

**Júnior Serafim Corrêa**

**GERAÇÃO DE ELETRICIDADE A PARTIR DE CASCA DE  
ARROZ UTILIZANDO-SE CÉLULA COMBUSTÍVEL  
MICROBIOLÓGICA**

Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-graduação em  
Energia e Sustentabilidade da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina  
Vasconcellos Antonio

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elise  
Sommer Watzko

**Araranguá  
Março/2018**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Serafim Corrêa, Júnior  
GERAÇÃO DE ELETRICIDADE A PARTIR DE CASCA DE  
ARROZ UTILIZANDO-SE CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICA  
/ Júnior Serafim Corrêa ; orientadora, Regina  
Vasconcellos Antonio, coorientadora, Elise Sommer  
Watzko, 2018.  
103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós  
Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá,  
2018.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Célula  
Combustível Microbiológica. 3. Casca de arroz. 4.  
Energia renovável. I. Vasconcellos Antonio, Regina.  
II. Sommer Watzko, Elise. III. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Júnior Serafim Corrêa

**GERAÇÃO DE ELETRICIDADE A PARTIR DE CASCA DE  
ARROZ UTILIZANDO-SE CÉLULA COMBUSTÍVEL  
MICROBIOLÓGICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
Mestre em Energia e Sustentabilidade.



Prof.<sup>a</sup> Kátia Cilene Rodrigues Madruga, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso



Prof.<sup>a</sup> Regina Vasconcellos Antonio, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora



Prof.<sup>a</sup> Elise Sommer Watzko, Dr.<sup>a</sup>  
Coorientadora

**Banca Examinadora:**



Prof. José Miguel Müller, Dr.



Prof. Tatiana Pineda Vásquez, Dr.<sup>a</sup>



Prof. Maria Angeles Lobo Recio, Dr.<sup>a</sup>

**Araranguá, 27 de março de 2018.**

Coordenadora do Programa de  
Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade  
UFSC/Araranguá



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por permitir que eu me mantivesse firme na busca por meus objetivos.

A minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina Vasconcellos Antonio, por todo apoio, dedicação, e sobretudo, pela grande compreensão durante toda a execução de nosso trabalho. Obrigado por me tranquilizar e apontar os caminhos que deveriam ser seguidos. Meu agradecimento a minha coorientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elise Sommer Watzko, por toda a colaboração no trabalho, indicações e sugestões de melhorias.

Muito obrigado a todos os funcionários da UFSC, câmpus de Araranguá, especialmente a coordenação, professores e demais colaboradores ligados ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, por todo o conhecimento transmitido e pela oportunidade recebida. Agradeço também aos professores componentes da banca examinadora por auxiliar na melhoria do trabalho.

Aos meus amigos do curso, Jorge, Luiz Henrique, Patrick, Políbio, Rafael e Zedequias, por tornar esta experiência mais leve e divertida.

Agradeço ao colega Vitor Savi, pela disponibilização do lodo utilizado como inóculo neste trabalho.

À acadêmica Maria Luíza Jacinto, pela disponibilidade em colaborar no laboratório. Ao chefe de segurança, Tiago, por colaborar quando necessitávamos acessar o laboratório em finais de semana e feriados.

Ao Prof. Fabrício Ouriques pela disponibilização de resistores para utilização no sistema.

À empresa Zaeli Alimentos Ltda. pela disponibilização de amostras de casca de arroz.

Agradeço ao UNIBAVE, pelas liberações necessárias para realização deste trabalho e pelo empréstimo do Controlador Lógico Programável. Meu agradecimento em especial ao meu colega de trabalho e amigo Gilberto Bueno, por montar o sistema de aquisição de dados, tão importante para este estudo.

Agradeço a toda a minha família, pelo apoio em todos os momentos de minha vida. A minha mãe, Mariléia, minha irmã, Thalía, principalmente ao meu pai, Jaime, por sempre me lembrar que existia algo a ser feito em minha dissertação.

À minha noiva, Kimberly, por sempre estar ao meu lado, apoiando e incentivando. Obrigado por entender minhas mudanças de humor, me ouvir, e tornar minha vida mais feliz.



## RESUMO

As células combustíveis microbiológicas (CCMs) são dispositivos que utilizam microrganismos para realizar a conversão da energia química presente nas ligações dos substratos em energia elétrica. Resíduos agrícolas são substratos que podem ser utilizados como substratos orgânicos de baixo custo para serem utilizados nestes sistemas, evitando o conflito entre geração de energia e produção de alimentos, além de diminuir o descarte de resíduos com carga orgânica elevada no meio ambiente. A casca de arroz (CA) é um dos resíduos de culturas lignocelulósicas mais abundantes no Brasil e no mundo. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial do uso da CA química e enzimaticamente tratada como substrato na produção de bioeletricidade em uma CCM. Com este propósito, amostras de CA foram pré-tratadas com soluções diluídas de  $H_2SO_4$ , NaOH ou NaOH/ $H_2O_2$ . A biomassa obtida pós tratamento químico foi submetida a um tratamento enzimático utilizando-se celulase, objetivando avaliar a susceptibilidade da biomassa pré-tratada a ação enzimática. Observou-se que a biomassa obtida a partir do tratamento com NaOH foi a que rendeu a maior liberação de açúcares redutores (AR), após o tratamento enzimático (312,1 mgAR/L). Deste modo, definiu-se aplicar a CA pré-tratada com NaOH, com e sem tratamento enzimático posterior, como substrato em uma CCM de duas câmaras (anódica e catódica), ambas de 200 mL separadas por membrana de troca catiônica (Nafion®115). Adotaram-se eletrodos anódicos de tecido de fibra de carbono, e eletrodos catódicos de tecido de carbono com deposição de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> de platina. A câmara anódica e catódica foram preenchidas com 180 mL de meio de cultura e 50 mM  $K_3Fe(CN)_6$ , respectivamente. O inóculo utilizado como agente biológico empregado na câmara anódica consistiu de lodo obtido de uma estação de efluente domésticos. Testou-se ainda o efeito do tratamento térmico do inóculo (80 °C, 15 minutos), visando-se diminuir a atividade de metanogênicos. O potencial (volts) foi monitorado em uma resistência externa (1000 Ω) no circuito da CCM a intervalos de 30 minutos usando um multímetro conectado a um computador pessoal. Determinou-se a concentração de carboidratos totais (CT) no hidrolisado líquido obtido a partir dos três pré-tratamentos químicos, obtendo-se valores iguais a  $4212,9 \pm 31,3$ ,  $2184,72 \pm 72,1$  e  $1332,6 \pm 47,0$  mgCT/L nos hidrolisados da CA pré-tratada com  $H_2SO_4$ , NaOH e NaOH/ $H_2O_2$ , respectivamente. Por este motivo, o hidrolisado do pré-tratamento químico de CA por NaOH e  $H_2SO_4$  também foram testados como substratos para CCM. Dentre os 4 sistemas de CCM testados, utilizando-se os resíduos sólidos da CA, obtidos do tratamento

com NaOH, com e sem enzima, com inóculo termicamente tratado e sem tratamento, observou-se que a maior densidade de potência (136,7 mW/m<sup>2</sup>) obtida ao longo de 37 dias de acompanhamento, ocorreu para o sistema alimentado com 1 g/L de CA, tratada com NaOH + enzima celulase e inoculada com lodo tratado termicamente. Contudo, este valor manteve-se apenas algumas horas. Os estudos aplicando-se os hidrolisados de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como substrato, em duas concentrações diferentes, resultou na observação de que a CCM alimentada com o hidrolisado do tratamento ácido com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a uma concentração de 80 mgCT/L, acompanhada por 12 dias, apresentou a maior densidade de potência, 151,96 mW/m<sup>2</sup>. Estes resultados demonstraram a factibilidade de utilização de casca de arroz quimicamente pré-tratada com soluções de ácido e base como substrato em CCMs. Corroborando resultados reportados na literatura, o pré-tratamento com NaOH, favoreceu o rendimento de AR, pós tratamento enzimático e como consequência produção de bioeletricidade. Além disso, a relação direta entre o consumo de açúcares redutores e a geração de densidade de potência reforça a necessidade de estudar uma maior variedade de substratos nestes sistemas.

**Palavras-chave:** Casca de arroz, Célula Combustível Microbiológica, Energia Renovável.

## ABSTRACT

Microbiological fuel cells (MFC) are devices that use microorganisms to perform the conversion of the energy present in the chemical bonds of organic substrates into electrical energy. Agricultural wastes can be applied as low cost organic substrates in these MFC, avoiding the conflict between energy generation and food production, as well as reducing the disposal of waste with high organic load in the environment. Rice husk (RH) is one of the most abundant lignocellulosic crop residues in Brazil and worldwide. Thus, the objective of this study was to evaluate the potential of the use of chemically and enzymatically treated RH as substrate in the production of bioelectricity in a MFC. For this purpose, RH samples were pretreated with dilute solutions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH or NaOH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . The biomass obtained after chemical treatment was submitted to an enzymatic treatment using cellulase, in order to evaluate the susceptibility of the pretreated biomass to the enzymatic action. It was observed that the biomass obtained from the NaOH treatment resulted in the highest release of reducing sugars (RS) after the enzymatic treatment (312,1 mgRS/L). Thus, it was defined to apply the RH pretreated with NaOH, with and without enzymatic treatment, as substrate in a two-chamber MFC (anodic and cathodic), both of 200 mL separated by cation exchange membrane (Nafion®115). Anodic and cathodic electrodes were consisted of carbon fiber cloth and carbon cloth with platinum 0.5 mg/cm<sup>2</sup> layer, respectively. The anode and cathodic chamber were filled with 180 mL of culture medium and 50 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , respectively. The inoculum used as biological agent used in the anode chamber consisted of sludge obtained from a municipal domestic effluent treatment plant. The effect of the heat treatment of the inoculum (80 °C, 15 minutes) was also tested, aiming to test the effect of reducing the activity of methanogenic microorganisms. The potential (volts) across the anode and cathode circuit with an external resistor (1000  $\Omega$ ) in the assembled MFC, was monitored at 30 minutes intervals using a multimeter connected to a personal computer. The total carbohydrate (TC) concentration in the hydrolysate obtained from the three chemical pretreatments was determined, obtaining values equal to  $4212,9 \pm 31,3$ ,  $2184,72 \pm 72,1$  and  $1332,6 \pm 47,0$  mgTC/L in the RH hydrolysates pretreated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH and NaOH/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectively. For this reason, the RH hydrolysates obtained from NaOH and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pre-treatment were also tested as substrates for MFC. Among the four MFC systems tested, using the solid residues from the RH, obtained with NaOH treatment, with and without enzyme, thermally treated inoculum and without treatment, it was

observed that the highest power density (136,7 mW/m<sup>2</sup>) occurred for the MFC fed with 1 g/L of RH, treated with NaOH + cellulase and inoculated with thermally treated sludge. However, this value remained only a few hours. Studies on the hydrolysates of NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as substrate, used at two different concentrations resulted in the observation that the MFC fed with hydrolysate from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment at a concentration of 80 mgTC/L presented the highest power density, 151,96 mW/m<sup>2</sup>. These results demonstrated the feasibility of using chemically pretreated RH with acid or basic solutions as substrate in MFC. Corroborating results reported in the literature, the pre-treatment with NaOH favored the release of RS after enzymatic treatment and therefore bioelectricity production. In addition, the direct relationship between the consumption of reducing sugars and the generation of power density reinforces the need to study a greater variety of substrates in these systems.

**Keywords:** Rice Husk, Microbial Fuel Cell, Renewable Energy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte no Brasil - Ano-base 2016.....	22
<b>Figura 2</b> – Número de artigos com o termo "microbial fuel cell" na base de dados 'Scopus' - Evolução nos últimos 10 anos.....	24
<b>Figura 3</b> – Funcionamento de uma Célula Combustível Microbiológica em sua configuração tradicional.....	25
<b>Figura 4</b> – Configuração de uma CCM de câmara única, com membrana e cátodo a ar. ....	26
<b>Figura 5</b> – Diagrama esquemático modificado de uma CCM tubular com câmara anódica interna e cátodo a ar (vista superior e corte A-A) (a). CCM tubular (b).....	27
<b>Figura 6</b> – Detalhe de uma associação de membrana e eletrodos (MEA), onde os eletrodos criam uma espécie de sanduíche com a membrana. .	29
<b>Figura 7</b> – Efeito do pré-tratamento sobre fibras lignocelulósicas.....	36
<b>Figura 8</b> – Fluxograma do estudo realizado no presente trabalho.....	43
<b>Figura 9</b> – Estação de trabalho utilizada para realização do experimento, com CLP, multímetro e computador como equipamentos para registro dos resultados (a). Detalhe da instalação das 4 CCMs operadas no interior da estufa, à temperatura e agitação controladas, e identificadas como CCM 1,2,3 e 4 (b). ....	48
<b>Figura 10</b> – Captura de tela de operação do software Handy 4000 que armazena os dados obtidos através do multímetro em planilhas Excel. 50	
<b>Figura 11</b> – Sacarificação enzimática das amostras sujeitas aos pré-tratamentos: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, NaOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e controle. ....	58
<b>Figura 12</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 1. ....	60
<b>Figura 13</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 2. ....	62
<b>Figura 14</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 3. ....	63
<b>Figura 15</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 4. ....	64
<b>Figura 16</b> – Remoção de DQO consumida nas CCMs alimentadas com casca de arroz pré-tratada com NaOH.....	66
<b>Figura 17</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM A. ....	68
<b>Figura 18</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM B. ....	69

<b>Figura 19</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM C. ....	70
<b>Figura 20</b> – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM D. ....	71
<b>Figura 21</b> – Curva de polarização para a CCM 4 alimentada com hidrolisado do tratamento químico de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (80 mg/L). ....	72
<b>Figura 22</b> – Remoção de DQO nas CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico de casca de arroz. ....	74
<b>Figura 23</b> – Consumo de açúcares redutores nas CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico de casca de arroz. ....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Produção de arroz e área plantada no Brasil em 2016. ....	22
<b>Tabela 2</b> – Materiais utilizados como eletrodos anódicos em CCMs de diferentes configurações e substratos. ....	31
<b>Tabela 3</b> – Composição da palha de arroz e da casca de arroz. ....	35
<b>Tabela 4</b> – Rendimento de diferentes substratos reportados recentemente em CCMs. ....	35
<b>Tabela 5</b> – Resultados obtidos utilizando algas <i>Laminaria Sacharina</i> em uma CCM. ....	38
<b>Tabela 6</b> – Composição da suplementação de nutrientes adicionada para manutenção do lodo anaeróbio empregado nas CCMs. ....	46
<b>Tabela 7</b> – Composição do meio de cultura utilizado no ânodo com pH 7,0. ....	49
<b>Tabela 8</b> – Solução de metais traço adicionado ao meio. ....	49
<b>Tabela 9</b> – Carboidratos totais iniciais e finais, e teor de lignina insolúvel e solúvel de amostras submetidas aos pré-tratamentos químicos. ....	57
<b>Tabela 10</b> – Caracterização das CCMs alimentadas com casca de arroz pré-tradada de acordo com o item 5.1.1. ....	59
<b>Tabela 11</b> – Demanda química de oxigênio inicial e final ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) em cada um dos ciclos de alimentação, com casca de arroz tratada enzimaticamente (células 3 e 4) não tratada (células 1 e 2). ....	65
<b>Tabela 12</b> – Concentração de carboidratos totais (CT) e seus respectivos desvios padrão (DP), nos hidrolisados produzidos nos pré-tratamentos químicos. ....	67
<b>Tabela 13</b> – Caracterização das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz. ....	67
<b>Tabela 14</b> – Demanda química de oxigênio inicial e final em cada ciclo de alimentação das CCMs com hidrolisados obtidos a partir do tratamento químico da casca de arroz com NaOH (células A e B) e com $\text{H}_2\text{SO}_4$ (células C e D) em $\text{mgO}_2/\text{L}$ . ....	73



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

<b>Abreviatura/Sigla</b>	<b>Descrição</b>
BEN	Balanço Energético Nacional
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CCM	Célula Combustível Microbiológica
CLP	Controlador Lógico Programável
DNS	Método do ácido 3,5- dinitrosalicílico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPAGRI	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GRT	Grupos Redutores Totais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	Internacional Energy Agency
MEA	Associação de Membrana e Eletrodos
MTC	Membrana de Troca Catiônica
NASA	National Aeronautics and Space Administration
RRO	Reação de Redução de Oxigênio

---



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2 ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>25</b>
2.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIOLÓGICAS .....	25
<b>2.1.1 Membranas (Eletrólito sólido) .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1.2 Eletrodos .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.3 Católitos – Receptores de elétrons .....</b>	<b>32</b>
2.2 MICRO-ORGANISMOS ENVOLVIDOS EM CCM.....	32
2.3 PRINCIPAIS SUBSTRATOS UTILIZADOS NAS CCM .....	33
<b>2.3.1 Biomassa Lignocelulósica .....</b>	<b>36</b>
2.3.1.1 Pré-tratamentos.....	37
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>41</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
4.1 PRÉ-TRATAMENTOS NO SUBSTRATO DE CASCA DE ARROZ .....	43
<b>4.1.1 Pré-tratamento químico da casca de arroz - Deslignificação . 43</b>	
4.1.1.1 Tratamento com ácido sulfúrico (T1).....	44
4.1.1.2 Tratamento com hidróxido de sódio (T2).....	44
4.1.1.3 Tratamento com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio (T3).....	44
<b>4.1.2 Tratamento enzimático da casca de arroz - Sacarificação ....</b>	<b>45</b>
4.2 PREPARO DO INÓCULO (LODO ANAERÓBIO).....	45
<b>4.2.1 Adaptação, enriquecimento e tratamento térmico do lodo.....</b>	<b>46</b>
4.3 CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DAS CCMs.....	47

<b>4.3.1 Materiais utilizados na construção das CCMs .....</b>	<b>47</b>
<b>4.3.2 Montagem e operação das CCMs alimentadas com resíduo sólido de casca de arroz .....</b>	<b>49</b>
<b>4.3.3 Montagem e operação das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.1 Determinação do teor de lignina insolúvel na casca de arroz tratada.....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.2 Determinação de Lignina solúvel na casca de arroz .....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.3 Determinação de açúcares redutores pelo método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) .....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.4 Determinação de açúcares totais – Método de antrona .....</b>	<b>53</b>
<b>4.4.5 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) .....</b>	<b>54</b>
<b>4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....</b>	<b>55</b>
<b>4.6 CÁLCULOS ELETROQUÍMICOS .....</b>	<b>55</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1 TRATAMENTO QUÍMICO DA CASCA DE ARROZ.....</b>	<b>57</b>
<b>5.1.1 Tratamento enzimático da casca de arroz pré-tratada .....</b>	<b>57</b>
<b>5.2 AVALIAÇÃO DE CCMs PARA PRODUÇÃO DE BIOELETRICIDADE A PARTIR DE CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADA .....</b>	<b>58</b>
<b>5.2.1 Geração com casca de arroz tratada quimicamente com NaOH .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2.1.1 CCM 1 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada quimicamente, sem tratamento enzimático e inóculo sem tratamento térmico .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2.1.2 CCM 2 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada química e enzimaticamente, inóculo sem tratamento térmico .....</b>	<b>61</b>

5.2.1.3 CCM 3 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada quimicamente, sem tratamento enzimático, e inóculo com tratamento térmico.....	62
5.2.1.4 CCM 4 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada química e enzimaticamente, inóculo com tratamento térmico.....	63
<b>5.2.2 Consumo do substrato (Variação de DQO) nas CCMs alimentadas com casca de arroz pré-tratada .....</b>	<b>65</b>
<b>5.3 AVALIAÇÃO DE CCMs PARA PRODUÇÃO DE BIOELETRICIDADE A PARTIR DE HIDROLISADO OBTIDO DO TRATAMENTO QUÍMICO DE CASCA DE ARROZ .....</b>	<b>66</b>
<b>5.3.1 Carboidratos totais no hidrolisado obtido pós-tratamentos químicos da casca de arroz.....</b>	<b>66</b>
<b>5.3.2 Geração com hidrolisado resultante do tratamento químico da casca de arroz .....</b>	<b>68</b>
5.3.2.1 CCM A – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com NaOH (Concentração 1 - 20 mgCT/L) .....	68
5.3.2.2 CCM B – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com NaOH (Concentração 2 – 40 mgCT/L).....	69
5.3.2.3 CCM C – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Concentração 1 – 40 mgCT/L).....	70
5.3.2.4 CCM D – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Concentração 2 – 80 mgCT/L).....	71
<b>5.3.3 Consumo do substrato (Variação de DQO) nas CCMs alimentadas com hidrolisado .....</b>	<b>73</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>77</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE A – Registro de dados obtidos das CCMs alimentadas com biomassa sólida (Trecho entre 2º e 3º dia).....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE B - Registro de dados obtidos das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico (Trecho entre 2º e 3º dia)</b>	<b>97</b>

<b>APÊNDICE C - Curva padrão de glicose para determinação de açúcares redutores pelo método DNS.....</b>	<b>101</b>
<b>APÊNDICE D - Curva padrão de determinação de carboidratos totais pelo método de antrona.....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE E - Curva padrão para a determinação de DQO.....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

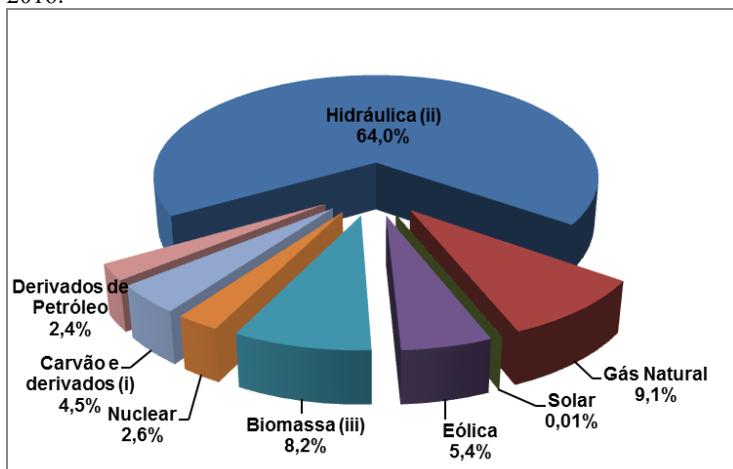
Os crescentes danos ambientais causados pela emissão de gases poluentes tornam-se cada vez mais aparentes no dia a dia de toda a população. Com as mudanças climáticas globais, provocadas pela emissão de gases de efeito estufa, oriundos da queima de combustíveis fósseis e as suas consequências, torna-se indispensável a busca por fontes e modelos alternativos de produção de energia. Apesar de toda a divulgação acerca do uso de combustíveis fósseis, o petróleo continua a ser o combustível mais consumido, representando 32,9% do consumo global em 2016 (WORLD ENERGY COUNCIL, 2016). A partir deste cenário, a opção por tecnologias mais eficientes e que reduzam os danos ambientais se torna emergencial.

O mundo globalizado e as evoluções constantes entram em contraste com a precariedade e exclusão de alguns povos. Números do Energy Access Outlook (IEA, 2017) apontam que aproximadamente 1,1 bilhões de pessoas não possuíam acesso à energia elétrica em 2016. Para que se atinja 100% da população, estima-se que os investimentos em energias renováveis devem chegar a 36% da produção global, reforçando a necessidade de aportes nesta área (BANCO MUNDIAL, 2013).

No contexto nacional, o setor energético ainda carece de grandes melhorias. Como pode ser observado na Figura 1, o Brasil tem sua matriz energética fundamentada na exploração de seus recursos hídricos, com pequenas participações de outras fontes renováveis.

Com a necessidade de explorar outras fontes de energia, o interesse na utilização de resíduos de agricultura vem aumentando constantemente em todo o mundo. Esta alternativa evita o conflito entre a geração de energia e a produção de alimentos, tendo em vista que somente os rejeitos são utilizados. Entre estes resíduos, chamados de biomassa, a casca e a palha de arroz se transformaram em fontes vitais de energia renovável, devido principalmente a sua ampla disponibilidade, e aos avanços tecnológicos relacionados a conversão de biomassa em energia (LIM et al., 2012).

**Figura 1** – Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte no Brasil - Ano-base 2016.



**Fonte:** Balanço Energético Nacional – BEN 2017; Elaboração EPE

Notas:

i) Inclui gás de coqueira;

ii) Inclui importação de eletricidade;

iii) Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações.

O arroz é um dos grãos mais cultivados e consumidos no mundo, com produção anual estimada de 731 milhões de toneladas (HASSAN et al., 2014). O Brasil conta atualmente com uma produção de aproximadamente 10,6 milhões de toneladas por ano, sendo que tem sua produção concentrada principalmente na região sul, como pode ser observado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Produção de arroz e área plantada no Brasil em 2016.

Local	Área plantada (ha)	Produção (ton)
<b>Brasil</b>	1.904.220	10.648.687
<b>Região Sul</b>	1.235.519	8.709.722
<b>Santa Catarina</b>	147.436	1.050.859

**Fonte:** adaptado de Levantamento Sistemático da produção Agrícola - IBGE (1986-2016) e elaborado na Embrapa Arroz e Feijão por Osmira Fátima da Silva (SILVA, O. F. da), em setembro/2017.

Segundo Lim et al. (2012), a casca de arroz compõe entre 20 e 33% do peso total do arroz com casca. Tomando estes valores juntamente com

os apresentados por Hassan et al. (2014), a produção mundial de casca de arroz gira entorno de 146 a 241 milhões de toneladas por ano.

A região de Araranguá, onde está inserida a proposta de estudo, é a maior produtora de arroz do estado de Santa Catarina, contando com aproximadamente 30% de toda a área plantada. A produção na safra 2015/2016 atingiu 364 mil toneladas, gerando entre 73 e 120 mil toneladas de casca nesta região (EPAGRI/SC, 2016).

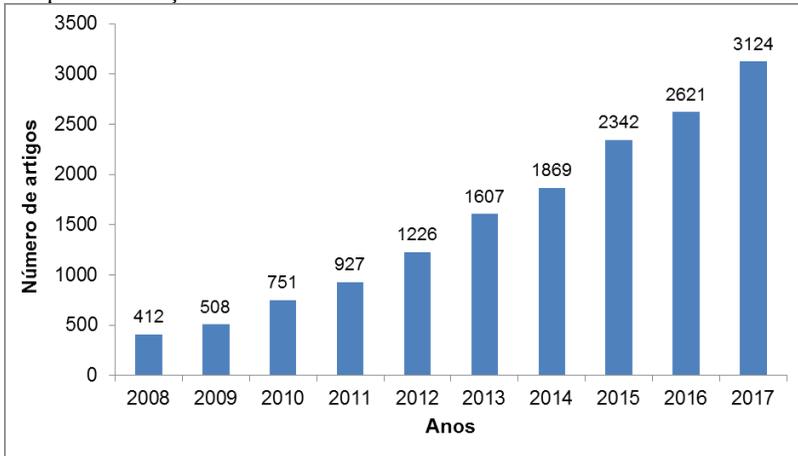
Em contrapartida à geração de resíduos, a utilização de tecnologias que possam promover uma melhor destinação aos mesmos é crescente. Dentre estas, as células combustíveis microbiológicas (CCMs) vem participando cada vez mais das produções científicas neste assunto. O trabalho com CCM exige conhecimentos de diversas áreas científicas e de engenharia, desde microbiologia e eletroquímica aos materiais constituintes. Assim, é necessária a interdisciplinaridade para que os estudos avancem (LOGAN et al., 2006).

O primeiro relato acerca da geração de energia através da utilização de bactérias foi realizado por Potter (1911). Porém, somente 50 anos após os primeiros resultados foi que a tecnologia começou a tomar popularidade, quando a National Aeronautics and Space Administration – NASA demonstrou interesse em transformar lixo orgânico em eletricidade para voos espaciais (SHUKLA et al., 2004). Nas últimas décadas, cresceu o interesse neste assunto, sendo que entre 1998 e 2008 o número de publicações relacionadas a área aumentou aproximadamente 60 vezes (PANT et. al, 2010). Na Figura 2 é apresentada a evolução no número de artigos com o termo “*microbial fuel cell*” encontrados na base de dados ‘Scopus’ nos últimos 10 anos, evidenciando um crescimento linear destas publicações.

Como já destacado, a região de Araranguá é a maior produtora de arroz do estado de Santa Catarina, e conseqüentemente, são gerados inúmeros resíduos relacionados a esta atividade agrícola. Um destes resíduos é a casca de arroz, que muitas vezes não encontra uma destinação adequada.

Em todo o mundo, os resíduos gerados pelo cultivo de arroz trazem dificuldades para o ciclo produtivo. Na Tailândia, onde o arroz é a principal cultura de cultivo, Tipayarom e Oanh (2007) aplicaram um questionário que apontou que mais de 90% das propriedades produtoras de arroz realizavam queimas de palha em céu aberto na alta safra. Situação que também ocorre muitas vezes com a casca.

**Figura 2** – Número de artigos com o termo "microbial fuel cell" na base de dados 'Scopus' - Evolução nos últimos 10 anos.



**Fonte:** Scopus, Janeiro/2018.

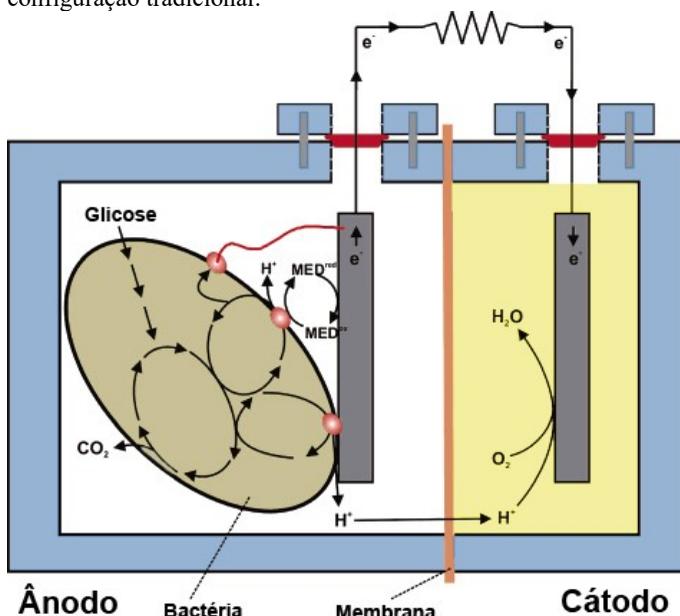
A casca de arroz pode ser utilizada como substrato na geração de energia em uma CCM, alcançando valores próximos aos gerados por outros substratos ligno-celulósicos já apresentados na literatura.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIOLÓGICAS

As CCMs são sistemas que utilizam bactérias como biocatalisadores para a oxidação de matéria orgânica ou inorgânica para a geração de energia. Para isso, as bactérias presentes na câmara do ânodo liberam elétrons a partir do substrato, e os mesmos são transferidos para o eletrodo ânodo (eletrodo de pólo negativo). Ao mesmo tempo, são liberados íons cátions que migram através de uma membrana para a câmara do cátodo, onde ocorre a redução de um material oxidante. Esta membrana permite somente a passagem de cátions, impedindo a transferência de elétrons e gases entre as câmaras. A corrente elétrica é criada a partir da ligação com materiais condutores entre os dois eletrodos, através de uma resistência externa ou carga, como pode ser observado na Figura 3 (LI et al. 2009; LOGAN et al., 2006).

**Figura 3** – Funcionamento de uma Célula Combustível Microbiológica em sua configuração tradicional.

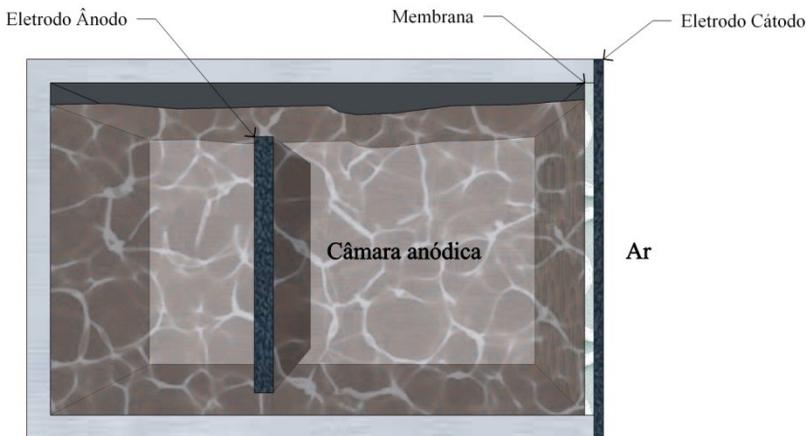


Fonte: adaptado de LOGAN et al., 2006.

De acordo com Logan (2007, p.85), para estudos laboratoriais, várias arquiteturas de CCMs podem ser empregadas. Em experimentos que visam determinar a viabilidade de geração de energia com substratos ou inóculos específicos, os modelos de duas câmaras podem ser considerados os mais adequados.

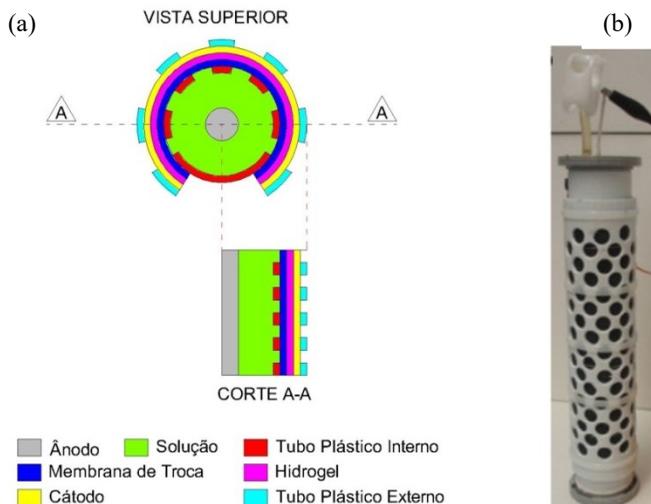
Apesar da configuração apresentada anteriormente, com duas câmaras, ser a mais comum, outros modelos de CCMs foram desenvolvidos, como câmara única e tubular. Diferentemente dos sistemas de duas câmaras, o cátodo de uma CCM de câmara única está diretamente exposto ao ar, o que também acontece em um sistema tubular, onde o ânodo é o componente interno envolto em outras camadas que formam um cilindro, com o cátodo a ar, como pode ser observado no diagrama esquemático apresentado nas Figuras 4 e 5 (LEONG et al., 2013). Catal et al. (2008a) utilizaram uma CCM de câmara única com capacidade para 12 mL com ânodo e cátodo postos em paralelo nas extremidades da mesma. Karluvali et al. (2015) demonstraram a utilização de uma CCM tubular com câmara anódica de 250 mL e cátodo a ar com uma haste helicoidal.

**Figura 4** – Configuração de uma CCM de câmara única, com membrana e cátodo a ar.



**Fonte:** adaptado de LEONG et al., 2013.

**Figura 5** – Diagrama esquemático modificado de uma CCM tubular com câmara anódica interna e cátodo a ar (vista superior e corte A-A) (a). CCM tubular (b).



**Fonte:** (a) adaptado de LEONG et al., 2013; (b) FANGZHOU et al., 2011.

A corrente máxima e o desempenho em uma CCM dependem de vários fatores, como: (a) o *design*, que determina a resistência interna e perdas eletroquímicas; (b) perdas de ativação, originadas com a dificuldade de transportar os elétrons; (c) tipo, concentração e oxidação de substratos na câmara anódica; (d) classe e atividade dos microorganismos; (e) presença e permeabilidade da membrana trocadora de cátions; (f) tipo, área e condutividade dos eletrodos; (g) fornecimento e consumo de oxigênio no cátodo; (h) força iônica e pH (BOROLE et al., 2011; SHARMA e LI, 2010).

Hassan et al. (2014) utilizaram uma CCM de duas câmaras do tipo H, sendo o ânodo anaeróbico e o cátodo arejado. As duas câmaras foram construídas unindo dois frascos com um tubo de vidro, onde a membrana trocadora de cátions do tipo Nafion 117 foi inserida. Os eletrodos de papel carbono com 10 cm<sup>2</sup> cada foram colocados em cada uma das câmaras e ligados por fios, a fim de conectar o circuito. Miran et al. (2016) construíram uma CCM retangular de câmara dupla, com cada câmara medindo 8 x 5 x 5 cm (AxLxC) e separadas por membrana Nafion 117. Os eletrodos ânodo e cátodo possuíam 25 cm<sup>2</sup> de área superficial, e eram feltros de carbono e tecido de carbono com platina, respectivamente.

Sistemas semelhantes também são reportados por Thygesen et al. (2009), Liu et al. (2015), Nor et al. (2015) e Jablonska, Rybarczyk, Lieder (2016).

### 2.1.1 Membranas (Eletrólito sólido)

Na construção e operação de CCMs as membranas separadoras são um dos principais componentes, e influenciam diretamente no custo geral e densidade de potência produzida. Elas podem representar aproximadamente 40% do custo de uma célula (RAHIMNEJAD e ADHAMI, 2015). O tipo mais utilizado neste segmento são as membranas de troca catiônica (MTC), que permitem a passagem de cátions da câmara do ânodo ao cátodo, enquanto restringem a difusão de gases e a passagem de elétrons, mantendo o contato elétrico entre os compartimentos. Dentre estas se destacam Hyflon®, Zirflon®, Ultrex® CMI 7000 e Nafion®, sendo a última com maior representatividade na bibliografia (LEONG et al., 2013). De acordo com a fabricante (The Chemours Company, DE, EUA), as MTC Nafion® são películas não reforçadas com base em um copolímero de ácido perfluoro sulfônico/politetrafluoretileno quimicamente estabilizado na forma ácida ( $H^+$ ), o que viabiliza a sua utilização como eletrólito sólido em CCMs, fazendo o transporte seletivo de íons cátions através da mesma. Rozendal, Hamelers e Buisman (2006) destacam que as membranas Nafion® também transportam cátions que não sejam  $H^+$ , como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ , e  $Mg^{2+}$ , que estão presentes em concentrações  $10^5$  vezes maiores nas CCMs do que os íons  $H^+$ .

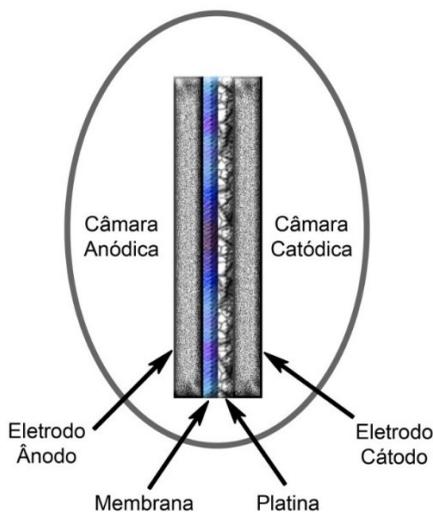
A utilização de MTC ainda impõe questões desfavoráveis ao desenvolvimento das CCMs, como a alta temperatura de operação ótima, aumento da resistência interna, incrustação de biofilme, e principalmente o alto custo deste componente. Além disso, a degradação das mesmas também é um ponto a ser observado em operações de longo prazo. Considerada uma solução para estes problemas, as células combustíveis sem membranas facilitam a troca de cargas entre os eletrodos, diminuindo a resistência interna do sistema, mas também elevam a difusão do oxigênio e a incrustação de microrganismos no cátodo, reduzindo drasticamente a densidade de potência produzida em períodos maiores de operação. Com isso, a maioria das CCMs reportadas na literatura são sistemas com duas câmaras e MTC Nafion®, que apesar de possuir alto custo, ainda alcança os melhores desempenhos (WANG et al., 2010; LEONG et al., 2013).

Yan, Yang e Yuan (2015) realizaram pré-tratamento em uma membrana Nafion® 117 por ebulição em  $H_2O_2$  (30% V/V) e água deionizada, seguido por imersão em 0,5 M de  $H_2SO_4$  e posteriormente em

água deionizada, cada processo demandando 1 hora. Esta mesma membrana pré-tratada ficou armazenada em água deionizada até ser utilizada. Tratamentos semelhantes no mesmo tipo de membrana são reportados por Nor et al. (2015) e Miran et al. (2016). Apesar destes trabalhos não apresentarem quais melhorias os tratamentos realizados nas membranas proporcionaram, Ghasemi et al. (2013b) destacaram que a densidade de potência foi 2 vezes maior na CCM equipada com membrana Nafion® 117 pré-tratada.

O sistema apresentado por Min et al. (2015) utiliza uma configuração onde a membrana está associada com os eletrodos do ânodo e do cátodo. Este tipo de membrana é conhecida como associação de membrana e eletrodos (MEA), e seus componentes são colocados um ao lado do outro, como é exemplificado na Figura 6. Dentre outros materiais e configurações estudados para utilização como MTC em CCMs, destaca-se o trabalho de Winfield et al. (2016), que através de uma extensa revisão, concluíram que a cerâmica é um material ideal para avanços nesta área. A pesquisa aponta que o material tem desempenho comparável com as membranas comerciais, mas com custo muito menor.

**Figura 6** – Detalhe de uma associação de membrana e eletrodos (MEA), onde os eletrodos criam uma espécie de sanduíche com a membrana.



**Fonte:** adaptado de MIN et al., 2012.

## 2.1.2 Eletrodos

Os eletrodos são as estruturas responsáveis pela interceptação e condução dos elétrons de uma câmara a outra da célula combustível. A sua ligação através de fios metálicos gera o circuito elétrico que é o responsável pela geração de energia elétrica. Entre os fatores que podem afetar o desempenho das CCMs, o material dos eletrodos é o mais significativo, principalmente na câmara catódica, onde os mesmos podem ser tornar grandes limitantes (GHASEMI et al., 2013a; WINFIELD et al., 2016).

Embora os eletrodos a base de platina (Pt) possuam alta atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio (RRO), estes componentes são intolerantes a CO, o que pode ser uma grande desvantagem na utilização de biomassa como substrato. O custo destes eletrodos também contribui para a inviabilização dos sistemas, chegando a representar 50% do custo total (BEN LIEW et al., 2014). O desenvolvimento de novos tipos de materiais para os eletrodos contribui para a redução dos custos e viabilização da tecnologia. Os eletrodos de grafite, feltro de grafite, papel de carbono e tecido de carbono, além dos polímeros, são cada vez mais utilizados, e são representantes dos materiais que devem substituir gradativamente os convencionais a base de platina (DU, LI e GU, 2007; GHASEMI et al., 2013a).

Quando relacionados aos materiais anódicos, os eletrodos devem possuir biocompatibilidade forte com os microrganismos presentes na câmara, boa condutividade elétrica e estabilidade química. Outra característica necessária é de não serem corrosivos, entretanto o cobre não pode ser utilizado por ser tóxico às bactérias, impedindo sua utilização como fio condutor. Os materiais mais utilizados como eletrodos nestas condições são compostos por carbono e grafite, sendo que os tecidos de grafite vêm alcançando melhores resultados (LOGAN et al., 2006; BEN LIEW et al., 2014).

Liu et al. (2015) realizaram experimentos com eletrodo de feltro de fibra de carbono embebido com acetona, lavado com água deionizada e tratado termicamente a 450 °C durante 30 minutos antes de sua utilização. Além deste, outros trabalhos também desenvolveram estruturas semelhantes. Jablonska, Rybarczyk, Lieder (2016) trabalharam com eletrodos de feltro de grafite revestidos com catalisador Pt em uma concentração de 0,5 mgPt/cm<sup>2</sup>. Yan, Yang e Yuan (2015) realizaram o mesmo revestimento em eletrodos de tecido de carbono sem nenhum tratamento anterior. Este procedimento comum aos dois estudos é apresentado por Cheng, Liu e Logan (2006). Thygesen et al. (2009)

instalaram em sua CCM eletrodos de papel de carbono com dimensões de 3 x 8 cm, bem como Wang, Chen e Huang (2010) utilizaram eletrodos de grafite com 5 x 4 cm. Uma compilação destes e de outros trabalhos são apresentados na Tabela 2, destacando-se os eletrodos utilizados no ânodo das CCMs.

**Tabela 2** – Materiais utilizados como eletrodos anódicos em CCMs de diferentes configurações e substratos.

<b>Configuração</b>	<b>Substrato</b>	<b>Eletrodo Anódico</b>	<b>Densidade de Potência (mW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Tipo H	Hidrolisado de palha de colza (ou canola)	Feltro de grafite	54	JABLONSKA, RYBARCZYK, LIEDER (2016)
Cátodo Submersível	Acetato	Papel carbono hidrofílico	110	MIN et al. (2012)
Câmara Única (Cátodo a ar)	Acetato	Escova de grafite	940	HUTCHINSON, TOKASH, LOGAN (2011)
Câmara Única (Cátodo a ar)	Etanol	Tecido de carbono hidrofílico	302	SHARMA e LI (2010)
LTipo H	Hidrolisado de espiga de milho	Tecido de carbono hidrofílico não-tratado	6,7	YAN, YANG, YUAN (2015)
Tipo H	Glicose	Papel carbono	32	THYGESEN et al. (2009)
Câmara Dupla Retangular	Meio de nutrientes	Tecido de grafite de carbono	547	WANG, CHEN, HUANG (2010)

Na construção de CCMs, a ligação entre os eletrodos é feita por fios metálicos. Estes materiais não podem ser corrosivos, tão pouco tóxicos aos micro-organismos presentes na câmara anódica. Metais inertes como a platina, o ouro e o titânio são estáveis, porém caros. Outros metais foram estudados, mas ainda não se encontrou substitutos com as

características necessárias (WANG et al., 2011). Em sua maioria, os trabalhos envolvendo a montagem e funcionamento de CCMs utiliza fios de titânio para realizar a ligação entre os eletrodos. Reiche e Kirkwood (2012) conectaram os eletrodos de tecido de carbono em uma célula de tipo H com fios de titânio de 0,5mm. Gadhamshetty et al. (2013) e Karluvali et al. (2015) também realizaram a conexão do circuito com fios de titânio.

### 2.1.3 Católitos – Receptores de elétrons

Ao lado do oxigênio, o católito químico mais utilizado em CCMs é o ferricianeto, ou hexaferricianeto,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ . Ele possui um potencial padrão de 0,361 V, é altamente solúvel em água, e não requer um metal precioso no eletrodo catódico, como a platina. De acordo com Logan (2007, p.34), apesar de o oxigênio apresentar um potencial teórico maior (1,229 V) que o ferricianeto, os testes utilizando ferricianeto demonstraram geração de energia muito maior do que aqueles realizados com oxigênio, sendo assim, na prática os potenciais alcançados utilizando oxigênio são muito inferiores aos valores teóricos. Isso pode ser explicado pela baixa concentração de oxigênio no ar atmosférico e na água, assim a disponibilidade do mesmo na superfície do eletrodo é muito menor quando comparado com uma solução saturada de ferricianeto. Em testes realizados com CCMs de câmara dupla, Oh e Logan (2006) obtiveram gerações de energia 1,5 à 1,8 vezes maior utilizando ferricianeto no compartimento catódico, em comparação aos valores gerados utilizando oxigênio dissolvido. Oh, Min e Logan (2004) relataram um aumento de 50-80 % na densidade de potência gerada em uma CCM de duas câmaras, e com isso concluíram que esta diferença resulta de uma maior eficiência da transferência de massa utilizando o ferricianeto.

## 2.2 MICRO-ORGANISMOS ENVOLVIDOS EM CCM

Muitos micro-organismos possuem a capacidade de degradar matéria orgânica e transferir elétrons do interior de suas células para os eletrodos em CCMs. Estes biocatalisadores anódicos das CCMs podem ser utilizados como culturas puras ou mistas (DU, LI, GU, 2007; REICHE, KIRKWOOD, 2012). A utilização de bactérias exoeletrogênicas como catalisadores é amplamente preferida, uma vez que mediadores exógenos limitam a sustentabilidade das CCMs. Logan (2007) afirma que a atividade exoeletrogênica tem sido amplamente documentada nas espécies de *Geobacter* e *Shewanella*. Além destes,

Rezaei et al. (2009) incluem os gêneros *Rhodofera*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Geopsychrobacter*, *Desulfuromonas*, *Desulfobulbus*, *Clostridium*, *Geothrix*, *Ochrobactrum* e *Rhodopseudomonas* na lista de promissores produtores de eletricidade em CCMs.

O uso de culturas mistas em CCMs apresenta vantagens sobre as culturas puras, quais sejam: 1) favorecem a condução de processos contínuos; 2) apresentam a diversidade microbiana que possibilita a utilização de diferentes substratos; e 3) os efeitos das oscilações das condições do processo são minimizados pela adaptação da microbiota presente. Porém, o sucesso da produção de eletricidade dependerá do enriquecimento dos microrganismos que compõem o lodo anaeróbio em micro-organismos exoeletrogênicos. Pré-tratamentos de culturas mistas têm sido utilizados para a seleção e enriquecimento de grupos específicos de bactérias produtoras de elétrons e para a inibição de arqueas metanogênicas, consumidoras de elétrons (YUSOFF et al., 2013). A maneira mais eficaz de aumentar o crescimento microbiano eletrogênico a partir da cultura anaeróbica mista é restringir ou encerrar o processo de metanogênese, estimulando a eletrogênese. Assim, o inóculo anaeróbio misto deve ser pré-tratado antes da aclimação para suprimir os metanogênicos. Este pré-tratamento do inóculo deve permitir o enriquecimento seletivo de um grupo específico de bactérias. Vários métodos de pré-tratamento têm sido empregados em uma variedade de culturas mistas para a inibição de metanogênicos, como aquecimento, tratamento ácido ou alcalino, infravermelho, congelamento, etc. (MOHAN et al., 2008).

Alguns estudos mostram que a densidade do biofilme e as comunidades bacterianas aderidas ao anodo têm efeito direto no desempenho e produção de energia em CCMs. Outro ponto afetado principalmente pelo tipo de inóculo e substrato, além de características estruturais das CCMs, é o tempo de início da geração de eletricidade, que pode variar de 4 a 103 dias. Apesar disso, grande parte dos recentes esforços para otimização destes sistemas tem sido focado em modificações na arquitetura das CCMs ou materiais de eletrodos e MTCs, com poucas investigações nos inóculos, que podem ter maiores impactos no rendimento (BARANITHARAN et al., 2015; MALVANKAR, LOVLEY, 2012; SUN et al., 2016; WANG et al., 2009).

## 2.3 PRINCIPAIS SUBSTRATOS UTILIZADOS NAS CCM

Os substratos são importantes para todo processo biológico, pois funcionam como fontes de nutrientes para a evolução dos microrganismos

envolvidos. Em CCMs, o substrato é considerado um dos fatores biológicos mais importantes, e que pode afetar a geração de eletricidade (LIU et al., 2009). Uma grande variedade de substratos pode ser utilizada em CCMs para a geração de eletricidade, desde compostos puros até misturas complexas de materiais lignocelulósicos e matéria orgânica presente em águas residuárias. A comparação entre o desempenho de diferentes tipos de substratos em CCMs é dificultada devido às diversas condições operacionais, área de superfície e tipo de eletrodos, tipo de inóculo, dentre outros (PANT et al., 2010; PANDEY et al., 2016).

Pant et al. (2010) concluíram através de um trabalho de revisão focado nos substratos utilizados em CCMs, que nos anos iniciais do desenvolvimento da tecnologia, substratos simples como o acetato e a glicose eram comumente usados. Porém nos anos mais próximos da divulgação do trabalho, muitos pesquisadores estavam usando substratos não convencionais, principalmente, com o objetivo de utilizar biomassa ou tratar águas residuárias, além de melhorar a produção das CCMs. Du, Li e Gu (2007) afirmam que vários tipos de águas residuárias, como resíduos sanitários, águas residuárias de processamento de alimentos, de suínos e milho, contêm energia sob a forma de matéria orgânica biodegradável.

Uma forma atrativa de substrato abundante e renovável que deve ser considerada para operação de CCMs é a biomassa. A biomassa é composta principalmente de polissacarídeos, como por exemplo, celulose, amido, quitina, sendo que a celulose é o biopolímero mais abundante encontrado na biosfera. A biossíntese anual de celulose no ambiente terrestre é estimada em 100 bilhões de toneladas secas (PERCIVAL ZHANG, HIMMEL, MIELENZ, 2006; AHMAD et al., 2013; TOCZYŁOWSKA-MAMÍNSKA et al., 2015). Como a ocorrência natural de celulose é cristalina, apenas com uma pequena parte de regiões amorfas, sua utilização é comprometida. Para a conversão direta de celulose em eletricidade em CCMs, os microrganismos devem ser capazes de degradar a celulose anaerobiamente no compartimento anódico, além de serem exoeletrogênicas (REZAEI et al., 2009).

Catal et al. (2008a) demonstraram que todos os monossacarídeos gerados diretamente a partir da hidrólise de biomassa lignocelulósica foram boas fontes de geração de eletricidade em CCMs, assim como Catal et al. (2008b) apresentaram a utilização de poliálcoois originados de mesma origem, e com rendimentos semelhantes. Hassan et al. (2014) demonstraram que a utilização de palha de arroz como substrato em uma célula combustível microbiana, inoculada com cultura mista de bactérias, possui potencial para a geração de energia. Seus resultados obtiveram

valores similares a outros estudos que utilizaram materiais lignocelulósicos, e foram superiores a experimentos em que o substrato era constituído de substâncias puras, como glicose e xilose.

Partindo deste pressuposto, uma investigação sobre a utilização de casca de arroz como substrato em CCMs pode vir a alcançar resultados semelhantes aos conquistados pela palha. Já que além de estes resíduos serem originados de uma mesma cultura, a sua composição é semelhante, como destacado na Tabela 3.

**Tabela 3** – Composição da palha de arroz e da casca de arroz.

<b>Biomassa</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemi-celulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Outros (%)</b>
Palha de arroz	32,0	35,7	22,3	10,0
Casca de arroz	28,6	28,6	24,4	18,4

**Fonte:** adaptado de WORASUWANNARAK, SONOBE, TANTHAPANICHAKOON, 2007.

Além dos exemplos citados, foram comparados os substratos, características e resultados de alguns experimentos utilizando CCMs (Tabela 4).

**Tabela 4** – Rendimento de diferentes substratos reportados recentemente em CCMs.

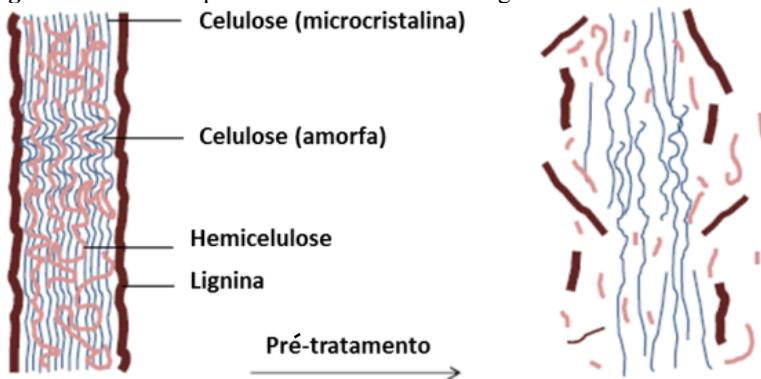
<b>Substrato</b>	<b>Tipo de CCM</b>	<b>Volume câmaras (mL)</b>	<b>Densidade Potência (mW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Casca de limão	Duas câmaras	200	371 ± 30	MIRAN et al., 2016
Hidrolisado de palha de trigo	Duas câmaras	300	148	THYGESEN et al., 2011
Glicose	Câmara única	12	2160	CATAL et al., 2008a
Galactitol	Câmara única	12	2650	CATAL et al., 2008b
Palha de arroz	Duas câmaras	200	146	HASSAN et al., 2014
Furfural	Duas câmaras	18	361	LUO et al., 2010
Efluentes da fabricação de óleo de palma	Duas câmaras	100	481,26	NOR et al., 2015

Neste contexto, o trabalho procura ampliar a gama de opções para a utilização de CCMs, e assim contribuir com o meio científico na difusão desta tecnologia. Já no âmbito socioambiental, o estudo visa apresentar uma finalidade para a casca de arroz gerada na região de Araranguá-SC, para minimizar os impactos causados pela cultura do arroz.

### 2.3.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (MORA-PALE et al., 2011). Sua composição específica depende da fonte da biomassa. A disposição destes componentes no interior da biomassa torna a sua estrutura extremamente complexa (ALVIRA et al., 2010). Apenas celulose e hemicelulose podem ser convertidas em açúcares fermentáveis. A recuperação destes componentes a partir da biomassa requer algum tipo de pré-tratamento (OHARA, 2003; MOISER et al., 2005; KARKI et al., 2011). Através do processo de pré-tratamento separa-se a lignina que envolve as moléculas de celulose (Figura 7). O polímero hemicelulose que une as moléculas de celulose para a formação das fibras é geralmente separado durante o pré-tratamento. O pré-tratamento pode, também, quebrar algumas das moléculas de celulose, em particular nas regiões amorfas. A remoção da lignina e da hemicelulose permite um melhor acesso às moléculas de celulose nos passos subsequentes de sua hidrólise (BALAT, 2011; ALVIRA et al., 2010).

**Figura 7** – Efeito do pré-tratamento sobre fibras lignocelulósicas.



Fonte: adaptado de KUMAR et al., 2009.

Vários processos de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica tem sido estudados visando tornar a celulose e a hemicelulose mais disponíveis para os processos que são usados para a conversão destes polímeros em açúcares fermentáveis. Estes incluem pré-tratamentos físicos (redução de tamanho, aplicação de vapor, água quente, explosão de vapor), métodos químicos (ácidos, álcalis, líquidos iônicos), tratamentos biológicos e suas combinações (ALVIRA et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2007; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; KUMAR et al., 2009; NIKOLIĆ et al., 2011). De fato, até o momento, não existe um único pré-tratamento estabelecido como um método preferido. Isso ocorre, em parte, porque a composição e organização estrutural e polimérica da biomassa lignocelulósica é diferente e dependente das fontes.

### 2.3.1.1 Pré-tratamentos

O pré-tratamento é um dos passos mais dispendiosos de conversão bioquímica de biomassa lignocelulósica, sendo responsável por até 40% do custo total de processamento (LYND, 1996). Além disso, afeta fortemente o processamento e os custos associados ao processo, incluindo a hidrólise enzimática.

O pré-tratamento com um composto alcalino tal como NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ , e hidrazina anidra amoníaco causa inchaço de biomassa, o que aumenta a área de superfície interna da biomassa, e diminui tanto o grau de polimerização, como a cristalinidade da celulose. São exemplos eficientes de tratamento de biomassa lignocelulósica os tratamentos alcalinos.

O tratamento alcalino rompe a estrutura de lignina e quebra a ligação entre a lignina e as frações de carboidratos da biomassa lignocelulósica, tornando, assim, os carboidratos da heteromatriz mais acessíveis. A reatividade de polissacarídeos restantes aumenta à medida que a lignina é removida. Grupos acetil e ácidos (como ácido urônico) presentes na hemicelulose e que diminuem a acessibilidade das enzimas à celulose também são removidos por pré-tratamentos alcalinos (CHANDRA et al., 2007; GALBE e ZACCHI, 2007; MOSIER et al., 2005). Pré-tratamento alcalino é mais eficaz quando a biomassa apresenta baixo teor de lignina, como nos resíduos agrícolas. Processos de pré-tratamento alcalino utilizam temperaturas e pressões mais baixas do que outras tecnologias. O pré-tratamento alcalino pode ser efetuado em condições ambientes, mas os tempos de pré-tratamento são da ordem de horas ou dias, em vez de minutos ou segundos, como no caso do

tratamento ácido. Em comparação com os processos ácidos, processos alcalinos causam menos degradação dos açúcares.

O peróxido de hidrogênio é o agente oxidante mais vulgarmente empregado no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. Estudos têm mostrado que o tratamento com peróxido de hidrogênio da biomassa lignocelulósica levam a formação de radicais hidroxila que degradam a lignina e levam a formação de produtos de baixo peso molecular. A remoção de lignina leva à exposição da celulose e hemicelulose favorecendo a posterior hidrólise enzimática. O rendimento da hidrólise enzimática pode ser tão elevada quanto 95% (HAMMEL et al., 2002; BANERJEE et al., 2009; BANERJEE et al., 2011). Tratamento químico ( $H_2O_2$ ) combinado com tratamento biológico com *Pleurotus ostreatus* (fungo produtor de celulase) de casca de arroz foi realizado por Yu et al. (2009). Os autores observaram que os pré-tratamentos combinados levaram a aumentos significativos da degradação da lignina.

Gadhamshetty et al. (2013) realizaram um estudo comparativo da utilização de dois tipos de pré-tratamentos em biomassa de algas. Parte do substrato foi tratado em um aparelho de micro-ondas à 750 W durante 20 minutos, uma segunda amostra foi colocada em autoclave à 131 °C e 1,5 atm por 15 minutos. Ambas amostras tiveram melhorias em relação ao substrato não-tratado, e ficaram abaixo dos valores obtidos em um controle utilizando glicose (Tabela 5). Jablonska, Rybarczyk, Lieder (2016) utilizaram 3 diferentes combinações de tratamentos hidrotérmicos, enzimáticos e por micro-ondas, e destacaram o melhor rendimento das combinações dos tratamentos térmicos e enzimáticos.

**Tabela 5** – Resultados obtidos utilizando algas *Laminaria Saccharina* em uma CCM.

Amostra	Circuito aberto (V)	Densidade Potência ( $mW/m^2$ )	Remoção de DQO (%)
Autoclave	0,63	218	88
Microondas	0,65	118	65
Não-tratado	0,64	86	60
Glicose	0,67	393	50

**Fonte:** GADHAMSHETTY et al., 2013.

Apesar de apresentarem melhorias no desempenho dos substratos, a realização de pré-tratamentos nos mesmos ainda é pouco presente nos estudos relacionados às CCMs. Isso pode ser justificado pelos elevados custos energéticos empregados nestes processos, sendo que o retorno é

baixo. Desta forma, surge a necessidade de trabalhos que sugiram tratamentos com melhor custo-benefício. Toczyłowska-Mamińska et al. (2015) apresentam em seu trabalho a utilização de *Enterobacter cloacae* isolado do intestino de térmitas como agente degradador de biomassa lignocelulósica sem nenhum tipo de pré-tratamento. Este estudo aponta seu foco para o emprego de microrganismo possivelmente capazes de degradar compostos complexos, evitando o pré-tratamento.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade do uso de resíduos da casca de arroz após diferentes tratamentos químicos como substrato para a produção de bioeletricidade, utilizando-se células combustíveis microbiológicas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

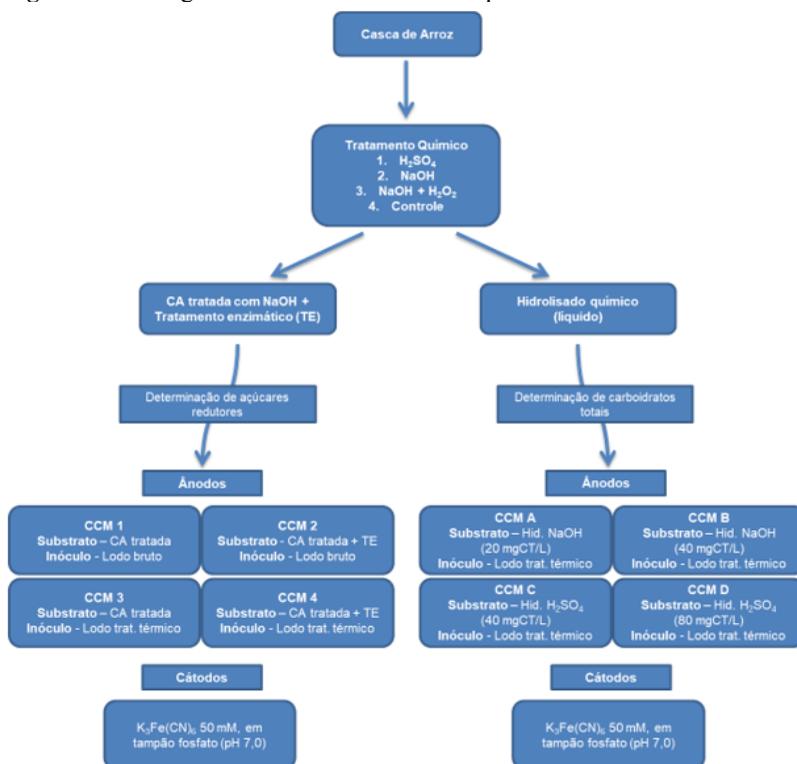
1. Tratar casca de arroz quimicamente com soluções diluídas de  $H_2SO_4$ , NaOH, NaOH+ $H_2O_2$  e separar os resíduos sólido e líquido (hidrolisado de cada tratamento);
2. Avaliar a susceptibilidade à hidrólise enzimática (celulase) para cada um dos três resíduos sólidos obtidos após tratamento;
3. Montar CCM e sistema de aquisição de dados contínuos para acompanhamento das células;
4. Testar a aplicabilidade do resíduo obtido após tratamento químico, mais susceptível à hidrólise enzimática como substrato na produção de eletricidade nas CCMs;
5. Avaliar o efeito do tratamento enzimático da casca de arroz pré-tratada quimicamente sobre o desempenho e rendimento energético na CCM;
6. Avaliar o efeito do tratamento térmico da cultura mista obtida de uma estação municipal de tratamento de resíduos domésticos, aplicada como inóculo das CCMs, sobre a atividade de geração de bioeletricidade, nas células alimentadas com a casca de arroz pré-tratadas química e enzimaticamente;
7. Comparar os efeitos das concentrações dos hidrolisados obtidos após tratamento da casca de arroz com NaOH e  $H_2SO_4$  sobre o rendimento energético nas CCMs;
8. Correlacionar a produção de eletricidade com o consumo de matéria orgânica (DQO) e açúcares redutores, durante as operações das CCMs.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 8 apresenta o fluxograma síntese das etapas de pré-tratamentos, seleção dos substratos, inóculos e cátodos utilizados nos experimentos realizados com CCMs.

**Figura 8** – Fluxograma do estudo realizado no presente trabalho.



### 4.1 PRÉ-TRATAMENTOS NO SUBSTRATO DE CASCA DE ARROZ

#### 4.1.1 Pré-tratamento químico da casca de arroz - Deslignificação

A casca de arroz utilizada foi obtida da empresa de beneficiamento Alimentos Zaeli Ltda – Joinville-SC.

Para comparação entre a eficácia dos pré-tratamentos realizados na biomassa de casca de arroz, foram produzidas amostras para os diferentes processos. A casca de arroz foi seca a 50 °C durante 48 horas em uma

estufa até aproximadamente 10 % de umidade. Após moagem, a casca foi peneirada em peneira de abertura 0,18 x 0,18 mm. Setenta e cinco por cento em peso da casca de arroz inicial foi mantido após a moagem e peneiramento. A casca peneirada foi armazenada em frascos plásticos fechados e mantidos à temperatura ambiente, dividida em três amostras, que foram submetidas a três tratamentos com agentes químicos: 1- ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), 2- hidróxido de sódio (NaOH) e 3- peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio ( $H_2O_2 + NaOH$ ). A seguir descrevem-se os tratamentos empregados.

#### 4.1.1.1 Tratamento com ácido sulfúrico (T1)

Sessenta gramas de casca de arroz peneirada foram embebidos em 1 L de  $H_2SO_4$ , 1% (p/v) por 15 horas. Após este período, a suspensão foi levada para autoclave a 121 °C, 1 atm, por 30 minutos. Após o resfriamento rápido em gelo, a suspensão foi filtrada em papel filtro e a massa retida lavada com água destilada até pH aproximadamente igual a 7,0. Após ajuste de pH, a massa foi levada para secagem em estufa a 50 °C, até peso constante (aproximadamente 48 horas). O pH do hidrolisado líquido obtido foi ajustado para 7,0 pela adição de solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> (NIKZAD et al., 2013).

#### 4.1.1.2 Tratamento com hidróxido de sódio (T2)

Sessenta gramas de casca de arroz peneirada foram embebidos em 1 L de NaOH 3% (p/v) por 15 horas. Após este período, a suspensão foi levada para autoclave a 121 °C, 1 atm, por 30 minutos. Após resfriamento rápido da suspensão em banho de gelo, foi filtrada em papel filtro e a massa retida lavada com água destilada até pH aproximadamente igual a 7,0. Após ajuste de pH, a massa foi levada para secagem em estufa a 50 °C, até peso constante (aproximadamente 48 horas). O pH do hidrolisado líquido obtido foi ajustado para 7,0 pela adição de solução de HCl concentrado (NIKZAD et al., 2013).

#### 4.1.1.3 Tratamento com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio (T3)

Sessenta gramas de casca de arroz peneirada foram embebidos em 1 L de uma solução de peróxido de hidrogênio 1 % (p/v) e pH=11,5, ajustado com NaOH por 15 horas. Após este período, a suspensão foi levada para autoclave a 121 °C, 1 atm, por 30 minutos. Após resfriamento rápido em gelo, a suspensão foi filtrada em papel filtro. A massa retida

lavada com água destilada até pH aproximadamente igual a 7,0. Após ajuste de pH, a massa foi levada para secagem em estufa a 50 °C, até peso constante (aproximadamente 48 horas). O pH do hidrolisado líquido obtido foi ajustado para 7,0 pela adição de solução de HCl 1 mol/L (REYES, PERALTA-ZAMORA e DURÁN, 1998).

Após a realização dos pré-tratamentos químicos nas três amostras, o resíduo de casca de arroz resultante (sólido) foi pesado, passou por tratamento enzimático e posterior determinação dos açúcares redutores, conforme os itens 4.1.2 e 4.4.3, respectivamente. Já o hidrolisado foi coletado e analisado em termos de carboidratos totais, DQO e açúcares redutores. Estes procedimentos pautaram a escolha das amostras empregadas como substratos nas CCMs.

#### **4.1.2 Tratamento enzimático da casca de arroz - Sacarificação**

Com a intenção de avaliar se o tratamento químico empregado poderia inibir a ação de enzimas, quando submetidas a sacarificação com celulase, cada amostra tratada quimicamente foi submetida a um teste de tratamento enzimático. Neste estudo a enzima utilizada foi celulase (Celluclast 1.5 L – Novozymes). A solução enzimática foi preparada pela dissolução de 2 mL de enzima em 8 mL de tampão citrato de sódio (50 mM, pH 4,8). Para o tratamento enzimático foram realizados ensaios em triplicata para cada amostra pré-tratada e para um controle de CA sem tratamento algum. Como controle negativo, os mesmos ensaios foram realizados utilizando apenas tampão citrato de sódio (50 mM, pH 4,8) (KAHAR, TAKU e TANAKA, 2013).

Assim, pesou-se 1,0 g das amostras e transferiu-se para tubos de ensaio de 10 mL. Aos tubos adicionaram-se 2 mL de solução enzimática ou apenas tampão. Os tubos foram incubados em estufa a 50 °C, por até 5 dias. Nos tempos zero e a cada 24 horas foram tomadas amostras de 0,25 mL para a determinação de açúcares redutores liberados. Para a determinação de açúcares redutores foi utilizado o método de ácido 3,5-dinitrosalicílico (MILLER, 1959), como descrito no item 4.4.3.

#### **4.2 PREPARO DO INÓCULO (LODO ANAERÓBIO)**

Para possibilitar a decomposição do material orgânico e a atividade exoeletrogênica, foi utilizado como agente microbiológico nas CCMs estudadas, lodo de tratamento anaeróbio de efluentes domésticos. Este lodo foi obtido da Estação de Tratamento de Efluentes do Município de

Criciúma (ETE - Santa Luzia - Criciúma, SC), de responsabilidade da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN.

Após receber o lodo no laboratório, o material disposto em um recipiente de 2 L foi transferido para outro com 5 L de capacidade. Neste, foram adicionados 2,5 L de meio de enriquecimento, constituído conforme descrito na Tabela 6 e mantido a temperatura ambiente e fechado. Semanalmente, o sobrenadante foi removido e substituído por meio novo, recém preparado.

**Tabela 6** – Composição da suplementação de nutrientes adicionada para manutenção do lodo anaeróbio empregado nas CCMs.

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (mg/L)</b>
NiSO <sub>4</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,50
FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	2,50
FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,25
CoCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,04
CaCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	2,06
SeO <sub>2</sub>	0,042
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,36
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,30
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,76
Uréia	20

Fonte: DEL NERY, 1987.

#### **4.2.1 Adaptação, enriquecimento e tratamento térmico do lodo**

Visando adaptar e enriquecer o lodo com micro-organismos anaeróbios, capazes da degradação anaeróbia da casca de arroz, a qual pretende-se que ocorra no ânodo da CCM, tratou-se conforme descrito a seguir.

Tomaram-se duas amostras de 500 mL de suspensão de lodo acondicionado no laboratório, como descrito anteriormente e transferiram-se para dois frascos de vidro com tampas de rosca com capacidade de 1000 mL. A um dos frascos foram adicionados 100 g de casca de arroz moída e peneirada, injetado com argônio para remoção de oxigênio, fechado e mantido a temperatura ambiente por pelo menos um mês, antes do uso nas CCM.

Conforme apresentado na revisão da literatura, item 2.2, realizou-se o tratamento térmico do inóculo, visando-se a diminuição de espécies metanogênicas que interferem negativamente nos processos eletrogênicos. Assim, o segundo frasco foi fechado e colocado num banho de água a temperatura de 80 °C por 15 minutos, sob agitação manual e resfriado rapidamente em banho de gelo. Após este período, foram adicionados 100 g de casca de arroz e injetado argônio e fechado. Este último frasco, com o lodo tratado termicamente, foi mantido sob as mesmas condições do frasco anterior. O tratamento térmico escolhido baseou-se em resultados encontrados anteriormente por Lamaison et al. (2015).

Para inocular as CCMs 1 e 2 foram utilizadas amostras do lodo sem tratamento térmico e nas CCMs 3 e 4 o lodo tratado termicamente.

#### 4.3 CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DAS CCMs

Tendo em vista os objetivos listados deste trabalho, o modelo de sistema adotado para os experimentos foi de CCMs com duas câmaras.

##### 4.3.1 Materiais utilizados na construção das CCMs

Para a construção das câmaras das CCMs foram utilizados frascos de polietileno rígido com capacidade para 200 mL cada, sendo que a junção entre os mesmos foi realizada a partir de uma união PVC de 32 mm. Como vedação das aberturas para recargas de substrato, utilizaram-se buchas de borracha e tubos de ensaio.

Como componentes do circuito do sistema, foram empregados eletrodos, fio de titânio, membrana de troca catiônica e resistores. Os eletrodos utilizados são de tecido de fibra de carbono (AvCarb™ Carbon Fiber Paper, AvCarb Material Solutions, MA, EUA) com área superficial de 18 cm<sup>2</sup> (3 x 3 cm em duas faces), sendo que o eletrodo catódico recebeu deposição de 0,5 mg/cm<sup>2</sup> de platina (60%). Estes foram ligados a um resistor de 1000 Ω por fio de titânio de 0,5 mm de diâmetro. A membrana Nafion® 115 (The Chemours Company, DE, EUA) foi utilizada como eletrólito sólido com área de 4,91 cm<sup>2</sup>. Esta membrana passou por um pré-tratamento utilizado por Yan, Yang e Yuan (2015), que consistiu na ebulição em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% V/V) e água deionizada, seguido por imersão em 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e posteriormente em água deionizada, com cada processo demandando 1 hora. Após o tratamento, armazenou-se em água deionizada até ser utilizada.

Após a montagem de todo o sistema, todas as CCMs foram alocadas no interior de uma incubadora com agitação orbital (NOVA ÉTICA). A temperatura foi controlada, assim como a agitação, a 30 °C e 70 rpm, respectivamente. A Figura 9 apresenta o funcionamento no sistema experimental.

**Figura 9** – Estação de trabalho utilizada para realização do experimento, com CLP, multímetro e computador como equipamentos para registro dos resultados (a). Detalhe da instalação das 4 CCMs operadas no interior da estufa, à temperatura e agitação controladas, e identificadas como CCM 1,2,3 e 4 (b).

(a)



(b)



### 4.3.2 Montagem e operação das CCMs alimentadas com resíduo sólido de casca de arroz

No compartimento anódico foram adicionados 180 mL de meio de cultura, preparado de acordo com Feng et al. (2008) e descrito nas Tabela 7 e 8.

**Tabela 7** – Composição do meio de cultura utilizado no ânodo com pH 7,0.

<b>Componentes</b>	<b>g/L</b>
NaHCO <sub>3</sub>	2,50
NH <sub>4</sub> Cl	0,31
KCl	0,13
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,32
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . 12H <sub>2</sub> O	10,32
Volume de solução metais traço*	1 mL

**Fonte:** FENG et al., 2008.

**Tabela 8** – Solução de metais traço adicionado ao meio.

<b>Componentes</b>	<b>g/L</b>
Ácido nitriloacético	2,400
MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	0,100
FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,300
CoCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,170
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,200
CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,300
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,005
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,090
NiSO <sub>4</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,110
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,200

**Fonte:** FENG et al., 2008.

Os componentes dos meios foram dissolvidos em água destilada até o volume final de 1 L. Os meios foram esterilizados em autoclave a 121 °C e 1,1 atm por 15 minutos.

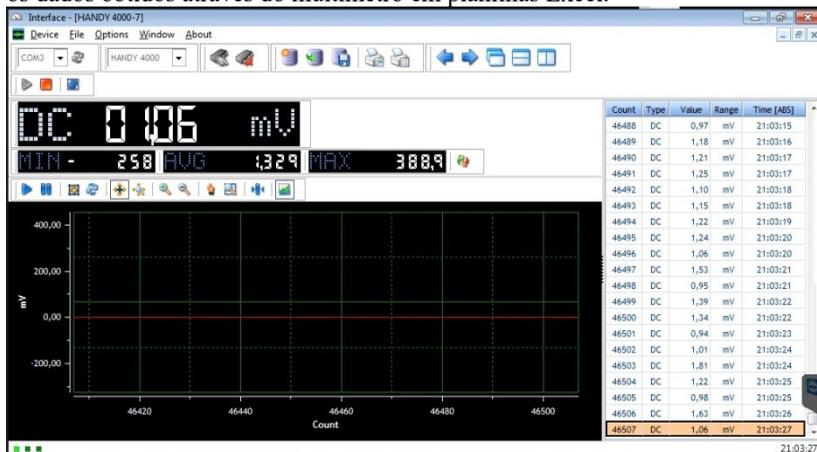
As câmaras anódicas foram preenchidas com 175 mL do meio descrito acima, acrescido de 0,18 g de casca de arroz tratada quimicamente, com e sem tratamento enzimático (conforme descrito nos itens 4.1.1 e 4.1.2) adicional (por 120 horas), para que a dosagem final de casca no meio fosse igual a 1 g/L. Os ânodos das CCMs foram inoculados com 5 mL de suspensão de lodo tratado termicamente e sem tratamento térmico. Para isso, utilizou-se inóculo enriquecido conforme descrito no item 4.2. Após a homogeneização do material no interior da câmara

anódica, foram retiradas 3 amostras de 5 mL para a determinação da DQO inicial. Este procedimento foi repetido no início e fim de cada ciclo de operação das CCMs. Objetivando obter as condições anaeróbias necessárias para os micro-organismos eletrogênicos, a câmara anódica recebeu fluxo de gás argônio por 5 minutos antes de seu completo fechamento.

A câmara catódica foi preenchida com uma solução de  $K_3Fe(CN)_6$  50 mM, em tampão fosfato (pH 7,0), como receptor de elétrons. Esta câmara permaneceu aberta para facilitar a oxigenação da solução.

A diferença de potencial elétrico (ddp) foi medida com o auxílio de um multímetro digital com interface “USB” (ET-2231A, Minipa do Brasil, São Paulo, BR) que registrou as informações, a aproximadamente cada 32 minutos, em um computador através do *software* Handy 4000, disponibilizado pela empresa fornecedora do equipamento (Figura 10).

**Figura 10** – Captura de tela de operação do software Handy 4000 que armazena os dados obtidos através do multímetro em planilhas Excel.



Os apêndices A e B apresentam exemplos dos dados registrados para as CCMs.

Para realização do estudo, foram construídas inicialmente 4 CCMs alimentadas com resíduo sólido da casca de arroz, que operaram simultaneamente. A simultaneidade da obtenção dos dados das 4 CCMs foi garantida pela utilização de um controlador lógico programável – CLP (WEG TPW03 20HT-A). Este tem a função de alternar as medições entre as CCMs, possibilitando intervalos de, aproximadamente, 8 minutos entre

cada sistema analisado, totalizando os 32 minutos entre cada medição de uma mesma CCM.

O tempo de funcionamento das células variou de acordo com o consumo do substrato e foi acompanhado pela dosagem de matéria orgânica consumida (DQO) e pelo potencial elétrico mantido.

A curva de polarização foi executada por ciclo único, conforme Watson, Logan (2011). As várias resistências externas utilizadas (Circuito aberto, 1000, 500, 250, 100, 75 e 25  $\Omega$ ) foram conectadas nas CCMs, sendo que cada uma delas no período de 20 minutos, para estabilização da tensão. As medidas de tensão foram registradas utilizando multímetro digital (ET-2231A, Minipa do Brasil, São Paulo, BR).

### **4.3.3 Montagem e operação das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico**

A segunda etapa foi realizada após a finalização das análises realizadas nas CCMs alimentadas com o resíduo sólido da casca de arroz. Foram construídas 4 novas células nas mesmas condições operacionais apresentadas anteriormente.

A operação das CCMs foi realizada nos mesmos parâmetros apresentados no item 4.3.2, sendo que a escolha dos hidrolisados utilizados foi baseada nos resultados obtidos da liberação de carboidratos totais das amostras.

## **4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS**

### **4.4.1 Determinação do teor de lignina insolúvel na casca de arroz tratada**

Para a determinação do teor de lignina na casca de arroz tratada, pesou-se 1,0 g da amostra e transferiu-se para um béquer previamente pesado e adicionou-se lentamente 25 mL de ácido sulfúrico a 72%, sob agitação constante com o auxílio de um bastão de vidro. Cobriu-se então a amostra com um vidro de relógio e o béquer foi levado ao banho de água gelada, a uma temperatura de 19 °C, onde permaneceu por 1 hora e 30 minutos, agitando-se periodicamente. Logo após, transferiu-se o conteúdo para um erlenmeyer, adicionando-se 400 mL de água destilada. Colocou-se o material para aquecer a ebulição, sob refluxo por 2 horas. Ao finalizar o aquecimento, filtrou-se a amostra a vácuo utilizando-se papel de filtro previamente pesado juntamente com um pesa-filtro. O

resíduo foi lavado com 500 mL de água destilada quente e filtrado, transferindo-se o papel de filtro contendo a lignina para o pesa-filtro e o material permaneceu na estufa de secagem e esterilização regulada a 110 °C por 2 horas, logo após levou-se para um dessecador até adquirir temperatura ambiente e, por fim, pesou-se. Através da diferença entre esta massa final e a massa do papel de filtro + pesa-filtro obteve-se o teor de lignina na casca de arroz (TEMPLETON, EHRMAN, 1994).

#### 4.4.2 Determinação de Lignina solúvel na casca de arroz

O resíduo lavado obtido conforme descrito no item anterior, foi diluído (completar o volume) até 1 L com água destilada. A absorbância da solução foi lida em espectrofotômetro (Global Trade Tech.), no comprimento de onda de 205 nm. Assim a lignina solúvel foi determinada pela Equação 1 (TEMPLETON, EHRMAN, 1994):

$$\text{Lignina solúvel (g/L)} = \frac{A}{b \cdot a} \cdot df \quad (1)$$

Onde:

$A$  = absorbância a 205 nm.

$df$  = fator de diluição.

$b$  = comprimento do caminho óptico, 1 cm.

$a$  = absortividade, igual a 110 L/g-cm.

#### 4.4.3 Determinação de açúcares redutores pelo método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS)

Para a determinação de açúcares redutores liberados pela atividade enzimática foi utilizado o método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (MILLER, 1959). O preparo do reagente DNS é feito como segue: para um volume final de 1.000 mL, 10 g de ácido 3,5-dinitrosalicílico devem ser adicionados a 200 mL de uma solução 2 M de hidróxido de sódio recém-preparada (solução A). Paralelamente, 300 g de tartarato duplo de sódio e potássio devem ser dissolvidos em 500 mL de água destilada (solução B), sob aquecimento e agitação constantes. Ainda nestas condições, deve-se adicionar a solução A sobre a solução B até a completa dissolução do DNS. Após resfriamento, transferir a mistura para balão volumétrico de 1.000 mL e aferir o volume com água destilada. O reagente deve ser armazenado em frasco de polipropileno etiquetado, datado, ao abrigo da luz.

A concentração de açúcares redutores nas amostras foi determinada como descrito a seguir: 1 mL de amostra foi transferida para

tubo de ensaio, ao qual adicionou-se 1 mL do reagente DNS. A mistura foi agitada vigorosamente e levada para aquecimento a 100 °C, por 5 minutos. A reação foi interrompida imergindo-se os tubos em banho de água fria. Após o resfriamento, foram adicionados 5 mL de água destilada a cada tudo. Após homogeneização, foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 540 nm, contra um branco, preparado nas mesmas condições contendo água ao invés de amostra.

O preparo de uma curva padrão de glicose foi necessária, visando-se correlacionar as absorbâncias obtidas com uma concentração pré-determinada de açúcar redutor. Assim, utilizando-se soluções padrão de glicose em concentrações que variaram de 0,1 a 1,0 g/L de glicose que foram submetidas ao mesmo procedimento descrito acima, tornou possível o cálculo da concentração de grupos redutores totais (GRT), em g/L de acordo com a Equação 2:

$$GRT = A \cdot f \cdot \frac{P}{A_p} \quad (2)$$

Em que:

A = absorbâncias da amostra

f = fator de diluição da amostra

P = concentração padrão

A<sub>p</sub> = absorbância do padrão

A curva padrão de glicose para determinação de açúcares redutores pelo método DNS está apresentada no apêndice C.

#### 4.4.4 Determinação de açúcares totais – Método de antrona

As concentrações de carboidratos totais presentes nos hidrolisados (líquidos), após os diferentes tratamentos químicos, e em cada uma das CCM iniciais e finais foram feitas de acordo com o método proposto por Gerhardt et al. (1994), conforme descrito a seguir.

A reação de antrona se baseia na ação hidrolítica e desidratante do ácido sulfúrico concentrado sobre os carboidratos. Quando a reação é levada a efeito as ligações glicosídicas são hidrolisadas e os açúcares simples desidratados são convertidos em furfural ou hidroximetilfurfural. Estas substâncias se condensam com a antrona (9,10-dihidro-9-oxoantraceno) gerando um produto de coloração azul, cuja absorbância, no comprimento de onda de 578 nm, será diretamente proporcional à concentração de carboidratos.

Dissolveu-se 0,5 g de antrona (Merck) em 10 mL de etanol 99%. A solução alcoólica de antrona foi transferida para balão volumétrico de 250 mL, ao qual foi acrescentado ácido sulfúrico 75% (V/V), previamente preparado e resfriado em refrigerador. O reagente antrona-sulfúrico foi mantido em banho de gelo, ou refrigeração até uso. As determinações foram realizadas em triplicatas. Para isso, pipetou-se 1 mL de amostra em tubos de ensaio de capacidade de 10 mL, com tampas de rosca. Aos tubos foram adicionadas 2 mL de ácido sulfúrico 75% (V/V) previamente resfriados, agitado brevemente e adicionado 4 mL de reagente antrona-sulfúrico. Após fechar, os tubos foram agitados com auxílio de vortex e levados para aquecimento em banho seco, a temperatura de 100 °C por 15 minutos. Após este período, os tubos foram retirados do aquecimento e cuidadosamente resfriados até temperatura ambiente. As leituras de absorbância das amostras foram feitas em espectrofotômetro (Global Trade Tech.), no comprimento de onda de 578 nm. Uma curva padrão de glicose nas concentrações no intervalo 0-100 mg/mL foi preparada, em triplicata. Quando necessário as amostras foram diluídas de modo a obter leituras de absorbância dentro do intervalo das leituras da curva padrão.

A curva padrão de determinação de carboidratos totais pelo método de antrona está apresentada no apêndice D.

#### **4.4.5 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)**

A concentração de matéria orgânica inicial e a consumida durante a operação da célula combustível microbiológica foi determinada pelo método de determinação da DQO das amostras iniciais, após operação em intervalos definidos de tempo e ao final da operação das células microbiológicas. A determinação de DQO é determinada conforme brevemente descrita a seguir.

Em tubo de ensaio de vidro, com tampa de rosca, foi adicionado 1,5 mL de uma solução de digestão (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio), 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata e 2,0 mL de amostra coletada da célula. Paralelamente foi preparado um tubo contendo 2 mL de água, em substituição à amostra. Este último tubo foi utilizado como *branco*.

Cada tubo foi fechado e agitado para promover a homogeneização do conteúdo dos tubos. Em seguida, os tubos fechados e homogeneizados foram levados para aquecimento em bloco digestor à temperatura de 150 °C por duas horas. Findo o período de digestão, os tubos foram retirados do digestor e deixados, por alguns minutos para que resfriem. Em seguida,

fez-se a leitura das absorvâncias, em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 620 nm.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se no lugar das amostras soluções de biftalato de potássio de concentrações conhecidas, no intervalo de 0 a 800 mg de O<sub>2</sub>/L, visando a obtenção de uma curva padrão, que foi utilizada para a determinação da concentração de DQO das amostras (Apêndice E).

#### 4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Quando pertinente, foram realizados cálculos de valor médio das determinações  $\pm$  desvio padrão, utilizando o programa *Microsoft Excel*.

#### 4.6 CÁLCULOS ELETROQUÍMICOS

Com a informação da tensão gerada, a potência elétrica foi calculada de acordo com a Equação 3:

$$P = I \cdot V \quad (3)$$

Onde, P (mW) é a potência elétrica, I (mA) é a corrente, e V (mV) é a tensão. Aplicando-se a Lei de Ohm, em que, a corrente elétrica é igual a razão da tensão pela resistência elétrica ( $I = V/R$ ), e utilizando o valor da resistência externa aplicada à CCM, a potência da mesma pode ser calculada pela Equação 4 (LOGAN et al., 2006):

$$P = \frac{V^2}{R_{ext}} \quad (4)$$

Com estes valores calculados, a densidade de potência (mW/m<sup>2</sup>) e a densidade de corrente (mA/m<sup>2</sup>) podem ser calculadas a partir da razão destes valores pela área de superfície do eletrodo anódico (MIRAN et al., 2016), conforme as Equações 5 e 6:

$$P_{an} = \frac{P}{A_{an}} \quad (5)$$

$$I_{an} = \frac{I}{A_{an}} \quad (6)$$

Para a determinação da resistência interna ( $R_{int}$ ), foi medida a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e utilizada a Equação 7:

$$R_{int} = \frac{(V_{oc} - V)}{I} \quad (7)$$

A eficiência coulômbica é calculada pela razão entre a quantidade de Coulombs transferidos para o eletrodo anódico e a quantidade total teórica disponível no substrato utilizado, com base na DQO removida na CCM. (HUANG, ZENG, ANGELIDAKI, 2008; LOGAN et al., 2006).

Deste modo, a carga elétrica é calculada integrando a corrente ao longo do tempo, e a eficiência coulômbica (EC) é determinada conforme a Equação 8:

$$EC = \frac{M \int_0^t i dt}{Fb.V_{an}.\Delta DQO} \quad (8)$$

Onde, M (g/mol) é a massa molar do gás oxigênio (32), F é a constante de Faraday, b indica o número de elétrons trocados por mol de oxigênio (4),  $\mathcal{V}_{an}$  é o volume de líquido na câmara anódica e  $\Delta DQO$  é o gradiente de demanda química de oxigênio (DQO) ao longo do tempo, 't'. (HASSAN et al., 2014; LOGAN et al., 2006).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TRATAMENTO QUÍMICO DA CASCA DE ARROZ

A Tabela 9 apresenta algumas características químicas da biomassa seca obtida após os diferentes pré-tratamentos. Observa-se que os percentuais de carboidratos totais foram aumentados na biomassa recuperada pós tratamento. Com relação ao percentual de lignina, houve decréscimo de cerca de 8% após tratamento, somadas lignina solúvel e não solúvel.

**Tabela 9** – Carboidratos totais iniciais e finais, e teor de lignina insolúvel e solúvel de amostras submetidas aos pré-tratamentos químicos.

Tratamento	Massa inicial (g)	Massa recuperada (g)	CTI (%)	CTF (%)	LI (%)	LS (%)
NaOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	26,8	53,1	67,2	6,2±0,3	2,9±0,2
NaOH	60	27,5	53,1	58,4	7,2±0,2	3,4±0,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	32,0	53,1	55,3	7,1±0,2	3,2±0,2

Legenda:

CTI - Carboidrato total inicial (g/100g massa seca)

CTF - Carboidrato total final (g/100g massa seca)

LI - Lignina insolúvel pós-tratamento (g/100g massa seca)

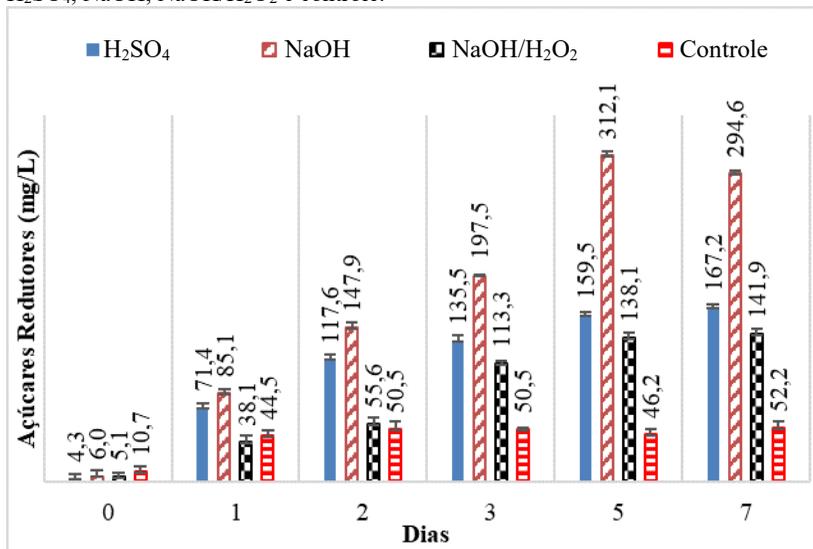
LS - Lignina solúvel pós-tratamento (g/100g massa seca)

#### 5.1.1 Tratamento enzimático da casca de arroz pré-tratada

A Figura 11 mostra que dos pré-tratamentos realizados, aquele feito com NaOH foi o mais favorável ao tratamento enzimático. Após o período de 5 dias de acompanhamento da hidrólise enzimática, foram liberados 159,5, 312,1, 138,1 e 46,2 mg/L de açúcares redutores para os pré-tratamentos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e controle (não-tratado), respectivamente.

A partir destes resultados, definiu-se por utilizar a casca de arroz pré tratada quimicamente com NaOH, como substrato carbônico para a geração de eletricidade nas CCMs. Esta opção foi sustentada pelo fato de que este tratamento foi um dos que apresentou teor de lignina ligeiramente menor pós-tratamento e o que melhor respondeu ao tratamento enzimático, considerando-se maior liberação de açúcares redutores.

**Figura 11** – Sacarificação enzimática das amostras sujeitas aos pré-tratamentos:  $H_2SO_4$ , NaOH, NaOH/ $H_2O_2$  e controle.



## 5.2 AVALIAÇÃO DE CCMs PARA PRODUÇÃO DE BIOELETRICIDADE A PARTIR DE CASCA DE ARROZ PRÉ-TRATADA

O modelo de CCM adotado seguiu a configuração convencional apresentada na Figura 3. Esta escolha foi pautada na facilidade de construção e operação deste modelo, sendo que materiais de baixo custo puderam ser empregados na montagem das câmaras. Como já destacado no item 2.1, Logan (2007, p.85), aponta que os sistemas de duas câmaras podem ser considerados os mais adequados para experimentos que visam determinar a viabilidade de geração de energia com substratos específicos, caso deste trabalho. Com isso, as possibilidades de comparações dos resultados são ampliadas, devido a maior representatividade da configuração de CCM com duas câmaras separadas por eletrólito sólido na literatura.

### 5.2.1 Geração com casca de arroz tratada quimicamente com NaOH

A partir dos resultados apresentados anteriormente neste estudo, e descrito em Material e Métodos, foram montadas 4 CCMs, conforme apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10** – Caracterização das CCMs alimentadas com casca de arroz pré-tratada de acordo com o item 5.1.1.

CCM	Tratamentos do substrato		Tratamento térmico do inóculo	Concentração de substrato (g/L)		
	Químico	Enzimático		1°	2°	3°
				Ciclo	Ciclo	Ciclo
1	NaOH	Não	Não	1,0	1,0	1,0
2	NaOH	Sim	Não	1,0	1,0	1,0
3	NaOH	Não	Sim	1,0	1,0	1,0
4	NaOH	Sim	Sim	1,0	1,0	1,0

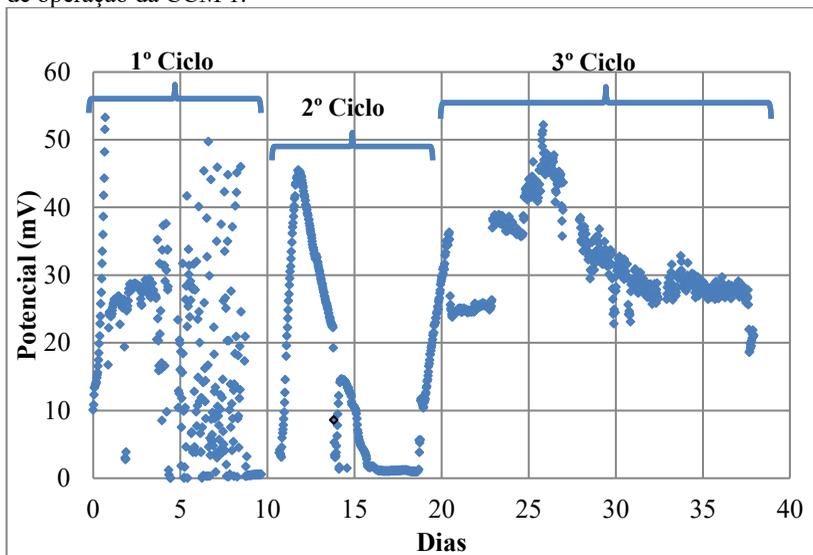
As 4 CCMs foram iniciadas conjuntamente e os potenciais gerados foram acompanhados simultaneamente durante 38 dias. Neste período os substratos (casca de arroz pré-tratada apenas com NaOH e casca de arroz pré-tratada com NaOH e posteriormente com enzima) foram adicionados às CCMs, mais duas vezes, além da adição inicial. O período entre o início de funcionamento das CCMs e o dia da segunda adição de substrato, chamou-se de ciclo 1, do início da segunda alimentação até a terceira, chamou-se ciclo 2 e do início da terceira alimentação até o final do acompanhamento chamou-se ciclo 3. Durante este período, o potencial registrado possibilitou a análise da geração de bioeletricidade das 4 CCMs.

#### 5.2.1.1 CCM 1 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada quimicamente, sem tratamento enzimático e inóculo sem tratamento térmico

A Fig.12 mostra a evolução do potencial eletroquímico gerado pela CCM1. Observa-se que nos primeiros 9 dias (ciclo 1) de funcionamento, houve uma grande instabilidade nos valores de potencial. Esta instabilidade deveu-se a ajustes iniciais do sistema, como agitação, temperatura, conexões e outros. Esperava-se que este período fosse o de adaptação da microbiota ao substrato e sua adesão ao ânodo. Ao final do 9º dia retiraram-se amostras da suspensão anódica para análises de DQO

final. Após coleta de amostra, deixou-se a célula em repouso, permitindo-se a sedimentação do material sólido. O sobrenadante da câmara anódica foi retirado e a câmara foi realimentada com 150 mL de meio (descrito no item 4.3.2) contendo 1 g/L de casca de arroz pré-tratada com NaOH. No início do ciclo 2, observou-se uma elevação acentuada do potencial, entre os dias de 9 a 11, chegando a um pico de 47 mV. Porém, este potencial não se sustentou, sendo observado um decréscimo, para valores próximos a 0 mV, no final do 18º dia. Sugere-se que a elevação no potencial deva ter sido sustentada por açúcares acessíveis à microbiota (lodo não tratado termicamente) estabelecida nos 9 primeiros dias, na superfície da casca. O decréscimo deveu-se ao esgotamento destes açúcares e a ausência de microbiota capaz de hidrolisar celulose e hemicelulose.

**Figura 12** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 1.



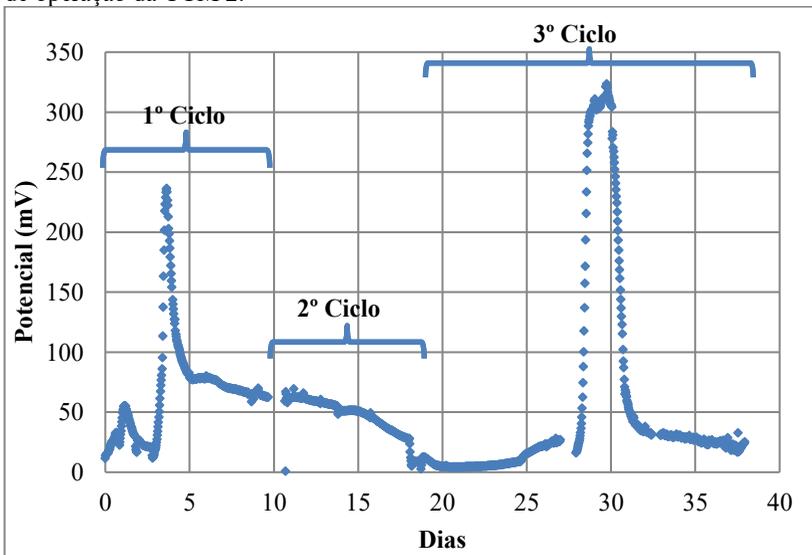
Ao final do 18º dia, repetiu a coleta de amostra e a realimentação da CCM1, com adição de meio contendo 1 g/L de casca de arroz. No início do 3º Ciclo, que aconteceu ao 18º dia do experimento, observou-se um aumento gradual do potencial até cerca de 53 mV. Nesta etapa não houve decréscimo rápido do potencial, como no ciclo 2. Este comportamento sugere certo grau de adaptação da microbiota envolvida a carboidratos mais complexos presentes na superfície da casca de arroz.

A CCM 1 foi o sistema com maior instabilidade em todo o estudo, sendo que o potencial máximo alcançou 53,3 mV nas primeiras horas do 1º Ciclo de operação. De acordo com a Lei de Ohm e os cálculos apresentados no item 4.6, a densidade de potência máxima da célula foi de 1,69 mW/m<sup>2</sup>.

#### 5.2.1.2 CCM 2 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada química e enzimaticamente, inóculo sem tratamento térmico

Diferente da CCM 1, a CCM 2 foi alimentada com substrato tratado química e enzimaticamente. Esta mudança propiciou uma média de potencial mais elevada em comparação com o sistema 1. Após o início de sua operação (ciclo 1), a CCM 2 permaneceu em um período de adaptação de 3 dias, no qual seu potencial chegou a 55,2 mV (Figura 13). A partir do 3º dia, a ddp elevou-se acentuadamente e ultrapassou 200 mV, permanecendo acima deste valor por apenas 6 horas. Neste intervalo, a densidade de potência alcançou 31 mW/m<sup>2</sup>. Ao final do 9º dia este potencial decresceu para 70 mV. No 9º dia, assim como para a CCM1, foi realizada a realimentação da câmara anódica com meio contendo 1 g/L de casca de arroz tratada química e enzimaticamente. Oposto ao esperado, não se observou aumento do potencial neste ciclo 2. Pelo contrário, observou-se decréscimo lento do potencial de 70 mV para 30 mV ao final do 18º dia. Sugere-se que este decréscimo tenha ocorrido devido a perturbação (descolamento) da microbiota aderida ao eletrodo, durante a realimentação, uma vez que a transferência de elétrons depende da adesão das bactérias eletrogênicas ao anodo. Ao final deste ciclo, também foram coletadas amostras e a CCM foi realimentada, conforme descrito anteriormente. Do início do ciclo 3 (18º dia) até o 22º dia, observou-se que o potencial elevou-se lentamente. A partir deste período houve um aumento acentuado do potencial que atingiu valores de 310 mV, com densidade de potência de 53,38 mW/m<sup>2</sup>, no 27º dia. Estes valores mantiveram-se por cerca de 2 dias. Após este período, notou-se uma tendência ao decréscimo de potencial. A longa fase de adaptação, neste terceiro ciclo, sugere que a microbiota desenvolvida no ciclo 1 e perturbada no ciclo 2, necessitou de um longo período para aderir novamente ao ânodo. Os valores de potencial superiores aos obtidos na CCM 1 mostram que a disponibilidade de açúcares redutores acrescentados, juntamente com a casca parcialmente hidrolisada enzimaticamente, foi um substrato mais eficiente para sustentar a atividade exoeletrogênica nesta célula.

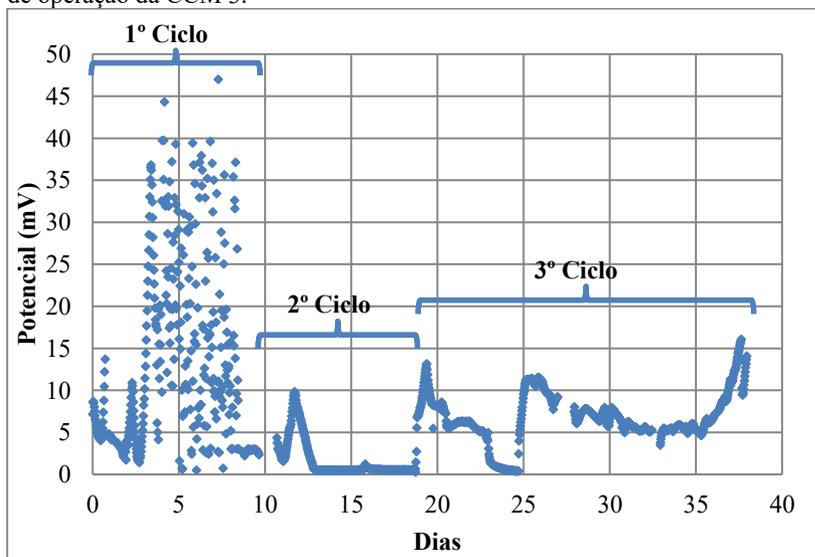
**Figura 13** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 2.



### 5.2.1.3 CCM 3 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada quimicamente, sem tratamento enzimático, e inóculo com tratamento térmico

A terceira célula desta etapa do estudo foi alimentada com substrato sem tratamento enzimático, por três ciclos, de maneira similar à CCM 1. Contudo, neste caso, o inóculo utilizado foi tratado termicamente. Pela análise da Figura 14, verifica-se que a CCM 3 foi menos produtiva que as CCMs anteriores. O potencial variou ao longo dos 3 ciclos e o valor máximo alcançou apenas 36,79 mV, com 0,75mW/m<sup>2</sup> de densidade de potência no 1º Ciclo. Neste caso, aparentemente o tratamento térmico do lodo não promoveu uma seleção de microbiota com potencial exoeletrogênico que fosse notável, durante o período estudado.

**Figura 14** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 3.



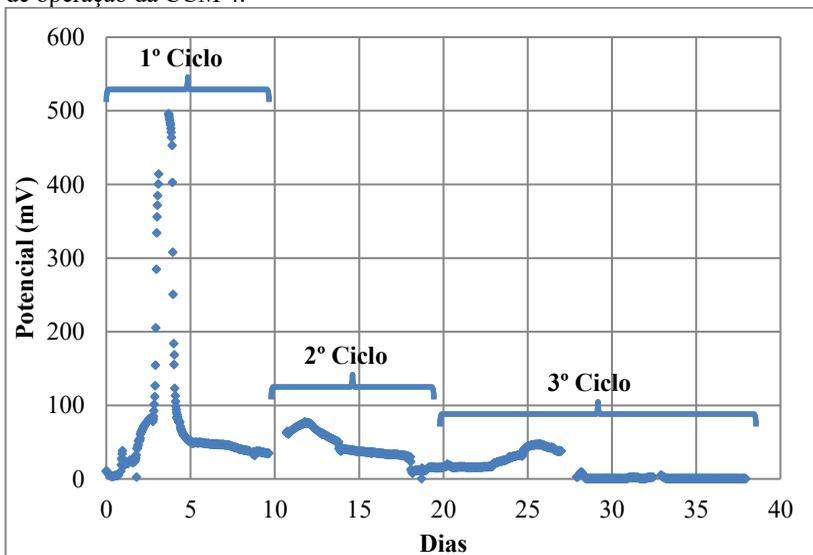
#### 5.2.1.4 CCM 4 – Alimentada com casca de arroz pré-tratada química e enzimaticamente, inóculo com tratamento térmico

A CCM 4 foi alimentada e inoculada nas melhores condições consideradas para este trabalho, tratamento combinado da CA com NaOH + celulase e lodo tratado termicamente, sendo que esta hipótese acabou sendo confirmada pelos resultados obtidos e sintetizados na Figura 15. Como nas demais células, o potencial máximo encontrado no 1º Ciclo ocorreu a partir do 3º dia do experimento.

O melhor rendimento entre os 4 sistemas foi obtido com a célula 4, que após o período de adaptação, alcançou 496 mV. Sua densidade de potência máxima foi de 136,7 mW/m<sup>2</sup>, porém, como na CCM 2, isso se manteve por apenas algumas horas. Como destacado no item 2.3, a comparação de desempenho entre diferentes tipos de substrato é dificultada por conta das grandes variáveis operacionais envolvidas. No entanto, este resultado foi semelhante ao obtido por Hassan et al. (2014), que utilizaram palha de arroz como substrato em um sistema de duas câmaras e obteve 146 mW/m<sup>2</sup>. Miran et al. (2016) apresentaram resultados melhores em uma CCM alimentada com biomassa de casca de limão, alcançando 371 mW/m<sup>2</sup>. Como já descrito no item 2.3.1.1, Jablonska, Rybarczyk, Lieder (2016) utilizaram 3 diferentes combinações

de tratamentos para sacarificação de palha de colza, e definiram o tratamento hidrotérmico seguido de sacarificação enzimática como mais eficiente, obtendo 54 mW/m<sup>2</sup> de densidade de potência máxima. Assim como no estudo citado, este trabalho confirma que a sacarificação enzimática influencia diretamente no rendimento das CCMs.

**Figura 15** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM 4.



Apesar da grande variação do potencial gerado na CCM 4, a mesma manteve-se com valores sempre acima da média de todas as outras células alimentadas com casca de arroz tratada.

Nas CCMs 2 e 4, os micro-organismos puderam se desenvolver com maior facilidade, por conta da quantidade de açúcares redutores já liberados no substrato. Após consumir estes açúcares (no início de cada ciclo), os mesmos não foram capazes de hidrolisar a celulose da casca de arroz. Isso pode ser confirmado através dos resultados das células 1 e 2, que não receberam substrato tratado enzimaticamente.

### 5.2.2 Consumo do substrato (Variação de DQO) nas CCMs alimentadas com casca de arroz pré-tratada

Conforme relatado anteriormente, foram retiradas amostras das suspensões do ânodo no início e ao final de cada ciclo para as quatro células. Os resultados obtidos para a DQO estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Demanda química de oxigênio inicial e final ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) em cada um dos ciclos de alimentação, com casca de arroz tratada enzimaticamente (células 3 e 4) não tratada (células 1 e 2).

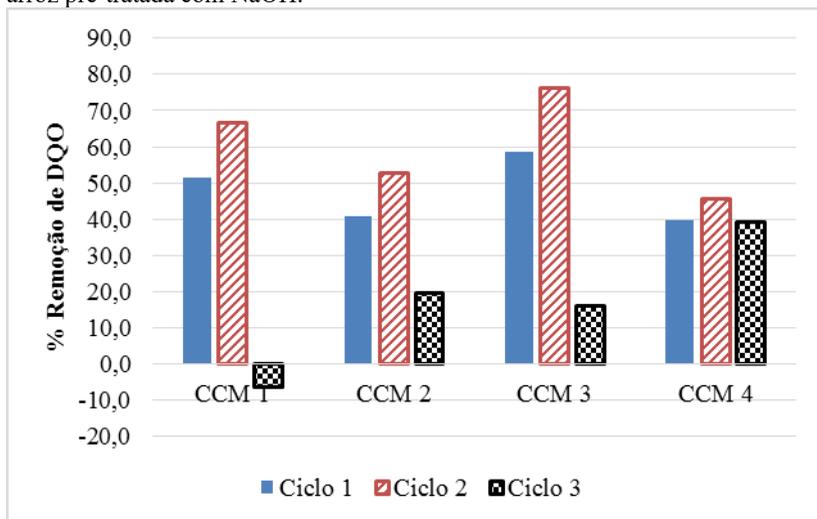
Célula	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
CCM 1	121,7±	59,0±	130,6±	43,6±	93,2±	99,2±
	31,2	13,1	9,9	11,5	12,0	4,3
CCM 2	133,1±	78,7±	120,9±	112,9±	103,0±	82,8±
	27,8	44,8	14,5	0,3	8,9	9,7
CCM 3	106,6±	45,9±	121,7±	28,9±	105,2±	88,5±
	17,7	39,0	7,9	1,1	3,5	3,1
CCM 4	127,2±	80,9±	128,0±	69,4±	111,2±	68,7±
	18,6	39,0	10,3	8,7	5,8	9,3

Pelos resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que na maioria dos ciclos houve decréscimo da DQO durante cada período. A Figura 16, apresenta o consumo calculado da DQO para cada um dos três ciclos das 4 CCMs. Observa-se que os percentuais de remoção de DQO foram maiores no segundo ciclo das 4 CCMs. No entanto, enquanto para a CCM 4 a remoção de DQO tenha sido a menor dentre as CCMs, para os ciclos 1 e 2, esta foi relativamente estável, entre 45 e 39 % durante os três ciclos. As CCMs 1, 2 e 3 apresentaram um decréscimo da remoção de matéria orgânica no último ciclo, sendo que para CCM 1 considerou-se que remoção de DQO foi nula.

Estes resultados sugerem que não há uma correlação direta entre o consumo de DQO e a produção de eletricidade, uma vez que as células mais eficientes (CCMs 2 e 4) foram as que promoveram menor percentual de consumo de DQO. Além disso, estas foram inoculadas com lodo tratado termicamente, o que reduziu a variedade de micro-organismos presentes e provavelmente foi a causa da redução do consumo de DQO. Esta hipótese é reforçada pelo percentual removido no 1º e 2º ciclo das células 1 e 3, que foram inoculadas com lodo sem tratamento.

Os dados de remoção de DQO foram empregados na Equação 6 para o cálculo da eficiência coulômbica das CCM. As células 1 e 2, que obtiveram os menores valores em densidade de potência, alcançaram 11,32% e 8,41%, no 1º Ciclo, respectivamente. O maior valor foi encontrado na CCM 4, com 55%, seguido de 48,36% na CCM 2. Neste caso, a eficiência coulômbica acompanhou outras medidas de desempenho das células.

**Figura 16** – Remoção de DQO consumida nas CCMs alimentadas com casca de arroz pré-tratada com NaOH.



### 5.3 AVALIAÇÃO DE CCMs PARA PRODUÇÃO DE BIOELETRICIDADE A PARTIR DE HIDROLISADO OBTIDO DO TRATAMENTO QUÍMICO DE CASCA DE ARROZ

#### 5.3.1 Carboidratos totais no hidrolisado obtido pós-tratamentos químicos da casca de arroz

Além, da avaliação do potencial de geração de eletricidade a partir da biomassa seca obtida pós tratamento químico da casca de arroz, foram determinadas as concentrações de carboidratos totais liberados na fração líquida obtida a partir de cada um dos três pré-tratamentos químicos e, como controle, apenas água. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** – Concentração de carboidratos totais (CT) e seus respectivos desvios padrão (DP), nos hidrolisados produzidos nos pré-tratamentos químicos.

<b>Tratamento</b>	<b>CT ± DP (mg/L)</b>
<b>Controle - H<sub>2</sub>O</b>	946,8 ± 15,7
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	4212,9 ± 31,3
<b>NaOH</b>	2184,0 ± 72,1
<b>NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	1332,6 ± 47,0

Observa-se que o hidrolisado do tratamento com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi o que apresentou a maior concentração de carboidratos totais (CT). A concentração de CT no hidrolisado de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi igual a 4212,9 ± 31,3 mg/L, sendo cerca de duas vezes a concentração de CT liberada pelo pré-tratamento com NaOH.

A partir destes dados, definiu-se por utilizar o resíduo líquido (hidrolisado) obtido a partir do pré-tratamento com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como substratos para produção de eletricidade por CCMs. Com base em trabalho reportado na literatura (JABLONSKA et al., 2016), escolheu-se trabalhar com duas concentrações iniciais de carboidratos totais para cada hidrolisado, 20 e 40 mgCT/L para o hidrolisado de NaOH, 40 e 80 mgCT/L para o hidrolisado de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nestes estudos utilizou-se como inóculo o lodo tratado termicamente.

Como apresentado no item 4.3.3, 4 células foram abastecidas com hidrolisado e foram acompanhadas simultaneamente durante 12 dias. O potencial registrado possibilitou a análise da geração de bioeletricidade das 4 configurações adotadas (Tabela 13).

**Tabela 13** – Caracterização das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz.

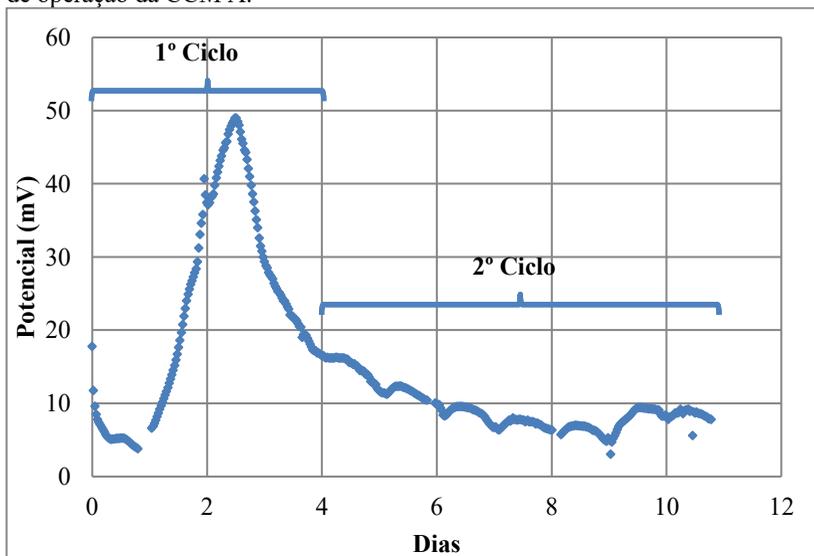
<b>CCM</b>	<b>Hidrolisado Químico</b>	<b>Tratamento do térmico inóculo</b>	<b>Concentração de substrato (mgCT/L)</b>		
			<b>1º Ciclo</b>	<b>2º Ciclo</b>	<b>3º Ciclo</b>
A	NaOH	Sim	20,0	20,0	-
B	NaOH	Sim	40,0	40,0	-
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sim	40,0	40,0	40,0
D	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sim	80,0	80,0	80,0

### 5.3.2 Geração com hidrolisado resultante do tratamento químico da casca de arroz

#### 5.3.2.1 CCM A – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com NaOH (Concentração 1 - 20 mgCT/L)

Na Figura 17 está apresentada a evolução do potencial gerado pela CCM A, no período de 11 dias. Observa-se, para esta célula, um período curto de adaptação de aproximadamente 24 horas, seguido de uma elevação do potencial, o qual atingiu valor de 48 mV, onde a densidade de potência gerada foi de 1,28 mW/m<sup>2</sup>. Este período foi seguido de decréscimo contínuo e no 4º dia de acompanhamento o potencial, diminuiu para valores inferiores a 12 mV. No 4º dia, recolheu-se amostras para determinação da DQO e açúcares redutores, finalizando o ciclo 1. Em seguida cessou-se a agitação para permitir a sedimentação de sólidos e procedeu-se a retirada de 120 mL da suspensão, seguida da realimentação da CCM A com meio de cultura contendo hidrolisado suficiente para que a célula tivesse 20 mg/L de carboidratos totais. Assim, iniciou-se o segundo ciclo o qual foi acompanhado por mais 7 dias.

**Figura 17** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM A.

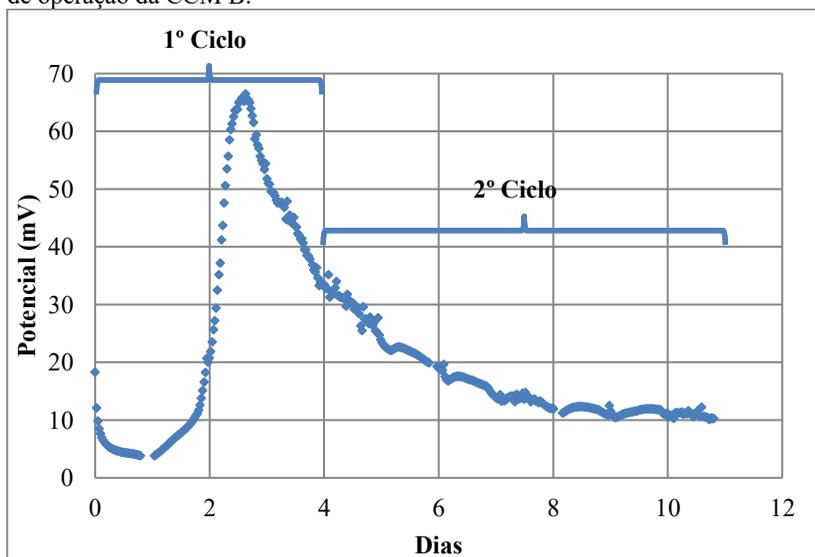


Mesmo após a realimentação da célula, o potencial atingido durante o período de acompanhamento não foi superior a 10 mV. Este comportamento sugere que este substrato não contém carboidratos assimiláveis suficientes e capazes de promover o desenvolvimento da microbiota exoeletrogênica. A ligeira elevação do potencial, observada no primeiro ciclo, pode ser devida aos poucos açúcares presentes no substrato capazes de gerar eletricidade.

### 5.3.2.2 CCM B – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com NaOH (Concentração 2 – 40 mgCT/L)

Conforme mostrado na Figura 18, o comportamento da CCM B foi bastante similar ao da CCM A. Porém o potencial máximo alcançado pela CCM B foi de 66 mV. Sua densidade de potência foi de 2,42 mW/m<sup>2</sup>, valor muito distante da maioria dos resultados reportados na literatura.

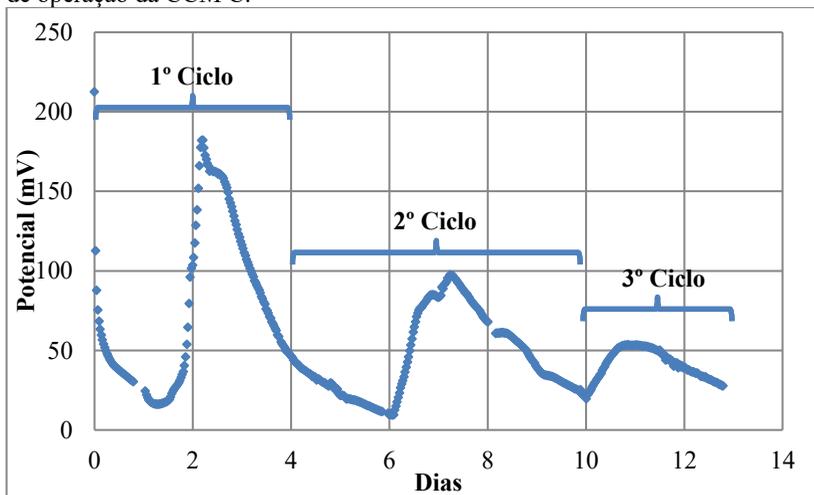
**Figura 18** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM B.



### 5.3.2.3 CCM C – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com $H_2SO_4$ (Concentração 1 – 40 mgCT/L)

Na Figura 19, está apresentado o comportamento da atividade exoeletrogênica da CCM C, célula alimentada com hidrolisado do tratamento com solução de  $H_2SO_4$ .

**Figura 19** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM C.

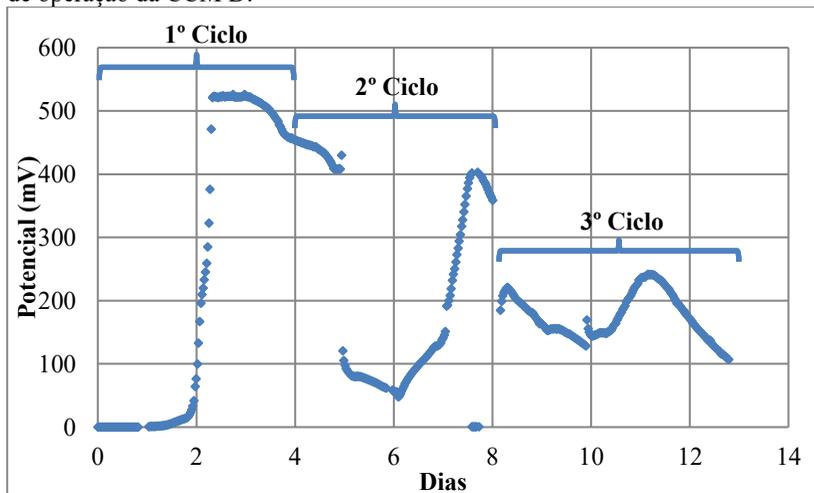


Neste experimento, observa-se que o potencial ultrapassou os 160 mV no 1º Ciclo, mas com o consumo de substrato este valor foi caindo. Embora após a realimentação não se tenha atingido os mesmos valores de potencial do ciclo 1, os potenciais máximos no ciclo 2 e ciclo 3 foram iguais a 100 e 50 mV, respectivamente.

A densidade de potência máxima do 1º Ciclo chegou a 14,2 mW/m<sup>2</sup>, superando os resultados obtidos pelas CCMs A e B, porém consideravelmente inferior a sistemas reportados por outros autores. Nor et al. (2015) reportaram densidade de potência de 85,11 mW/m<sup>2</sup> gerada em uma célula combustível microbiológica alimentada com efluentes da fabricação de óleo de palma e inoculada com cultura mista de bactérias, em configuração semelhante a adotada neste trabalho.

### 5.3.2.4 CCM D – Alimentada com hidrolisado do tratamento químico da casca de arroz com $H_2SO_4$ (Concentração 2 – 80 mgCT/L)

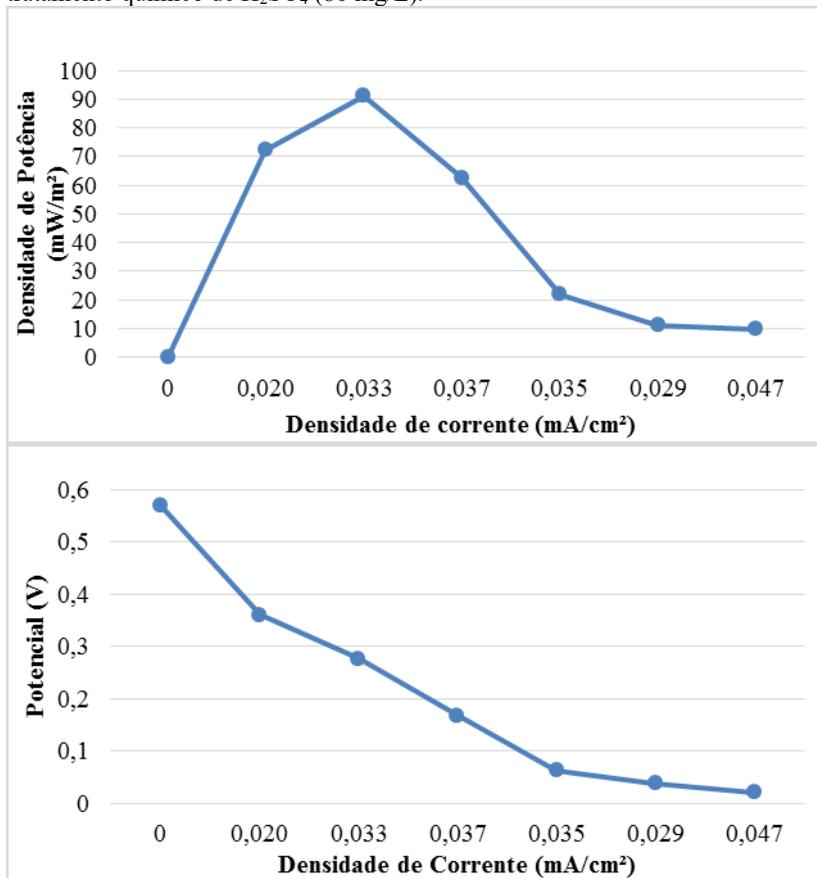
**Figura 20** – Gráfico de acompanhamento do Potencial (mV) em função do tempo de operação da CCM D.



Conforme apresentado na Figura 20, o acompanhamento do potencial, para a CCM D apresentou valores acima do apresentado pelas células alimentadas com o hidrolisado de NaOH, bem como da CCM C (40 mg/L) que foi alimentada com metade da concentração de CT da CCM D (80 mg/L). Observou-se para a CCM D, que esta permaneceu aproximadamente 24 horas praticamente zerada até iniciar um acentuado aumento do potencial. Após este período inicial, levou aproximadamente 30 horas para atingir o potencial máximo de 523 mV (151,96 mW/m<sup>2</sup>), que permaneceu por 24 horas até iniciar uma queda lenta. Na segunda alimentação (ciclo 2) o potencial máximo foi de 408 mV (92,48 mW/m<sup>2</sup>) e na terceira (ciclo 3) de 240 mV (32 mW/m<sup>2</sup>). A cada recarga a célula perdeu eficiência. No entanto, considerando-se o curto período necessário para a obtenção e os valores dos potenciais máximos em cada ciclo, pode-se considerar que o hidrolisado de  $H_2SO_4$  foi o melhor substrato para a produção de eletricidade. A densidade de potência máxima obtida superou o valor de 148 mW/m<sup>2</sup> encontrado por Thygesen et al. (2011) a partir de hidrolisado de palha de trigo. O estudo realizado por Wang et al. (2014) apresentou densidade de potência de 293,33 mW/m<sup>2</sup> com a utilização de hidrolisado do tratamento ácido de palha de arroz com  $H_2SO_4$ , em condições semelhantes às deste trabalho.

Para a CCM D foi realizada curva de polarização (Figura 21) de acordo com o indicado por Watson e Logan (2011). Este procedimento ocorreu ao 7º dia de acompanhamento das células, fora do período de tensão máxima obtido.

**Figura 21** – Curva de polarização para a CCM 4 alimentada com hidrolisado do tratamento químico de  $H_2SO_4$  (80 mg/L).



Com o resultado da curva de polarização, foi calculada a resistência interna através da equação 7, que foi igual a  $875 \Omega$ . Como apresentado no item 2.1, o desempenho de uma CCM depende de vários fatores, sendo um deles, a resistência interna. Esta varia de acordo com o *design* da célula, distância entre eletrodos, presença ou não de MTC, entre outros fatores. Sistemas semelhantes ao proposto reportaram resistências

internas de 777  $\Omega$  (HASSAN et al., 2014), 540-584  $\Omega$  (JABLONSKA, RYBARCZYK, LIEDER, 2016), até valores maiores, como 3471,5  $\Omega$  (YAN, YANG, YUAN, 2015).

### 5.3.3 Consumo do substrato (Variação de DQO) nas CCMs alimentadas com hidrolisado

Conforme relatado em Material e Métodos, foram retiradas amostras das suspensões do ânodo no início e ao final de cada ciclo para as quatro CCMs estudadas nesta etapa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** – Demanda química de oxigênio inicial e final em cada ciclo de alimentação das CCMs com hidrolisados obtidos a partir do tratamento químico da casca de arroz com NaOH (células A e B) e com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (células C e D) em mgO<sub>2</sub>/L.

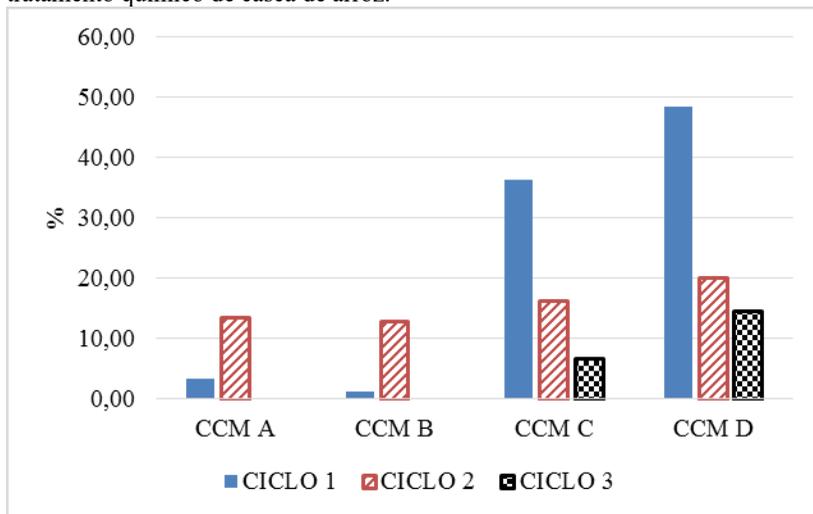
Célula	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
CCM A	6372,0±	6155,0±	8046,5±	5348,8±	-	-
	109,6	723,6	65,8	197,3	-	-
CCM B	8356,56	8248,1±	8449,6±	7643,4±	-	-
	±328,9	43,9	153,5	460,4	-	-
CCM C	3503,9±	2232,6±	3907,0±	3240,3±	4449,6±	4155,0±
	350,8	219,3	43,9	21,9	241,2	394,7
CCM D	5255,8±	2713,2±	5503,9±	4651,2±	5534,9±	4728,7±
	679,7	197,3	241,2	394,7	328,9	153,5

Pelos resultados apresentados na Tabela 14, observa-se que na maioria dos ciclos houve decréscimo da DQO durante cada período. A Figura 22, apresenta o consumo calculado da DQO para cada um dos três ciclos das 4 CCMs. Observa-se que os percentuais de remoção de DQO foram maiores no primeiro ciclo das CCMs C e D, sendo que a queda nestes valores acompanhou a redução da densidade de potência. Já para as CCMs A e B, a relação entre a remoção de DQO e a densidade de potência não foi observada. No 1º ciclo das mesmas, o percentual de remoção foi de 3,4% e 1,3%, e no 2º ciclo de 13,5% e 12,7%, respectivamente. Assim, a maior densidade de potência para estas células foi obtida no ciclo de menor remoção de DQO.

Como realizado na 1ª etapa do trabalho, os dados de consumo de DQO possibilitaram o cálculo da eficiência coulômbica das CCMs alimentadas com hidrolisado. O maior valor encontrado foi de 5,42% para

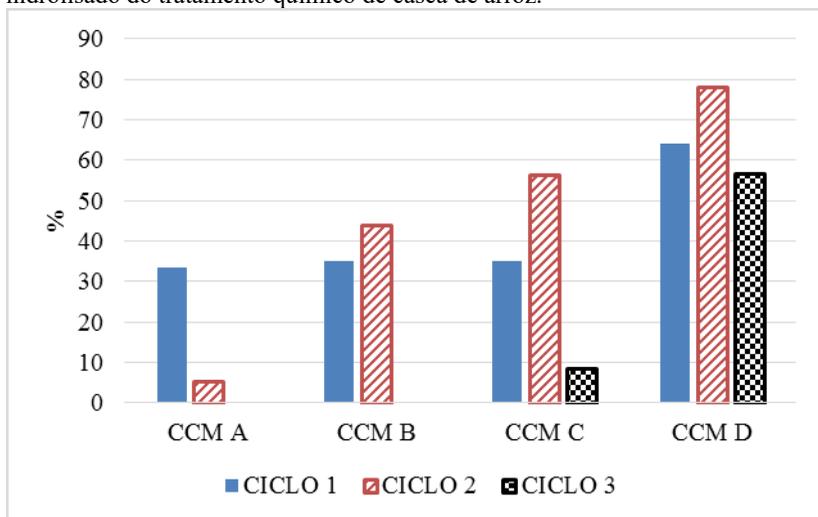
o 1º Ciclo da CCM B. A célula D (com melhor desempenho no estudo) obteve 2,23%, 3,62% e 2,49% em cada ciclo de operação.

**Figura 22** – Remoção de DQO nas CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico de casca de arroz.



Além da remoção de DQO, o consumo de açúcares redutores foi avaliado nas CCMs alimentadas com hidrolisado. Como pode ser observado na Figura 23, a CCM D obteve o maior consumo entre as células avaliadas. Este resultado, juntamente com o desempenho obtido nas demais CCMs desta etapa, apontaram uma relação entre a densidade de potência produzida nas CCMs e o consumo de açúcares redutores presentes no substrato.

**Figura 23** – Consumo de açúcares redutores nas CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico de casca de arroz.





## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo mostrou que a produção de bioeletricidade a partir de casca de arroz química e enzimaticamente pré-tratadas, em células combustíveis microbiológicas é possível, ainda que com rendimento energético inferior a outros resíduos lignocelulósicos reportados pela literatura.

Dentre os pré-tratamentos aplicados a casca de arroz, testados neste estudo, o tratamento por NaOH diluído foi o que se mostrou mais susceptível ao tratamento enzimático posterior. Isto foi demonstrado através do melhor rendimento obtido nas CCMs 2 e 4, alimentadas com substrato enzimaticamente tratado.

A montagem das CCMs e do sistema de aquisição de dados adotados nesse trabalho se mostraram adequados, expondo as grandes variações que ocorreram entre os ciclos estudados. As dificuldades que ocorreram no decorrer do estudo demonstram a sensibilidade dos sistemas experimentais de células combustíveis microbiológicas.

A cultura mista tratada termicamente obtida de lodo oriundo de uma estação de tratamento de esgoto doméstico, como agente microbiológico no ânodo das CCMs mostrou-se mais eficiente na produção de eletricidade. Contudo, as CCMs inoculadas com o lodo pré-tratado termicamente apresentaram menor eficiência na remoção de DQO. Assim, pode-se concluir que embora o tratamento térmico do lodo promova uma seleção de bactérias exoeletrogênicas, este processo diminui a diversidade metabólica necessária ao consumo de matéria orgânica.

O hidrolisado resultante do tratamento químico da casca de arroz se mostrou o substrato mais adequado à geração de bioeletricidade nas CCMs, principalmente o originado do tratamento ácido com  $H_2SO_4$ . Os melhores resultados obtidos estão ligados diretamente a quantidade de açúcares redutores disponíveis nas amostras.

Conclui-se por fim, que mais estudos são necessários para desenvolver esta tecnologia e ampliar as possibilidades de sua aplicação. Portanto, como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- A realização da hidrólise completa da casca de arroz e sua posterior utilização como substrato nas CCMs;
- A avaliação da influência da variação de temperatura de operação das CCMs no rendimento energético obtido a partir da casca de arroz pré-tratada;

- A aplicação da casca de arroz sem qualquer tipo de pré-tratamento como substrato em uma CCM, para avaliação do ganho energético alcançado em consequência dos tratamentos empregados neste estudo;
- O estudo do comportamento de culturas puras como inóculo em sistemas de CCMs alimentadas com o substrato utilizado;
- A avaliação das causas que implicaram na redução da geração de densidade de potência no decorrer dos ciclos subsequentes das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico de casca de arroz.

## 7 REFERÊNCIAS

- AHMAD, F.; ATIYEH, M.N.; PEREIRA, B.; STEPHANOPOULOS, G.N. A review of cellulosic microbial fuel cells: Performance and challenges. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 179-188, 2013.
- ALVIRA ,P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.
- BALAT ,M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p.858-875, 2011.
- BANERJEE, S.; SEN, R.; MUDLIAR, S.; PANDEY, R.A.; CHAKRABARTI, T.; SATPUTE, D. Alkaline peroxide assisted wet air oxidation pretreatment approach to enhance enzymatic convertibility of rice husk. **Biotechnology Progress**, v. 27, n. 3, p. 691-697, 2011.
- BANERJEE, S.; SEN, R.; PANDEY, R.A.; CHAKRABARTI, T.; SATPUTE, D.; GIRI, B.S.; MUDLIAR, S. Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization. **Biomass and Bioenergy** v, 33, n. 12, p. 1680-1686, 2009.
- BARANITHARAN, E.; KHAN, M.R.; YOUSUF, A.; TEO, W.F.A.; TAN, G.Y.A.; CHENG, C.K. Enhanced power generation using controlled inoculum from palm oil mill effluent fed microbial fuel cell. **Fuel**, v. 143, p. 72-79, 2015.
- BEN LIEW, K.; DAUD, W.R.W.; GHASEMI, M.; LEONG, J.X.; SU LIM, S.; ISMAIL, M. Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4870-4883, 2014.
- BOROLE, A.P.; REGUERA, G.; RINGEISEN, B.; WANG, Z.-W.; FENG, Y.; KIM, B.H. Electroactive biofilms: Current status and future research needs. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 12, p. 4813-4834, 2011.

CAPUTI, A.; UEDA, M.; BROWN, T. Spectrophotometric determination of ethanol in wine. **Am. J. Enol. Vitic**, v. 19, p. 160-165, 1968.

CATAL, T.; LI, K.; BERMEK, H.; LIU, H. Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 196-200, 2008.

CATAL, T.; XU, S.; LI, K.; BERMEK, H.; LIU, H. Electricity generation from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 4, p. 849-854, 2008.

CHANDRA, R.P.; BURA, R.; MABEE, W.E.; BERLIN, A.; PAN, X.; SADDLER, J.N. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. **Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.**, v. 108, p. 67-93, 2007.

CHENG, S.; LIU, H.; LOGAN, B.E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 1, p. 364-369, 2006.

DEL NERY, V. **Utilização de Lodo Anaeróbio Imobilizado em Gel no Estudo de Partida de Reatores de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo**. 1987. 215 p. Dissertação (Mestrado) - EESC-UPS, São Carlos-SP, 1987.

DOHERTY, L.; ZHAO, Y.; ZHAO, X.; HU, Y.; HAO, X.; XU, L.; LIU, R. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland - Microbial fuel cells. **Water Research**, v. 85, p. 38-45, 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.

EBRINGEROVÁ, A.; HROMÁDKOVÁ, Z. Effect of ultrasound on the extractability of corn bran hemicelluloses. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 4, p. 225-229, 2002.

EMBRAPA ARROZ E FEIJÃO. **Dados conjunturais da produção de arroz (*Oryza sativa* L.) no Brasil (1986 a 2016): área, produção e rendimento.** Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2017. Disponível em: <<http://www.cnpaf.embrapa.br/socioeconomia/index.htm>>. Acesso em: 29/01/2018.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA – EPAGRI/SC. **Produção de arroz no Sul do Estado cresce 4,9%.** Disponível em: <<http://www.epagri.sc.gov.br/?p=16340>>. Acesso em: 19/07/2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional – BEN 2017.** Ano base 2016. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, 2017.

FANGZHOU, D.; ZHENGLONG, L.; SHAOQIANG, Y.; BEIZHEN, X.; HONG, L. Electricity generation directly using human feces wastewater for life support system. **Acta Astronautica**, v. 68, n. 9, p. 1537-1547, 2011.

FENG, Y.; WANG, X.; LOGAN, B.E.; LEE, H. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 78, n. 5, p. 873-880, 2008.

GADHAMSHETTY, V.; BELANGER, D.; GARDINER, C.; CUMMINGS, A.; HYNES, A. Evaluation of Laminaria-based microbial fuel cells (LbMs) for electricity production. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 378-385, 2013.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. **Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.**, v. 108, p. 41–65, 2007.

GHASEMI, M.; DAUD, W.R.W.; HASSAN, S.H.A.; OH, S.-E.; ISMAIL, M.; RAHIMNEJAD, M.; JAHIM, J.MD. Nano-structured carbon as electrode material in microbial fuel cells: A comprehensive review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. 245-255, 2013.

GHASEMI, M.; DAUD, W.R.W.; ISMAIL, M.; RAHIMNEJAD, M.; ISMAIL, A.F.; LEONG, J.X.; MISKAN, M.; BEN LIEW, K. Effect of pre-treatment and biofouling of proton exchange membrane on microbial fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5480-5484, 2013.

GREGOIRE, K.P.; BECKER, J.G. Design and characterization of a microbial fuel cell for the conversion of a lignocellulosic crop residue to electricity. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 208-215, 2012.

HASSAN, S.H.A.; GAD EL-RAB, S.M.F.; RAHIMNEJAD, M.; GHASEMI, M.; JOO, J.; SIK-OK, Y.; KIM, I.S.; OH, S. Electricity generation from rice straw using a microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 9490-9496, 2014.

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.

HUANG, L.; ZENG, R.J.; ANGELIDAKI, I. Electricity production from xylose using a mediator-less microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 4178-4184, 2008.

HUTCHINSON, A.J.; TOKASH, J.C.; LOGAN, B.E. Analysis of carbon fiber brush loading in anodes on startup and performance of microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 22, p. 9213-9219, 2011.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **Energy Access Outlook 2017**. 140p. França, 2017.

JABLONSKA, M.A.; RYBARCZYK, M.K.; LIEDER, M. Electricity generation from rapeseed straw hydrolysates using microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 208, p. 117-122, 2016.

KAHAR, P.; TAKU, K.; TANAKA, S. Multiple effects of swelling by sodium bicarbonate after delignification on enzymatic saccharification of rice straw. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 725-733, 2013.

- KARKI, B.; MAURER, D.; JUNG, S. Efficiency of pretreatments for optimal enzymatic saccharification of soybean fiber. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 11, p. 6522–6528, 2011.
- KARLUVALI, A.; KÖROĞLU, E.O.; MANAV, N.; ÇETINKAYA, A.Y.; ÖZKAYA, B. Electricity generation from organic fraction of municipal solid wastes in tubular microbial fuel cell. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 502-511, 2015.
- KUMAR, P.; BARRETT, D.M.; DELWICHE, M.J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.
- LAMAISON, F.C.; MAIA DE ANDRADE, P.A.; BIGATON, A.D.; ANDREOTE, F.D.; ANTÔNIO, R.V.; REGINATTO, V. Long-term effect of acid and heat pretreatment of sludge from a sugarcane vinasse treatment plant on the microbial community and on thermophilic biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 14124-14133, 2015.
- LEONG, J.X.; DAUD, W.R.W.; GHASEMI, M.; LIEW, K.B.; ISMAIL, M. Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 575-587, 2013.
- LI, Z.; ZHANG, X.; ZENG, Y.; LEI, L. Electricity production by an overflow-type wetted-wall microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2551-2555, 2009.
- LIM, J.S.; ZAINUDDIN, A.M.; SHARIFAH, R.W.A.; HASLENDIA, H. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3084-3094, 2012.
- LIU, C.F.; SUN, R.C.; QUIN, M.H.; ZHANG, A.P.; REN, J.L.; XU, F.; YE, J.; WU, S.B. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 212–219, 2007.

LIU, Z.; LIU, J.; ZHANG, S.; SU, Z. Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. **Biochemical Engineering Journal**, v. 45, n. 3, p. 185-191, 2009.

LIU, Z.; HE, Y.; SHEN, R.; ZHU, Z.; XING, X.-H.; LI, B.; ZHANG, Y. Performance and microbial community of carbon nanotube fixed-bed microbial fuel cell continuously fed with hydrothermal liquefied cornstalk biomass. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 294-301, 2015.

LOGAN, B.E. **Microbial Fuel Cells**. Hoboken. John Wiley & Sons, Inc., 2007. 200 p.

LOGAN, B.E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRÖDER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K. Microbial fuel cells: methodology and technology. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5181-5192, 2006.

LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **J. Biol. Chem.**, v. 193, p 265-275, 1951.

LUO, Y.; LIU, G.; ZHANG, R.; ZHANG, C. Power generation from furfural using the microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 190-194, 2010.

LYND, L.R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. **Annual Review of Energy and Environment**, v. 21, p. 403–465, 1996.

MALVANKAR, N.S.; LOVLEY, D.R. Microbial nanowires: a new paradigm for biological electron transfer and bioelectronics. **ChemSusChem**, v. 5, n. 6, p. 1039-1046, 2012.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MIN, B.; POULSEN, F.W.; THYGESEN, A.; ANGELIDAKI, I. Electric power generation by a submersible microbial fuel cell equipped with a membrane electrode assembly. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 412-417, 2012.

MIRAN, W.; NAWAZ, M.; JANG, J.; LEE, D.S. Sustainable electricity generation by biodegradation of low-cost lemon peel biomass in a dual chamber microbial fuel cell. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 106, p. 75-79, 2016.

MOHAN, S.V.; MOHANAKRISHNA, G.; SRIKANTH, S.; SARMA, P.N. Harnessing of bioelectricity in microbial fuel cell (MFC) employing aerated cathode through anaerobic treatment of chemical wastewater using selectively enriched hydrogen producing mixed consortia. **Fuel**, v.12, p. 2667–2676, 2008.

MOISER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

MORA-PALE, M.; MELI, L.; DOHERTY, T.V.; LINHARDT, R.J.; DORDICK, J.S. Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Biotechnology Bioengineering**, v. 108, n. 6, p. 1229–1245, 2011.

NIKOLIĆ, S.; MOJOVIĆ, L.; RAKIN, M.; PEJIN, D.; PEJIN, J. Utilization of microwave and ultrasound pretreatments in the production of bioethanol from corn. **Clean Techn. Environ. Policy**, v. 13, n. 4, p. 587–594, 2011.

NIKZAD, M.; MOVAGHARNEJAD, K.; NAJAFPOUR, G.D.; TALEBNIA, F. Comparative studies on the effect of pretreatment of rice husk on enzymatic digestibility and bioethanol production. **International Journal of Engineering**, v. 26, n. 5, p. 455-464, 2013.

NOR, M.H.M.; MUBARAK, M.F.M.; ELMI, H.S.A.; IBRAHIM, N.; WAHAB, M.F.A.; IBRAHIM, Z. Bioelectricity generation in microbial fuel cell using natural microflora and isolated pure culture bacteria from anaerobic palm oil mill effluent sludge. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 458-465, 2015.

OH, S.; LOGAN, B.E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 70, n. 2, p. 162-169, 2006.

OH, S.; MIN, B.; LOGAN, B.E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 18, p. 4900-1904, 2004.

OHARA, H. Biorefinery. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 62, n. 5-6, p. 474-477, 2003.

PANDEY, P.; SHINDE, V.N.; DEOPURKAR, R.L.; KALE, S.P.; PATIL, S.A.; PANT, D. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. **Applied Energy**, v. 168, p. 706-723, 2016.

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, n. 6, p. 1533-1543, 2010.

PERCIVAL ZHANG, Y.-H.; HIMMEL, M.E.; MIELENZ, J.R. Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies. **Biotechnology Advances**, v. 24, n. 5, p. 452-481, 2006.

POTTER, M.C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. **Proc. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.**, v. 84, p. 160–276, 1911.

RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 291-298, 2005.

RAHIMNEJAD, M.; ADHAMI, A. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation : A review. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 3, p. 745-756, 2015.

REHMAN, M.S.U.; KIM, I.; CHISTI, Y.; HAN, J. Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. **EEST Part A: Energy Science and Research**, v. 30, n. 2, p. 1391-1410, 2013.

REICHE, A.; KIRKWOOD, K.M. Bioresource Technology Comparison of Escherichia coli and anaerobic consortia derived from compost as anodic biocatalysts in a glycerol-oxidizing microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 318-323, 2012.

REYES, J.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulasas. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 140-143, 1998.

REZAEI, F.; XING, D.; WAGNER, R.; REGAN, J.M.; RICHARD, T.L.; LOGAN, B.E. Simultaneous cellulose degradation and electricity production by enterobacter cloacae in a microbial fuel cell. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n.11, p. 3673–3678, 2009.

ROSENDAL, R.A.; HAMELERS, H.V.M.; BUISMAN, C.J.N. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. **Environ. Sci. Technol**, v. 40, p. 5206-5211, 2006.

SADASIVAM, S.; MANICKAM, A. Biochemical methods. **New age international publishers**, Delhi, 2006.

SAHA, B.C.; ITEN, L.B.; COTTA, M.A.; WU, Y.V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol. **Biotechnology Progress**, v. 21, n. 3, p. 816-822, 2005.

SÁNCHEZ, Ó.J.; CARDONA, C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.

SHARMA, Y.; LI, B. The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1844-1850, 2010.

SHAW, L.E.; LEE, D. Sonication of pulp and paper effluent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 3, p. 321–324, 2009.

SHUKLA, A.K.; SURESH, P.; BERSCHMANS, S.; RAJENDRAN, A. Biological fuel cells and their applications. **Current Science**, v. 87, n. 4, p. 455-468, 2004.

SILVERSTEIN, R.A.; CHEN, Y.; SHARMA-SHIVAPPA, R.R.; BOYETTE, M.D.; OSBORNE, J. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3000–3011, 2007.

SONG, H.-L.; ZHU, Y.; LI, J. Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

STANDING, C.N.; FREDRICKSON, A.G.; TSUCHIA, H.M. Batch and continuous transient for two substrate system. **Applied Microbiology**, v. 23, n. 2, p. 354-359, 1972.

SUN, J.; CAI, B.; ZHANG, Y.; PENG, Y.; CHANG, K.; NING, X.; LIU, G.; YAO, K.; WANG, Y.; YANG, Z.; LIU, J. Regulation of biocathode microbial fuel cell performance with respect to azo dye degradation and electricity generation via the selection of anodic inoculum. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 9, p. 5141-5150, 2016.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J.; YE, J. Physico-chemical and structural characterization of residual lignins isolated with TAED activated peroxide from ultrasound irradiated and alkali pre-treated wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 2, p. 241–251, 2003.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J. Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 2, p. 85–93, 2002.

TEMPLETON, D.; EHRMAN, T. Determination of acid-insoluble lignin in biomass, in Laboratory Analytical Procedures No.003. **National Renewable Energy Laboratory**, 1994.

THE WORLD BANK. **Energia sustentável: sistema global de medição ajuda países a cumprir metas de acesso.** Disponível em: <<http://www.worldbank.org/pt/news/feature/2013/05/28/Global-Tracking-Framework-Puts-Numbers-to-Sustainable-Energy-Goals>>. Acesso em: 19/07/2016.

THYGESEN, A.; POULSEN, F.W.; MIN, B.; ANGELIDAKI, I.; THOMSEN, A.B. The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1186-1191, 2009.

THYGESEN, A.; POULSEN, F.W.; ANGELIDAKI, I.; MIN, B.; BJERRE, A.B. Electricity generation by microbial fuel cells fuelled with wheat straw hydrolysate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 11, p. 4732-4739, 2011.

TIPAYAROM, D. OANH, N.T.K. Effects from open rice straw burning emission on air quality in the Bangkok metropolitan region. **Science Asia**, v. 33, p. 339-345, 2007.

TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, R.; SZYMONA, K.; MADEJ, H.; WONG, W.Z.; BALA, A.; BRUTKOWSKI, W.; KRAJEWSKI, K.; H'NG, P.S.; MAMIŃSKI, M. Cellulolytic and electrogenic activity of *Enterobacter cloacae* in mediatorless microbial fuel cell. **Applied Energy**, v. 160, p. 88-93, 2015.

VILKHU, K.; MAWSON, R.; SIMONS, L.; BATES, D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry – A review. **Innov. Food. Sci. Emerg.**, v. 9, n. 2, p. 161–169, 2008

WANG, C.; CHEN, W.; HUANG, R. Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7217-7223, 2010.

WANG, H.Y.; BERNARDA, A.; HUANG, C.Y.; LEE, D.J.; CHANG, J.S. Micro-sized microbial fuel cell: A mini-review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 235-243, 2011.

WANG, X.; FENG, Y.; REN, N.; WANG, H.; LEE, H.; LI, N.; ZHAO, Q. Accelerated start-up of two-chambered microbial fuel cells: Effect of anodic positive poised potential. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 1109-1114, 2009.

WANG, Z.; LEE, T.; LIM, B.; CHOI, C.; PARK, J. Microbial community structures differentiated in a single-chamber air-cathode microbial fuel cell fueled with rice straw hydrolysate. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 9, 2014.

WATSON, V.J.; LOGAN, B.E. Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 54-56, 2011.

WINFIELD, J.; GAJDA, I.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 296-303, 2016.

WORASUWANNARAK, N., SONOBE, T., TANTHAPANICHAKOON, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 265-271, 2007.

WORLD ENERGY COUNCIL. **World Energy Resources | 2016**. 1028 p. Ingleterra, 2016.

YAN, D.; YANG, X.; YUAN, W. Electricity and H<sub>2</sub> generation from hemicellulose by sequential fermentation and microbial fuel/electrolysis cell. **Journal of Power Sources**, v. 289, p. 26-33, 2015.

YU, J.; ZHANG, J.; HE, J.; LIU, Z.; YU, Z. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 903–908, 2009.

YU, Z.; ZHANG, H. Ethanol fermentation of acid-hydrolyzed cellulosic pyrolysate with *saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 95-100, 2003.

YUSOFF, M.Z.; HU, A.; FENG, C.; MAEDA, T.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M.A.; YU, C. Influence of pretreated activated sludge for electricity generation in microbial fuel cell application. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 90-96, 2013.



**APÊNDICE A – Registro de dados obtidos das CCMs alimentadas  
com biomassa sólida (Trecho entre 2º e 3º dia)**

<b>CCM 1</b>				
<b>Count</b>	<b>Type</b>	<b>Value</b>	<b>Range</b>	<b>Time [ABS]</b>
1639	DC	-4,71	mV	12:48:30
4986	DC	-4,72	mV	13:22:11
8198	DC	-4,75	mV	13:55:55
11516	DC	-4,75	mV	14:29:35
14772	DC	-4,72	mV	15:03:12
18030	DC	-4,71	mV	15:36:54
21486	DC	-4,67	mV	16:10:31
24948	DC	-4,52	mV	16:44:11
28410	DC	-4,26	mV	17:17:51
31875	DC	-4,13	mV	17:51:31
35305	DC	-4,15	mV	18:25:11
38767	DC	-4,17	mV	18:58:51
42232	DC	-4,15	mV	19:32:31
45701	DC	-4,19	mV	20:06:12
49167	DC	-4,11	mV	20:39:52
52616	DC	-4,12	mV	21:13:32
56090	DC	-4,1	mV	21:47:16
59525	DC	-3,98	mV	22:20:56
62987	DC	-3,89	mV	22:54:36
66450	DC	-3,88	mV	23:28:16
69917	DC	-3,84	mV	00:01:56
73386	DC	-3,81	mV	00:35:36
76850	DC	-3,75	mV	01:09:16
80316	DC	-3,73	mV	01:42:57
83782	DC	-3,7	mV	02:16:37
87249	DC	-3,7	mV	02:50:17
90710	DC	-3,63	mV	03:23:53
94175	DC	-3,54	mV	03:57:32
97643	DC	-3,45	mV	04:31:13
101111	DC	-3,34	mV	05:04:53
104585	DC	-3,32	mV	05:38:37
108052	DC	-3,24	mV	06:12:17

CCM 2				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
2498	DC	-10,25	mV	12:57:00
5793	DC	-19,09	mV	13:30:40
9044	DC	-27,32	mV	14:04:16
12357	DC	-33,93	mV	14:38:00
15466	DC	-38,27	mV	15:11:40
18899	DC	-25,67	mV	15:45:21
22361	DC	-17,2	mV	16:19:00
25813	DC	-17,24	mV	16:52:36
29285	DC	-18,25	mV	17:26:21
32723	DC	-20,19	mV	18:00:00
36171	DC	-22,06	mV	18:33:36
39635	DC	-23,55	mV	19:07:16
43106	DC	-23,75	mV	19:41:01
46575	DC	-22,8	mV	20:14:41
50023	DC	-22,08	mV	20:48:21
53491	DC	-22,04	mV	21:22:01
56943	DC	-21,74	mV	21:55:41
60390	DC	-21,21	mV	22:29:21
63852	DC	-21,07	mV	23:03:01
67317	DC	-21,12	mV	23:36:41
70777	DC	-22,22	mV	00:10:17
74245	DC	-23,68	mV	00:43:57
77715	DC	-24,54	mV	01:17:41
81182	DC	-25,18	mV	01:51:22
84649	DC	-25,16	mV	02:25:01
88116	DC	-24,7	mV	02:58:42
91584	DC	-24,11	mV	03:32:22
95049	DC	-23,42	mV	04:06:02
98517	DC	-23,04	mV	04:39:42
102852	DC	-26,24	mV	05:21:47
105445	DC	-22,47	mV	05:46:58
108909	DC	-22,29	mV	06:20:38
112369	DC	-22,41	mV	06:54:22
115808	DC	-22,9	mV	07:28:02
119271	DC	-23,3	mV	08:01:42

CCM 3				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
3331	DC	-16,75	mV	13:05:21
6502	DC	-22,19	mV	13:39:05
9884	DC	-24,13	mV	14:12:45
13178	DC	-24,48	mV	14:46:25
16310	DC	-24,62	mV	15:20:05
19764	DC	-24,41	mV	15:53:45
23228	DC	-23,94	mV	16:27:26
26679	DC	-23,87	mV	17:01:01
30150	DC	-24,25	mV	17:34:45
33585	DC	-24,29	mV	18:08:26
37040	DC	-24,75	mV	18:42:06
40508	DC	-25,23	mV	19:15:46
43973	DC	-25,65	mV	19:49:26
47442	DC	-25,83	mV	20:23:06
50883	DC	-26	mV	20:56:42
54359	DC	-26,4	mV	21:30:26
57806	DC	-26,42	mV	22:04:06
61255	DC	-26,23	mV	22:37:46
64719	DC	-26,43	mV	23:11:26
68184	DC	-26,59	mV	23:45:06
71645	DC	-26,36	mV	00:18:42
75120	DC	-26,5	mV	00:52:27
78582	DC	-26,63	mV	01:26:06
82048	DC	-26,72	mV	01:59:46
85516	DC	-26,71	mV	02:33:26
88984	DC	-26,86	mV	03:07:07
92450	DC	-26,92	mV	03:40:47
95916	DC	-26,72	mV	04:14:27
99384	DC	-26,45	mV	04:48:07
101984	DC	-22,71	mV	05:13:22
106320	DC	-26,25	mV	05:55:27
109775	DC	-26,24	mV	06:29:03
113216	DC	-25,8	mV	07:02:43
116666	DC	-25,47	mV	07:36:23
120131	DC	-25,46	mV	08:10:03

CCM 4				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
791	DC	-22,61	mV	12:40:05
4157	DC	-24,87	mV	13:13:45
7348	DC	-28,23	mV	13:47:30
10692	DC	-31,29	mV	14:21:10
13984	DC	-34,27	mV	14:54:46
17167	DC	-38,38	mV	15:28:26
20628	DC	-41,9	mV	16:02:11
24090	DC	-45,4	mV	16:35:50
27552	DC	-49,2	mV	17:09:30
31017	DC	-51,6	mV	17:43:10
34448	DC	-52,6	mV	18:16:51
37907	DC	-54,7	mV	18:50:31
41374	DC	-55,2	mV	19:24:11
44834	DC	-55,1	mV	19:57:47
48303	DC	-54,7	mV	20:31:27
51750	DC	-55,2	mV	21:05:07
55218	DC	-54,8	mV	21:38:47
58666	DC	-52,5	mV	22:12:27
62120	DC	-50,8	mV	22:46:12
65585	DC	-50,2	mV	23:19:51
69043	DC	-49,2	mV	23:53:28
72513	DC	-48,2	mV	00:27:08
75978	DC	-46,8	mV	01:00:47
79442	DC	-45,3	mV	01:34:27
82909	DC	-44,4	mV	02:08:08
86376	DC	-43,3	mV	02:41:48
89851	DC	-42,1	mV	03:15:32
93317	DC	-40,7	mV	03:49:12
96783	DC	-39,79	mV	04:22:52
100251	DC	-38,21	mV	04:56:32
103718	DC	-37,8	mV	05:30:12
107186	DC	-36,69	mV	06:03:52
110649	DC	-35,51	mV	06:37:32
114084	DC	-34,37	mV	07:11:12
117539	DC	-33,3	mV	07:44:52

**APÊNDICE B - Registro de dados obtidos das CCMs alimentadas com hidrolisado do tratamento químico (Trecho entre 2º e 3º dia)**

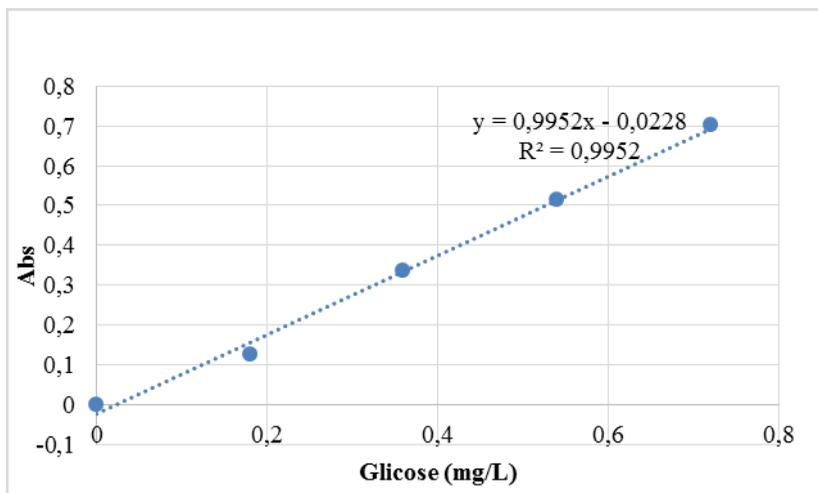
CCM A				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
134	DC	35,79	mV	12:18:21
3598	DC	40,7	mV	12:52:02
7057	DC	38,48	mV	13:25:41
10517	DC	37,42	mV	13:59:22
13952	DC	37,1	mV	14:33:01
17405	DC	37,44	mV	15:06:42
20853	DC	38,13	mV	15:40:22
24236	DC	38,3	mV	16:14:04
27604	DC	38,6	mV	16:47:43
30985	DC	39,8	mV	17:21:24
34360	DC	40,8	mV	17:55:04
37723	DC	41,6	mV	18:28:44
40957	DC	42,4	mV	19:02:24
44272	DC	43,2	mV	19:36:04
47576	DC	43,8	mV	20:09:44
50894	DC	44,6	mV	20:43:24
54199	DC	44,9	mV	21:17:04
57502	DC	45,6	mV	21:50:44
60820	DC	45,8	mV	22:24:23
64138	DC	46,8	mV	22:58:05
67437	DC	47,4	mV	23:31:44
70756	DC	47,9	mV	00:05:24
74056	DC	48,3	mV	00:39:04
77376	DC	48,6	mV	01:12:44
80665	DC	49	mV	01:46:25
83964	DC	49	mV	02:20:04
87266	DC	48,5	mV	02:53:45
90576	DC	48	mV	03:27:24
93839	DC	47,1	mV	04:01:05
97114	DC	46,1	mV	04:34:44
100443	DC	45,5	mV	05:08:25

CCM B				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
2731	DC	-20,69	mV	12:43:36
6192	DC	-20,02	mV	13:17:16
9649	DC	-20,74	mV	13:50:56
13090	DC	-21,86	mV	14:24:36
16542	DC	-23,56	mV	14:58:16
19999	DC	-25,65	mV	15:31:57
23387	DC	-27,2	mV	16:05:38
26762	DC	-29,4	mV	16:39:18
30144	DC	-32,5	mV	17:12:58
33520	DC	-35,2	mV	17:46:39
36877	DC	-37,2	mV	18:20:18
40136	DC	-41,2	mV	18:53:59
43434	DC	-43,7	mV	19:27:38
46755	DC	-47,6	mV	20:01:19
50058	DC	-50,6	mV	20:34:59
53367	DC	-53,5	mV	21:08:39
56668	DC	-55,7	mV	21:42:18
59989	DC	-58,5	mV	22:15:59
63314	DC	-60,3	mV	22:49:39
66620	DC	-61,3	mV	23:23:19
69924	DC	-62,5	mV	23:56:59
73231	DC	-63,6	mV	00:30:39
76549	DC	-63,8	mV	01:04:19
79847	DC	-63,8	mV	01:37:59
83136	DC	-65	mV	02:11:39
86437	DC	-65,2	mV	02:45:20
89749	DC	-65,7	mV	03:19:00
93041	DC	-65,8	mV	03:52:40
96278	DC	-65,2	mV	04:26:19
99613	DC	-66,5	mV	05:00:00
102939	DC	-65,5	mV	05:33:39
106250	DC	-65,4	mV	06:07:20
109547	DC	-65	mV	06:41:00
112871	DC	-63,9	mV	07:14:41

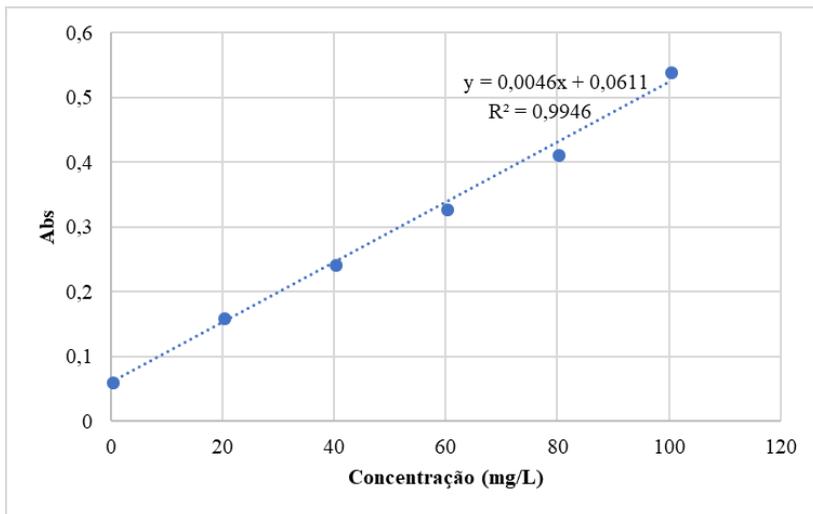
CCM C				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
1864	DC	-96	mV	12:35:11
5326	DC	-101,6	mV	13:08:52
8785	DC	-103,5	mV	13:42:31
12237	DC	-108,4	mV	14:16:12
15679	DC	-117,6	mV	14:49:51
19133	DC	-128,6	mV	15:23:32
22545	DC	-138,4	mV	15:57:12
25918	DC	-151,8	mV	16:30:52
29296	DC	-166,1	mV	17:04:33
32667	DC	-177,6	mV	17:38:12
36036	DC	-182,1	mV	18:11:53
39318	DC	-182,2	mV	18:45:34
42617	DC	-177,4	mV	19:19:14
45932	DC	-172,7	mV	19:52:54
49245	DC	-170	mV	20:26:35
52542	DC	-167,5	mV	21:00:14
55834	DC	-165,8	mV	21:33:54
59155	DC	-162,6	mV	22:07:32
62479	DC	-163,9	mV	22:41:14
65794	DC	-163	mV	23:14:54
69093	DC	-162,4	mV	23:48:34
72414	DC	-162,6	mV	00:22:14
75716	DC	-162,1	mV	00:55:55
79020	DC	-162	mV	01:29:35
82308	DC	-160,7	mV	02:03:13
85612	DC	-161,3	mV	02:36:54
88924	DC	-160,8	mV	03:10:34
92222	DC	-160	mV	03:44:14
95478	DC	-159,3	mV	04:17:55
98776	DC	-158,1	mV	04:51:35
102105	DC	-156	mV	05:25:15
105415	DC	-154,1	mV	05:58:54
108722	DC	-152,2	mV	06:32:36
112035	DC	-149,2	mV	07:06:15
115362	DC	-145,2	mV	07:39:54

CCM D				
Count	Type	Value	Range	Time [ABS]
1001	DC	-41,8	mV	12:26:46
4464	DC	-64,2	mV	13:00:28
7925	DC	-76,4	mV	13:34:07
11381	DC	-99,5	mV	14:07:47
14814	DC	-132,6	mV	14:41:27
18267	DC	-167	mV	15:15:07
21702	DC	-195,9	mV	15:48:48
25080	DC	-209,4	mV	16:22:29
28448	DC	-219,8	mV	16:56:08
31826	DC	-233,1	mV	17:29:49
35197	DC	-245	mV	18:03:28
38522	DC	-258,8	mV	18:37:09
41783	DC	-285	mV	19:10:49
45098	DC	-322,4	mV	19:44:29
48406	DC	-375,9	mV	20:18:09
51715	DC	-0,471	V	20:51:48
55015	DC	-0,521	V	21:25:29
58330	DC	-0,523	V	21:59:09
61651	DC	-0,523	V	22:32:49
64970	DC	-0,522	V	23:06:29
68271	DC	-0,522	V	23:40:10
71581	DC	-0,521	V	00:13:51
74888	DC	-0,522	V	00:47:29
78195	DC	-0,523	V	01:21:08
81485	DC	-0,522	V	01:54:49
84782	DC	-0,524	V	02:28:28
88098	DC	-0,523	V	03:02:08
91399	DC	-0,522	V	03:35:49
94644	DC	-0,523	V	04:09:28
97942	DC	-0,523	V	04:43:09
101273	DC	-0,523	V	05:16:48
104581	DC	-0,523	V	05:50:28
107898	DC	-0,523	V	06:24:08
111207	DC	-0,523	V	06:57:48
114530	DC	-0,526	V	07:31:28

**APÊNDICE C - Curva padrão de glicose para determinação de açúcares redutores pelo método DNS.**



### APÊNDICE D - Curva padrão de determinação de carboidratos totais pelo método de antrona.



**APÊNDICE E - Curva padrão para a determinação de DQO**