempenhos, com corrente elétrica máxima próximos a 700 μA e potencial de circuito aberto na ordem de 400 mV, foi proposto o segundo experimento com substrato preparado em laboratório, como descrito no capítulo 2.3.2, onde foram preparados dois experimentos em triplicatas alimentados com uma solução de acetato e ureia.

Para a realização deste experimento foram montadas 6 células eletroquímicas, sendo que em 4 destas os cátodos foram reutilizados do experimento anterior após serem colocados na Autoclave para esterilização.

Após colocar as biocélulas eletroquímicas na Autoclave, considerou possível a reutilização dos cátodos pois a esterilização foi feita à temperatura de 120°C e pressão de 1 MPa, e, analisando o diagrama de fases do PTFE (Figura 16), assumiu-se que não haveria modificações na estrutura cristalina do polímero.

Figura 16: Diagrama de fases do PTFE.

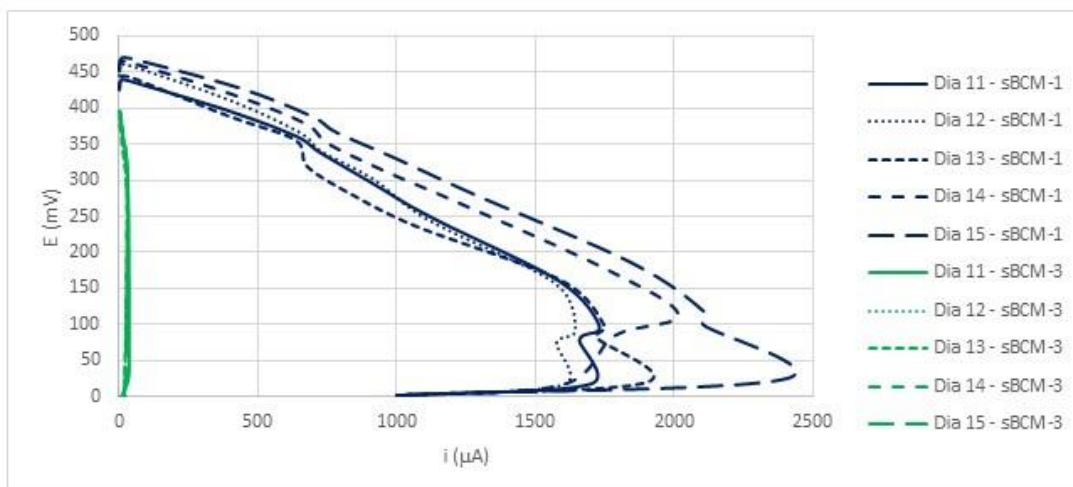


Fonte: Melo, 2016.

No entanto, o que pôde ser visto durante a realização do experimento é que os cátodos, após serem esterilizados na autoclave, não funcionaram como uma camada difusora de gás, limitando o desempenho das células eletroquímicas no geral. Isso foi entendido pois os cátodos novos foram preparados em copos de cerâmica que também haviam sido esterilizados na autoclave e todos os anodos eram novos com lodo fresco da estação de tratamento. Neste caso, a única variável que justificaria o comportamento divergente entre as células eletroquímicas deste experimento é o fato de 4 biocélulas estarem com cátodos reutilizados e duas com cátodos novos. Não foi encontrado indícios na literatura de que a pressão e/ou temperatura da autoclave causem algum prejuízo ao PTFE, no entanto essa interferência foi notada experimentalmente.

A Figura 17 mostra duas células eletroquímicas submetidas ao mesmo tratamento, sendo alimentadas em modo semi-contínuo com uma solução de acetato e ureia, cuja única diferença é que a sBCM-1 possuía cátodos novos e a sBCM-3 possuía cátodos reutilizados. As curvas de polarização em questão representam as células eletroquímicas do décimo primeiro dia ao décimo quinto, onde é possível notar que as células com cátodos novos apresentam bom desempenho em detrimento às com cátodos reutilizados.

Figura 17: Curva de polarização da sBCM-1 e sBCM-3 nos cinco últimos dias de experimento.

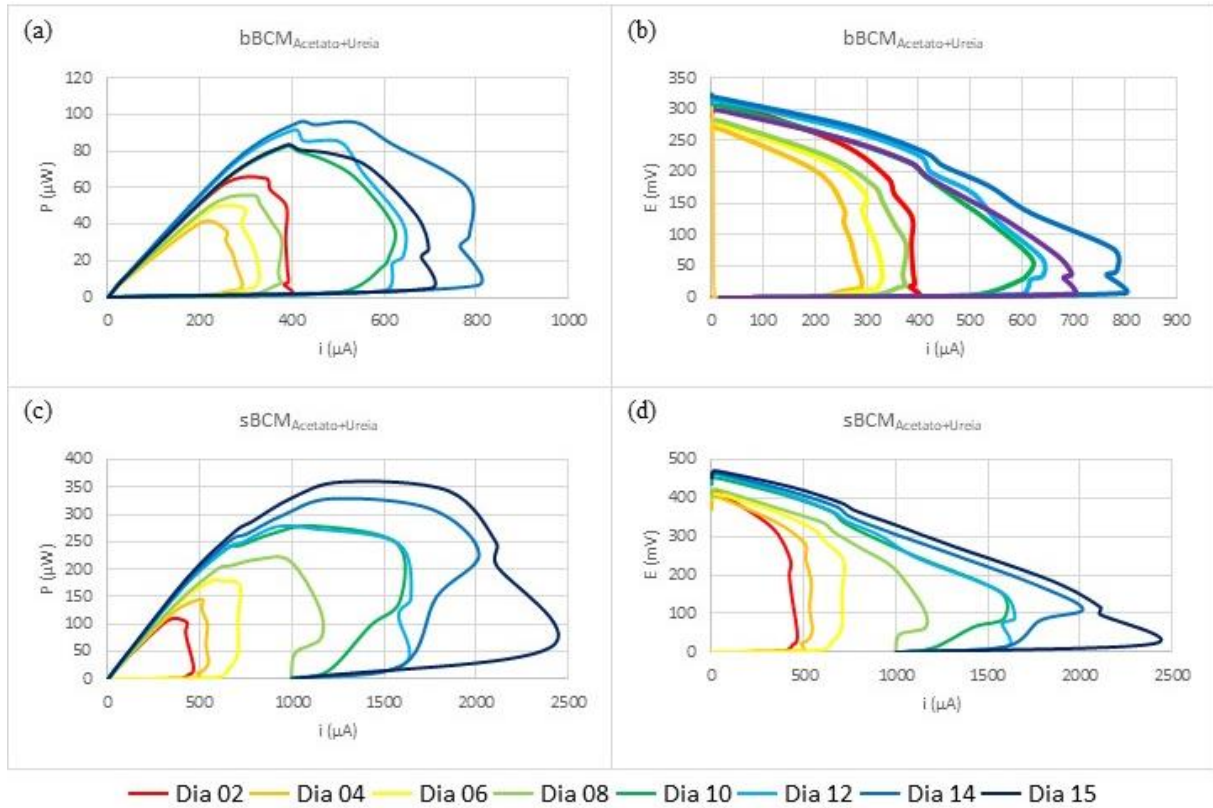


Fonte: Autoria própria.

Apesar dos problemas causados nos resultados devido a reutilização dos cátodos, ainda foi possível analisar os resultados obtidos no segundo experimento com substrato preparado em laboratório, uma vez que, cada tratamento possuía um cátodo novo. Não foi possível fazer a análise considerando os resultados em triplicata desejados, embora algumas informações relevantes puderam ser obtidas deste contratempo. Foi possível observar que o tratamento com PTFE e carvão ativado proposto para produzir uma camada difusora de gás no cátodo é eficaz, pois houve uma queda considerável na performance da BCM construída com o cátodo contendo a camada difusora de gás danificada pela Autoclave.

Observando agora a Figura 18, onde foram plotadas curvas de potência e polarização da $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ e da $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$, podemos notar que o sistema operando em modo semi-contínuo se destacou, apresentando, no décimo quinto dia, a uma corrente máxima de 2,5 mA.

Figura 18: Curva de potência por corrente ao longo dos dias para as células eletroquímicas (a) $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ e (c) $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$. Curvas de polarização por corrente elétrica ao longo dos dias para a célula eletroquímicas (b) $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ e (d) $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$.



Fonte: Autoria própria.

Considerando a Figura 18a pode-se notar que a potência máxima produzida pela biocélula em modo batelada variou de 40 μW a 100 μW , o que não são variações muito expressivas quando comparadas a biocélula operando em modo semi-contínuo (Figura 14c), a qual foi de valores na ordem de 100 μW a 360 μW .

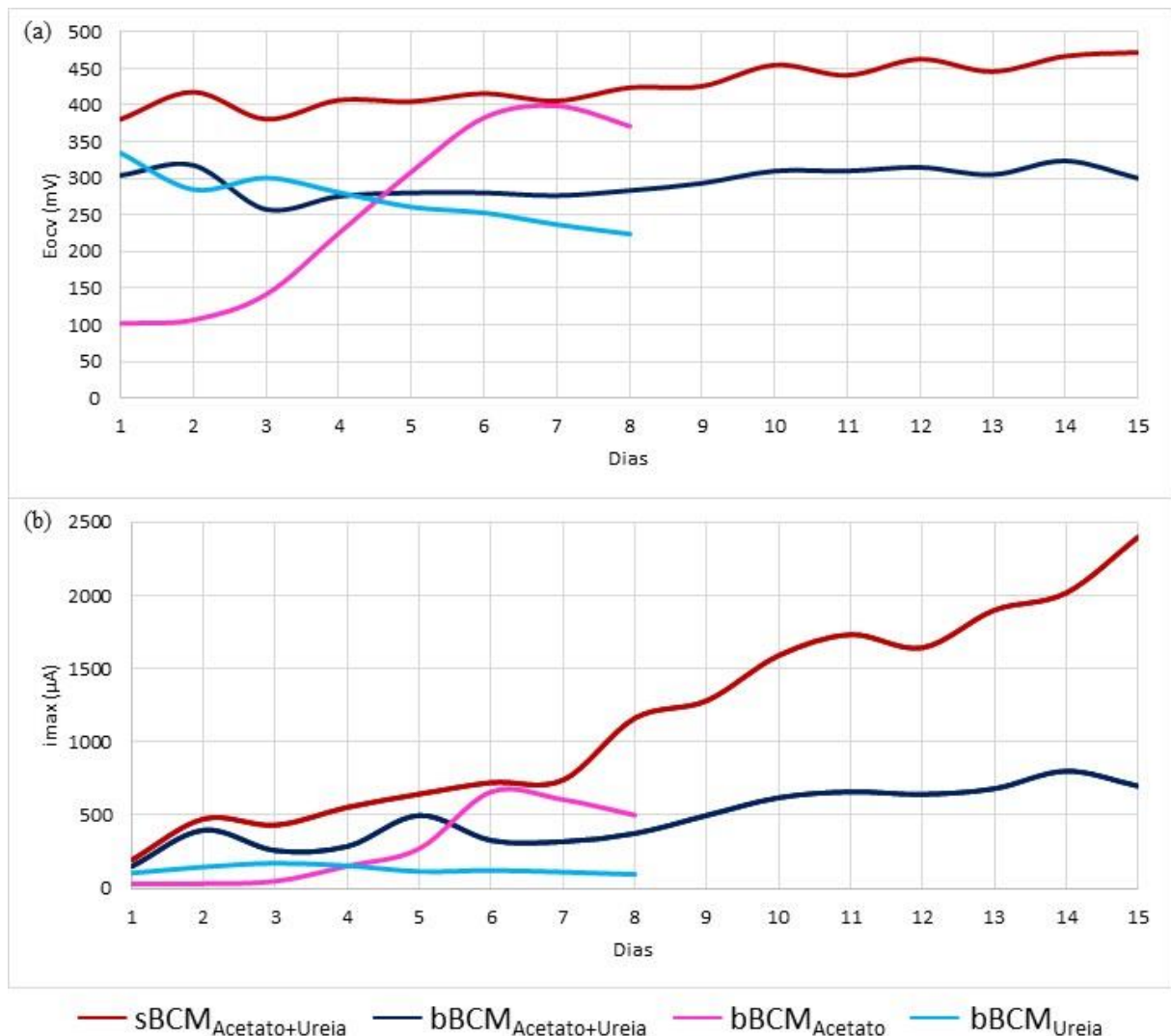
Considerando agora as Figuras 18b e 18d, é possível constatar que na $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ ocorreu um aumento da performance em termos de potencial de circuito aberto, com valores de 360 mV a 460 mV, e corrente máxima produzidos, com valores na ordem de 500 μA a 2500 μA . Enquanto na $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ esse aumento da performance não é tão significativo, uma vez que o potencial de circuito aberto varia de 270 mV a 320 mV e a corrente máxima fica entre 300 μA e 800 μA . E entre o décimo quarto e o décimo quinto dia, na $sBCM$ -1, esses valores de corrente máxima caem bastante indo da ordem de 800 μA para 700 μA .

Esta observação condiz com a literatura, segundo Simeon *et al.* (2020), os valores de corrente máxima, diferença de potencial e potência máxima vão subir com tempo de adaptação do microrganismo ao meio até chegarem a um patamar de máxima produção de energia, em

sistemas operando em modo semi-contínuo. Enquanto para as células operando em modo batelada estes valores vão crescer pouco nos primeiros dias e depois declinar significativamente devido ao esgotamento do combustível.

Na Figura 19 foi realizado um comparativo em termos de potencial de circuito aberto e corrente máxima entre as biocélulas em modo batelada e semi-contínuo alimentadas com uma solução de acetato e ureia, as biocélulas em modo batelada alimentadas com acetato e as biocélulas em modo batelada alimentadas com ureia (dados referentes ao primeiro experimento realizado com substratos preparados em laboratório).

Figura 19: Comportamento da $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$, $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$, $bBCM_{\text{Acetato}}$ e $bBCM_{\text{Ureia}}$ em termos de (a) potencial de circuito aberto ao longo dos dias e (b) corrente elétrica máxima ao longo dos dias.



Fonte: Autoria própria.

Com o gráfico de potencial de circuito aberto dos diferentes tratamentos (Figura 19a) é notado que o acetato aumenta e mantém a performance das biocélulas. Enquanto as biocélulas

alimentadas apenas com ureia não conseguiram manter o desempenho a partir do terceiro dia, as alimentadas com ureia e acetato (mesmo em modo batelada) mantiveram um aumento gradativo de corrente máxima e de potencial de circuito aberto ao longo dos 15 dias de experimento, sendo compatível ao trabalho de Liu, Cheng e Logan (2005a), o qual estudou a performance das biocélulas alimentadas com acetato e obteve potencial de circuito aberto próximo a 500 mV após 100 horas de experimento.

Considerado agora a Figura 19b, a performance da $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ está correlacionada com a performance da biocélulas com acetato apenas, considerando que o acetato é um combustível que proporcionou um comportamento próximo ao constante durante dos 15 dias de experimento.

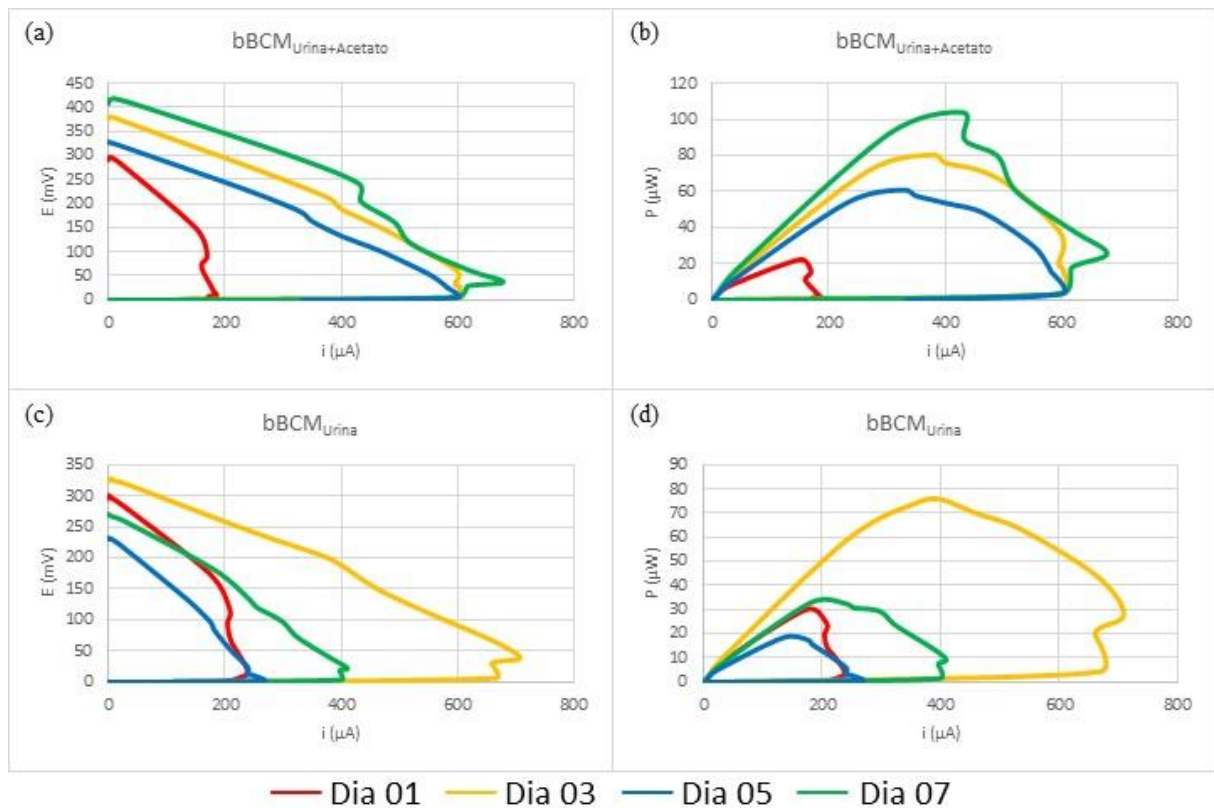
4.4 Experimentação com urina

4.4.1 Estudo da adição de acetato em BCMs utilizando urina como combustível

Essa seção refere-se à condição de comparação entre biocélulas alimentadas com urina mais acetado e apenas urina, ambos em modo batelada observados ao logo de sete dias, para estudar o efeito da adição de acetato como fonte adicional de carbono no comportamento das BCMs.

Após os resultados obtidos com o experimento de células eletroquímicas utilizando acetato como combustível, expostos na sessão anterior, foi proposto uma comparação da interferência do acetato nas células eletroquímicas utilizando urina como combustível. Esse experimento foi realizado em triplicata considerando células eletroquímicas utilizando urina como combustível e células eletroquímicas utilizando urina com 0,1 M de acetato como combustível. Essas BCMs foram acompanhadas ao longo de sete dias, como apresentado na Figura 20.

Figura 20: Curva de polarização ao longo dos dias para as células eletroquímicas (a) $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ e (c) $bBCM_{\text{Urina}}$. Curvas de potência elétrica ao longo dos dias para a célula eletroquímicas (b) $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ e (d) $bBCM_{\text{Urina}}$.



Fonte: Autoria própria.

A $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ apresentou maior eficiência em termos de produção de energia que a $bBCM_{\text{Urina}}$. Com base nos resultados dos experimentos com substrato preparado em laboratório, as células utilizando apenas acetato como combustível apresentaram melhor desempenho que as utilizando apenas ureia, sendo possível correlacionar o melhor desempenho das $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ com a performance da $bBCM_{\text{Acetato}}$, do primeiro experimento. Além disso, a $bBCM_{\text{Acetato}}$ apresentou valores na ordem de $700 \mu\text{A}$ e 400 mV no sexto dia de experimento, enquanto a $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ em modo batelada apresentaram valores na ordem de $800 \mu\text{A}$ e 320 mV . Por consequência, entende-se o acetato como um combustível de mais fácil degradação pelos microrganismos, enquanto é possível supor que determinados níveis de ureia são tóxicos para os microrganismos (SCOTT; YU, 2016).

Observa-se nas Figuras 20a e 20b que as biocélulas alimentadas com urina e acetato apresentaram no primeiro dia um potencial de circuito aberto de 300 mV , corrente máxima próxima a $180 \mu\text{A}$ e potência máxima acima de $20 \mu\text{W}$. No terceiro dia, um potencial de circuito aberto próximo a 400 mV , corrente máxima acima de $600 \mu\text{A}$ e potência máxima acima de 80

μW . No quinto dia um potencial de circuito aberto e a potência máxima permaneceram praticamente constantes, enquanto a corrente máxima se aproximou de $800 \mu\text{A}$. No sétimo dia, a performance da $\text{bBCM}_{\text{Urina+Acetato}}$ começou a cair, devido à falta de combustível proporcionada pelo modo batelada apresentado na Figura 8. Neste dia foi registrado potencial de circuito aberto de 330 mV , corrente máxima de $600 \mu\text{A}$ e potência máxima de $60 \mu\text{W}$.

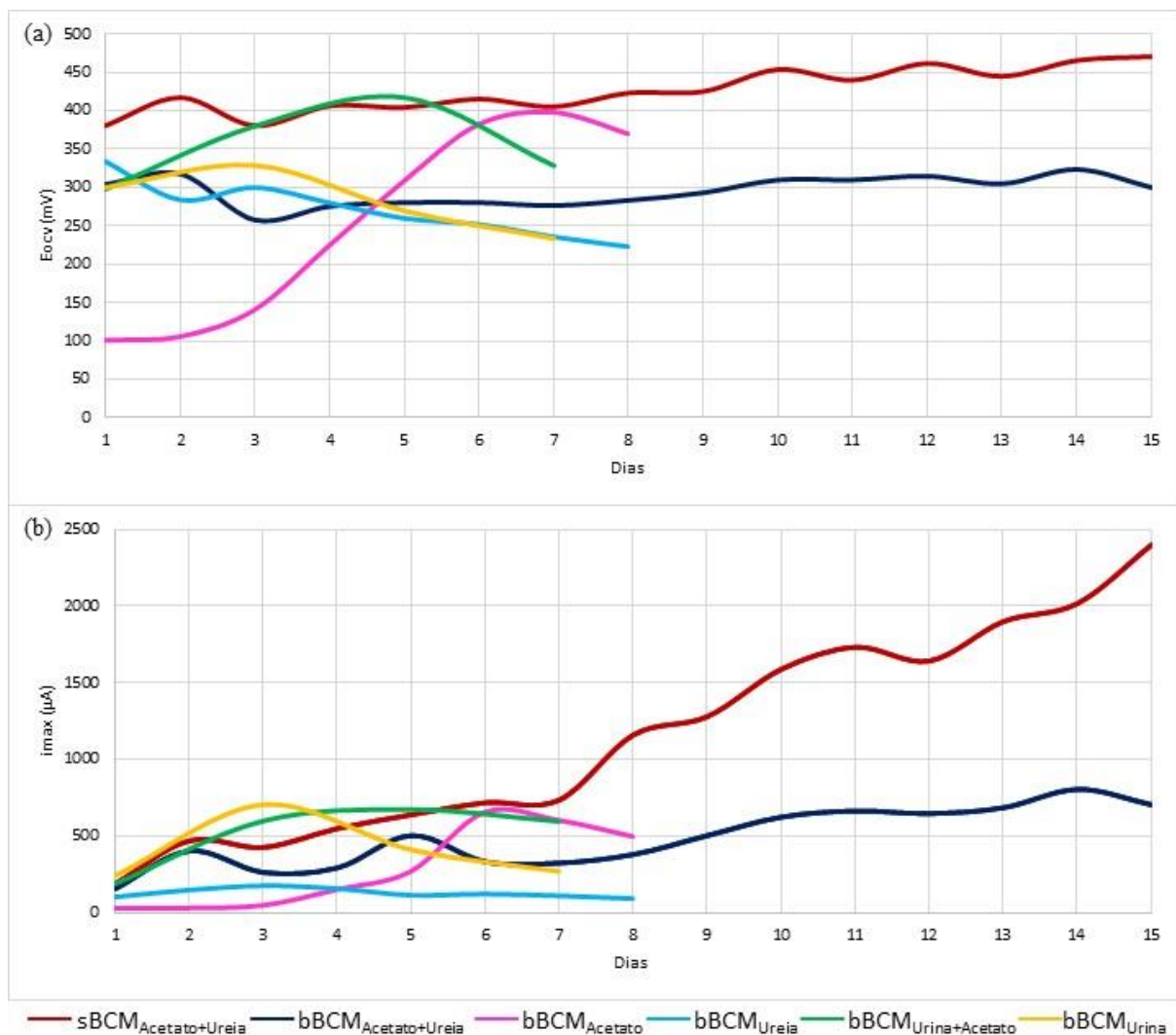
As Figuras 20c e 20d, apresentam a performance das biocélulas alimentadas com urina apenas. No primeiro dia as $\text{bBCM}_{\text{Urina}}$ apresentaram melhor desempenho que as $\text{bBCM}_{\text{Urina+Acetato}}$, com potencial de circuito aberto de 300 mV , corrente máxima próxima de $250 \mu\text{A}$ e potência máxima de $30 \mu\text{W}$. Os valores de corrente máxima das BCMs alimentadas apenas com urina se mantiveram maiores que os das BCMs alimentadas com urina e acetato até o terceiro dia, esse comportamento pode ser mais facilmente observado na Figura 21a.

Este mesmo comportamento foi observado primeiro experimento utilizando substrato preparado em laboratório, no qual a $\text{bBCM}_{\text{Ureia}}$ apresentou desempenho superior à $\text{bBCM}_{\text{Acetato}}$ nos primeiros quatro dias e, após o quinto dia, a BCM alimentada com acetato apresentaram uma performance superior que a BCM alimentada apenas com ureia.

Na Figura 21b é possível observar que o potencial de circuito aberto das $\text{bBCM}_{\text{Urina+Acetato}}$ sempre esteve maior que o das $\text{bBCM}_{\text{Urina}}$. O potencial de circuito aberto diz respeito a perda por ativação que acontece na região de baixas correntes. A perda por ativação é resultado da energia cedida pelo sistema para que a reação eletroquímica aconteça (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013; SERRA *et al.*, 2020). Deste modo, é possível que adicionar acetato no sistema reduza a energia de ativação necessária para que a reação química ocorra. Hipótese reforçada em todos os experimentos utilizando acetato, como é possível observar nas Figuras 21a e 21b, onde é observado que o potencial de circuito aberto e a corrente máxima das biocélulas alimentadas com aditivo de acetato manter a performance por mais tempo que as alimentadas com outros tipos de substrato.

Comparando as Figuras 20b e 20d, em termos de potência máxima, observa-se que a potência das $\text{bBCM}_{\text{Urina}}$ cai significativamente do terceiro para o quinto e sétimo dia, sendo, respectivamente, $76 \mu\text{W}$, $33 \mu\text{W}$ e $18 \mu\text{W}$. Enquanto nas $\text{bBCM}_{\text{Urina+Acetato}}$ não é notada uma queda da potência máxima do terceiro para o quinto dia, ficando ambos os dias com potência máxima superior a $80 \mu\text{W}$ e a queda da potência do quinto para o sétimo dia é menos expressiva, sendo registrado valores superiores a $60 \mu\text{W}$ no sétimo dia para as $\text{bBCM}_{\text{Urina+Acetato}}$.

Figura 21: Comportamento da $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$, $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$, $bBCM_{\text{Acetato}}$, $bBCM_{\text{Ureia}}$, $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ e $bBCM_{\text{Urina}}$ em termos de (a) potencial de circuito aberto ao longo dos dias e (b) corrente elétrica máxima ao longo dos dias.



Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 21a e 21b, há uma queda brusca na performance das biocélulas alimentadas apenas com urina no quinto e sétimo dia, o que não é tão acentuado nas biocélulas alimentadas com urina e acetato, sendo compatível com a literatura, uma vez que o acetato é o combustível de mais fácil aproveitamento pelas BCMs (LIU *et al.*, 2005a; LIU *et al.*, 2005b).

A utilização de acetato pode se apresentar como uma vantagem para o aumento da performance das BCMs. Não foi o objetivo deste trabalho estudar o comportamento das células eletroquímicas alimentadas com urina e acetato em modo semi-contínuo, embora estudos sejam necessários para o entendimento das possíveis melhoras que a adição de acetato pode causar no desempenho das BCMs a longo prazo.

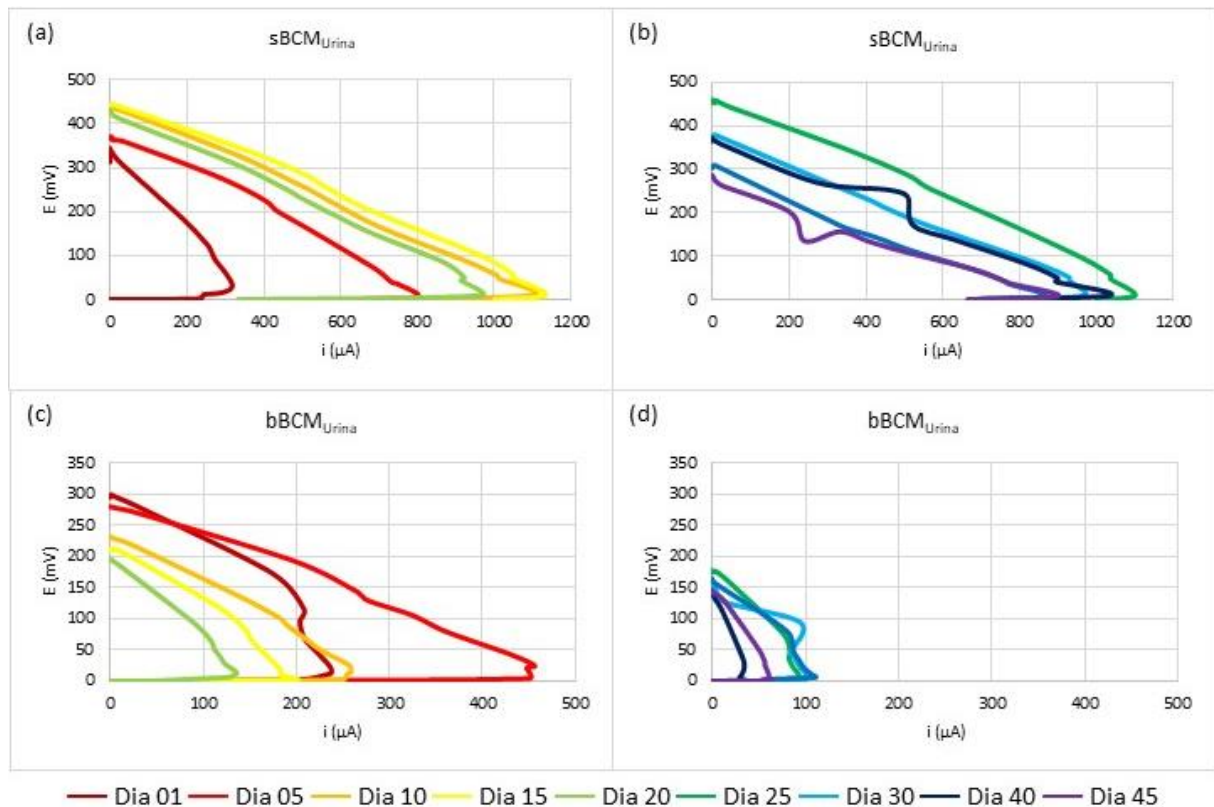
4.4.2 Experimentos em modo batelada e semi-contínuo

Esse experimento foi realizado em triplicata sendo $sBCM_{Urina}$, biocélulas operando em modo semi-contínuo; e $bBCM_{Urina}$, biocélulas operando em modo batelada. Todas as seis células eletroquímicas foram colocadas em uma mesma caixa de isopor. Foi adicionado 20 mL de urina pura de voluntários nas três $sBCM_{Urina}$ diariamente.

O objetivo deste experimento era acompanhar as BCMs pelo máximo de dias possíveis até a ocorrência de possíveis interferências que limitassem ou até inibissem a performance das células eletroquímicas.

Na Figura 22 estão apresentadas as curvas de polarização das $sBCM_{Urina}$ e das $bBCM_{Urina}$ separadas de modo a apresentar as curvas do primeiro ao vigésimo dia e do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia.

Figura 22: Curva de polarização da $sBCM_{Urina}$ sendo (a) do primeiro ao vigésimo dia e (b) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia. Curva de polarização das $bBCM_{Urina}$ sendo (c) do primeiro ao vigésimo dia e (d) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia.



Fonte: Autoria própria.

Na $sBCM_{Urina}$ é notado um aumento no potencial de circuito aberto e na corrente máxima até o vigésimo segundo dia de experimento. Após esse momento a performance das

$sBCM_{Urina}$ começa a cair. No primeiro dia é registrado um potencial de circuito aberto próximo a 350 mV, esse potencial aumenta gradativamente até o vigésimo quinto dia, onde é registrado um potencial de circuito aberto de 450 mV. Após o vigésimo dia, o potencial de circuito aberto cai gradativamente, chegando a menos de 300 mV no quadragésimo quinto dia.

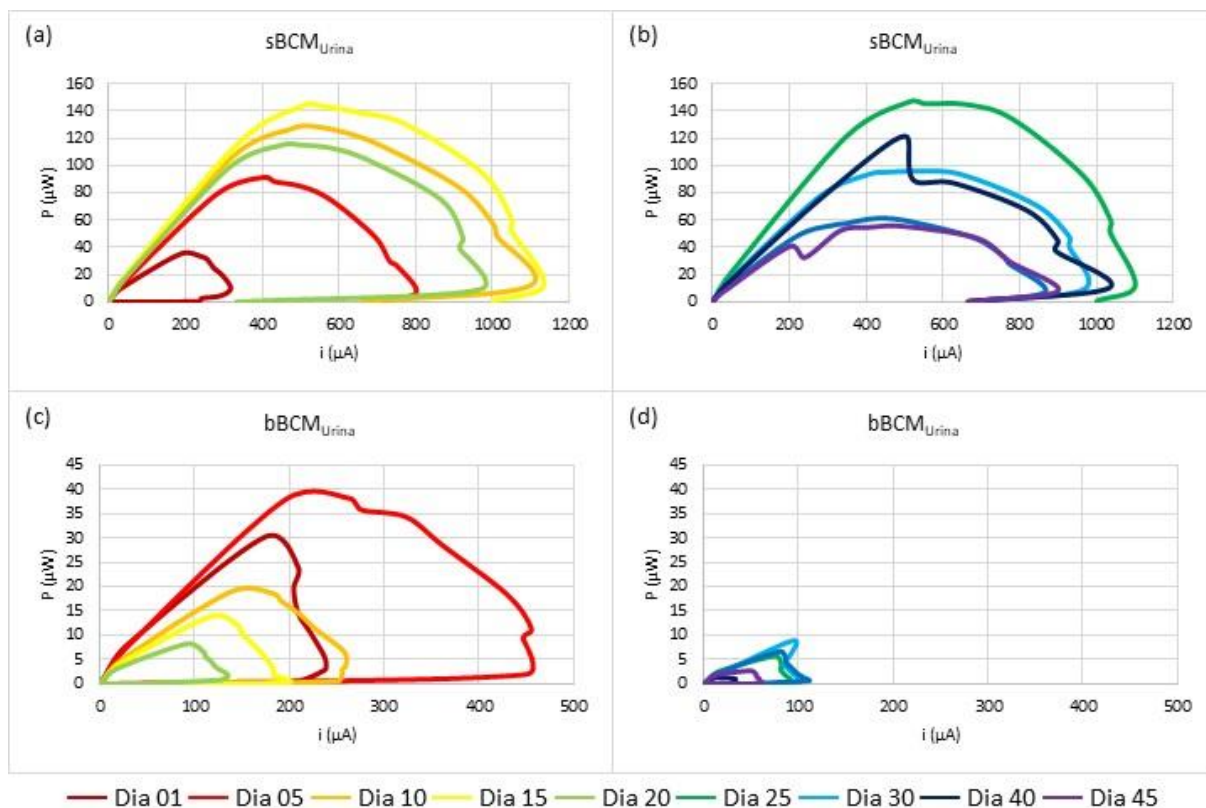
Com a corrente máxima nas $sBCM_{Urina}$ é notado um comportamento semelhante, a qual apresentou acima de 300 μA no primeiro dia, aumentando gradativamente até atingir valores superiores a 1100 μA no vigésimo quinto dia. Após o vigésimo quinto dia a corrente máxima cai gradativamente e no quadragésimo quinto dia é registrado valores inferiores a 900 μA .

Nas $bBCM_{Urina}$ é notada uma queda gradativa no potencial de circuito aberto e na corrente máxima a partir do quinto dia. No primeiro dia foi registrado um potencial de circuito aberto próximo a 300 mV que se manteve no patamar até o quinto dia. Em segunda, devido ao esgotamento exponencial de combustível, é registrado valores de 150 mV, no quadragésimo quinto dia.

Um comportamento semelhante se observou para a corrente máxima nas $bBCM_{Urina}$, a qual apresentou valores próximos a 250 μA no primeiro dia e 450 μA no quinto dia. E uma queda gradativa da corrente máxima, até ser registrado valores inferiores a 50 μA no quadragésimo quinto dia.

As curvas de potência apresentadas na Figura 23 também estão separadas de modo a apresentar as curvas do primeiro ao vigésimo dia e do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia.

Figura 23: Curva de potência da $sBCM_{Urina}$ sendo (a) do primeiro ao vigésimo dia e (b) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia. Curva de potência das $bBCM_{Urina}$ sendo (c) do primeiro ao vigésimo dia e (d) do vigésimo quinto ao quadragésimo quinto dia.



Fonte: Autoria própria.

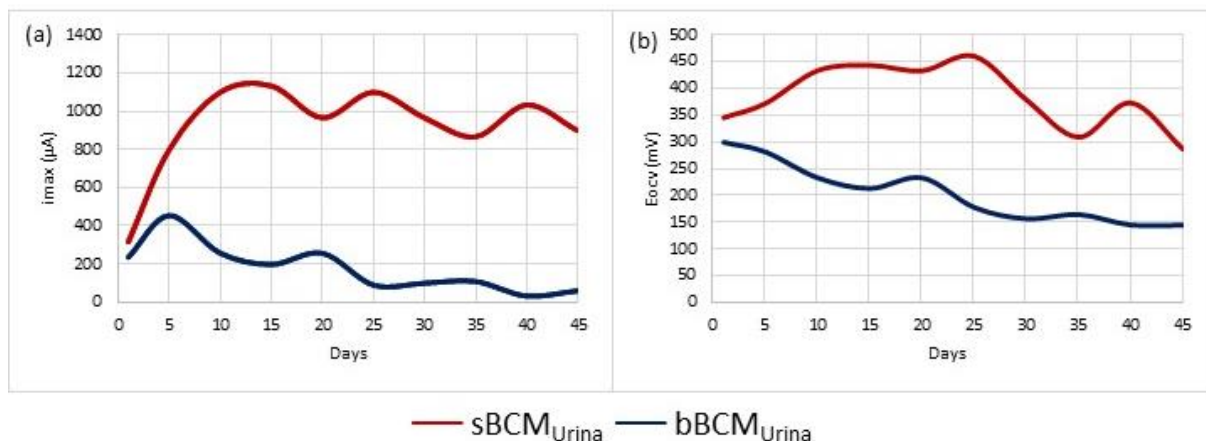
O comportamento das curvas de potência é semelhante ao observado nas curvas de polarização para ambos os tratamentos. Inicialmente é observado que as $sBCM_{Urina}$ apresentam uma potência máxima de 40 μW , os valores de potência aumentam gradativamente e no vigésimo quinto dia é registrado potência máxima próximo a 150 μW . Depois, é observado uma queda gradativa da potência das $sBCM_{Urina}$ chegando a valores inferiores a 60 μW .

Nas $bBCM_{Urina}$, é observado valores de potência máxima próximos a 30 μW no primeiro dia e 40 μW no quinto dia e uma queda gradativa nos dias seguintes, até ser registrado valores inferiores a 3 μW no quadragésimo quinto dia.

O comportamento dos parâmetros de potencial de circuito aberto e corrente máxima ao longo dos dias de experimento pode ser melhor ilustrado ao apresentar a Figura 24. Nestes gráficos de corrente máxima e potencial de circuito aberto ao longo dos dias é possível observar o aumento gradativo do potencial de circuito aberto e da corrente máxima nas $sBCM_{Urina}$ até o vigésimo quinto dia e em seguida a queda gradativa até o quadragésimo quinto dia. Nas

bBCM_{Urina}, por outro lado, a queda nos valores de potencial de circuito aberto e de corrente máxima se apresenta desde o quinto dia.

Figura 24: Curva de comparação das células eletroquímicas de operando em modo batelada e semi-contínuo em termos de (a) potencial de circuito aberto ao longo dos dias, e (b) corrente máxima ao longo dos dias.



Fonte: Autoria própria.

Ao se comparar os gráficos expostos na Figura 24 e os gráficos na Figura 19 é observado que a performance das BCMs utilizando substrato preparado em laboratório foi superior às utilizando urina real.

Em termos de potencial de circuito aberto tem-se que as sBCM_{Acetato+Ureia} apresentaram valores ligeiramente maiores que as sBCM_{Urina}. No primeiro dia, registrou-se valores na ordem de 345 mV para as alimentadas com urina (Figura 24a) e de 380 mV para as alimentadas com acetato e ureia (Figura 19a). Ambas apresentaram um aumento gradativo nos valores de potencial de circuito aberto, até o décimo quinto dia, chegando à 470 mV para as alimentadas com substrato preparado em laboratório e à 440 mV para as alimentadas com urina pura.

Outra diferença entre os experimentos com substrato preparado em laboratório e urina pura, é observado em termos de corrente máxima, onde a sBCM_{Acetato+Ureia}, no primeiro dia é na ordem de 190 μA , e aumenta gradativamente até chegar a valores de 2400 μA no décimo quinto dia (Figura 19b). Enquanto as sBCM_{Urina} apresentam valores de corrente máxima superiores no primeiro dia, próximos a 320 μA , no entanto o aumento ao longo dos dias não é tão acentuado, chegando a valores na ordem de 1100 μA , no décimo quinto dia (Figura 24b).

Tal diferença de performance nas biocélulas em modo semi-contínuo é comparada com o descrito na sessão 3.4.1 deste relatório, onde é observado que a adição de acetato possui efeitos positivos no desempenho das biocélulas, devido a vários fatores, como o fato de o

acetato ser uma fonte de carbono de fácil absorção pelos microrganismos dispersos no bioânodo.

Para as células eletroquímicas operando em modo batelada, também é notada uma diferença entre as BCMs alimentadas com substrato preparado em laboratório e as alimentadas com urina. O potencial de circuito aberto das $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ apresentam valores próximos a 300 mV em todos os quinze dias de experimento (Figura 19a). Enquanto para as $bBCM_{\text{Urina}}$ também é registrado um valor de 300 mV no primeiro dia, porém no décimo quinto dia, o valor de potencial de circuito aberto já está próximo a 200 mV (Figura 24a).

Pode-se observar, na Figura 19b, que a corrente máxima no modo batelada aumenta gradativamente do primeiro ao décimo quinto dia, com valores na ordem de 150 μA à 700 μA , respectivamente. Sendo um aumento de performance menos acentuado que o observado nas em modo semi-contínuo devido ao esgotamento de substrato.

No entanto, este comportamento não é observado nas $bBCM_{\text{Urina}}$ (Figura 24b), onde é registrado um aumento de corrente elétrica do primeiro ao quinto dia, sendo respectivamente, 240 μA e 450 μA . E depois do quinto dia a corrente elétrica cai gradativamente até o quadragésimo quinto dia, sendo registrado valores de 200 μA no décimo quinto dia de experimento.

Mais estudos a respeito das influências do acetato nas BCMs serão necessários para o pleno entendimento deste comportamento. Embora seja possível notar que a adição desta fonte de carbono de fácil degradação traz vantagens para a performance das BCMs tanto em modo semi-contínuo quanto em modo batelada (LIU *et al.*, 2005b).

É interessante mencionar que a queda na performance das $sBCM_{\text{Urina}}$ após o vigésimo quinto dia pode ser explicada devido a uma contaminação microbiana registrada nos cátodos. Foi observado o crescimento de biofilme nos cátodos a partir do trigésimo quinto dia, mas ao considerar as curvas de polarização e potência é provável que essa contaminação tenha ocorrido a partir do trigésimo dia.

Santoro *et al.* (2012) registrou crescimento de biofilme nos cátodos de platina, no entanto nos cátodos com tratamento de PTFE, os mesmos utilizados no projeto, não se observou esse crescimento microbiano.

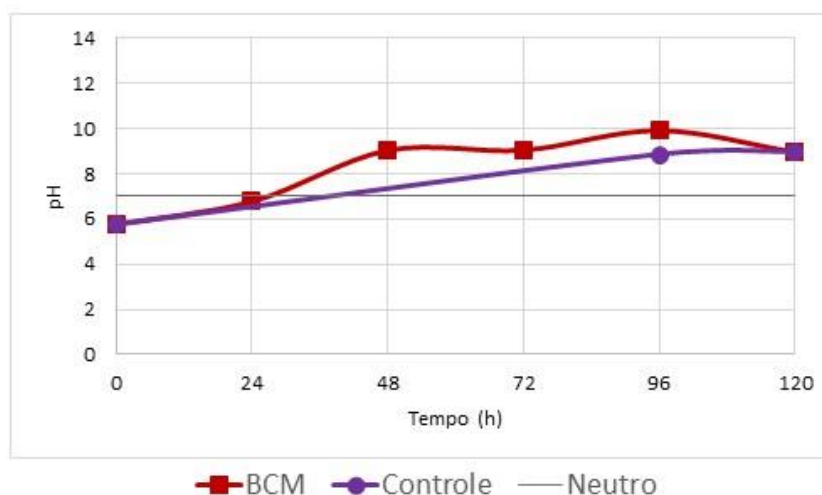
4.5 Análises físico-químicas

Para esse experimento foram preparadas oito biocélulas eletroquímicas que operaram em modo batelada a fim de investigar o comportamento da urina dentro das BCMs ao longo de cinco dias (BCM). Para critério de comparação com a oxidação natural da urina, foi preparado um controle que consistiu em colocar apenas urina dentro do copo de cerâmica sem eletrodos (Controle). Foram preparados três copos para controle. Com essas biocélulas eletroquímicas foram obtidas as medidas de pH, condutividade, turbidez e cor da urina. As medidas de DBO foram realizadas com quatro células eletroquímicas separadas deste experimento.

Inicialmente foram realizadas medidas de pH, condutividade, turbidez e cor da urina fresca antes de ser colocada nas células eletroquímicas, determinando a hora zero do experimento. Em seguida, colocou-se a urina nas oito biocélulas eletroquímicas e nos três controles. As análises do controle foram realizadas apenas no quarto e quinto dia de experimento, a fim de mostrar a possível degradação natural da urina.

Na Figura 25 é possível notar, o comportamento do pH ao longo dos cinco dias de experimento tanto para as BCMs, quanto para o Controle.

Figura 25: Análises físico-químicas do pH das células eletroquímicas (BCM) e dos controles (Controle).

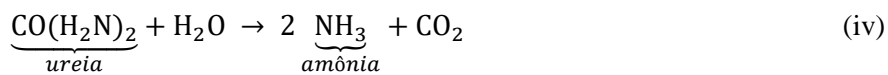


Fonte: Autoria própria.

A medição de pH é obtida analisando a quantidade, em escala logarítmica, de íons hidrogênio dispersa em uma solução, para determinação de um potencial hidrogeniônico (pH, do francês “*pouvoir de l’hydrogene*”). Com esse parâmetro é possível determinar se uma solução é ácida, neutra ou básica segundo uma escala de correlação (MAIA; BIANCHI, 2007).

Na Figura 25 é possível notar que o pH da urina pura antes de ser colocada nas BCMs era ácido (5,76), este valor está compatível com a literatura, uma vez que o pH da urina varia de 5,5 a 7 dependendo da alimentação e do modo de vida dos voluntários (MUNDT; SHANAHAN, 2016). Logo, no segundo dia é possível observar um aumento no pH do líquido de dentro das células eletroquímicas, que foi de 5,76, no primeiro dia, para 6,77 no segundo dia. Segundo Mundt e Shanahan (2016) e Strasinger (1996) esse aumento do pH indica crescimento bacteriano na urina, uma vez que urinas com pH maior ou igual a 7 indicam infecção urinária. Tal constatação está de acordo com o experimento, considerando que o biofilme do anodo possui diferentes tipos de bactérias.

Após 48 horas o pH já se apresentou muito básico, chegando à 9,03. Isso pode indicar um alto crescimento do biofilme no anodo, o qual fez aumentar a quantidade de bactérias degradando a urina presente no meio. Além disso, segundo Sherlock e Goh (1983) e Kissel *et al.* (2008), o processo químico de degradação da ureia pode ser expresso pelas reações químicas (iv) e (v), na qual formam-se íons OH⁻ ao final do processo, que colaboram para o aumento do pH da solução.

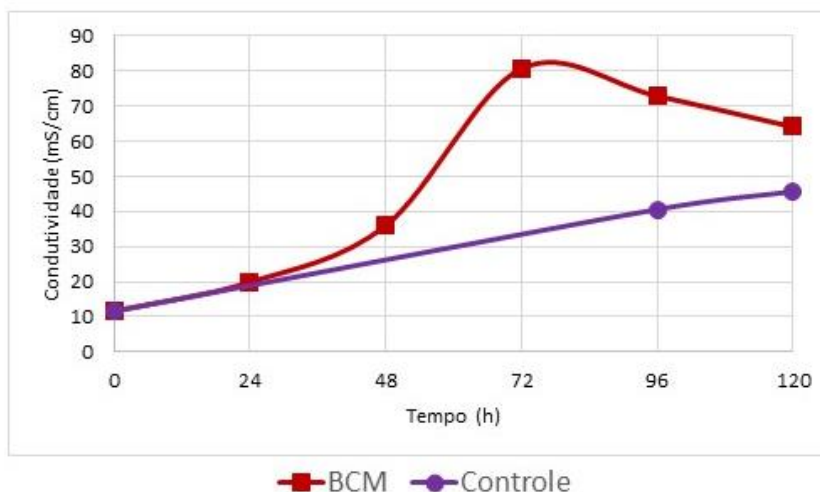


Durante a hora 72 foi observado o pH de 9,04, na hora 96 foi observado pH de 9,91 e na hora 120, de 8,95, estando todos os valores próximos de um mesmo patamar, significando que o pH se manteve próximo de uma constância a partir da 48ª hora.

No Controle também foi observado um aumento do pH. Após 96 horas foi observado que o pH das células sem eletrodo foi para 8,84 e na hora 120 manteve-se praticamente constante indo para 8,96. O aumento do pH pode estar atrelado a proliferação de bactérias presentes na uretra que são carregadas pela urina e ficam presentes na amostra. Essas bactérias, quando se apresentam em grandes quantidades são responsáveis por aumentar o pH da urina e causar infecções, por exemplo (MUNDT; SHANAHAN, 2016; STRASINGER, 1996). Nesse caso, em um sistema fechado, essas bactérias presentes na amostra são as responsáveis pela degradação e aumento de pH mesmo sem eletrodos. No entanto, o aumento do pH no Controle é menos expressivo que nas BCMs, devido ao fato de o Controle possuir apenas urina pura e o número inicial de bactérias na amostra de urina pura ser pequeno, enquanto nas BCMs, devido ao biofilme pincelado no bioânodo, a quantidade de bactérias inicialmente é maior.

As informações a respeito do pH e da reação de degradação da ureia estão relacionadas com o aumento da condutividade, como ilustrado na Figura 26, uma vez que há mais íons dispersos em solução.

Figura 26: Análises físico-químicas da condutividade das células eletroquímicas (BCM) e dos controles (Controle).



Fonte: Autoria própria.

A condutividade da solução é um fator importante para o funcionamento de uma célula a combustível, uma vez que este processo é o responsável pelo fechamento do circuito elétrico, por meio da passagem do eletrólito carregado com íons pela cerâmica, o que possibilita a passagem de corrente elétrica (BARRON, 1982).

Com base na Figura 8, pode-se notar que a condutividade da urina pura era baixa, apenas 11,72 mS/cm, o que indica que inicialmente havia poucos íons dispersos em solução. Após 24 horas há um pequeno aumento na condutividade, sendo registrado valores de 19,94 mS/cm para as BCMs.

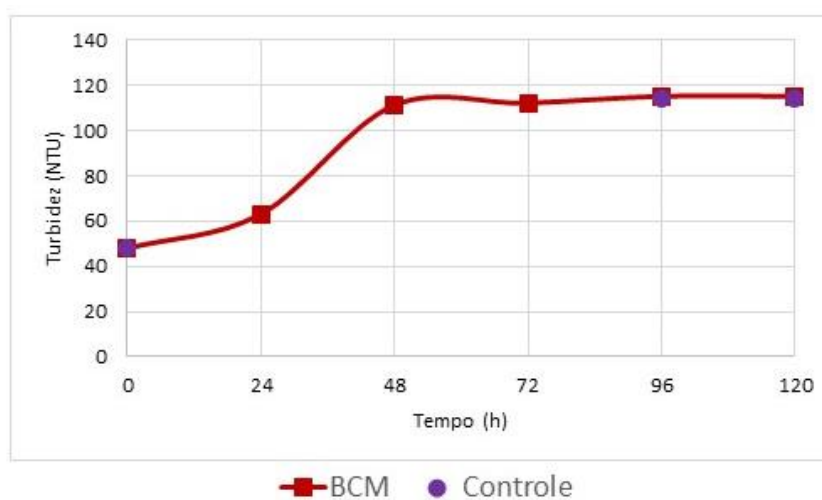
Após 48 horas o valor de condutividade quase dobra, sendo registrado 36,06 mS/cm, o que pode indicar um aumento na quantidade de íons dissolvidos devido a uma ação dos microrganismos presentes no bioânodo. Já na hora 72, é registrado 80,62 mS/cm, que é praticamente o dobro do valor registrado no dia anterior. Nas horas 96 e 120 é observado que os valores de condutividade permanecem em um mesmo patamar, sendo 72,88 mS/cm e 67,09 mS/cm, respectivamente.

Deste modo é observado um grande aumento da condutividade nos primeiros dias e depois uma estabilização para as células eletroquímicas. Já para o controle, é observado valores menores de condutividade. Após 96 horas, foi registrado um valor de condutividade de 67, 86

mS/cm para o Controle. E na hora 120 foi registrado um valor de 53,56 mS/cm. O que indica que a presença dos eletrodos, pode aumentar a condutividade da solução, possivelmente pela maior presença de microrganismos, devido ao bioânodo, degradando a ureia e liberando íons na solução.

Tanto na medida de pH quando na de condutividade é possível notar que os valores aumentam com o passar dos dias. Para a medida de turbidez, esse comportamento também é observado, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27: Análises físico-químicas da turbidez das células eletroquímicas (BCM) e dos controles (Controle).



Fonte: Autoria própria.

A medida de turbidez diz respeito a análise da quantidade de luz refratada em sólidos suspensos na solução como lodo e matéria orgânica (SILVA JUNIOR *et al.*, 2019). A turbidez é dada em Unidade de Turbidez Nefelométrica (NTU, do inglês “*Nephelometric Turbidity Units*”). Na Figura 27, é apresentado os valores de turbidez ao longo dos dias para a BCM e para o Controle. Inicialmente, a urina pura apresentou um valor de turbidez de 48 NTU, o qual já ultrapassa os limites de turbidez para água doce aceito pela resolução CONAMA 357/2005. Após 24 horas a turbidez do líquido de dentro das BCMs apresenta um pequeno aumento, indo para 63 NTU.

Após 48 horas de experimento a turbidez atinge um patamar próximo aos 110 NTU e permanece com valores próximos a esse durante todo o experimento. Para o Controle, é notado o mesmo comportamento nas horas 96 e 120. Devido a dinâmica do experimento, os pontos intermediários do Controle foram perdidos, mas é possível que tanto as BCMs quanto o Controle apresentassem mesmo desempenho com relação a turbidez.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a turbidez representar a quantidade de células microbianas dispersas na solução. Deste modo, considerando que a maioria do lodo do ânodo cresce aderido ao eletrodo ou é decantado para o fundo do copo, como apresentado na Figura 28, é possível que as células dispersas na solução que causam o aumento da turbidez sejam apenas as bactérias da uretra (LINHARES *et al.*, 2010).

Figura 28: Imagem do bioânodo após cinco dias de experimento, retirado o líquido de dentro da célula e autoclavado.



Fonte: Autoria própria.

Deste modo, apesar de a quantidade de matéria orgânica cair, por ser consumida pelos microrganismos, a quantidade de microrganismos aumenta na solução, justificando assim o aumento da turbidez da solução com passar dos dias em ambos os tratamentos (BCM e Controle).

Cor e turbidez são facilmente associadas, no entanto, cor diz respeito às substâncias dissolvidas na água, conferindo a mesma um grau de coloração. Já a turbidez diz respeito a quantidade de partículas em suspensão. Analisando os dados obtidos nas medidas de cor, como

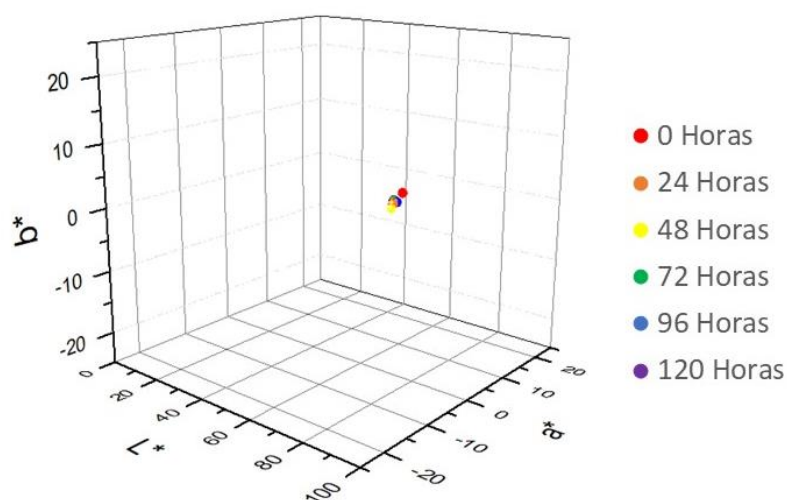
apresentados pela Tabela 2 e pela Figura 29, é possível notar que a cor da urina não muda com o passar dos dias dentro das BCMs.

Tabela 2: Análises físico-químicas de cor das células eletroquímicas (BCM).

Data	L*	a*	b*	C*	h*	Brilho 60°
18/03/2021	77,03	-1,26	4,41	4,58	105,93°	353,84
19/03/2021	73,77	-1,36	2,51	2,86	118,43°	363,36
20/03/2021	72,87	-1,21	1,61	2,01	127,03°	358,15
21/03/2021	73,58	-0,84	2,74	2,86	107,06°	358,24
22/03/2021	74,21	-0,73	2,65	2,75	105,45°	351,52
23/03/2021	73,7	-1,09	3,01	3,2	110°	373,16

As medidas de cor são expressas por um espaço de CIE L*a*b* que possui três eixos. O eixo L* é a luminosidade indo do preto ao branco. O eixo a* é a tonalidade do verde ao vermelho. E o eixo b* é a tonalidade do azul ao amarelo. O C* é o Croma, que corresponde ao comprimento do vetor partindo do centro do eixo a* e b* até o ponto (a*,b*) da amostra. O h* é o ângulo formado entre o vetor C* e o eixo a*, assumindo valores de 0° e 360° (FDHAL *et al.*, 2009).

Figura 29: Análises físico-químicas da cor das células eletroquímicas (BCM).



Fonte: Autoria própria.

A cor da urina permanece constante pois, como a cor se refere a substâncias dissolvidas na água, tais alterações só podem ocorrer com a ação de métodos oxidativos avançados, como o uso de cloro (BRITO *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2020) ou de processos oxidativos biológicos específicos, como o uso de quitosana (CHAVES, 2009; ALMEIDA *et al.*, 2004; CAPPOANI *et al.*, 2018).

Por fim, foram realizadas medidas de oxigênio dissolvido para obtenção da DBO da urina pura (DBO_{entrada}) e do líquido de dentro da célula eletroquímica após 24 horas de tratamento ($DBO_{\text{saída}}$). Os valores medidos e calculados estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3: Análises físico-químicas do oxigênio dissolvido e da DBO nas células eletroquímicas (BCM).

Amostra	OD1 ^o dia	OD5 ^o dia	DBO
Entrada(hora 0)	9,5 mg/L	6 mg/L	3,5 mg.O ₂ /L
Saída (hora 24)	6,5 mg/L	4,5 mg/L	2,0 mg.O ₂ /L

Analisando a Tabela 3, pode-se notar que o oxigênio dissolvido da urina pura no primeiro dia, antes de ser colocado no frasco DBO é de 9,5 mg/L, que é um valor considerado alto (VALENTE *et al.*, 1997), o qual em condições naturais a concentração de saturação é em torno de 8 mg/L a 25°C entre 0 e 1.000 m de altitude (DERISIO, 1992). Após 24 horas de tratamento o valor de oxigênio dissolvido cai para 6,5 mg/L, possivelmente devido ao consumo de oxigênio ocasionado por microrganismos aeróbios e facultativos dispersos no lodo anaeróbio do bioânodo. Apesar de haver uma queda no valor de oxigênio dissolvido, essa queda não é muito acentuada pelo fato de o bioânodo ser majoritariamente anaeróbico.

Após os cinco dias de incubação dos frascos DBO na estufa, observou-se que o oxigênio dissolvido da entrada, na qual inicialmente era apenas urina pura, variou para 6,0 mg/L, deste modo, a DBO_{entrada} foi de 3,5 mg.O₂/L, que é um valor considerado baixo, indicando que havia pouca matéria orgânica na urina inicialmente.

O oxigênio dissolvido da saída após os cinco dias de incubação, variou para 4,5 mg/L, deste modo, a $DBO_{\text{saída}}$ foi de 2 mg.O₂/L. Com esses dados é possível calcular que a taxa de remoção da DBO pelas BCMS é de 57,14%. Esse valor é inferior ao observado na literatura para estações de tratamento de esgoto (OLIVEIRA; SPERLING, 2007), no entanto, o esgoto que chega nas estações possui uma quantidade de matéria orgânica muito superior à urina pura, fazendo com que a porcentagem de remoção de DBO do sistema seja comparativamente superior.

5. CONCLUSÃO

Após os testes de molhabilidade e resistência do tecido de carbono, foi possível concluir que o tratamento não era necessário para a construção do bioânodo.

Foi entendido que a melhor maneira de construir o bioânodo é adicionando o lodo com o material seco e em seguida adicionar à solução.

Os cátodos após o tratamento com PTFE e carvão ativado funcionaram como uma camada difusora de gases, possuindo uma face hidrofóbica e outra hidrofílica comprovados com o teste da gota. Após esterilização dos cátodos na Autoclave foi notado que estes apresentaram instabilidade, queda não linear e baixos valores de corrente elétrica, comprovando a eficácia do tratamento com PTFE e carvão ativado.

A utilização de copos de cerâmica como separadores e membrana difusora de eletrólito teve ótimo desempenho quanto a passagem do eletrólito e, além disso, pareceu funcionar como um filtro.

O formato das curvas eletroquímicas obtidas após a realização dos experimentos eletroquímicos foi compatível ao observado na literatura.

As $bBCM_{\text{Glicose}}$ e $bBCM_{\text{Nitrato}}$ não apresentaram bom desempenho com relação à corrente máxima e potencial de circuito aberto, apresentando valores inferiores a $100 \mu\text{A}$ e 200mV em todos os dias observados.

A $bBCM_{\text{Ureia}}$ apresentou bom desempenho nos chegando a valores máximos na ordem de $180 \mu\text{A}$ e 350mV .

A $bBCM_{\text{Acetato}}$ apresentou ótimo desempenho no experimento, possuindo um aumento considerável de valores de corrente máxima e potencial de circuito aberto até o sexto e sétimo dia, chegando a valores na ordem de $700 \mu\text{A}$ e 400mV .

Pôde-se notar a $bBCM_{\text{Ureia}}$ e a $bBCM_{\text{Acetato}}$ apresentarem os melhores desempenhos e que o comportamento das curvas de corrente máxima ao longo dos dias foi semelhante, com um pico e depois queda. No entanto, o comportamento das curvas de potencial de circuito aberto ao longo dos dias na $bBCM_{\text{Acetato}}$ foi crescente e na $bBCM_{\text{Ureia}}$ foi decrescente.

Ao comparar os sistemas em modo batelada ($bBCM$) e em modo semi-contínuo ($sBCM$) foi possível notar que o desempenho da $bBCM$ foi prejudicado pela falta de combustível, possuindo valores de corrente máxima, potência máxima e potencial de circuito aberto inferiores a $850 \mu\text{A}$, $100 \mu\text{W}$ e 350mV em todos os dias observados. Em contrapartida, a $sBCM$ possuiu valores na ordem de $2500 \mu\text{A}$, $400 \mu\text{A}$ e 500mV .

Pôde-se notar também que a $bBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ teve um crescimento de valores de corrente máxima pouco acentuada, indo de valores na ordem de 250 μA a 850 μA . Enquanto na $sBCM_{\text{Acetato+Ureia}}$ foi possível observar uma variação mais expressiva, indo de 400 μA a 2500 μA .

O formato das curvas eletroquímicas obtidas após a realização dos experimentos eletroquímicos em modo batelada e em modo semi-contínuo foram compatíveis ao observado na literatura.

Com os estudos da adição de acetato nas BCMs em modo batelada foi entendido que o acetato contribui para melhorar a performance das BCMs. As $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ mantiveram uma alta performance por mais tempo que as $bBCM_{\text{Urina}}$. Além disso, as $bBCM_{\text{Urina}}$ apresentaram máxima performance em termos de corrente máxima no terceiro dia, apresentando valores superiores a 700 μA , enquanto as $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ apresentavam máxima performance em termos de corrente máxima no quinto dia, apresentando valores superiores a 750 μA .

Em termos de potencial de circuito aberto, tanto as $bBCM_{\text{Urina}}$ quanto as $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$ apresentaram valores próximos a 300 mV no primeiro dia. No terceiro dia as BCMs alimentadas apenas com urina apresentaram valores de potencial de circuito aberto de 330 mV. E as BCMs alimentadas com urina e acetato apresentaram valores de potencial de circuito aberto próximos de 380 mV, no quinto dia.

Comparando os valores de potência máxima é observado que, no primeiro dia, os valores foram maiores nas $bBCM_{\text{Urina}}$, do que nas $bBCM_{\text{Urina+Acetato}}$, sendo respectivamente, 20 μW e 30 μW . No terceiro dia, ambas as BCMs apresentaram valores próximos a 80 μW . No quinto dia, as BCMs alimentadas com urina e acetato mantiveram potência máxima próximas a 80 μW e no sétimo dia, houve uma queda para valores próximos a 60 μW . Enquanto nas BCMs alimentadas apenas com urina a potência máxima caiu para valores na ordem de 35 μW , no quinto dia e para 20 μW , no sétimo.

Fora realizado experimentos comparativos entre sistemas em modo batelada e semi-contínuo, o que se observou neste experimento foi que as células operando em modo semi-contínuo apresentaram melhor desempenho ao longo dos dias devido a reposição de substrato. Entretanto, após o trigésimo quinto dia de experimento foi notado o crescimento microbiano nos cátodos das BCMs em modo semi-contínuo.

Nas $bBCM$ s foi notado um potencial de circuito aberto de 300 mV no primeiro dia, e este potencial teve um caimento gradativo ao longo dos dias, até apresentar valores próximos a

150 mV no quadragésimo quinto dia de experimento. Em termos de corrente máxima, as bBCMs apresentaram valores próximos a 250 μA , no primeiro dia, próximos a 450 μA , no quinto dia. Em seguida foi observado um caimento gradativo dos valores de corrente máxima nas bBCMs, com valores próximos a 50 μA no quadragésimo quinto dia. Enquanto para a potência máxima foram registrados valores na ordem de 30 μW , no primeiro dia, 40 μW , no quinto dia, e caindo gradativamente até chegar a valores inferiores a 3 μW no quadragésimo quinto dia.

Já as sBCMs apresentaram ótima performance até o vigésimo quinto dia, sendo registrado valores de potencial de circuito aberto próximos a 350 mV no primeiro dia, chegando a 460 mV no vigésimo quinto e caindo para 290 mV no quadragésimo quinto dia de experimento. Em termos de corrente máxima, foi registrado um comportamento semelhante, com 320 μA , no primeiro dia, 1100 μA , no vigésimo quinto dia, e caindo para 900 μA , no quadragésimo quinto dia. Para os valores de potência máxima também foi observado comportamento semelhante, sendo registrado valores na ordem de 40 μW , no primeiro dia, 150 μW , no vigésimo quinto dia, e 60 μW , no quadragésimo quinto dia.

Após as análises físico-químicas de pH foi observado que o pH das BCMs e dos controles aumentaram gradativamente do primeiro ao quinto dia de experimento, variando de aproximadamente 6 na hora zero para aproximadamente 9 as 120 horas.

Com as análises físico-químicas de condutividade foi observado que tanto para as BCMs quanto para os controles houve um aumento gradativo do primeiro ao quinto dia de experimento. No entanto, nas BCMs esse aumento foi mais expressivo, variando de aproximadamente 12 mS/cm na hora zero para 80 mS/cm as 72 horas e aproximadamente 65 mS/cm as 120 horas. Enquanto nos controles a condutividade variou de 12 mS/cm na hora zero para 54 mS/cm as 120 horas.

Concluiu-se, após as análises físico-químicas de turbidez, que as BCMs e o controles apresentaram comportamento semelhante, variando de 48 NTU na hora zero para 110 NTU a partir das 48 horas de experimento, tanto para as BCMs quanto para os controles.

Após as análises físico-químicas de cor foi entendido que as cores das amostras não variaram ao longo dos dias, o que é compatível com a literatura devido a necessidade da utilização de produtos químicos, por exemplo para que haja remoção de cor.

Com as análises físico-químicas da demanda bioquímica de oxigênio foi concluído que os valores de remoção da DBO obtidos experimentalmente foram de 57%.

6. REFERÊNCIAS

AHLUWALIA, R. K.; WANG, X.; ROUSSEAU, A.; KUMAR, R. Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 192-201, 2004.

ALEXIS, X.; MERINO-JIMENEZ, I.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. PEE Power® urinal II – Urinal scale-up with microbial fuel cell scale-down for improved lighting. **Journal of Power Sources**, v. 392, p. 150-158, 2018.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. 2004. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, Vol.27.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, 2016.

BARROM, G. M. **Físico-Química**. Rio de Janeiro, Brasil: Reverté, e. 2, 1982.

BASCHUK, J.J.; LI, X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 25, n. 8, p. 695-713, 2001.

BILOTTA, P.; ROSS, B. Z. L. Estimativa de geração de energia e emissão evitada de gás de efeito estufa na recuperação de biogás produzido em estação de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 275-282, 2016.

BOND, D. R.; LOVLEY, D. R. Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 3, p. 1548-1555, 2003.

BRASIL. Lei nº 14.026, de 16 de julho de 2020. **Diário Oficial da União de 16/07/2020, pág. nº 1. Brasília**, DF: Presidência da República, 2020. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm>. Acesso em 24 nov. 2020.

BRITO, C. N.; ARAÚJO, E. G.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Aplicação de Métodos Oxidativos Avançados para a Desinfecção de Água. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 5, p. 1617-1634, 2015.

CAPPOANI, F.; NOGUEIRA, M. R. C.; SOARES, P. A. (2018). PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. In: Seminário De Iniciação Científica E Seminário Integrado De

Ensino, Pesquisa E Extensão. **Anais eletrônicos...** 2018. Disponível em: <<https://portalperiodicos.unoesc.edu.br/siepe/article/view/18186>>. Acesso em: 16 jul. 2021.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Editora LTC, Brasil, p. 439-476, 1995.

CHAUDHURI, S.K.; LOVLEY, D.R. Electricity production by Direct Oxidation of Glucose in Mediator-less Microbial Fuel Cells, **Nature Biotechnology**, v. 21, p. 1229-1232, 2003.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. Dissertação (doutorado em química). Universidade Federal DA Paraíba, João Pessoa-PB, 2009.

CINICIATO, G. P. M. K.; LAU, C.; COCHRANE, A.; SIBBETT, S. S.; GONZALEZ, E. R. ATANASSOV, P. Development of paper based electrodes: From air-breathing to paintable enzymatic cathodes. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 208-213, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução n. 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, 17 mar. 2005.

CORREA, G.; BORELLO, F.; SANTARELLI, M. Sensitivity analysis of temperature uncertainty in an aircraft PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14745–14758, 2011.

DAS, D. **Microbial Fuel Cell: A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts**. New Delhi, India: Springer, 2018.

DAVIS, F.D.; HIGSON, S.P.J. Biofuel cells – Recent advances and applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 7, p. 1224-1235, 2007.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: Cetesb, 1992.

DO, M. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; LIU, Y.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; NGHIEM, L. D.; NI. B. J. Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: A mini review. **Science of The Total Environment**, v.639, p. 910-920, 2018.

DONG, Y.; QU, Y.; HE, W.; DY, Y.; LIU, J.; HAN, X.; FENG, Y. A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 66/72, 2015.

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

EPA. Environmental Protection Agency. **Voluntary Estuary Monitoring Manual Chapter 9: Dissolved Oxygen and Biochemical Oxygen Demand**, 2006.

FDHAL, N.; KYAN, M.; ANDROUTSOS, D.; SHARMA, A. Color Space Transformation from RGB to CIELAB Using Neural Networks. **Lecture Notes in Computer Science**, p. 1011–1017, 2009.

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

GAJDA, I.; STINCHCOMBE, A.; GREENMAN, J.; MELHUIH, C.; IEROPOULOS, I. Microbial fuel cell – a novel self-powered wastewater electrolyser for electrocoagulation of heavy metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 3, p. 1813-1819, 2017.

HAMES, Y.; KAYA, K.; BALTACIOGLU, E.; TURKSOY, A. Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10810-10821, 2018.

HENZE, M.; LOOSDRECHT, M. C. M. V.; EKAMA, G. A.; BRDJANOVIC, D. **Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design**, 1. ed., Cambridge: IWA Publishing, 2008.

IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J.; MELHUIH, C. Urine utilization by microbial fuel cells; energy fuel for the future. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.14, p. 94-98, 2012.

IEROPOULOS, I.; LEDEZMA, P.; STINCHCOMBE, A.; PAPAHALABOS, G.; MELHUIH, C.; GREENMAN, J. Waste to Real Energy: the first MFC powered mobile phone. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 37, p. 15312-15316, 2013.

IEROPOULOS, I.; STINCHCOMBE, A.; GAJDA, I.; FORBES, S.; JIMENEZ, I. M.; PASTERNAK, G.; SANCHEZ-HERRANZ, D.; GREENMAN, J. Pee Power Urinal- microbial fuel cell technology field trials in the context of sanitation. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 2, p. 336-343, 2016.

IVASE, T. J. P.; NYAKUMA, B. B.; OLADOKUN, O.; ABU, P. T.; & HASSAN, M. N. Review of the Principal Mechanisms, Prospects and Challenges of Bioelectrochemical Systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, p. 1-9, 2019.

JACOBSON, M. Z.; COLELLA, W. G.; GOLDEN, D. M. Cleaning the Air and Improving Health with Hydrogen Fuel-Cell Vehicles. **Science**, v. 308, n. 5730, p. 1901–1905, 2005.

KANG, C. S.; EAKTASANG, N.; KWON, D. Y.; KIM, H. S. Enhanced current production by *Desulfovibrio desulfuricans* biofilm in a mediator-less microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 27-30, 2014.

KIM, H. J.; PARK, H. S.; CHANG, I. S.; KIM, M.; KIM, B. H. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 30, p. 145-152, 2002.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L.; PARAMASIVAM, S.; SCHEPERS, J. S.; RAUN, W. R. Ammonium, Ammonia, and Urea Reactions in Soils. **Agronomy Monographs**, v. 49, p. 101-155, 2008.

KRACK, F.; VASSILEV, I.; KRÖMER, J. O. Microbial electron transport and energy conservation – the foundation for optimizing bioelectrochemical systems. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, 2015.

LAPINSONNIERE, L.; PICOT, M.; BARRIERE, F. Enzymatic versus Microbial Bio-Catalyzed Electrodes in Bio-Electrochemical Systems. **ChemSusChem**, v. 5, p. 995-1005, 2012.

LEECH, D., KAVANAGH, P., & SCHUHMANN, W. Enzymatic fuel cells: Recent progress. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 223–234, 2012.

LÉVY, E. **Diccionario Akal de Física**. Ediciones Akal, Madrid – España, p. 537, 1992.

LI, N.; AN, J.; ZHOU, L.; LI, T.; LI, J.; FENG, C. WANG, X. A novel carbon black graphite hybrid air-cathode for efficient hydrogen peroxide production in bioelectrochemical systems. **Journal of Power Sources**, v. 306, p. 495-502, 2016.

LINHARES, I. M.; GIRALDO, P. C.; BARACAT, E. C. Novos conhecimentos sobre a flora bacteriana vaginal. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 53, n. 3, p. 370-374, 2021.

LIU, H.; CHENG, S.; LOGAN, B. E. Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 14, p. 5488-5493, 2005a.

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

LIU, H.; RAMNARAYANAN, R.; LOGAN, B.E. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. **Environmental Science**, v. 38, n. 7, p. 2281-2285, 2004

LIU, X.; JING, X.; YE, Y.; ZHAN, J.; YE, J.; & ZHOU, S. Bacterial Vesicles Mediate Extracellular Electron Transfer. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 7, n. 1, p. 27-34, 2019.

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

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; BENDER, K. S.; BUCKLEY, D. S.; STASL, D. A. *Microbiologia de Brock*. 14^a ed. Porto Alegre: **ATMED Editora LTDA.**, 2016.

MAIA, D. J.; BIANCHI, J. C. A.; **Química geral: fundamentos**. São Paulo, Brasil: Pearson Prentice Hall, e. 1, p. 448, 2007.

MARSILI, E.; BARON, D. B.; SHIKHARE, I. D.; COURSOLE, D.; GRALNICK, J. A.; BOND, D. R. Shewanella secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 10, p. 3968-3973, 2008.

MDR. Ministério do Desenvolvimento Regional. **Diagnóstico dos serviços de água e esgoto**. 24. ed. Brasília, DF, 2019, 186 p.

MDR. Ministério do Desenvolvimento Regional. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto**. 25. ed. Brasília, DF, 2020, 190 p.

MELO, C. C. **Desenvolvimento de um ensaio mecânico não convencional para a análise da relaxação de tensões do politetrafluoretileno**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2016.

MIN, B.; CHENG, S; LOGAN, B. E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. **Water Research**, v. 39, n. 9, p.1675-1686, 2005.

MUNDT, L. A. SHANAHAN, K. **Exame de Urina e de Fluidos Corporais de Graff**, 2. ed., Porto Alegre: ArtMed, 2016.

NOUEL, K.M.; FEDKIW, P.S. Nafion®-based composite polymer electrolyte membranes. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 16-17, p. 2381-2387, 1998.

OLIVEIRA, L. G.; FERNANDES, F. H.; MESQUITA, W. D.; JUNIOR, M. G.; SANTOS, M. R. C.; GURGEL, M. F. C. Uma revisão do uso de processos oxidativos avançados para descoloração de águas residuais de efluentes. **Revista Processos Químicos**, v. 13, n. 26, p. 105-112, 2020.

OLIVEIRA, S. C.; SPERLING, M. V. Análise das confiabilidades de estações de tratamento de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 389-398, 2007.

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

PASSOS, V.F.; NETO, S.A.; ANDRADE, A.R.; REGINATTO, V. Energy generation in a Microbial Fuel Cell using anaerobic sludge from a wastewater treatment plant. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 5, p. 424-428, 2016.

PESSOT, A.; TURPIN, C.; JAAFAR, A.; SOYEZ, E.; RALLIÈRES, O.; GAGER, G.; ARBIGNY, J. Contribution to the modelling of a low temperature pem fuel cell in aeronautical conditions by design of experiments. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 158, p. 179-198, 2018.

REGUERA, G.; MCCARTHY, K. D.; MEHTA, T.; NICOLL, J. S.; TUOMINEN, M. T.; LOVLEY, D. R. (2005). Extracellular electron transfer via microbial nanowires. **Nature**, v. 435, p. 1098-1101, 2005.

RINALDI, A.; MECHERI, B.; GARAVAGLIA, V.; LICOCIA, S.; NARDOC, P. D.; TRAVERSA, E. Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review. **Energy & Environmental Science**, p. 417-429, 2008.

ROSE, C.; PARKER, A.; JEFFERSON, B.; CATMELL, E. The characterization of feces and urine: a review of the literature to inform advanced treatment technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 1827-1879, 2015.

SANTORO, C.; IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J.; CRISTIANI, P.; VADAS, T.; MACKAY, A.; LI, B. Current generation in membraneless single chamber microbial fuel cells (MFCs) treating urine. **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 190-196, 2013.

SANTORO, C.; LEI, Y.; LI, B.; CRISTIANI, P. Power generation from wastewater using single chamber microbial fuel cells (MFCs) with platinum-free cathodes and pre-colonized anodes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 62, p. 8-16, 2012.

SCHUETZ, B.; SCHICKLBERGER, M. KUERMANN, J. SPORMANN, A. M.; GESCHER, J. Periplasmic Electron Transfer via the c-Type Cytochromes MtrA and FccA of *Shewanella oneidensis* MR-1. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 24, p. 7789-7796, 2009.

SCOTT, K.; YU, E. H. Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications. **Woodhead Publishing**, Cambridge, 2016.

SERRA, P. M. D.; ESPÍRITO-SANTO, A.; MAGRINHO, M. A steady-state electrical model of a microbial fuel cell through multiple-cycle polarization curves. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 117, p. 1-17, 2020.

SEVDA, S.; DOMINGUEZ-BENETTON, X.; VANBROEKHOVEN, K; WEVER, H. D.; SREEKRISHNAN, T. R., PANT, D. High strength wastewater treatment accompanied by power generation using air cathode microbial fuel cell. **Applied Energy**, v.105, p.194-206, 2013.

SHERLOCK, R. R.; GOH, K. M. Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. **Fertilizer Research**, v. 5, p. 181-195, 1983.

SILVA JUNIOR, O. P.; CARVALHO, S. L.; RAGASSI, B. Avaliação da temperatura, turbidez e pH no Córrego das Marrecas – SP. **ANAP Brasil**, v. 12, n. 24, p. 61-70 2019.

SIMEON, M.I.; ASOIRO, F. U; ALIYU, M.; RAJI, O. A.; FREITAG, R. Polarization and power density trends of a soil-based microbial fuel cell treated with human urine. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 7, p. 5968-5976, 2020.

SOARES, R.B.; GONÇALVES, R.F. Consumo de energia elétrica em sistemas de abastecimento de água e de esgotamento sanitário no Brasil. In. CONGRESSO ABES FENASAN 2017, 2017, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: ABES. Disponível em <<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2018/11/XI-090.pdf>>. Acesso em 19 nov. 2020.

SONG, Y. C.; WOO, J. H.; YOO, K.; CHUNG, J.W.; LEE, C. Y. Dual Layered CNT Structure Air Cathode for Power Generation from Microbial Fuel Cells. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 17, n. 4, p. 646-650, 2013.

STRASINGER, S. K. **Uroanálise e fluidos biológicos**, 3. ed., São Paulo: Editora Premier, 1996.

SUND, C. J.; MCMASTERS, S.; CRITTENDEN, S. R.; HARRELL, L. E.; SUMNER, J. J. Effect of electron mediators on current generation and fermentation in a microbial fuel cell. **Biotechnological Products and Process Engineering**, v. 76, p. 561–568, 2007.

TENDER, L.M.; REIMERS, C.E.; STECHER III, H.A.; HOLMES, D.E.; BOND, D.R.; LOWY, D.A.; STEPHANIE, K.P.; FERTIG, J.; LOVLEY, D.R. Harnessing microbially generated power on the seafloor, **Nature Biotechnology**, v. 20, p. 821-825, 2002.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível – uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-272, 1989.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. Editora Universidade de São Paulo, São Paulo, ed. 2, 2013.

TSUCHIYA, H.; KOBAYASHI, O. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 10, p. 985-990, 2004.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu – SP. **Eclética Química**, v. 22, 1997.

VENKATESCH, G.; ELMI, R.A. Economic-environmental analysis of handling biogas from sewage sludge digesters in WWTPs (wastewater treatment plants) for energy recovery: Case study of Bekkelaget WWTP in Oslo (Norway). **Energy**, v. 58, p. 220-235, 2013.

VIEIRA, A.; GHISI, E. Water-energy nexus in low-income houses in Brazil: the influence of integrated in-side water and sewage management strategies on the energy consumption of water and sewerage services. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, 2016.

XU, W.; WU, Z.; TAO, S. Urea-Based Fuel Cells and Electrocatalysts for Urea Oxidation. **Energy Technology**, v. 4, p. 1-10, 2016.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Carbon containing castables: current status and future prospects. **British Ceramic Transaction**, v. 101, n.1, p. 1-8, 2013.