



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Ana Carla Sorgato

**CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA: OPERAÇÃO EM DIFERENTES
TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRÁULICA E EXTRAÇÃO DE ENERGIA ATIVA**

Florianópolis
2022

Ana Carla Sorgato

**CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA: OPERAÇÃO EM DIFERENTES
TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRÁULICA E EXTRAÇÃO DE ENERGIA ATIVA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
Coorientadora: Profa. Fernanda Leite Lobo, Dr^a.

Florianópolis

2022

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

Sorgato, Ana Carla

Célula a combustível microbiana: operação em diferentes
tempos de detenção hidráulica e extração de energia ativa /
Ana Carla Sorgato ; orientador, Flávio Rubens Lapolli,
coorientadora, Fernanda Leite Lobo, 2022.
129 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Geração de eletricidade. 3.
Tratamento de efluente. 4. Toxicidade. 5. Sequenciamento
genético 16S rRNA. I. Lapolli, Flávio Rubens. II. Lobo,
Fernanda Leite . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
IV. Título.

Ana Carla Sorgato

Célula a combustível microbiana: operação em diferentes tempos de detenção hidráulica e extração de energia ativa

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 23 de agosto de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Lucila Adriani Coral, Dra
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Elisângela Edila Schneider, Dra
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Maria Ángeles Lobo Recio, Dra
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Engenharia Ambiental.

Profa. Alexandra Rodrigues Finotti, Dra
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2022

Aos meus pais e meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas oportunidades que nela surgiram.

Aos meus pais, Eliete e Claudir, pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação como profissional e pelo suporte nas minhas escolhas. Aos meus irmãos, Pedro e Arthur, que nunca mediram esforços para me ver bem e realizada. Serei eternamente grata por tê-los em minha vida.

A toda minha família, por sempre torcerem por mim e desejarem o meu melhor. Em especial, aos meus padrinhos, Maria Eduarda e Carlos Eduardo.

Ao meu namorado Gabriel, que sempre me apoiou em absolutamente tudo, e me deu força para eu encarar essa jornada! Obrigada por tudo o que você fez por mim e por nós.

Ao meu querido Professor Orientador Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli, por aceitar me orientar, por me receber tão bem em seu laboratório, por confiar no meu trabalho e potencial, por me proporcionar inúmeras experiências e oportunidades. É uma honra trabalhar com o Senhor.

A minha coorientadora Profa. Dra. Fernanda Leite Lobo, por aceitar participar deste trabalho, sempre estando disponível para sanar minhas dúvidas e me ajudar em todas as questões técnicas. Admiro a pessoa que és e o excelente trabalho que vem fazendo em nome da CCM no Brasil.

E aos demais Professores que contribuíram para minha formação. Incluo aqui um agradecimento especial ao Prof. Dr. Bruno Segala Pizzolati, que me guiou nessa jornada, e me incentivou a ingressar na carreira acadêmica. O seu apoio foi fundamental para tudo isso.

A toda equipe do LaRA, em especial a Daniele, Hioná, Ketley e Vlade, e principalmente a Thamires, que acompanhou essa trajetória mais de perto. As minhas ICs, Ana Luiza, Tiffany e a Flávia, por estarem comigo nessa jornada e trabalharem incansáveis horas dentro do laboratório ao meu lado. Me sinto privilegiada por ter feito parte deste excelente grupo de pesquisa.

Aos meus amigos de longa data, Amanda, Isis, João, Eto, Laís, Erica, Valeska, César e João. Em especial, a Alexandra e William. A amizade de vocês é uma das coisas mais preciosas em

minha vida. Muito obrigada por sempre estarem prontos para me ouvir, trocar uma ideia, me aconselhar.

Aos meus amigos que fiz em Florianópolis. A amizade e a companhia de vocês foram essenciais durante esse processo. De maneira especial, agradeço a Thuanne, Amanda e Felipe. Além do apoio intelectual, vocês tornaram essa jornada mais leve e divertida. Vocês têm um lugar especial no meu coração!

Deixo um agradecimento especial ao CFTB e a todo meu time de basquete. Foi uma honra ser campeã catarinense ao lado de vocês. Nosso time é uma máquina de vencer!

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e à Universidade Federal de Santa Catarina por toda estrutura física e intelectual disponibilizadas. Principalmente, ao LIMA, pelo auxílio com as análises físico-químicas de efluente; ao LABTOX, com as análises de toxicologia; ao INEP, com o auxílio nas questões elétricas. À CASAN pela disponibilidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de mestrado e de recursos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

As estações de tratamento de efluente (ETEs) são grandes consumidoras de energia elétrica no âmbito municipal. Ao mesmo tempo, as ETEs têm um potencial significativo de geração de energia devido à matéria orgânica ali presente. De modo a promover a sustentabilidade no processo, técnicas para recuperação deste conteúdo energético dos efluentes estão sendo desenvolvidas rapidamente. Por exemplo, células de combustível microbianas (CCM) têm sido amplamente estudadas como tecnologia para produzir eletricidade a partir de compostos orgânicos presentes nas águas residuárias. Como é uma tecnologia recente e em expansão, existem alguns obstáculos, como condições ótimas de operação, meios para utilizar a energia produzida, aumento da escala e aplicação em sistemas reais. No presente estudo, avaliou-se uma CCM de câmara única (CCM-U) de 2 L para tratamento de efluente sintético (simulando o efluente sanitário). A CCM-U foi inoculada e aclimatada com lodo anaeróbio operando em regime de batelada, atingindo estabilidade na tensão de 0,65 V e 74,60% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO). Em seguida, operando em fluxo contínuo, três etapas com diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) foram executadas, sendo elas 12, 8 e 4 h, a fim de verificar o impacto no desempenho da CCM. Verificou-se que os valores máximos de geração de eletricidade e eficiência de tratamento foram obtidos em TDH de 12 h. A potência produzida pela CCM foi em média $52,04 \pm 18,00 \text{ mW m}^{-3}$ a uma corrente de $159,20 \pm 26,30 \text{ mA m}^{-3}$. Aproximadamente 20% da DQO foi removida com uma eficiência coulômbica de 5,44%. Além disso, o teste de toxicidade aguda com *Lactuca sativa* evidenciou efeitos tóxicos no efluente bruto. No entanto, não foi possível detectar o efeito tóxico do efluente da CCM operado a um TDH de 12 h, indicando o potencial da CCM em reduzir a toxicidade. A operação da CCM com resistor externo (CCM-R) não proporciona aproveitamento de energia, uma vez que a mesma é dissipada na forma de calor. Dessa forma, a CCM foi operada com extração de energia ativa (CCM-E). O sistema funcionou em ponto de potência máxima e permitiu o carregamento de uma bateria. Comparado com CCM-R, o sistema de captação de energia ativa (CCM-E) aumentou a potência e eficiência coulômbica em aproximadamente 2,5 e 2,4 vezes, respectivamente. O filo predominante no biofilme anódico foi Proteobacteria, Chloroflexi, Bacteroidetes e Firmicutes. A família Clostridiceae representa os organismos eletroativos no biofilme anódico. A toxicidade do efluente de CCM foi avaliada utilizando o ensaio com *Daphnia Magna*. Foi possível verificar que o efluente tratado pela CCM-R e CCM-E promoveu redução na toxicidade do efluente. Esses resultados demonstraram que a CCM-E, abastecida em fluxo contínuo apresenta potencial para atuar na remoção de poluentes e recuperação de energia em ETEs. Como pós-tratamento, sugere-se a integração da CCM-E com um eletrobiorreator a membrana (EBRM). A energia produzida e armazenada poderá ser aplicada no EMBR para atuar no pós-tratamento do efluente da CCM.

Palavras-chave: Aumento de escala; Geração de eletricidade; Tratamento de efluente; Toxicidade; Sequenciamento genético 16S rRNA.

ABSTRACT

Wastewater treatment plants (WWTPs) are significant energy consumers at the municipal level. Meanwhile, WWTPs have considerable potential for sustainable energy recovery due to their intrinsic energy content. In order to promote sustainability in the process, techniques for recovering the energy content of wastewater are developing rapidly. For example, microbial fuel cells (MFCs) have been widely studied as potential devices to produce electricity from organic compounds in wastewater. As a novelty technology, there are some bottlenecks, such as gaps under optimal operational conditions, generation of practically usable power, scaled-up, and application in practical systems. In the present study, we assessed a scale-up single chamber MFC (2 L) for treating synthetic wastewater (similar to sewage). The MFC was successfully inoculated and acclimated with anaerobic sludge. The voltage reached a plateau of around 0.650 V and 74.60% COD removal under batch mode. After that, in a continuous flow, three sets of experiments with different combinations of hydraulic retention times (HRT), 12, 8, and 4 h, were performed to verify the impact on the MFC performance. It was found that electricity generation and wastewater treatment could be enhanced under an HRT of 12 h. The power produced by the MFC averaged $52.04 \pm 18.00 \text{ mW m}^{-3}$ at a current of $159.20 \pm 26.30 \text{ mA m}^{-3}$. Approximately 20% of the chemical oxygen demand (COD) was removed with a Coulombic efficiency of 5.44%. Furthermore, testing of acute toxicity with *Lactuca sativa* revealed toxic effects of the raw wastewater. However, it was not possible to detect the toxic effect of the effluent from the MFC operating under 12h HRT, indicating the potential to reduce toxicity. The operation with an external resistor does not provide energy use since it was dissipated as heat. Then, the MFC was operated with active energy harvesting (MFC-H). The system worked under maximal power point and enabled charging of a battery. Compared with the MFC-H, the active harvesting system increases power generation and Coulombic efficiency approximately 2.5 and 2.4 times, respectively. The predominant phylum at anode biofilm was Proteobacteria, Chloroflexi, Bacteroidetes, and Firmicutes. The Clostridiceae family might represent the electroactive organisms in the anodic biofilm. The toxicity of MFC effluent was evaluated using bioassay with *Daphnia Magna*. It is possible to verify that the effluent treated by MFC under resistor and active harvesting scenarios promoted a reduction in wastewater toxicity. Indeed, post-treatment is indicated to provide complete pollutant removal. These outcomes demonstrated that scaled-up MFC fed in continuous flow mode with synthetic wastewater should be an effective system for pollutant removal and energy recovery for wastewater treatment plants. As a post-treatment, it is suggested to integrate the MFC-H with an electro-membrane bioreactor (EMBR). The energy produced and stored could be applied in EMBR to treat the MFC effluent further.

KEY-WORDS: Scaling up; Power Generation; Wastewater Treatment; Toxicity; 16S rRNA Sequencing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configuração convencional de CCM.....	25
Figura 2 - Curva de polarização típica de CCM.....	29
Figura 3 - Métodos de transferência de elétrons entre as bactérias e o ânodo.	32
Figura 4 – Célula a combustível microbiana de câmara dupla utilizada em experimentos.	36
Figura 5 – Célula a combustível microbiana de câmara única (CCM-U).	37
Figura 6 - Sistema de gerenciamento de energia (A) e pontos operacionais (B).	47
Figura 7 – Configurações de sistemas híbridos CCM-BRM.....	53
Figura 8 - Estrutura do Eletrobiorreator a Membrana (A) e vista superior (B).....	56
Figure 9 - MEA electrode structure.....	60
Figure 10 – Averaged voltage measured across 1000 Ω resistor.	62
Figure 11 - Polarization and power density curve.....	64
Figure 12 – View of the pilot MFC showing the air-cathode, external circuit, current collector, pipeline, and anodic environment.....	68
Figure 13 – MFC experimental setup.....	69
Figure 14 – Current density at different HRT.	73
Figure 15 – Power (A) and polarization (B) curve.....	75
Figure 16 – COD removal.	77
Figure 17 - Germination Index of <i>L. sativa</i> seeds for raw wastewater and different treatment strategies.....	82
Figure 18 – MFC active energy harvesting setup.....	89
Figure 19 - Power and polarization curve.	93
Figure 20 - Voltage (A), average current (B) and average power output (C) of MFCs on passive (MFC-P) and harvesting (MFC-H) scenarios.....	94
Figure 21 - Battery voltage profile during a cycle.....	95
Figure 22 – Average COD removal and coulombic efficiency of MFCs under harvesting scenarios: resistor and active energy-harvesting circuit.....	96
Figure 23 - Taxonomy classification at the most dominant phylum level distribution. The top corresponds to the sample. The dendrogram on the right represents the clustering microbial to relative abundance. On the frequency scale, the darker the color, the more abundant the phylum in the sample.....	99
Figure 24 - Taxonomy classification at the most dominant family level distribution. The top corresponds to the sample. The dendrogram on the right represents the clustering microbial to	

relative abundance. On the frequency scale, the darker the color, the more abundant the family
in the sample..... 101

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Potencial teórico para CCM abastecida com acetato.....	28
Quadro 2 – Vantagem e desvantagens das configurações de CCM.	38
Quadro 3 - CCM aplicada ao tratamento de efluente e sua respectiva capacidade de remoção de matéria orgânica e nutrientes.....	50

LISTA DE TABELAS

Table 1 – HRT, COD removal, coulombic efficiency, and power production from MEA-MFC	63
Table 2 – Operational strategies.	70
Table 3 - Mean values and standard deviations of current density and electrical power for each phase.	73
Table 4 - Physical-chemical characterization of the raw water and effluent of each strategy during MFC operation.	79
Table 5 - Phytotoxicity effects on <i>L. sativa</i> root elongation (cm) in different MFC effluent concentration (25, 50, 75 and 100%), expressed as EC ₅₀	83
Table 6 – Operational strategies.	89
Table 7 - Characterization of influent and effluent.	96
Table 8 - Results of the toxicity assays considering <i>Daphnia magna</i> immobility after 48 h of exposure.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampére
AOB	Ammonia-Oxidizing Bacteria – bactéria oxidadora de amônia
CCM	Célula a Combustível Microbiana
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CCM-D	Célula a Combustível Microbiana de Câmara Dupla
CCM-U	Célula a Combustível Microbiana de Câmara Única
CCM-R	CCM acoplada com resistor
CCM-E	CCM acoplada com extração de energia
DDP	Diferença de Potencial
DQO	Demanda Química de Oxigênio
BEA	Biofilme Eletroativo
BRM	Biorreator a membrana
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
EBRM	Eletrobiorreator a Membrana
EC	Eficiência Coulômbica
EPS	<i>Extracellular polymeric substances</i> - Substâncias Poliméricas Extracelulares
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GDE	<i>Gas Diffusion Electrode</i> – Eletrodo de difusão de ar
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> - camada difusora de gás
I	Corrente Elétrica
H ⁺	Próton
INEP	Instituto de Eletrônica de Potência (UFSC)
LaRA	Laboratório de Reuso de Águas (UFSC)
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente (UFSC)
LABTOX	Laboratório de Toxicologia Ambiental (UFSC)
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> – membrana aderida ao eletrodo
MFC	<i>Microbial Fuel Cell</i> – célula a combustível microbiana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPPT	<i>Maximum Power Point Tracking</i> - rastreamento do ponto de máxima potência
MPP	<i>Maximum Power Point</i> - ponto de máxima potência
MCP	<i>Maximum Current Point</i> - ponto de máxima corrente
MVP	<i>Maximum Voltage Point</i> - ponto de máxima tensão
NH ₃	Amônia
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio na forma de íon amônio
N-NO ₂ ⁻	Nitrogênio na forma de Nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio na forma de Nitrato
N _{Total}	Nitrogênio Total
NOB	Nitrite-oxidizing bacteria – bactéria oxidadora de nitrito
OH ⁻	Radical hidroxila
P	Potência
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMS	<i>Power Management System</i> - sistema de gerenciamento de energia
PPGEA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
PTFE	Politetrafluoretileno
PTM	Pressão transmembrana
P-PO ₄ ³⁻	Fósforo na forma de Fosfato
Pt	Platina
P _{Total}	Fósforo Total

R_{ext}	Resistência Externa
R_{int}	Resistência Interna
SMP	<i>Soluble Microbial Products</i> - Produtos microbianos solúveis
SO_4^{2-}	Sulfato
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TRC	Tempo de Retenção Celular
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
V	Volt
W	Watt
Wh	Watt-hora
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	PROBLEMAS DE PESQUISA	21
1.2	HIPÓTESES	21
1.3	OBJETIVOS	22
1.3.1	Objetivo Geral.....	22
1.3.2	Objetivos Específicos	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM)	23
2.1.1	Definição e Fundamentos	25
2.1.2	Parâmetros Eletroquímicos	27
2.1.3	Atividade biológica	31
2.1.3.1	<i>Bactérias exoeletrogênicas</i>	31
2.1.3.2	<i>Biofilmes</i>	33
2.1.4	Aspectos estruturais.....	35
2.1.4.1	<i>Configurações.....</i>	35
2.1.4.2	<i>Eletrodos.....</i>	38
2.1.5	Aspectos operacionais.....	41
2.1.5.1	<i>Efeito do Tempo de Detenção Hidráulica</i>	43
2.1.6	Extração e armazenamento de energia.....	46
2.2	Aplicação no tratamento de efluentes	48
2.2.1	Sistemas híbridos	52
2.2.1.1	<i>CCM – BRM</i>	53
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
3.1	BIOELECTRICITY GENERATION IN MICROBIAL FUEL CELL BY A MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLE: STARTUP ASSESSMENT*	58
3.1.1	Introduction	58
3.1.2	Materials and methods	59
3.1.2.1	<i>MFC construction.....</i>	59
3.1.2.2	<i>Inoculation and operation conditions.....</i>	59
3.1.2.3	<i>Calculations and measurements</i>	60
3.1.3	Results and discussion	61
3.1.3.1	<i>Voltage generation.....</i>	61
3.1.3.2	<i>Power density and polarization test</i>	63
3.1.3.3	<i>COD removal.....</i>	64
3.1.4	Conclusion	65
3.2	Microbial fuel cell: interplay of energy production, wastewater treatment, AND toxicity assessment with hydraulic retention time.....	66
3.2.1	Introduction	66
3.2.2	Materials and methods	68
3.2.2.1	<i>MFC construction.....</i>	68
3.2.2.2	<i>MFC operation</i>	69
3.2.2.3	<i>Data analysis</i>	70
3.2.2.4	<i>Phytotoxicity assay</i>	71
3.2.2.5	<i>Statistical analysis</i>	72
3.2.3	Results and discussion	72
3.2.3.1	<i>Electricity generation</i>	72
3.2.3.2	<i>Wastewater treatment performance.....</i>	76
3.2.3.2.1	<i>COD removal efficiency</i>	77
3.2.3.2.2	<i>Nutrient removal.....</i>	79

3.2.3.3	<i>Phytotoxicity assessment</i>	81
3.2.3.4	<i>Implications in the development and integration of MFCs in the wastewater treatment infrastructure</i>	84
3.2.4	Conclusion	85
3.3	ACTIVE ENERGY HARVESTING FROM A LARGE-SCALE MICROBIAL FUEL CELL SYSTEM	86
3.3.1	Introduction	86
3.3.2	Materials and methods	88
3.3.2.1	<i>MFC construction and operation</i>	88
3.3.2.2	<i>Energy harvesting</i>	89
3.3.2.3	<i>Analysis</i>	90
3.3.2.4	<i>High-throughput DNA Sequencing</i>	90
3.3.2.5	<i>Toxicity assay</i>	91
3.3.2.6	<i>Statistical analysis</i>	92
3.3.3	Results and discussion	92
3.3.3.1	<i>Variation of MFC voltage, current and power in different scenarios</i>	92
3.3.3.2	<i>Wastewater treatment</i>	95
3.3.3.3	<i>Microbial community structure</i>	98
3.3.3.4	<i>Toxicity assays</i>	102
3.3.4	Conclusion	103
4	CONCLUSÃO	105
4.1	RECOMENDAÇÕES.....	106
	REFERÊNCIAS	107

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Capítulo 1 - Nesse capítulo é apresentado uma contextualização geral sobre o tema e apontados os problemas e hipóteses. Em seguida, os objetivos geral e específicos da pesquisa.

Capítulo 2 – Nesse âmbito, é abordada uma revisão bibliográfica sobre célula a combustível microbiana, que descreve de forma sucinta o conhecimento prévio e as lacunas existentes dando as bases para o desenvolvimento das hipóteses consideradas neste trabalho.

Capítulos 3, 4 e 5 - Nestes capítulos, testaram-se as hipóteses propostas para este trabalho. Cada capítulo apresenta uma introdução com as lacunas existentes, metodologia aplicada e resultados obtidos, juntamente com sua discussão.

Capítulo 6 - Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas através da execução do trabalho. Ademais, são citadas recomendações para futuras pesquisas. Por último, são expostas as referências utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa.

1 INTRODUÇÃO

Os processos envolvidos para o tratamento de águas residuárias, muitas vezes necessitam de grande quantidade de energia elétrica (LI; YU; RITTMANN, 2015; YANG *et al.*, 2020c). No Brasil, o esgotamento sanitário é responsável por consumir 1,42 TWh ano⁻¹ (SNIS, 2019). Segundo Maktabifard, Zaborowska e Makinia (2018), o elevado consumo energético empregado para o tratamento de efluente estimula a busca por fontes renováveis, como por exemplo, a própria energia presente nos esgotos, proveniente da matéria orgânica.

Dessa forma, a recuperação energética a partir do tratamento de efluentes é uma alternativa para auxiliar os sistemas de tratamento a se tornarem sustentáveis (LIU *et al.*, 2022b). O tratamento anaeróbio é um clássico exemplo. A digestão anaeróbia converte a energia química em biogás, que pode ser utilizado como fonte energética nas estações de tratamento de efluentes (ETE). Mas, nestes casos, a eficiência de conversão não é tão elevada e requer tratamentos adicionais (NGUYEN; BABEL, 2022). Por outro lado, células a combustíveis microbianas (CCM) têm recebido destaque nos últimos anos devido a sua eficiente habilidade de transformar a energia química diretamente em energia elétrica (OPOKU *et al.*, 2022; ROSSI *et al.*, 2022).

A CCM se assemelha a uma pilha convencional, a qual é composta por dois eletrodos, ânodo e cátodo. De acordo com Oibileke *et al.* (2021), no ânodo, através da atividade das bactérias eletroativas (capazes de doar elétrons para um acceptor sólido), em ambiente anaeróbio, ocorre a oxidação da matéria orgânica presente nas águas residuárias e a produção de elétrons e prótons. Os elétrons são direcionados para o cátodo através de um sistema condutor externo, acoplado a um resistor, enquanto os prótons atravessam uma membrana semipermeável, e em ambiente catódico são utilizados para reduzir um acceptor final de elétrons (LOGAN, 2008; SANTORO *et al.*, 2017), podendo ser oxigênio, dicromato de potássio, cloreto férrico, ferricianeto de potássio, entre outros (KUMAR *et al.*, 2019). A geração de energia elétrica é obtida pela diferença de potencial entre os eletrodos que possibilita o fluxo ordenado de elétrons (LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004).

Em razão da CCM ser um biorreator, se torna evidente a necessidade de operar em condições que favoreçam o desenvolvimento destas bactérias eletroativas (AN *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2019). Embora não exista um consenso sobre as condições ideais de operação da CCM (VILAS BOAS *et al.*, 2019), é importante destacar o tempo de detenção hidráulica (TDH). Este interfere diretamente no desempenho do sistema, devido ao fluxo de alimentação, permanência e seleção destes organismos eletroativos e a relação alimento/microrganismo

(SHARMA; LI, 2010a; BEHERA; GHANGREKAR, 2016; YE *et al.*, 2019b). Além disso, o TDH influencia no volume do reator e deve ser escolhido para facilitar a aplicação de CCM em situações práticas.

Frente a esta perspectiva, TDH de 0,06 h a 1,9 h e 4 a 20 h (AHN; LOGAN, 2010), 9 a 42 h (SUGIOKA *et al.*, 2022), 12 a 43 h (HIEGEMANN *et al.*, 2019), 12 h (ROSSI *et al.*, 2022) já foram relatados. Os dados reportados pelas pesquisas diferem muito entre si, em função das diversas configurações existentes. Vilas Boas *et al.* (2019) destacam que as condições de operação precisam ser cuidadosamente consideradas e escolhidas a fim de favorecer a atividade das bactérias eletroativas e, conseqüentemente, alcançar o objetivo proposto.

Outro ponto intrigante na temática da tecnologia é a geração de energia elétrica, a qual é baixa, na ordem de miliwatts (DWIVEDI *et al.*, 2022). As CCMs são geralmente acopladas com resistores. Através deste método, a energia é dissipada em forma de calor, não sendo possível o aproveitamento energético (ALARAJ; RADENKOVIC; PARK, 2017; WANG; PARK; REN, 2012). Dessa forma, para facilitar a geração, extração e armazenamento eficiente da energia produzida pela CCM, um sistema de gerenciamento de energia (*Power Management System* – PMS) pode ser acoplado (DUTTA *et al.*, 2022). Por exemplo, os sistemas de extração de energia ativa conseguem aumentar a produção energética, impulsionar o crescimento de bactérias eletroativas, facilitar a transferência de elétrons e promover o carregamento de uma bateria (LOBO *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2019; MEI *et al.*, 2022).

Quanto à aplicabilidade da CCM no tratamento de efluentes, pode-se destacar a capacidade de remoção de matéria orgânica (YU *et al.*, 2021), nitrogênio (CANO *et al.*, 2021) e fósforo (MARASSI *et al.*, 2020b). No entanto, pouco se sabe quanto à toxicidade do efluente produzido pela CCM (WANG *et al.*, 2018a; LUTTERBECK *et al.*, 2020; MARASSI *et al.*, 2020b). Ademais, a associação com biorreatores a membrana (BRM) parece ser uma alternativa promissora para aprimorar a qualidade do efluente e atingir a autossuficiência energética dos processos de tratamento (REN; AHN; LOGAN, 2014; MEI *et al.*, 2019).

Dito isto, este estudo avaliou como diferentes TDH influenciam na geração de energia elétrica e capacidade de tratamento de efluente em uma CCM abastecida com efluente sintético similar ao doméstico. Também, acoplou-se a CCM a um circuito elétrico de extração de energia ativa para possibilitar o aproveitamento energético da energia produzida. O desempenho do sistema foi discutido em função de parâmetros eletroquímicos, qualidade do efluente, toxicidade e comunidade microbiana. Ademais, soluções para aplicação da CCM em conjunto com BRM foram discutidas.

Esta dissertação se insere na linha de pesquisa de Tratamento de Águas e Efluentes Domésticos, Industriais e Agropecuários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Esta pesquisa foi executada pelo Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), o qual atua intensivamente na tecnologia de BRM e EBRM (eletrobiorreatores a membrana) para tratamento de efluentes (BELLI *et al.*, 2017; BATTISTELLI *et al.*, 2018a; COSTA *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2020). No entanto, esta é a primeira pesquisa do LaRA abordando a temática de CCM, com vistas a buscar soluções viáveis na utilização do EBRM, principalmente em relação ao consumo energético.

1.1 PROBLEMAS DE PESQUISA

- a) Como se comporta o inóculo proveniente de lodo anaeróbio de estação de tratamento de efluente nas condições de operação propostas?
- b) Qual o efeito da variação do tempo de detenção hidráulica na operação da CCM-U, quanto à geração de energia elétrica e capacidade de tratamento de efluente?
- c) Qual o efeito da operação da CCM com resistor externo e sistema de coleta de energia ativa na geração de energia elétrica, capacidade de tratamento de efluente e características do biofilme?

1.2 HIPÓTESES

- a) A aclimação e estabelecimento da biomassa proveniente de lodo anaeróbio durante o período de *start-up* resultará na estabilidade de geração de energia elétrica;
- b) A operação da CCM com tempo de detenção hidráulica maior favorece a geração de energia elétrica devido ao maior intervalo de tempo disponível para as bactérias exercerem sua função de oxidação de matéria orgânica e transferência de elétrons. Esta variável ainda atua na seleção das bactérias presentes na CCM e na formação de um biofilme apto para gerar eletricidade e degradar poluentes;
- c) A operação da CCM com sistema de coleta de energia ativa permite maior geração de energia elétrica, uma vez que há uma maior transferência de elétrons. Com isso é possível obter melhor qualidade de efluente.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Determinar o tempo de detenção hidráulica operacional de uma célula a combustível microbiana de câmara única (CCM-U) e operar com um sistema de extração de energia ativa com vistas a promover a utilização prática da eletricidade produzida e a melhoria da qualidade do esgoto sanitário sintético tratad.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar o desempenho da CCM-U quanto à geração de energia elétrica e qualidade físico-química durante o período de partida;
- b) Avaliar o impacto da variação do tempo de detenção, na geração de energia elétrica, na qualidade físico-química e toxicológica do efluente gerado da CCM-U;
- c) Comparar a operação da CCM-U com resistor (cenário passivo, CCM-R) e circuito elétrico (cenário ativo, CCM-E) quanto à geração de energia elétrica e qualidade físico-química e toxicológica do efluente gerado da CCM-U, e avaliar a comunidade microbiana.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM)

A energia elétrica é um insumo fundamental para atividades sociais e econômicas e seu consumo tem aumentado ao longo dos anos. O consumo de energia elétrica é indispensável para operação dos sistemas para tratamento de águas residuárias (LONGO *et al.*, 2016). O processo pode representar até 3% do consumo global de eletricidade (LI; YU; RITTMANN, 2015). Por volume de esgoto, o consumo energético varia entre 0,112–0,808 kWh·m⁻³ (YANG *et al.*, 2020c). Estes valores indicam que as estações de tratamento de efluente (ETE) são grandes consumidoras de energia elétrica (CAMPANA *et al.*, 2021).

Nos Estados Unidos, o tratamento de esgotos domésticos é responsável por consumir mais de 30 TWh ano⁻¹ (U.S DEPARTMENT OF ENERGY, 2017). Conforme a última pesquisa realizada pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), os sistemas de esgotamento sanitário brasileiros consumiram 1,42 TWh ano⁻¹ (SNIS, 2019). Esta diferença pode ser explicada pelas tecnologias empregadas para o tratamento. Quando mais avançado o tratamento, maior é o consumo energética da estação (CAMPANA *et al.*, 2021). Além disso, no Brasil, o tratamento mais utilizado, é tipicamente anaeróbio, o qual não requer elevado consumo energético (VON SPERLING, 2016).

No entanto, as ETes têm um potencial de geração de energia renovável devido ao seu conteúdo energético intrínseco (YANG *et al.*, 2020c). Uma maneira de promover esse aproveitamento energético é através da digestão anaeróbia. Seu produto final é a produção biogás com potencial de recuperação para fontes energéticas (NGUYEN; BABEL, 2022). Entretanto, o biogás requer tratamentos adicionais para a sua utilização em motogeradores com consequente geração de energia elétrica. Frente a esta perspectiva, pode-se citar a tecnologia de célula a combustível microbiana (CCM) como uma alternativa promissora e mais eficiente quanto a geração de eletricidade direta a partir de efluentes (RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022; ROSSI *et al.*, 2022).

A CCM, do inglês *microbial fuel cell* (MFC), é uma tecnologia sustentável, que consiste em um sistema bioeletroquímico com capacidade de converter a energia química presente em substratos orgânicos em energia elétrica através da atividade microbiana (OBILEKE *et al.*, 2021). A CCM pode ser abastecida por esgotos, promovendo a conversão de compostos orgânicos diretamente em energia elétrica limpa e renovável e, simultaneamente, atuando no tratamento do efluente (LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004; SHARMA; LI, 2010a; ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2017b).

Dessa forma, a CCM tem recebido bastante atenção dos pesquisadores nos últimos 30 anos devido a sua habilidade de resolver dois problemas ambientais pertinentes: poluição das águas e demanda por energia elétrica (SANTORO *et al.*, 2017; VILAS BOAS *et al.*, 2019). Goswami e Mishra (2018) e Flimban *et al.* (2019) descreveram a evolução histórica da tecnologia de CCM, começando em 1911, com Michael C. Potter, utilizando cultura de *Escherichia coli* e *Saccharomyces* e eletrodos de platina, porém a eletricidade produzida foi insignificante. Em 1931, os autores apontam o estudo de Cohen, o qual desenvolveu o primeiro protótipo de CCM. Em 1963, os autores citam que a Agência Espacial Norte Americana (NASA) aplicou os conceitos de geração de eletricidade a partir de microrganismos catalisadores, utilizando urina como combustível. Os maiores avanços iniciaram na década de 90, precisamente em 1993, em que, Allen e Bannetto desenvolveram e demonstraram a operação de células de combustível biológicas usando vários microrganismos para aumentar a eficiência da transferência de elétrons com o uso de mediadores. Kim *et al.* (1999), demonstraram a geração de eletricidade sem uso de mediadores, impulsionando o desenvolvimento de CCM. Em 2004, Liu e Logan apresentaram a CCM de câmara única (LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004).

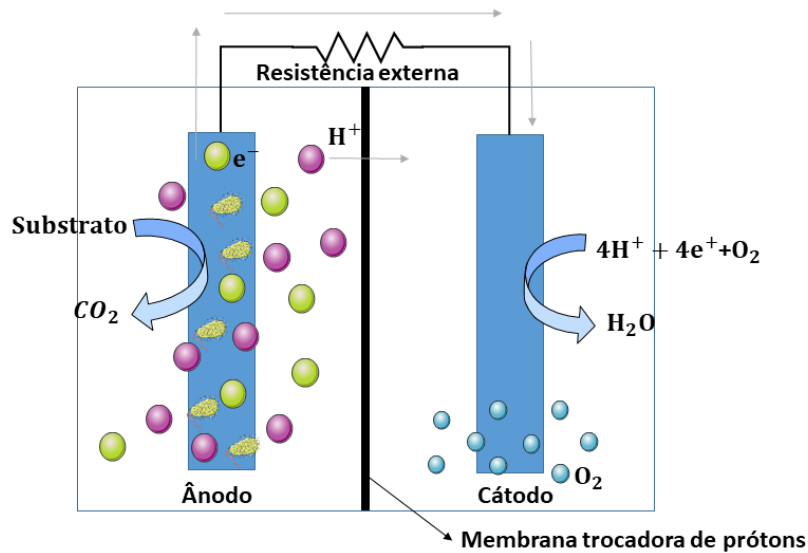
Desde então, diversos estudos foram executados a fim de aprimorar a tecnologia de CCM e viabilizar a aplicação em escala real para o tratamento de diversas fontes de efluente, como doméstico, industrial, agroindustrial e lixiviado (CHENG; LIU; LOGAN, 2006; SHARMA; LI, 2010b; SU *et al.*, 2013; REN; AHN; LOGAN, 2014; ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2017; MEI *et al.*, 2019; YE *et al.*, 2019b; LUTTERBECK *et al.*, 2020). Além da atuação no tratamento de efluentes e geração de energia renovável, a aplicação da CCM se estende para biosensores (ZHAO *et al.*, 2022), produção de combustível (SHI *et al.*, 2021), biorremediação (MUKHERJEE *et al.*, 2021), dessalinização (HEMALATHA; SHANTHI SRAVAN; VENKATA MOHAN, 2020), recuperação de metais (WU *et al.*, 2019) e de nutrientes (YE *et al.*, 2020), entre outros.

A CCM tem demonstrado ser uma alternativa promissora para a geração de energia elétrica a partir da utilização de águas residuárias (BOAS *et al.*, 2022). A revisão da literatura sobre a CCM abordará os principais tópicos referentes à produção energética. Todavia, ao final, será abordada a relação da CCM com tratamento de efluentes, de modo a elucidar o potencial da mesma.

2.1.1 Definição e Fundamentos

Segundo Logan (2008), a CCM possui funcionamento similar à de uma pilha galvânica. O autor explica que a estrutura clássica da CCM é composta por uma câmara anódica e uma catódica, as quais são separadas pela presença de uma membrana, sendo denominada de CCM de câmara dupla (CCM-D). Os eletrodos, ânodo e cátodo, ficam imersos em meio líquido e são conectados por um sistema externo acoplado de um resistor. Na câmara anódica mantém-se o ambiente em condições anaeróbicas, ideal para as bactérias responsáveis pela geração de energia (LOGAN *et al.*, 2019). Na câmara do cátodo, se faz necessária a presença de oxigênio, através da aeração (GOSWAMI; MISHRA, 2018). A estrutura convencional da CCM pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 - Configuração convencional de CCM.



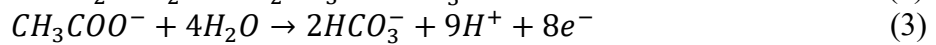
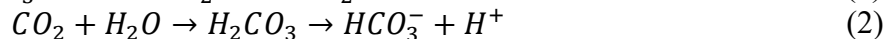
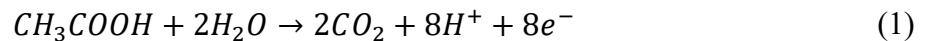
Fonte: Elaborado pela autora.

Ao longo dos anos, a tecnologia foi se aprimorando e hoje a CCM se apresenta em diversos formatos (NAWAZ *et al.*, 2022). Uma das principais configurações utilizada e mais promissora até o momento atual é a CCM de câmara única (CCM-U), em que não há uma barreira física que separe o ânodo e o cátodo, dispensando o uso de aeração (DING *et al.*, 2017; ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2018). No entanto, os princípios discutidos nesta seção equivalem para ambas as configurações. Demais características são discutidas no item 2.1.4.1.

No ânodo, estão presentes as bactérias que atuam como catalisadores na degradação da matéria orgânica presente no efluente. Estas bactérias são denominadas como eletroativas (ou também eletrogênicas ou exoeletrogênicas). Através da cadeia respiratória, as bactérias eletroativas produzem elétrons e os doam para um acceptor final de elétrons insolúvel, o ânodo

(LOGAN, 2008; LOGAN *et al.*, 2019; SANTORO *et al.*, 2017). Na seção 2.1.3 são discutidas as características desses organismos.

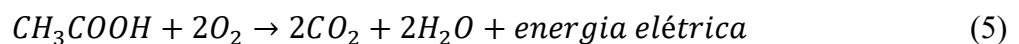
A Equação (1) representa a reação de oxidação que ocorre no ânodo, considerando acetato (CH_3COO) como fonte de carbono. Como produto da reação são produzidas moléculas de CO_2 , prótons (H^+) e elétrons (e^-). Vale destacar que o CO_2 reage com o meio formando bicarbonato (HCO_3^-) (Equação 2), um componente importante do sistema tampão da água (AHN, 2008). A reação completa é expressa na Equação (3).



A partir disso, os elétrons são transportados para o cátodo por um sistema externo acoplado a um resistor. Essa movimentação ocorre devido a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo e permite a formação da corrente elétrica (LOGAN, 2008). No cátodo, os elétrons são utilizados em uma reação de redução (Equação 4). Esta utiliza o oxigênio (O_2) como acceptor final de elétrons, o qual pode ser proveniente de fonte natural ou artificial. O O_2 é o acceptor mais utilizado devido a sua viabilidade e elevado potencial redox, todavia, ainda se pode utilizar dicromato de potássio, cloreto férrico, ferricianeto de potássio, nitrato, entre outros (KUMAR *et al.*, 2019).



Como pode ser visualizado na Equação (4), a reação de redução do oxigênio consome prótons (H^+). Estes são produzidos no ânodo e transportados até o cátodo através de uma membrana trocadora de prótons (OBILEKE *et al.*, 2021). No cátodo, os prótons se combinam com os elétrons, produzindo água. A reação global simplificada do sistema é expressa pela Equação (5) (AHN, 2008).



A tecnologia de CCM teve seus estudos intensificados a partir de 1998 e desde então tem se mostrado como uma alternativa promissora para converter a matéria orgânica presente no efluente em energia elétrica (SANTORO *et al.*, 2017). De acordo com Yu *et al.* (2021), as maiores densidades de potência reportadas para CCM operando com efluente real variam de 200 a 250 W m^{-3} . Como benefício da tecnologia, a CCM tem um grande potencial para

transformar o tratamento de águas residuais em processos de energia neutra, ou seja, ser capaz de produzir a energia demandada (MAKTABIFARD; ZABOROWSKA; MAKINIA, 2018).

Ao extrair a energia contida nos efluentes por meio da degradação anaeróbia da matéria orgânica, ocorre uma melhora na qualidade da água. Sendo assim, as CCM apresentam capacidade de remover matéria orgânica presente nos efluentes. À exemplo, Linares *et al.* (2019) obtiveram remoção de 86% de demanda química de oxigênio (DQO) em aplicação em escala real. Ye *et al.* (2019b) observaram 90% de remoção em escala laboratorial. Além disso, trabalhos reportaram a remoção de nutrientes, tais como nitrogênio (CANO *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2021) e fósforo (MARASSI *et al.*, 2022; YE *et al.*, 2019c) e também poluentes emergentes (LIU *et al.*, 2022a; ZHU *et al.*, 2022).

Até o presente momento, não há consenso entre os pesquisadores sobre a configuração ideal de uma CCM, devido às diferenças nos parâmetros usados para cada estudo, como condições operacionais e estruturais, substrato, inóculo, as quais dificultam uma comparação direta do desempenho da CCM a partir da literatura (VILAS BOAS *et al.*, 2019; FADZLI; BHAWANI; MOHAMMAD, 2021). Ademais, a produção de energia elétrica em grande escala ainda é um desafio (GUL *et al.*, 2021; RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2019). Frente a isso, é possível afirmar que, avanços tecnológicos e otimização dos parâmetros operacionais são necessários dentro da particularidade de cada sistema, para aprimorar a produção de eletricidade (CHEN *et al.*, 2019). Os tópicos a seguir abordam e discutem estas questões.

2.1.2 Parâmetros Eletroquímicos

A geração de energia elétrica pela CCM é alcançada através de uma reação química espontânea, que gera um fluxo ordenado de elétrons entre os eletrodos através de um circuito, conhecido como corrente elétrica (RABAEY; VERSTRAETE, 2005). A transferência de elétrons é impulsionada pela diferença de potencial (DDP), chamada por tensão, entre o ânodo e o cátodo, no sentido do componente de menor potencial elétrico (agente redutor) para o de maior potencial (agente oxidante), somente quando a reação é termodinamicamente favorável (LOGAN *et al.*, 2006).

A DDP teórica reflete a máxima tensão (V) possível de ser produzida em função do substrato e pode ser calculada pela Equação (6). O potencial teórico de cada compartimento é calculado com base em semirreações padrão ocorrendo nos eletrodos, dependendo do tipo de substrato que está sendo utilizado, conforme apresentado no Quadro 1 (ESTRADA-ARRIAGA

et al., 2017). Assim, uma CCM abastecida com acetato e utilizando O₂ como acceptor final de elétrons no cátodo, pode gerar de maneira teórica, 1,101 V (Equação 6) (OBILEKE *et al.*, 2021).

$$E_{emf} = E_{cátodo} - E_{ânodo} \quad (6)$$

$$E_{emf} = 0,805 - (-0,296)$$

$$E_{emf} = 1,101 \text{ V}$$

Quadro 1 – Potencial teórico para CCM abastecida com acetato.

Eletrodo	Reação	E (V)
Ânodo	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	- 0,296
Cátodo	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	0,805

Fonte: Logan *et al.* (2006).

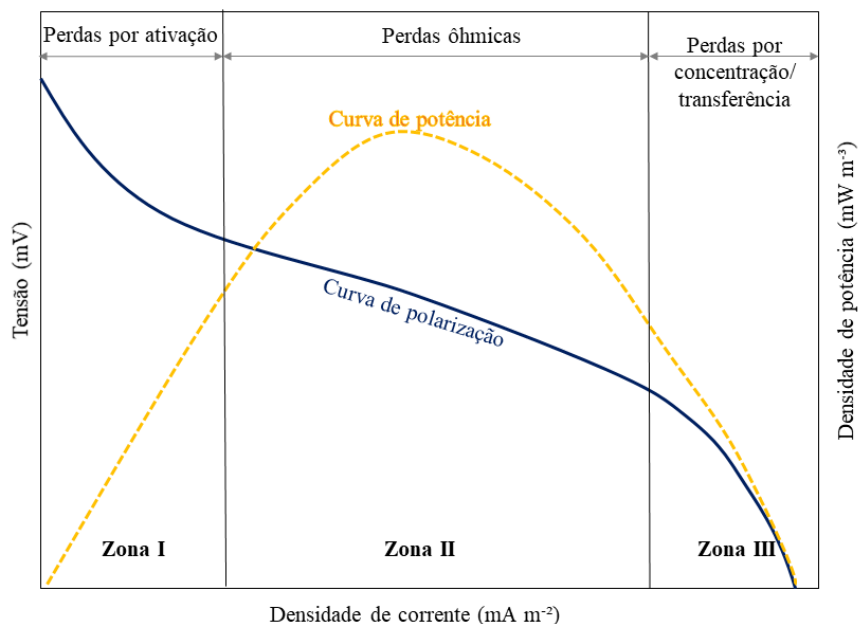
A tensão (V) se refere à diferença de potencial elétrico entre dois pontos, ou seja, entre o cátodo e o ânodo. Esta grandeza pode ser mensurada com o auxílio de um multímetro conectado nas extremidades do eletrodo (SILVA FILHO, 2018). Sua unidade de medida é o Volt. De acordo com Estrada-Arriaga *et al.* (2017), quando a CCM foi conectada a uma resistência externa (1000 Ω), a tensão diminuiu para 0,7 V, em condições operacionais ideais. Os autores pontuam que a tensão diminuiu devido à resistência interna da CCM, ocasionando perdas ao sistema (LOGAN, 2008).

A corrente elétrica (I) corresponde ao fluxo ordenado de elétrons dentro de um sistema condutor, quando existe uma diferença de potencial elétrico entre as extremidades. Este parâmetro é calculado através da Lei de Ohm, a qual estabelece que a corrente que passa através de um circuito elétrico é diretamente proporcional à diferença de potencial no circuito e inversamente proporcional a resistência externa (R_{ext}), sendo expressa em ampere (A) (SILVA FILHO, 2018).

A resistência interna (R_{int}) é resultado das perdas por ativação, ôhmicas e por concentração, as quais podem ser identificadas pela análise da curva de polarização (RABAEY; VERSTRAETE, 2005). Esta consiste na plotagem de um gráfico de tensão em função da densidade de corrente (volume de trabalho – A cm⁻³, ou área do ânodo A cm⁻²) produzida pela CCM (LOGAN *et al.*, 2006). A utilização da curva de polarização se insere na determinação das perdas e no monitoramento da CCM, sendo capaz de gerar respostas que permitem avaliar o quão eficaz a alteração de microrganismos, mediadores, eletrodos, catalisadores, tipo de reator, substratos, entre outras variáveis afetam a potência final da CCM, por meio da variação da resistência aplicada no circuito (LOGAN, 2008).

A curva de polarização é dividida em três zonas como apresentado na Figura 2, as quais indicam as perdas ocorridas durante a geração de energia elétrica. Na zona I, em baixa produção de corrente elétrica, ocorrem as perdas por ativação, que correspondem a energia gasta para iniciar as reações de oxidação e redução (LOGAN *et al.*, 2006). Há uma queda brusca da DDP nesta seção. Essas perdas dependem do material do eletrodo, presença ou ausência de mediadores, estrutura do biofilme, metabolismo dos microrganismos e demais condições operacionais (ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). Logan (2008) explica que estas perdas implicam no metabolismo bacteriano, na quantidade de energia que a bactéria irá ganhar ao doar o elétron para o ânodo. Para Mateo *et al.* (2018), a zona II está relacionada com as perdas ôhmicas, em que a tensão cai de forma lenta, sendo razoavelmente linear com a corrente elétrica. Estas são causadas por resistências iônicas da solução, membrana, biofilme e espaçamento de eletrodos, o que dificulta a transferência de prótons (ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). Na zona III, região onde há maior densidade de corrente elétrica, as perdas são atribuídas à concentração de produtos na interface entre eletrodo e meio líquido, interferindo na transferência de elétrons. Dessa forma, as perdas são diretamente afetadas pela estrutura do eletrodo e do biofilme formado (ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

Figura 2 - Curva de polarização típica de CCM.



Fonte: Adaptado de Gebresemati (2018).

Portanto, a R_{int} pode ter relação com presença de membranas trocadoras de prótons, distância entre os eletrodos, material do eletrodo, entre outros (DINH *et al.*, 2021). Quanto maior a resistência interna, menor será a densidade de potência produzida, pois uma quantidade

substancial de elétrons será perdida para superar a resistência formada dentro da CCM (ULLAH; ZESHAN, 2020). Dessa forma, compreender os fatores que estão influenciando no aumento da R_{int} auxilia os pesquisadores a entender as limitações do sistema e, conseqüentemente, permite aumentar a produção de energia elétrica (LIANG *et al.*, 2007).

Por fim, determina-se a potência (P) da CCM. Essa grandeza corresponde à quantidade de energia concedida por uma fonte de carbono a cada unidade de tempo, sendo medida em Watt (W) (LOGAN *et al.*, 2006). O cálculo consiste na razão entre a corrente elétrica (I) e tensão (V) (RABAEY; VERSTRAETE, 2005). Esses dados são normalizados pela área do ânodo, pelo volume da célula ou da câmara anódica (densidade de potência), facilitando a comparação entre CCMs. As equações podem ser visualizadas no tópico 3.5.1.

A curva pontilhada expressa na Figura 2, representa a curva de potência, a qual relaciona os dados de potência em função dos dados de corrente. Logan *et al.* (2006) explica que essa curva é elaborada em conjunto com a curva de polarização. Em circuito aberto, quando o sistema opera sem um resistor, os autores destacam que nenhuma potência é produzida. A partir desse ponto, Logan *et al.* (2006) frisam que ao ligar o circuito, a potência aumenta com a corrente elétrica até um ponto de potência máxima. Após este, há um declínio da curva devido aos sobrepotenciais do eletrodo ao ponto em que não é mais produzida energia.

Ademais, pode-se utilizar outros métodos para monitorar a eficiência da CCM, como a eficiência coulômbica (LOGAN *et al.*, 2006). O consumo de DQO é efetuado por todos os microrganismos presentes no compartimento anódico, sejam eles eletroativos ou não. A fim de verificar a atividade da biomassa eletroativa em específico, o cálculo da eficiência coulômbica é ideal, pois permite identificar a parcela de DQO que efetivamente foi transformada em corrente elétrica (TANG *et al.*, 2020). Dessa forma, um alto valor indica a presença de bactérias eletroativas, uma vez que a DQO está sendo consumida e convertida em energia elétrica e não sendo somente utilizada para o desenvolvimento e metabolismo das bactérias (MATEO *et al.*, 2018).

A eficiência coulômbica varia conforme a estrutura da CCM, respectivas condições operacionais e substrato empregado, além de outros aspectos. Por exemplo, Ahn e Logan (2010) obtiveram eficiências de 26 a 38% para CCM-U. Ren; Ahn e Logan (2014) apresentaram valores variando entre 6 e 29% em CCM-U; Zhang *et al.* (2015b) evidenciaram 90% de eficiência coulômbica em CCM-U; Ye *et al.* (2020) atingiram 25% (CCM-D), enquanto que Bagchi e Behera (2021) citam resultados variando de 6,1 a 12,7% em CCM-D.

2.1.3 Atividade biológica

2.1.3.1 Bactérias exoeletrogênicas

A produção de elevada potência energética ainda é um desafio para a CCM (FU *et al.*, 2019). Muitas pesquisas se atentam aos materiais ou estruturas, sem dar a devida atenção para a comunidade bacteriana e como os parâmetros de projeto podem influenciar sobre esta (NI *et al.*, 2020). Para Jiang *et al.* (2016), o desempenho das CCM está relacionado com as comunidades bacterianas presentes no sistema. Portanto, fornecer condições que promovam o desenvolvimento de bactérias eletroativas contribui para a eficiência da CCM, uma vez que alterações nos parâmetros operacionais afetam o metabolismo, estrutura e diversidade deste grupo bacteriano (ZHANG *et al.*, 2011; DINH *et al.*, 2021).

De acordo com Munoz-Cupa *et al.* (2021), a presença das bactérias eletroativas é a chave para geração de corrente elétrica. Elas oxidam a matéria orgânica presente no efluente, em que parte dessa energia obtida é utilizada no próprio metabolismo, para o crescimento, e o restante é transferido para o eletrodo (LOGAN *et al.*, 2006). Estas bactérias recebem esta nomenclatura específica devido a sua capacidade de gerar e transferir os elétrons para fora da membrana celular (LOGAN *et al.*, 2019).

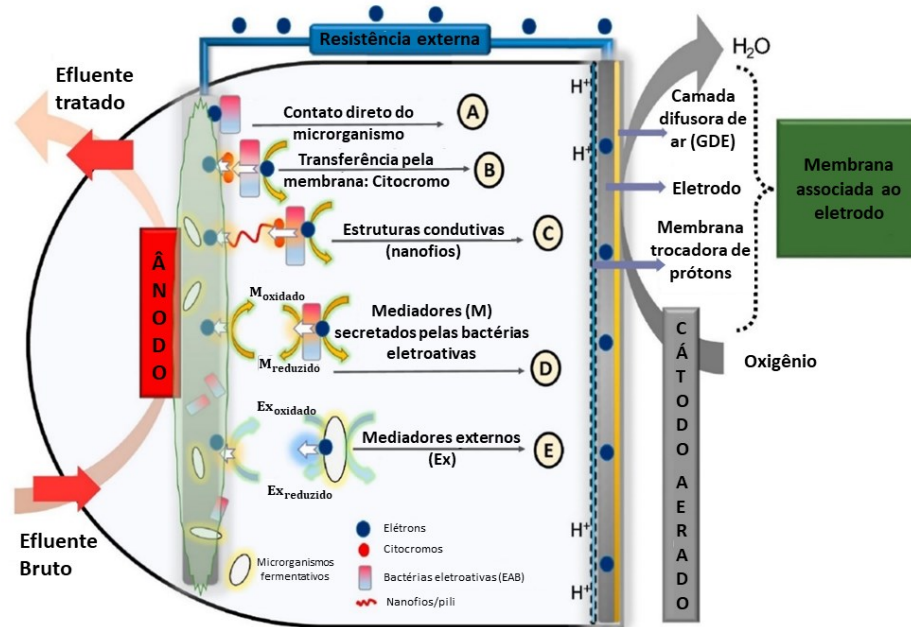
As principais bactérias eletroquimicamente ativas em CCM são as espécies dos gêneros *Geobacter* e *Shewanella*, consideradas organismos anaeróbios, são conhecidas e conhecidas pela capacidade redutora de ferro (LOGAN *et al.*, 2006; NAWAZ *et al.*, 2022). Experimentos de cultura pura mostraram que muitos microrganismos, pertencentes aos três domínios, *Bacteria*, *Archea* e *Eukaria*, são eletroativos, capazes de atuar na geração de energia elétrica em CCM. Dentre eles, pode-se citar os gêneros *Geobacter spp.*, *Shewanella spp.*, *Rhodospirillum rubrum*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium butyricum*, *Escherichia coli*, além de outros que foram recentemente descritos na revisão elaborada por Logan *et al.* (2019).

A transferência de elétrons das bactérias eletroativas para o ânodo pode ocorrer por transferência direta, via citocromos ligado a membrana celular, estruturas de ligação (filamentos ou nanofios) produzidas pelas bactérias ou mediadores externos (naturais ou artificiais) (SARATALE *et al.*, 2017). Tais mecanismos são ilustrados na Figura 3.

Bactérias dos gêneros *Shewanella* e *Geobacter* são capazes de realizar a transferência direta de elétrons, ou seja, por contato direto entre a membrana externa da bactéria e a superfície do ânodo (RUSLI *et al.*, 2019). A troca final de elétrons, entre a célula e o eletrodo, é fornecida pelas proteínas de membrana do citocromo C (SANTORO *et al.*, 2017). Ainda, estas espécies reportam a capacidade de produção de nanofios, estruturas ou extensões da célula microbiana,

que se assemelham a cabos de elevada capacidade condutiva utilizados na transferência de elétrons (LOGAN; REGAN, 2006).

Figura 3 - Métodos de transferência de elétrons entre as bactérias e o ânodo.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2019)

Os mediadores são moléculas redox que aprimoram o fluxo de elétrons da atividade bacteriana para o ânodo (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021). Estes podem ser sintéticos ou naturais. Pode-se citar como exemplo de mediadores vermelho neutro, azul de metileno, ferricianeto de potássio e sulfatos (RAHIMNEJAD *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2020). Durante o processo de transferência de elétrons, o mediador entra na célula, captura os elétrons da cadeia transportadora de elétrons e os doa ao ânodo, o qual é o aceptor final de elétrons (KUMAR *et al.*, 2019). A operação sem adição de mediadores externos apresenta vantagens como utilização de um mediador atóxico (natural) e menos oneroso (OBILEKE *et al.*, 2021).

A inoculação da CCM pode ser feita a partir de culturas puras, à exemplo da *Geobacter sulfurreducens* (NEVIN *et al.*, 2008), *Geobacter metallireducens* (MIN; CHENG; LOGAN, 2005), *Shewanella putrefaciens* (YANG *et al.*, 2020d), *Lactobacillus pentosus* (VILAS BOAS *et al.*, 2019), entre outras previamente investigadas em revisões do estado da arte (SARATALE *et al.*, 2017; LOGAN *et al.*, 2019). A CCM inoculada com culturas puras pode ser facilmente monitorada e analisada quanto a atividade biológica e diferentes fenômenos associados à transferência de elétrons, mas apresentam alta especificidade para substrato e elevado risco de contaminação (KUMAR *et al.*, 2019).

Em contrapartida, a inoculação com culturas mistas (microrganismos eletroativos e não eletroativos) é interessante devido à simbiose dos organismos e sinergia no uso de substratos (CAO *et al.*, 2019). A cultura mista pode ser obtida através de amostras de efluente e lodo anaeróbio (BAGCHI; BEHERA, 2021) e aeróbio (REN; AHN; LOGAN, 2014; D'ANGELO *et al.*, 2017) de tratamento de efluentes domésticos, amostras de solo (WEI *et al.*, 2012), lodo de suinocultura (MA *et al.*, 2016), sedimentos marinhos (HAMDAN; SALAM, 2020), entre outros. Também, há possibilidade de utilizar o biofilme formado em uma CCM e inocular uma nova célula (JIANG *et al.*, 2016).

Logan *et al.* (2019), ao comparar o desempenho de culturas puras e mistas, constatou que as maiores densidades de corrente reportadas até então são provenientes de CCM inoculadas por culturas mistas. Os autores justificam o uso de culturas mistas por serem de fácil operação e produzirem densidades de potência semelhantes às obtidas com culturas puras. Ademais, Logan *et al.* (2019) concluem que ao utilizar culturas mistas, outras bactérias podem facilitar a geração de corrente, pois degradam as substâncias químicas presentes no substrato, produzindo compostos aptos a serem utilizados pelos microrganismos eletroativos.

Por exemplo, Mateo *et al.* (2018), utilizando cultura mista, observaram aumento na abundância dos gêneros *Desulfurimonas*, *Solitalea*, *Syntrophothermus*, *Acholeplasma*, *Propionicimonas*, *Sphaerochaeta* e *Desulfobacula* enquanto houve aumento na produção de energia elétrica. No entanto, ao mesmo tempo, os gêneros *Geobacter* e *Shewanella* estavam presentes em pouca quantidade e não coincidiram com as mudanças na corrente produzida. O estudo indicou que o desenvolvimento da tecnologia de CCM não deve ser baseado apenas em culturas puras, mas nas culturas mistas, que se apresentam como eficazes e robustas.

Nath; Chakraborty e Ghangrekar (2021) também apontam interação entre comunidades microbianas em CCM. Os autores relatam que ocorreu transferência direta de elétrons interespecíes entre *Geobacter* e *Methanosaeta*, em que a *Geobacter* transferiu seus elétrons para a bactéria metanogênica, a qual se comportou como uma bactéria eletroativa. Ademais, a associação sintrófica entre *Geobacter* e *Clostridium* foi evidenciada por Rivalland *et al.* (2022). Bactérias do gênero *Clostridium* são capazes de consumir hidrogênio e CO₂, produzindo acetato ao final da reação. Por sua vez, o acetato é a fonte de carbono preferida da *Geobacter*, favorecendo o metabolismo das mesmas e a produção de energia pela CCM.

2.1.3.2 Biofilmes

As bactérias presentes no ânodo se aglutinam, formando biofilme sobre a estrutura do eletrodo, chamado por biofilme eletroativo (BEA) (ANGELAALINCY *et al.*, 2018). O biofilme

atua como um biocatalisador para oxidar a fonte de carbono e produzir elétrons e prótons (LOGAN *et al.*, 2019). Além de fornecer condições ideais para o desenvolvimento das bactérias eletroativas, o estudo sobre a formação do biofilme e suas respectivas interações entre eletrodos durante a geração de eletricidade acarreta resultados positivos para o desempenho da CCM (ANGELAALINCY *et al.*, 2018).

De acordo com Mukherjee *et al.* (2020), o biofilme eletroativo é formado em quatro etapas, apontadas a seguir. Os autores descrevem que as células bacterianas iniciam o processo de (i) fixação sobre a superfície do eletrodo. Em seguida, ocorre (ii) a fixação irreversível das células bacterianas na superfície do ânodo, devido a formação das substâncias poliméricas extracelulares (EPS). O terceiro estágio envolve (iii) a formação de um biofilme maduro com uma estrutura tridimensional, com canais que permitem o transporte de água e nutrientes. No último estágio, é observado (iv) descolamento e dispersão de células do biofilme devido às mudanças nas condições ambientais e preparação para a formação de um novo biofilme. Vale destacar que em CCM de câmara dupla pode ocorrer o desenvolvimento de biofilme também no cátodo (BAGCHI; BEHERA, 2021).

Segundo Saratale *et al.* (2017), a formação do biofilme depende dos aspectos construtivos da CCM (material e propriedades dos eletrodos, membrana, distância entre os eletrodos), parâmetros operacionais (regime de alimentação, características do substrato, pH, resistência externa, tempo de detenção hidráulica e temperatura) e parâmetros biológicos (cultura microbiana, inóculo, interações, taxa de crescimento do biofilme, densidade, diversidade, composição e abundância de organismos eletrogênicos).

Santoro *et al.* (2017) apontam que a formação de biofilmes eletroativos pode ser feita nos modos de batelada, fluxo contínuo ou semi-contínuo. Os autores ressaltam que o modo semi-contínuo é o mais comum, o qual consiste em adicionar substrato fresco quando a produção de energia reduz, ou adicionar parte de solução em intervalos de tempo determinados.

O período em que se dá a formação do biofilme é conhecido por aclimatação, em que as bactérias se adaptam ao novo meio e, conseqüentemente, se desenvolvem (PASTERNAK; GREENMAN; IEROPOULOS, 2018). Entre muitos, os métodos de aclimatação mais reconhecidos, que otimizam a seleção de espécies eletroativas são a adição de vitaminas, nutrientes essenciais, substratos (MIN; LOGAN, 2004) e eliminação específica de grupos microbianos por métodos físicos (BEHERA; GHANGREKAR, 2016).

As EPS são responsáveis pela estrutura do biofilme (MUKHERJEE *et al.*, 2020) e consistem em uma matriz de polissacarídeos, proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos que envolve as células microbianas, sendo fundamental para determinar as características físico-químicas

do biofilme (ANGELAALINCY *et al.*, 2018; LEE, 2018). As EPS constituem entre 50% a 90% do biofilme microbiano e têm como função promover a fixação das células a superfície do ânodo, amadurecer a estrutura do biofilme, aumentar a resistência ao estresse ambiental e permitir as interações elétron-eletródo (ZHANG *et al.*, 2011).

Lee (2018) destaca que a transferência extracelular de elétrons, ou seja, direta ou por meio de citocromos ou nanofios, deve ocorrer em EPS, comumente encontradas em ânodos de biofilme. Os autores reforçam que as EPS podem atuar como biopolímeros semicondutores que auxiliam a transferência extracelular de elétrons, exercendo função semelhante à de um mediador.

Stöckl *et al.* (2019) ao analisarem o biofilme formado por *Geobacter sulfurreducens* em CCM, constataram que biofilmes eletroativos apresentaram maior produção das EPS, quando comparados com células controle. Os autores ainda citam que a composição das EPS era predominantemente formada por proteínas, que possivelmente está relacionada à transferência de elétrons por nanofios. Além disso, Kouzuma *et al.* (2010) apresentam que os polissacarídeos presentes nas EPS de biofilmes de *Shewanella oneidensis* conferiram propriedades de adesão ao biofilme, o que permitiu que as bactérias eletroativas permanecessem próximo ao eletródo e tornassem a transferência externa de elétrons mais efetiva. Com isso, os autores relacionaram a presença de polissacarídeos de maneira positiva com a eficiente geração de eletricidade na CCM.

Neste contexto, Stöckl *et al.* (2019) ressaltam que poucos trabalhos investigaram a composição de EPS em biofilmes eletroativos de CCM, indicando a necessidade de uma análise mais detalhada de seus componentes e respectiva influência na geração de energia elétrica.

2.1.4 Aspectos estruturais

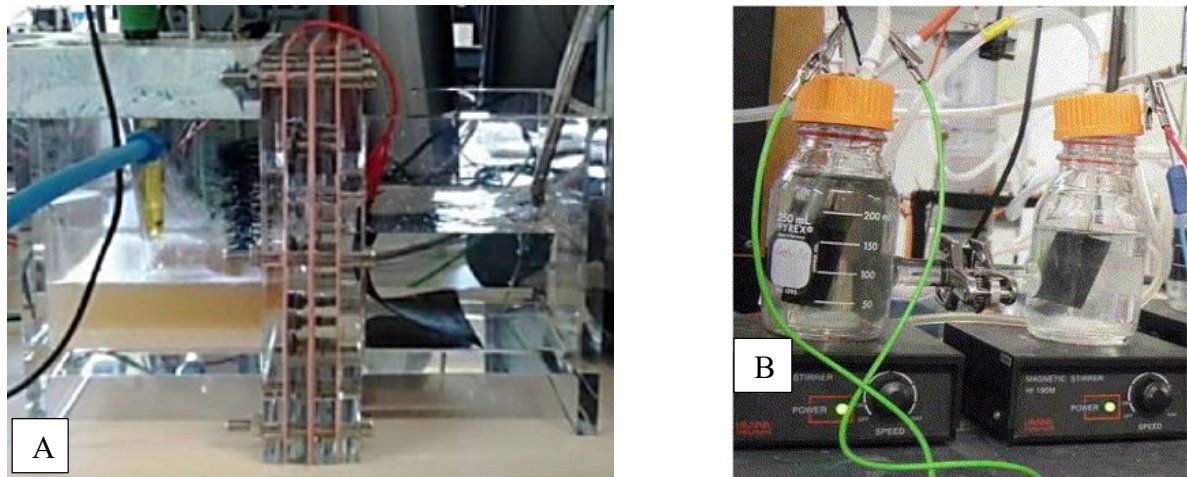
2.1.4.1 Configurações

Como mencionado anteriormente, a CCM se apresenta principalmente em duas configurações, câmara única (CCM-U) e câmara dupla (CCM-D). Na CCM-D, a câmara do ânodo e do cátodo são separadas por uma membrana, em que ambos os eletrodos estão imersos no meio líquido (LOGAN, 2008; MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021), como exposto na Figura 1.

Representações reais de CCM-D podem ser visualizadas na Figura 4A e 4B. Logan *et al.* (2006) apontam que este *design* permite a separação total do ambiente catódico e anódico. Os autores citam que as reações de degradação de matéria orgânica ocorrem no ânodo, em ambiente anaeróbio, enquanto no cátodo, em ambiente aeróbio, o oxigênio é reduzido. A CCM-

D pode assumir diversos formatos, como tipo H, cúbica, miniatura, plana e tubular (GUL *et al.*, 2021).

Figura 4 – Célula a combustível microbiana de câmara dupla utilizada em experimentos.

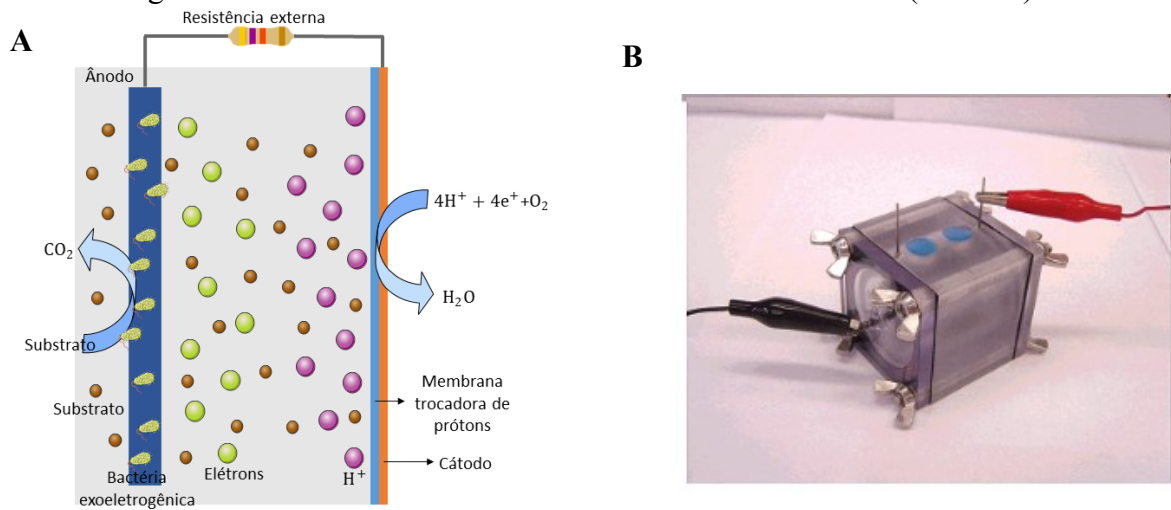


Nota: a) CCM de câmara dupla (VILAS BOAS *et al.*, 2015); b) CCM de câmara dupla tipo H (LOGAN *et al.*, 2005).

A utilização de membrana semipermeável disposta no meio do sistema impede a passagem do oxigênio para o ambiente anódico e permite a passagem dos prótons para o cátodo, todavia, sua presença causa aumento da resistência interna (OBILEKE *et al.*, 2021). A membrana mais utilizada em CCM é a do tipo trocadora de prótons Nafion[®], devido a sua resistência e menor propensão a colmatação (VILAS BOAS *et al.*, 2019). Outros exemplos de separadores são membrana trocadora de cátions, membrana trocadora de ânions, membrana bipolar, ponte salina, membrana de ultrafiltração, fibra de vidro, separador não-tecido, polímeros, separadores biodegradáveis, entre outros (SEVDA; SREEKRISHNAN, 2012; BAGCHI; BEHERA, 2021).

Na CCM-U, por sua vez, não há uma barreira física que separa os compartimentos de ânodo e cátodo, dessa forma, não contém um compartimento anódico ou catódico estabelecido (WANG *et al.*, 2017), como pode ser visualizado na Figura 5A e 5B. Essa característica promove a redução de custos da CCM-U, uma vez que não utiliza membrana para fazer a separação entre ambientes, consequentemente reduz a resistência interna e dispensa a aeração devido ao cátodo ficar exposto ao ar (YANG; KIM; LOGAN, 2015; YU *et al.*, 2021). No entanto, algumas CCM de câmara única que utilizam eletrodo do tipo membrana associada ao eletrodo, que é abordada no item 2.1.4.2, utilizam membrana em sua configuração. Gul *et al.* (2021) apontam como configurações de CCM-U a forma cúbica, frasco com braço lateral, tubular e fluxo ascendente.

Figura 5 – Célula a combustível microbiana de câmara única (CCM-U).



Fonte: (A) Adaptado de Oibileke *et al.* (2021); (B) Logan *et al.* (2007).

You *et al.* (2007) avaliaram a geração de eletricidade a partir do lixiviado do aterro sanitário em CCM câmara dupla e de câmara única. Os resultados do estudo apontam desempenho superior da câmara única, sendo $6817,4 \text{ mW m}^{-3}$ para esta e $2060,2 \text{ mW m}^{-3}$ na câmara dupla. Os autores apontam que essa diferença é devido a menor resistência interna na CCM-U.

Vilas Boas *et al.* (2015) avaliaram o *design* em CCM e compararam as configurações dupla e simples. Para a CCM-U, obtiveram maior resistência interna causada pelas perdas ôhmicas, resultando em decréscimo na geração de energia. Todavia, esta mesma configuração apresentou melhor desempenho na remoção de DQO. Como discutido anteriormente, diversos fatores influenciam na resistência interna, a exemplo, tamanho e espaçamento dos eletrodos, volume da câmara, difusão do oxigênio e maturidade do biofilme (LOGAN *et al.*, 2006). Portanto, somente a configuração não proporciona aumento na produção de energia, e sim, o conjunto das características do sistema.

Embora haja divergência entre estes resultados, vale destacar que a CCM-U é a configuração mais promissora para se utilizar em sistemas de escala real, devido ao menor custo associado a não utilização de aeração, o que demanda menor capital de investimento. Além disso, a resistência interna no sistema é menor, e conseqüentemente há maior produção de energia elétrica (LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004; ZHUANG *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016b; DING *et al.*, 2017; HIEGEMANN *et al.*, 2019). No Quadro 2 são sintetizadas as vantagens e desvantagens de cada configuração.

Quadro 2 – Vantagem e desvantagens das configurações de CCM.

Configuração	Vantagem	Desvantagem
CCM-D	Rápido cultivo de bactérias eletroativas, fácil de controlar as condições em cada compartimento, ideal para estudos em escala de laboratório; remoção de compostos nitrogenados no cátodo	Custo elevado, principalmente da membrana separadora, necessita de aeração.
CCM-U	<i>Design</i> simples, menor custo, dispensa o uso da membrana, menor resistência interna, menor resistência interna; utiliza oxigênio da atmosfera.	Presença de oxigênio no ânodo, criação de biofilme no cátodo

Fonte: Logan *et al.* (2006); You *et al.* (2007); Obileke *et al.* (2021); Gul *et al.* (2021).

Yu *et al.* (2021) avaliaram 106 CCM alimentadas com efluente real (doméstico, industrial, lixiviado, hospitalar e de criação de animais) e as classificaram conforme o seu volume, sendo miniaturas (< 1 L), pequena (1 - 10 L), média (10 – 100 L) e grande (> 1000 L). Devido à dificuldade de fabricar um grande eletrodo e por aumentar a perda de energia, o volume da maioria das CCM são miniaturas (56,7%), seguido por pequenas (26,8%), médias (8,5%) e grandes (8,5%).

Para melhorar o desempenho da CCM, várias modificações têm sido feitas nas configurações. Uma dessas consiste no empilhamento (*stacked*) de células, sendo elas conectadas em série ou em paralelo (ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2018). Também se pode citar a configuração de fluxo ascendente, do inglês, *upflow* (MARASSI *et al.*, 2020b), multieletródo (AHN *et al.*, 2014), e utilização de componentes ativos para coleta de energia elétrica (LOBO; WANG; REN, 2017). Outra alternativa é a aplicação em sistemas híbridos, utilizando diretamente a energia produzida, como apresentado no Item 2.2.

2.1.4.2 Eletrodos

Os materiais dos eletrodos podem maximizar a densidade de potência do sistema, desde que suas propriedades de composição, morfologia e superfície influenciem na adesão de bactérias, transferência de elétrons e reação de oxidação e redução (CANO *et al.*, 2021).

Os materiais geralmente empregados como ânodo e cátodo são derivados de carbono, como papel, feltro, tecido, espuma, escova de carbono, haste, placa, grãos, fibras e escovas de grafite, malha e placa de aço inoxidável, carvão ativado granular, placas de metal, como ouro, níquel e cobre (LOGAN *et al.*, 2006; CAI *et al.*, 2020). De acordo com a revisão sistemática elaborada por Abdallah *et al.* (2019), os eletrodos mais utilizados para CCM são tecido de carbono, feltro de carbono e feltro de grafite. Para aprimorar a geração de energia, os

pesquisadores se concentram nos estudos de novos eletrodos, principalmente utilizando a nanotecnologia, por exemplo, nanotubos de carbono (KAUR *et al.*, 2020).

No ânodo ocorre a oxidação do substrato através da ação dos microrganismos. Dessa forma, o material do ânodo deve apresentar alta porosidade, elevada área superficial específica, biocompatibilidade, ser capaz de sustentar o desenvolvimento do biofilme, não ser tóxico e corrosivo, ser bom condutor de elétrons e apresentar viabilidade financeira (CAI *et al.*, 2020; OBILEKE *et al.*, 2021).

Já o cátodo é responsável por suportar a reação ocorrente entre o oxigênio, prótons e elétrons. Os materiais empregados no cátodo e ânodo são semelhantes, no entanto, no cátodo, é empregado um catalisador devido à baixa velocidade em que ocorre a reação de redução de oxigênio (ZHOU *et al.*, 2011).

A platina é um catalisador muito empregado, todavia, seu elevado custo inviabiliza sua aplicação em maiores escalas (CHENG; LIU; LOGAN, 2006). Para CCM com cátodo exposto ao ar, o eletrodo possui uma camada difusora de politetrafluoretileno (PTFE), para facilitar a introdução do oxigênio e impedir a saída do líquido (ABDALLAH *et al.*, 2019). Estes componentes são prensados a quente (ZHANG *et al.*, 2009). Ao longo dos anos, tem-se buscado catalisadores alternativos, como carvão ativado (YANG; KIM; LOGAN, 2015), a base de metais (SANTORO *et al.*, 2015), quitosana (YANG *et al.*, 2020b), além do emprego de enzimas, polímeros e biocatalisadores (SANTORO *et al.*, 2017).

Vale ainda destacar, que a distância pela qual os eletrodos estão separados é uma variável importante dentro da CCM, seja de câmara dupla ou única. A resistência ôhmica interna pode ser reduzida ao aproximar os eletrodos e, conseqüentemente, aumentar a produção elétrica. Mei *et al.* (2019) observaram que ao operarem CCM-U com eletrodos afastados em 0,5 e 1 cm, produziram corrente de 1,7 mA. Ao afastarem os eletrodos em 2 cm, houve redução para 1,3 mA.

Outra alternativa promissora utilizada para ampliar a produção de energia elétrica em CCM, especialmente em CCM de cátodo exposto ao ar, minimizando as perdas pela resistência interna, é a utilização da configuração da membrana associada ao eletrodo, do inglês *membrane electrode assembly* (MEA), como eletrodo (KIM *et al.*, 2009). Esse eletrodo é comumente utilizado em células a combustível convencionais (células galvânicas), porém foi adaptado para a tecnologia de CCM (LOGAN, 2008).

Prakash *et al.* (2010) explicam a estrutura do MEA no campo de CCM, o qual consiste em um arranjo em que uma membrana trocadora de prótons é colocada entre dois eletrodos de difusão de gás (GDE), o ânodo e o cátodo. O catalisador da reação anódica e catódica está

localizado na face interna do GDE, em contato direto com a membrana. Toda essa estrutura é prensada a quente a fim de garantir que os componentes se mantenham um ao lado do outro em contato próximo (KIM *et al.*, 2009).

O GDE é composto de duas camadas distintas, catalítica e difusora, sendo que esta última é conhecida por GDL (camada difusora de gás – *gas diffusion layer*) (“NovoCell”, 2021). O GDL é composto por um material a base de carbono (tecido ou papel) e uma camada e polímero de PTFE (Teflon®). O PTFE torna o eletrodo hidrofóbico, para reduzir os problemas de vazamentos e encharcamento do eletrodo (MIN *et al.*, 2012). Prakash *et al.* (2010) pontuam que sobre esta camada é aplicado o catalisador, geralmente a platina.

Prakash *et al.* (2010) destacam como benefícios de se utilizar a estrutura de MEA como eletrodos, o melhor contato entre os eletrodos e a membrana, reduzindo assim a resistência interna. O uso de um cátodo exposto ao ar diminui o contato do oxigênio com o ânodo, consequentemente aumentando a produção de energia elétrica.

Nandy *et al.* (2015) ressaltam que poucos trabalhos reportam a utilização do MEA, no entanto, no referido trabalho é comparado o desempenho entre MEA e outros eletrodos, sendo CCM-A (MEA), CCM-B (eletrodos de tecido de carbono e coletores de alumínio) e CCM-C (eletrodos de tecido de carbono conectados por fios de cobre). Os resultados apontam que a maior densidade de potência foi observada na CCM-A, seguido por CCM-B e CCM-C, com os respectivos valores de 2212,57, 1098,29 e 124,46 mW m⁻². Os autores atribuem o elevado desempenho do MEA devido ao material do eletrodo e o espaçamento entre os eletrodos, que resultou na redução da resistência interna, sugerindo que os prótons gerados no compartimento anódico, durante a oxidação microbiana, percorreram um caminho mais curto para alcançar o cátodo.

Por fim, é possível notar uma tendência dentro da literatura acerca da configuração de CCM. Frequentemente se utilizam células de câmara única, com cátodos expostos ao ar, com volume inferior a 150 mL, ânodo de escova de fibra de carbono, e cátodo de tecido de carbono, com camada difusora de PTFE e catalisador de platina ou carvão ativado (ROSSI *et al.*, 2019; ROSSI; LOGAN, 2020; YANG *et al.*, 2020b). Todavia, devido ao tamanho reduzido dos eletrodos, a energia produzida é baixa, o que sugere a necessidade de investigação acerca do aproveitamento energético da CCM.

2.1.5 Aspectos operacionais

A CCM é uma tecnologia dependente da ação de microrganismos, dessa forma, muitos dos parâmetros empregados para tratamento biológico de efluentes são aplicados para estes sistemas. De maneira semelhante, os parâmetros operacionais devem ser cuidadosamente selecionados, a fim de contribuírem de forma positiva com os microrganismos eletroativos, garantindo eficiência na geração de eletricidade e tratamento de efluentes (BIRD *et al.*, 2022).

A CCM pode operar em regime contínuo (ROSSI *et al.*, 2022), semi-contínuo (AN *et al.*, 2020) ou em batelada (MARASSI *et al.*, 2020a). O fluxo contínuo de operação se aproxima das condições reais, o que pode facilitar o desenvolvimento da CCM (DO *et al.*, 2018; LINARES *et al.*, 2019; CABRERA *et al.*, 2022). O modo semi-contínuo consiste na troca de um determinado volume de substrato em definidos intervalos de tempo (MALEKMOHAMMADI; MIRBAGHERI, 2021). Munoz-Cupa *et al.* (2021) apontam que a operação em batelada permite maiores taxas de remoção de compostos nitrogenados e matéria orgânica, devido aos ciclos serem mais longos, porém o esgotamento de substrato e nutrientes comprometem a eficiência da produção de corrente contínua.

A comparação entre os modos de operação é discutida por Pannell *et al.* (2016). Na operação em modo contínuo, percebeu-se uma relação de proporcionalidade entre a corrente produzida e a carga orgânica aplicada, alcançando $10,7 \text{ A m}^{-2}$ em $12,5 \text{ g L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, respectivamente. No entanto, em batelada, ao aumentar a concentração de substrato houve diminuição da densidade de corrente, produzindo $5,8 \text{ A m}^{-2}$ em $2,6 \text{ L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ e $1,1 \text{ A m}^{-2}$ com carga orgânica de $130,9 \text{ g L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$. Pannell *et al.* (2016) também destacaram as alterações ocorridas na composição do biofilme conforme o modo de operação. Em modo contínuo, a análise revelou que os três grupos dominantes foram *Clostridia* (52%), seguido por *Proteobacteria Betaproteobacteria* (10,7%) e *Bacteroides* (11,4%). A comunidade microbiana presente no sistema em batelada consistiu em *Bacteroides* (44,9%), *Firmicutes* (39,9%), *Proteobacteria* (9,7%), *Actinobacteria* (0,31%) e *Euryarchaeota* (0,01%). O estudo aponta o modo de alimentação como um fator influente sobre a diversidade microbiana do biofilme. Os autores justificam que a produção de eletricidade superior em modo contínuo é devido à criação de um ambiente favorável para o crescimento de microrganismos eletroativos. Já em batelada, ao se encerrar o ciclo, os microrganismos são removidos do sistema, devido à troca do substrato, dificultando a formação de um biofilme (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021).

As condições ótimas de pH potencializam o crescimento de microrganismos eletrogênicos, aumentam a degradação do substrato, transferência de elétrons, concentração e

movimento de prótons, diferença de potencial, formação de biofilme e, por consequência, ocorre acréscimo na produção de energia (DWIVEDI *et al.*, 2022; NAWAZ *et al.*, 2022). Bactérias eletroativas, como *Geobacter sulfurreducens* são sensíveis ao pH, e sua geração de eletricidade foi seriamente restringida quando o pH do ânodo foi inferior a 6,0 (FRANKS *et al.*, 2009). Dessa forma, usualmente se trabalha em uma faixa neutra de pH em CCM (OBILEKE *et al.*, 2021).

Vale destacar que em CCM de câmara única o controle de pH se torna mais difícil. Nimje *et al.* (2011) obteve aumento de produção de corrente com o aumento do pH. Os resultados mostraram que a produção de corrente elétrica foi relativamente baixa em condições ácidas, pH 5 e 6, e em pH neutro foi observado um melhor desempenho. A estabilidade de corrente elétrica foi obtida em condições neutras a alcalinas, pH 7, 8 e 9, o que demonstrou que as bactérias eram mais adaptáveis a ambientes alcalinos do que em condições ácidas. Marassi *et al.* (2020b) reportam que a degradação do substrato causou elevação do pH, pois liberou íons orgânicos e inorgânicos para o meio, além do consumo de H^+ na reação do cátodo.

O desempenho de CCM também é afetado pela temperatura, devido a sua influência no metabolismo dos microrganismos, na cinética química das reações ocorrentes dentro de CCM, na condutividade da solução, e nos potenciais de eletrodos (TANG *et al.*, 2020; MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021). Cada microrganismo tem uma temperatura ótima para as vias de crescimento e metabolismo. Os microrganismos eletroativos, como *Geobacter*, produzem maiores densidades de potência em temperaturas moderadas (LOGAN *et al.*, 2019). Temperaturas entre 30 e 45 °C podem facilitar a formação do biofilme e potencializar a atividade bioeletrocatalítica (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021).

Isso fica evidenciado no estudo conduzido por Li *et al.* (2013). A temperatura testada inicialmente foi de 37 °C e após foi variada para 10, 30, 43 e 55 °C. Os resultados demonstraram que a densidade de potência produzida pela CCM foi afetada pelas temperaturas de operação. A máxima densidade de potência produzida em 10, 30, 37 e 43 °C foi igual a 2,64; 6,34, 7,89 e 6,26 $W m^{-3}$. Em 43 °C, a densidade de potência produzida foi baixa e em 55 °C não foi possível obter produção estável de energia. Gaskari *et al.* (2020) apresentaram resultados semelhantes. Os autores operaram 5 CCM de câmara única com temperaturas iguais a 20, 24, 30, 34 e 40 °C. Os resultados apontaram que ao aumentar a temperatura entre 20 e 34 °C, houve aumento na densidade de potência produzida.

Vale destacar a influência da resistência externa (R_{ext}), aplicada através de um resistor. De acordo com Lyon *et al.* (2010), a R_{ext} ideal se correlaciona com a resistência interna da CCM, dessa forma, a potência máxima do dispositivo é alcançada quando a resistência externa

é igual à resistência interna. Ademais, está diretamente relacionada com o potencial do ânodo (DWIVEDI *et al.*, 2022). A menor resistência aplicada permite a passagem de um número maior de elétrons, por unidade de tempo, do biofilme para o eletrodo e também uma maior produção de prótons (ZHANG *et al.*, 2011). Além disso, a oxidação de substratos orgânicos é mais rápida porque o metabolismo dos microrganismos estimula o transporte de elétrons, enquanto a alta resistência externa leva mais tempo para a degradação do substrato (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021). Também, Zhang *et al.* (2011) evidenciaram que a R_{ext} influenciou a estrutura do biofilme formado no ânodo. Os autores apresentam que a menor resistência aplicada permitiu maior produção de biomassa. À medida que a resistência externa era aumentada, observou-se redução da quantidade das EPS no biofilme. Assim sendo, o biofilme estabelecido em uma resistência externa mais alta apresentou tendência em formar uma estrutura compacta com biomassa menos ativa e conteúdo inferior das EPS.

Também, é importante destacar a carga orgânica aplicada em CCM. A carga orgânica consiste na concentração de DQO aplicada no sistema por volume de efluente. Em CCM não há valores ótimos estabelecidos como para sistemas convencionais de tratamento de efluentes (ABDALLAH *et al.*, 2019; BIRD *et al.*, 2022). A carga orgânica aplicada determina o fluxo do substrato orgânico na célula e o tempo que a população microbiana possui para degradá-lo (NAWAZ *et al.*, 2022). Este valor pode ser regulado por duas vias, através da concentração do efluente e pelo tempo de detenção hidráulica fornecido pelo sistema de tratamento (BIRD *et al.*, 2022). Em aplicações práticas, o efluente não sofre elevadas variações de concentração, então, regula-se a carga principalmente pelo TDH. Dessa forma, o ponto chave da discussão volta-se para o tempo de detenção hidráulica. O TDH imprime relevante influência para a operação da CCM, visto que deve representar tempo suficiente para as células se desenvolverem, degradarem a matéria orgânica e transferirem os elétrons produzidos (YE *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2022). Esse tópico é discutido em detalhe no Item 2.1.5.1.

2.1.5.1 Efeito do Tempo de Detenção Hidráulica

O tempo de detenção hidráulica é um importante parâmetro para processos biológicos, pois interfere no volume, *design* e operação do reator (VON SPERLING, 2007). Para CCM, esse parâmetro também influencia na geração de energia elétrica, uma vez que tem capacidade de controlar a quantidade e tipo de bactérias suspensas presentes no sistema, regula a vazão, influen no estresse hídrico e na espessura do biofilme, além da relação alimento/microrganismo (WEI *et al.*, 2012; YE *et al.*, 2020).

Para Liu, Ramnarayanan e Logan (2004), em estudo sobre CCM-U aplicada ao esgoto doméstico, a remoção de DQO aumentou de 40% em TDH de 3 h para 80% em 33 h. Todavia, a densidade de potência produzida reduziu de 17 para 12 mW m⁻². Sharma e Li (2010) avaliaram a influência do TDH em CCM-U aplicada ao tratamento de efluente anaeróbio. Os autores variaram o TDH entre 6,5 e 50 h. Os resultados demonstram menor densidade de potência em 6,5 h (3872 mW m⁻³). Ao passo que o TDH foi aumentado (13,1 h), a produção energética foi proporcional, atingindo um pico de 4072 mW m⁻³. A partir disso, a densidade de potência diminuiu, equivalente a 3136 mW m⁻³ em TDH de 50 h. Os autores explicam que em TDH <13,1 h, o tempo de contato não foi suficiente para as bactérias degradarem o substrato e transferir seus elétrons para o ânodo, o que induz a uma baixa densidade de potência. Em relação à baixa eficiência do sistema em alto TDH, os autores sugerem que a quantidade de substrato foi insuficiente, tornando-se um fator limitante. Wei *et al.* (2012) avaliaram a influência do TDH de 4, 8, 10, 12, 16 e 24 h em uma CCM-D e concluíram que em TDH de 8 h foi possível produzir máxima tensão de 211 mV e densidade de potência de 44,52 mW m⁻³.

Com vistas a aumentar a escala da CCM, Abdallah *et al.* (2019) sugerem operar a CCM com TDH entre 6 e 12 h. Liu *et al.* (2008) ao operarem uma CCM-U de aproximadamente 1,5 L, observaram que a densidade de potência aumentou de 17 W m⁻³, em TDH de 4,1 h, para 22 W m⁻³ em 11,3 h, e apresentou redução para 20 W m⁻³ em TDH de 16 h. Wang *et al.* (2016) ao realizar a operação de uma CCM com 0,88 L obtiveram máxima densidade de potência de 59 mW m⁻², com eficiência coulômbica de 8,56% em TDH de 6,3 h. Liu *et al.* (2018b) utilizando CCM-D de 2,2 L apresentaram máxima densidade de potência de 36,08 mW m⁻², com TDH de 7 h.

Quanto à remoção de DQO, Ren; Ahn e Logan (2014) reportam resultados semelhantes. Em TDH de 4 h, a remoção de DQO variou de 19 a 32%. Aumentando o TDH para 24h, a remoção alcançada foi de 67%. Marassi *et al.* (2020a) verificaram que a remoção de DQO apresentou redução em TDH menor. Os autores explicam que a operação com elevado TDH possibilita que os microrganismos presentes no biofilme possuam mais tempo de contato para degradar a matéria orgânica, contribuindo para a maior eficiência de remoção de DQO e melhor qualidade do efluente final.

Em um reator em batelada, o conceito de TDH passa a ser tempo do ciclo. O abastecimento da CCM é feito de maneira intermitente. O tempo de ciclo é um fator importante para a viabilidade econômica e otimização das características de geração de eletricidade na CCM (CIRIK, 2014), uma vez que este parâmetro contribui para a seleção e permanência de

bactérias exoeletrogênicas, as quais são fundamentais para a geração de energia elétrica (D'ANGELO *et al.*, 2017).

Vilas Boas *et al.* (2019) verificaram que o tempo de ciclo de 2 dias, para uma CCM-U operada em batelada, foi ideal para maximizar a geração de energia, obtendo $3,52 \text{ mW m}^{-2}$ e 55% de remoção de DQO. Cirik (2014) avaliou o tempo de ciclo em uma CCM-D em fluxo intermitente e obteve a maior densidade de energia, $7,205 \text{ mW m}^{-2}$ e 90% de remoção de DQO, com tempo de ciclo de 15 dias. De fato, tais resultados são discrepantes e corroboram com a afirmação de Vilas Boas *et al.* (2019), os quais ressaltam que as melhores condições operacionais e de *design* para uma configuração de CCM não são necessariamente o mesmo para outra configuração, indicando a necessidade de otimização conforme o objetivo proposto.

Ademais, Penteado *et al.* (2016) ressaltam que ao fazer o controle do tempo de residência celular ou idade de lodo (TRC), o TDH sofria alteração simultaneamente. Portanto, pode-se inferir que através do TDH é possível controlar o TRC em CCM. Os autores ressaltam haver evidente relação entre o parâmetro e a produção de eletricidade. Variou-se o TRC de 7 a 1,2 dias. A densidade de corrente obtida no menor TRC foi 15 vezes superior à operação com TRC de 7 dias, respectivamente sendo 58 e 891 mW m^{-2} . Tais resultados sugerem que em menor TRC, os microrganismos não eletroativos foram eliminados e mais matéria orgânica estava disponível para ser utilizada pelas bactérias exoeletrogênicas (PENTEADO *et al.*, 2016). Tal afirmação concorda com o exposto por Wei *et al.* (2012), os quais afirmam que o tipo e quantidade de bactérias presentes na CCM pode ser diretamente controlada através do TDH.

Dessa forma, pode-se observar uma relação entre o TDH e a produção de energia elétrica e remoção de DQO. O tempo de contato entre o substrato e o biofilme deve ser suficiente para que as bactérias eletroativas consigam degradar a matéria orgânica para produzir elétrons e os transferir para a superfície do ânodo, potencializando a geração de eletricidade (SHARMA; LI, 2010; MARASSI *et al.*, 2020a). Dessa forma, verifica-se a relação entre o TDH e os microrganismos, uma vez que controla a relação alimento/microrganismo e deve atender o tempo de geração celular (NAWAZ *et al.*, 2022; WEI *et al.*, 2012; YE *et al.*, 2020).

Todavia, não há um valor exato ou intervalo ótimo, ou seja, cada CCM apresenta um TDH ideal para sua específica configuração. Os dados obtidos pelas pesquisas diferem muito entre si. Isso ocorre em função das diversas configurações existentes, sejam elas estruturais, de operação e, também, relacionadas ao objetivo da pesquisa, dificultando a comparação entre as CCM (FADZLI; BHAWANI; MOHAMMAD, 2021). Vilas Boas *et al.* (2019) citam que as condições de operação precisam ser cuidadosamente consideradas e escolhidas para cada

unidade proposta, de modo a favorecer a atividade das bactérias eletroativas e, conseqüentemente, alcançar o melhor desempenho.

2.1.6 Extração e armazenamento de energia

A CCM é considerada como uma solução sustentável para geração de energia e para atingir a autossuficiência energética dos sistemas de tratamento de efluente. No entanto, a geração de energia passível de ser utilizada é um dos maiores desafios da aplicação da tecnologia em sistemas reais (GUL *et al.*, 2021; WANG; PARK; REN, 2015). Diversas técnicas vêm sendo empregadas para contornar esta problemática, como a união de várias CCM em série ou em paralelo (do inglês, *stacking*) (DAS *et al.*, 2020). Maiores valores de potência podem ser obtidos através desta configuração, mas a operação apresenta desafios, como instabilidade devido à reversão de tensão e outros problemas atrelados ao sistema biológico (LOBO; WANG; REN, 2017).

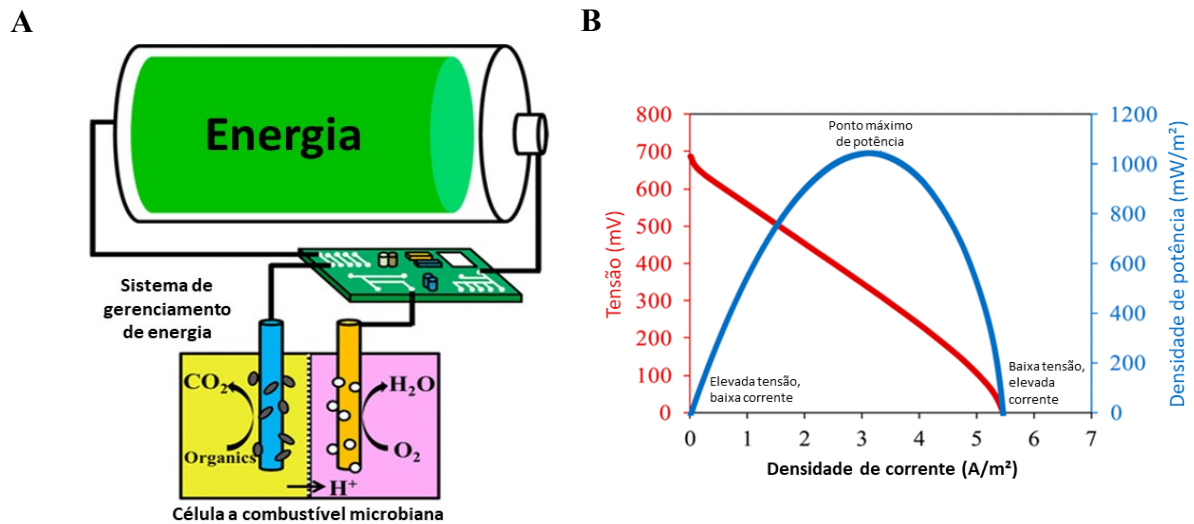
As CCM são geralmente acopladas com resistores externos para permitir o fechamento do circuito elétrico e, assim, a passagem da corrente elétrica. Através deste método, a energia é dissipada em forma de calor, não sendo possível o aproveitamento energético (ALARAJ; RADENKOVIC; PARK, 2017; WANG; PARK; REN, 2012). Para facilitar a geração, extração e armazenamento eficiente da energia produzida pela CCM, sistema de gerenciamento de energia (*Power Management System – PMS*) podem ser acoplados (DUTTA *et al.*, 2022), como apresentado na Figura 6A. Podem ser citados como exemplos destes sistemas os capacitores, bombas de carga e conversores de impulso (GUL *et al.*, 2021; SERRA, 2021).

Além disso, sistemas de coleta de energia com capacidade de rastreamento do ponto de máxima potência (*Maximum Power Point Tracking - MPPT*) têm sido desenvolvidos para aumentar a geração de potência da CCM (MUKHERJEE *et al.*, 2022). O ponto máximo de potência (*Maximum Power Point – MPP*) corresponde ao ponto em que ocorre a máxima geração de potência (WANG; PARK; REN, 2012) (Figura 6B).

O MPP pode ser determinado através das curvas de potência e polarização, como apresentado na Figura 6. Vale destacar que a operação da CCM neste ponto específico é difícil, uma vez que se trata de um sistema dinâmico (MUKHERJEE *et al.*, 2022). Dessa forma, a potência gerada pela CCM flutua continuamente devido a variações nas atividades microbianas ou mudanças nos parâmetros operacionais, ou seja, o MPP varia constantemente (WANG; PARK; REN, 2012). Isso significa que a extração de energia sem adaptação à condição real da CCM não pode capturar o pico de energia o tempo todo e, portanto, há perdas de eficiência.

Portanto, a utilização do MPPT conseguiria rastrear com sucesso o MPP da CCM em tempo real, maximizando a produção de energia (ALARAJ; PARK, 2019).

Figura 6 - Sistema de gerenciamento de energia (A) e pontos operacionais (B).



Fonte: Traduzido de Wang; Park e Ren (2015).

A fim de contemplar estas demandas, PMS podem rastrear o MPP, gerando condições para alterar a resistência aplicada, e também reconhecer a corrente, tensão e produção de energia, mantendo o desempenho máximo de captação de energia e a tornando disponível para ser utilizada em outros sistemas (GUL *et al.*, 2021). Wang; Park e Ren (2015) afirmam que sistemas de coleta de energia personalizados, incluindo PMS para rastreamento de MPP, são cruciais para o aumento de escala da CCM e aplicação em situações práticas.

Por exemplo, Wang, H.; Park e Ren (2012) utilizaram um sistema de coleta de energia, operando em MPPT, acoplado a um capacitor. Esta configuração denominada por coleta de energia ativa (*Active Energy Harvesting*), resultou no aumento de aproveitamento de energia e eficiência coulômbica em 76 e 21 vezes quando comparada ao sistema convencional de resistor. Por exemplo, Wang; Park; Ren (2012) utilizaram um sistema de coleta de energia, operando em MPPT, acoplado a um capacitor. Esta configuração denominada por coleta de energia ativa (*Active Energy Harvesting*), resultou no aumento de aproveitamento de energia e eficiência coulômbica em 76 e 21 vezes, respectivamente, quando comparada ao sistema convencional de resistor.

Em 2017, o mesmo grupo apresentou mais uma técnica eficiente para captação de energia ativa utilizando um dispositivo comercial para aumentar o desempenho do sistema. (LOBO; WANG; REN, 2017) utilizaram o circuito elétrico BQ 25505 (Texas Instruments) para

a coleta de energia ativa. O circuito elétrico foi capaz de controlar a CCM nos pontos de MPP, ponto de máxima corrente (*maximum current point* – MCP) e ponto de máxima tensão (*maximum voltage point* – MVP). O sistema de coleta de energia ativa aumentou a produção de potência em 81 a 375%, em MPP. No MCP, a eficiência coulômbica apresentou um aumento na ordem de 207–805%, quando comparada a CCM operada com resistor. Foi evidenciado que o sistema de coleta de energia ativa foi capaz de criar um ambiente seletivo para a comunidade microbiana, em que as vias respiratórias foram reguladas para uma transferência de elétrons e síntese de ATP mais eficientes. Dessa forma, o MPPT pode facilitar a conversão do substrato e a transferência de elétrons para o ânodo (LOBO; WANG; REN, 2017).

Além disso, o sistema de extração de energia ativa pode promover o enriquecimento das bactérias eletroativas e aumento da capacidade de transferência de elétrons extracelulares (LU *et al.*, 2019). Da mesma maneira que Lobo *et al.* (2017) e Lu *et al.* (2019), Mei *et al.* (2022) também avaliaram o uso do circuito elétrico BQ25505 em CCM. Os resultados apontaram que a carga orgânica aplicada influencia no desempenho da CCM operada com sistema de coleta de energia ativa. Operando em MPP, obteve-se 200 a 300 mW m⁻², enquanto a CCM operada com resistor externo produziu menos potência, variando de 34,51 a 182,74 mW m⁻². Mei *et al.* (2022) também destacam que o sistema de coleta de energia ativa pode atuar como uma nova maneira de regular a concentração dos produtos de fermentação em CCM.

A extração de energia ativa pode fornecer rastreamento e captura de energia em tempo real. Portanto, as tecnologias de coleta ativa demonstraram aumentar a produção de energia da CCM, moldar a comunidade eletroativa e a transferência de elétrons extracelulares e fornecer um ambiente para a eletrofermentação (LOBO; WANG; REN, 2017; LU *et al.*, 2019; MEI *et al.*, 2022). Então, a coleta de energia ativa usando um circuito elétrico é uma potencial alternativa para aplicações em situações práticas.

2.2 APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Embora as CCM sejam consideradas uma alternativa promissora para geração de energia renovável, sua aplicação ainda é restrita a escala laboratorial. Com desenvolvimento em design e outros fatores técnicos, a CCM poderá ser utilizada e comercializada para as mais diversas aplicações (DWIVEDI *et al.*, 2022).

A aplicação de CCM no tratamento de efluentes apresenta uma série de vantagens, que possibilitam a comparação com os processos convencionais de tratamento, como capacidade de operar em curto TDH e em estruturas compactas com remoção de DQO. Além destas

características, pode-se destacar a viabilidade de CCM serem aplicadas na remoção de nitrogênio (CANO *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2014), fósforo (MARASSI *et al.*, 2022; YE *et al.*, 2019c), metais (LEIVA *et al.*, 2018), antibióticos (LIU *et al.*, 2022a; WANG *et al.*, 2018a; ZHU *et al.*, 2022), recuperação de nutrientes (YE *et al.*, 2019b), além de atuar em uma vasta gama de efluentes.

A eficiência de CCM operando com efluente doméstico real é apresentada no Quadro 3. A remoção de DQO ocorre através da extração da energia química contida no efluente pela ação das bactérias eletroativas. Com isso é possível alcançar resultados promissores, com taxas de remoção de DQO de até 95% (Quadro 3).

O nitrogênio existe predominantemente na forma de íon amônio (N-NH_4^+) em águas residuárias e seu processo de remoção convencional envolve nitrificação e desnitrificação (VON SPERLING, 2007). Yu *et al.* (2021) em sua revisão sobre a aplicação de CCM em tratamento de efluentes identificou quatro vias de remoção de nitrogênio. Primeiro, N-NH_4^+ é transportada do ânodo para o cátodo através da membrana e então é volatilizada em NH_3 (amônia) devido ao pH do cátodo. Por segundo, os autores pontuam que N-NH_4^+ pode ser biologicamente oxidada a nitrito (N-NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-), em ambiente aeróbio. Os autores também reportaram trabalhos com desnitrificação, redução de NO_3^- em N_2 (nitrogênio gasoso), em ambiente anódico, além do processo Anammox (oxidação anaeróbia de amônia), que consiste na conversão direta de N-NH_4^+ em N_2 na presença de N-NO_2^- .

Por sua vez, Park *et al.* (2021) investigaram a remoção de nitrogênio, através da análise de sequenciamento genético. Devido a condição aeróbia do cátodo, encontrou-se bactérias oxidantes de amônia (AOB), Nitrosomonadaceae e bactérias oxidantes de nitrito (NOB) Nitrospiraceae. Dessa forma, o nitrato produzido por NOB pode ser reduzido de volta a nitrito por desnitrificantes heterotróficas como Rhodocyclaceae e Comamonadaceae. Próximo a essas comunidades, identificou-se famílias redutoras de nitrito como Ignavibacteriaceae e Brocadiaceae. Em regiões mais internas do biofilme, famílias desnitrificadoras foram encontradas.

Li; Wan e Wang (2020) explicam que as bactérias eletroativas são capazes de converter N-NO_3^- e N-NO_2^- diretamente em N-NH_4^+ , sendo uma estratégia para recuperação do nutriente, possibilitando a aplicação na produção de fertilizantes, por exemplo. Yang *et al.* (2019) atingiram bons resultados de remoção de nitrogênio total (95%) ao inocularem uma CCM com bactérias do gênero *Thauera*, geralmente heterótrofas e bactérias desnitrificantes completas.

Quadro 3 - CCM aplicada ao tratamento de efluente e sua respectiva capacidade de remoção de matéria orgânica e nutrientes.

Configuração	Efluente bruto	Remoção	Produção de eletricidade	Referência
CCM-U com aeração do efluente	Efluente doméstico sintético N-NH ₄ ⁺ : 55 mg L ⁻¹ ; P-PO ₄ ³⁻ : 122,9 mg L ⁻¹	Ânodo = N-NH ₄ ⁺ : 25,4 mg L ⁻¹ ; P _{Total} : 54 mg L ⁻¹ ; DQO: 62% Aeração = N-NH ₄ ⁺ : 16,4 mg L ⁻¹ ; P _{Total} : 8,1 mg L ⁻¹ ; N-NO ₃ ⁻ e N-NO ₂ ⁻ : 1–2 mg L ⁻¹ ; DQO: 4%	443 mV; 560 mW m ⁻² ; EC: 35%	(TAO <i>et al.</i> , 2015)
CCM-D com aeração do efluente do ânodo		Ânodo = N-NH ₄ ⁺ : 50 mg L ⁻¹ ; P _{Total} : 137,5 mg L ⁻¹ ; DQO: 74% Após aeração = N-NH ₄ ⁺ : 5,2 mg L ⁻¹ ; P _{Total} : 7,2 mg L ⁻¹ ; N-NO ₃ ⁻ : 1 mg L ⁻¹ ; N-NO ₂ ⁻ : 32,5 mg L ⁻¹ ; DQO: 5%	524 mV; 528 mW m ⁻² ; EC: 51%	
Sistema composto por 40 CCM-U	Efluente doméstico real DQO: 300 mg L ⁻¹ ; N-NH ₄ ⁺ : 28 mg L ⁻¹	Circuito aberto = DQO: 74%; N-NH ₄ ⁺ : 62% Série = DQO: 84%; N-NH ₄ ⁺ : 80% Paralelo = DQO: 78%; N-NH ₄ ⁺ : 73%	Circuito aberto = 0,08-1,1V Série = 2500 mW m ⁻² ; 500 mW m ⁻² ; Paralelo = 5.8 mW m ⁻² ; e 24 mW m ⁻² ;	(ESTRADA-ARRIAGA <i>et al.</i> , 2018)
Sistema composto por 18 CCM tubular	Efluente doméstico real DQO: 316 mg L ⁻¹ ; N _{Total} : 61 mg L ⁻¹ ; P _{Total} : 7 mg L ⁻¹	DQO: 86%; N _{Total} : 30%; P _{Total} : 64%	0,382 V; 0,77 mA; 0,294 mW; EC: 22%	(LINARES <i>et al.</i> , 2019)
CCM-U em regime de batelada inoculada com <i>Thauera</i>	Efluente doméstico sintético DQO: 240 mg L ⁻¹ N-NH ₄ ⁺ : 130 mg L ⁻¹	DQO: 90%; N-NH ₄ ⁺ : 98%; N _{Total} : 95%	1250 mW m ⁻² ; EC: 60-70%	(YANG <i>et al.</i> , 2019)
Protótipo de CCM submersa	Efluente doméstico real DQO: 205 mg L ⁻¹ ; N _{Total} : 44 mg L ⁻¹	DQO: 41%; N _{Total} : 18%	317 mW m ⁻³ ; 78 mW m ⁻² ; EC: 29,5%; 0.184 ± 0.125 kWh kgDQOdeg. ⁻¹	(HIEGEMAN <i>et al.</i> , 2019)
CCM-U tubular de fluxo ascendente	Efluente de laticínio real DQO _T : 5980 mg L ⁻¹ ; DQO _D : 3110 mg L ⁻¹ ; N _{Total} : 54,8 mg L ⁻¹ ; P _{Total} : 16,2 mg L ⁻¹ ; NO ₂ ⁻ : 21,9 mg L ⁻¹ ; SO ₄ ²⁻ : 5,3 mg L ⁻¹	DQO: 94%; N _{Total} : 47%, P _{Total} : 95%, N-NO ₃ ⁻ : 100%; SO ₄ ²⁻ : 75%.	3,5 W m ⁻³ ; 1,1-2,4 A m ⁻² ; EC: 2,1-4,4%	(MARASSI <i>et al.</i> , 2020b)

Nota: DQO - Demanda química de oxigênio; N-NH₄⁺ nitrogênio na forma de íon amônio; N-NO₃⁻ - nitrogênio na forma de nitrato; N-NO₂⁻ - nitrogênio na forma de nitrito; N_{Total} - Nitrogênio total; P_{Total} - Fósforo total; PO₄³⁻ - fosfato; SO₄²⁻ - sulfato; EC - eficiência coulômbica. Fonte: Elaborado pela autora.

Através do Quadro 3, pode-se perceber que são poucos os trabalhos que abordam a remoção de fósforo em CCM. No entanto, Marassi *et al.* (2020b) atribuem o resultado obtido a precipitação química ou processos de assimilação pelo biofilme. Li; Wan e Wang (2020)

destacam que os íons férricos produzidos por bactérias eletroativas podem ser precipitados com fosfato (PO_4^{3-}) presente no efluente e posteriormente recuperados na forma de estruvita ou vivianita. A CCM possui destaque no processo de cristalização de estruvita devido às condições alcalinas do cátodo provenientes da geração de OH^- durante a reação de redução de oxigênio (PALANISAMY *et al.*, 2019). Tao *et al.* (2015) analisaram o cátodo da CCM-U através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e identificaram a deposição de cristais com morfologia prismática em forma de agulha, típica de estruvita.

Embora o tratamento de efluente com CCM atinja bons resultados, a dinâmica dos bioprocessos ocorrentes dentro da célula pode resultar na geração de subprodutos tóxicos (MARASSI *et al.*, 2020a). Os autores citam como exemplo, que N-NH_4^+ pode apresentar alta toxicidade aguda para organismos aquáticos, NO_3^- e SO_4^{2-} (sulfato) podem causar toxicidade moderada, enquanto N-NO_3^- e P-PO_4^{3-} quando presentes em excesso em ambientes aquáticos favorecem a proliferação de algas, podendo causar eutrofização. Portanto, a fim de confirmar que o tratamento realizado pela CCM é seguro do ponto de vista ambiental, a utilização de ensaios de toxicidade se torna uma importante ferramenta.

Poucos trabalhos avaliaram a toxicidade do efluente da CCM, sendo eles Wang *et al.* (2018a), Marassi *et al.* (2020a), Marassi *et al.* (2020b) e Lutterbeck *et al.* (2020). Marassi *et al.* (2020a) avaliaram uma CCM-U com cátodo exposto ao ar, para tratamento de efluente de laticínio e realizaram testes de toxicidade com o microcrustáceo *Daphnia similis* com efluente bruto e tratado, avaliando a imobilização dos organismos-testes. Para o efluente bruto, as amostras tiveram efeitos tóxicos significativos nas diluições de 2,5 a 40% com valores de imobilização acima 20%, apresentando toxicidade com 50% de imobilização (EC_{50}) em 32,5% dos organismos. No entanto, o efluente tratado pela CCM-U apresentou valores de imobilização inferior a 20% em todas as concentrações avaliadas.

Lutterbeck *et al.* (2020) utilizaram ensaios de fitotoxicidade com cebola (*Allium cepa*) e alface (*Lactuca sativa*) para determinar a toxicidade do efluente de hospital tratado pelo sistema híbrido CCM-wetland. A germinação de *L. sativa* não apresentou diferença significativa entre as amostras avaliadas ($p < 0,05$). Todavia, através da avaliação do comprimento total da semente germinada (radícula e hipocótipo), foi possível inferir que a CCM foi capaz de reduzir a toxicidade do efluente se comparado com o comprimento de *L. sativa* germinado na amostra de efluente bruto, sendo respectivamente, 2,85 e 1,37 cm. Quanto a determinação de fitotoxicidade utilizando *Allium cepa*, o comprimento das raízes submetidas a amostra do efluente de CCM (0,74 cm) apresentou maior desenvolvimento que no efluente

bruto (0,68 cm). Os autores destacam que a utilização de CCM integrada a um *wetland* apresentou excelentes resultados quanto à redução da toxicidade do efluente hospitalar.

Frente a esta discussão é possível verificar que as CCM são capazes de reduzir a toxicidade dos efluentes. Ademais, conclui-se que ensaios de toxicidade são ferramentas úteis dentro do campo de estudo de CCM. Como poucos trabalhos reportam a utilização destas técnicas, identifica-se uma lacuna no estado da arte, evidenciando a necessidade de mais pesquisas para determinar a toxicidade do efluente produzido pela CCM e ampliar os conhecimentos sobre esta tecnologia.

2.2.1 Sistemas híbridos

A preocupação com a sustentabilidade e viabilidade das tecnologias disponíveis para o tratamento de efluente, principalmente relacionado ao consumo energético, tem estimulado a busca por alternativas. Os sistemas híbridos consistem na fusão de duas ou mais técnicas para formar um novo processo que incorpora os respectivos méritos das tecnologias individuais, de caráter mais flexível, a fim de contornar as limitações encontradas na operação individual e muitas vezes se mostram mais eficazes do que as tecnologias autônomas (XU *et al.*, 2016).

A tecnologia de CCM também é incorporada aos estudos de sistemas híbridos, integrada a processos físicos, químicos e biológicos para tratamento de águas residuais e produção de eletricidade (ZHANG *et al.*, 2019b). Portanto, a aplicação de CCM em sistemas híbridos se apresenta como uma alternativa com potencial para auxiliar as estações de tratamento de efluentes a se tornarem sustentáveis e fomentar a economia circular, capazes de reduzir ou mesmo neutralizar o seu consumo energético (LI *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021).

Tais sistemas envolvendo CCM ainda estão em seu estágio inicial de desenvolvimento, porém, já se tem conhecimento que as vantagens das tecnologias individuais são maximizadas quando operadas de maneira integrada (XU *et al.*, 2016). Pode-se citar sistemas híbridos envolvendo a unidade de CCM com sedimentos (GUL *et al.*, 2021), *wetlands* (OON *et al.*, 2015), biorreator a membrana (BRM) (REN; AHN; LOGAN, 2014), dessalinização por osmose reversa (BORJAS; ESTEVE-NÚÑEZ; ORTIZ, 2017), processo Fenton (ZHANG; YIN; LI, 2015), biorreator algal (SU *et al.*, 2020), células fotoeletroquímicas (LIANG *et al.*, 2016), entre outros.

Nesse contexto, a integração CCM-BRM tem recebido bastante atenção dos pesquisadores nos últimos anos, devido aos benefícios mútuos do sistema, em que a eletricidade produzida pode ser diretamente utilizada no BRM, promovendo menor colmatação de

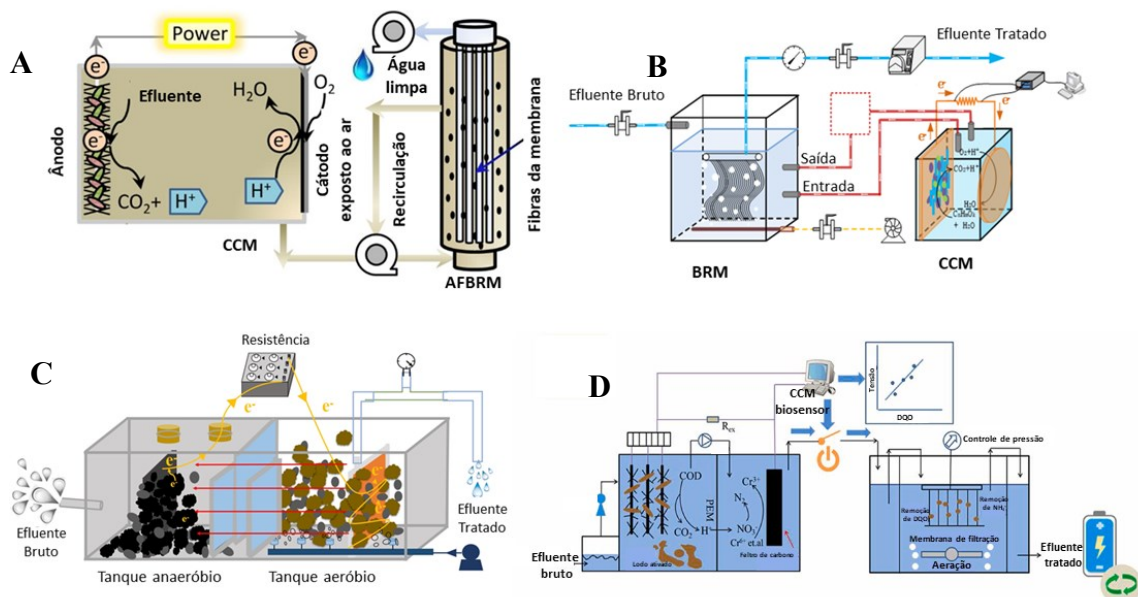
membranas e aprimoramento da qualidade do efluente produzido (LIU *et al.*, 2018b; IBRAHIM *et al.*, 2020). Demais detalhes deste sistema híbrido são explorados no Item 2.2.1.1.

2.2.1.1 CCM – BRM

O BRM consolida a união dos processos biológicos de degradação de matéria orgânica e processo de separação por membranas. Para Judd (2008), as principais vantagens no BRM são produção de efluente com elevada qualidade; possibilidade de operação com elevado tempo de retenção celular, independentemente do tempo de detenção hidráulica; baixa produção de lodo e demanda por menor área de instalação. Belli *et al.* (2019) salientam que o permeado produzido pelo BRM tem a possibilidade de ser utilizado como água de reuso. Todavia, apontase como desafios na operação do BRM, a colmatção das membranas, elevado consumo energético e custo dos módulos de membrana (KRZEMINSKI *et al.*, 2017).

No sistema híbrido CCM-BRM, o BRM é responsável pela remoção dos poluentes presentes nos efluentes, enquanto a CCM produz energia elétrica. As configurações de sistema híbrido CCM-BRM consistem na utilização da CCM, de maneira externa, como unidade de pré-tratamento (REN; AHN; LOGAN, 2014), pós-tratamento (SU *et al.*, 2013), ou imersa no BRM (CHENG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018b). Ademais, a CCM pode ser utilizada como um biosensor de monitoramento (ZHAO *et al.*, 2022). Essas configurações são apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Configurações de sistemas híbridos CCM-BRM.



Nota: (A) CCM como pré-tratamento (REN; AHN; LOGAN, 2014); (B) CCM como pós-tratamento (SU *et al.*, 2013); (C) CCM imersa no BRM (YIN *ET AL.*, 2020); (D) CCM como biosensor (ZHAO *et al.*, 2022).

De acordo com Ren, Ahn e Logan (2014), o efluente gerado pela CCM necessita de um pós-tratamento para aprimorar a sua qualidade, a fim de alcançar os padrões de lançamento. Com isso, os autores conectaram 4 (quatro) CCM-U com cátodo exposto ao ar a um BRM anaeróbio de leite fluidizado (BRM-ALF). A operação do sistema híbrido durante 50 dias apresentou remoção de 92,5% de DQO, sendo a CCM responsável por 49,1% e o BRM-ALF por 43,4%. A capacidade de remoção de DQO e de sólidos pela CCM permitiu que o BRM-ALF operasse em elevado fluxo ($16 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), sem nenhuma interrupção para limpeza durante o experimento. Os autores concluíram que o sistema híbrido teoricamente é capaz de abater o consumo energético. O BRM-ALF demandou $0,0186 \text{ kWh m}^{-3}$. Ao unir 4 CCMs, é possível gerar $0,0197 \text{ kWh m}^{-3}$. Dessa forma, o sistema híbrido foi autossuficiente em termos de consumo energético e tratou de maneira eficaz os efluentes domésticos.

Su *et al.* (2013) avaliaram um sistema híbrido em que cinco CCMs conectadas em paralelo foram alimentadas com o lodo do BRM, obtendo efluente final com 31 mg L^{-1} de DQO, $2,25 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NH_4^+ e densidade de potência de 51 mW m^{-2} . A produção de lodo foi reduzida em 61% quando comparada ao processo de lodos ativados. O BRM quando operado sem a CCM atingiu pressão transmembrana (PTM) de 31,5 kPa em 22 dias, enquanto o sistema híbrido levou 44 dias para alcançar PTM de 30,5 kPa. Para confirmar, os autores investigaram a concentração de produtos microbianos solúveis (SMP) e EPS, os quais são precursores da colmatação. O SMP apresentou aumento após passar pela CCM, $11,5 \text{ mg L}^{-1}$ a $67,2 \text{ mg L}^{-1}$. Todavia, as análises efetuadas indicaram que estas substâncias são facilmente degradadas no BRM. Por outro lado, o EPS sofreu hidrólise dentro da CCM, reduzindo sua concentração de $94,2 \text{ mg gSS}^{-1}$ para $75,63 \text{ mg gSS}^{-1}$, resultando na atenuação da incrustação da membrana. Para Su *et al.* (2013), estes resultados indicam que o sistema híbrido é capaz de reduzir a produção de lodo, gerar eletricidade e mitigar a incrustação da membrana.

É evidente que o sistema híbrido CCM-BRM tem potencial para ser utilizado como uma tecnologia de tratamento de efluentes com neutralização do consumo energético. Todavia, se observa uma tendência dentro desse campo de estudo que é a aplicação de CCM como fonte geradora de um campo elétrico para aliviar a colmatação da membrana através de forças eletrostáticas, como é o caso da configuração imersa no BRM (IBRAHIM *et al.*, 2020).

A diferença de potencial gerada pela CCM permitiu a formação de campo elétrico em BRM operado por Yin *et al.* (2020). O campo elétrico influenciou em diversos processos, aprimorando a remoção de DQO, reduzindo a incrustação da membrana e a produção de lodo. A intensidade do campo elétrico afetou a concentração de biomassa no reator, reduzindo-a, mas também apresentou capacidade de estimular o metabolismo de alguns microrganismos,

acelerando a degradação de DQO. O campo elétrico formado intensificou a produção de H_2O_2 e OH^- , substâncias oxidantes que transformam os compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , e também reduziu a quantidade das EPS. A intensidade do campo elétrico formado é proporcional à força eletrostática de repulsão. Assim sendo, os autores observaram que as cargas negativas das substâncias depositadas sobre a membrana, migram em direção oposta, aliviando a incrustação. Resultados semelhantes foram evidenciados por Hou *et al.* (2022), em que o campo elétrico formado pela CCM ao redor da membrana, permitiu a redução do potencial zeta dos flocos, menor produção de EPS e SMP. Dessa forma, reduzindo a colmatação da membrana.

Cheng *et al.* (2017) operaram um sistema híbrido CCM-BRM de configuração externa, em que a CCM foi empregada como fonte de geração de um campo elétrico. Ou seja, os eletrodos da CCM estavam conectados com eletrodos de grafite dentro do BRM. Essa associação resultou em menor propensão a incrustação da membrana devido ao mecanismo de eletroforese e coagulação, através da aplicação de um fraco campo elétrico ($0,060 \text{ V cm}^{-1}$). O fenômeno da eletroforese fez com que as partículas negativas de lodo fossem atraídas pelos eletrodos e não pela membrana. A concentração de EPS e SMP foi reduzida, se comparada ao BRM sem aplicação de campo elétrico. Os flocos formados no sistema híbrido apresentaram menor potencial zeta, com menor força de repulsão e espaço entre as partículas, resultando em forte tendência de agregação. Tal processo foi denominado de biocoagulação, o qual atuou na melhoria das condições de filtrabilidade e redução da incrustação.

Por fim, Zhao *et al.* (2022) avaliaram um sistema híbrido para tratamento de efluente de refinaria de petróleo, composto com CCM e BRM. A CCM funcionou como um biosensor para controlar o fluxo de efluente para o BRM. Foi observada uma relação linear entre a remoção de DQO e a tensão máxima da CCM. Com isso, através dessa relação linear, os autores determinaram que a tensão do sinal para iniciar o fluxo seria equivalente a 658,60 mV. O sistema CCM-BRM obteve remoção de DQO e $N-NH_4^+$ e controle de colmatação da membrana de maneira satisfatória. A produção de energia no sistema foi de $0,00258 \text{ kWh m}^{-3}$. Portanto, os autores indicam ser possível que a energia gerada possa compensar totalmente a energia necessária para operar o sistema em condições ótimas,

A partir desta discussão, se sugere que o sistema híbrido CCM-BRM pode apresentar vantagens como minimização dos efeitos da colmatação da membrana, bem como produção de eletricidade, buscando alcançar a neutralização do consumo energético. No entanto, a influência do campo elétrico nos componentes do lodo foi pouco abordada pela literatura, necessitando mais pesquisas sobre como ocorre a mitigação de incrustação de membrana (YIN *et al.*, 2020).

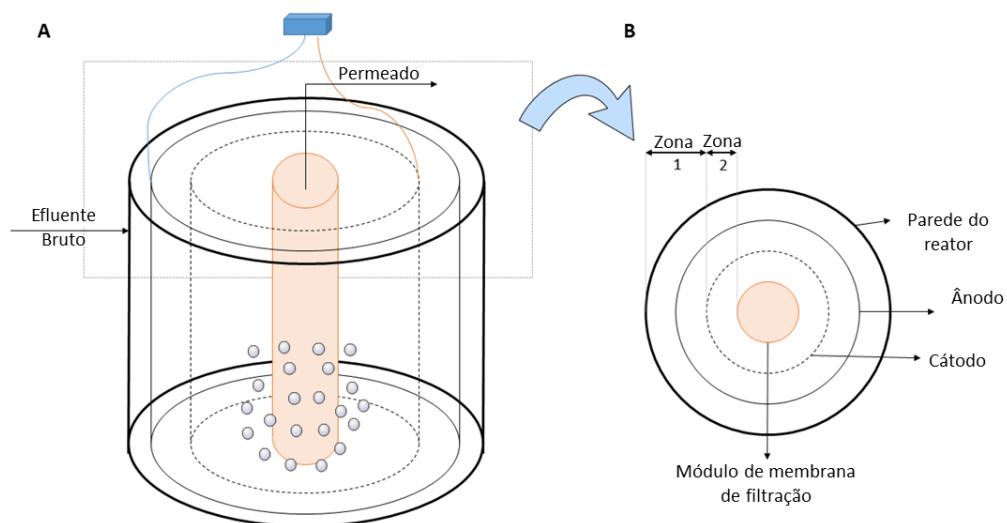
Ademais, identifica-se que há um grande campo de aplicação da CCM integrada ao BRM, no entanto a união de ambas as tecnologias ainda é um desafio (LI *et al.*, 2020).

Ainda explorando os sistemas híbridos envolvendo BRM e processos eletroquímicos, a utilização da eletrocoagulação associada ao BRM, Eletrobiorreator a Membrana (EBRM), é evidenciada como uma solução promissora para aliviar os efeitos da colmatção da membrana (BATTISTELLI *et al.*, 2018c) e não há evidências da utilização de CCM integrada ao EBRM, quando se trata de eletrocoagulação.

O Eletrobiorreator a Membrana envolve a ocorrência simultânea de processos eletroquímicos, biológicos e filtração por membrana em um único reator resulta na tecnologia denominada (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010; ENSANO *et al.*, 2016). O EBRM consiste basicamente em um biorreator a membrana, que possui dois eletrodos, ânodo de sacrifício e cátodo, conectados a uma fonte de corrente contínua para ocorrência da eletrocoagulação (Figura 8A).

Geralmente, o EBRM se apresenta em formas circulares, dispostos ao redor da membrana, sendo o ânodo com maior diâmetro (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010). Nessa configuração, o EBRM pode ser dividido em duas zonas (Figura 8B). A zona I compreende o intervalo entre a parede do reator e o cátodo, onde ocorrem predominantemente os processos eletroquímicos e de biodegradação. A zona II fica localizada entre o cátodo e o módulo de membrana onde atuam principalmente os processos de biodegradação e filtração por membrana (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010).

Figura 8 - Estrutura do Eletrobiorreator a Membrana (A) e vista superior (B).



Fonte: Adaptado de Bani-Melhem; Elektorowicz (2011).

A eletrocoagulação (EC) consiste na aplicação de uma corrente elétrica entre os eletrodos, em que o ânodo de sacrifício e o cátodo são expostos respectivamente a reações de oxidação e redução (ENSANO *et al.*, 2016). Para o ânodo, normalmente são utilizados eletrodos de metais como alumínio e ferro; no cátodo geralmente se utiliza aço inoxidável ou grafite (ASIF; MAQBOOL; ZHANG, 2020). Dessa forma, ocorre a geração de íons metálicos como Al^{3+} e Fe^{2+} , através da solubilização do ânodo de sacrifício, enquanto no cátodo, ocorre a hidrólise da água, produzindo OH^- , permitindo a geração de agentes coagulantes *in situ*, (MOUSAZADEH *et al.*, 2021).

Com a ocorrência simultânea destes processos, estudos observam melhoria nas condições de filtrabilidade, redução na velocidade de colmatação da membrana, criação de ambiente anóxico para remoção de nitrogênio total, precipitação de fósforo, entre outros (IBEID; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2013; BATTISTELLI *et al.*, 2018c; SOUZA *et al.*, 2020).

Battistelli *et al.* (2018c) apontaram que a aplicação de corrente elétrica com fins de eletrocoagulação no EBRM, correspondeu ao aumento do consumo energético de 14%, passando de 74,5 para 84,9 kWh m⁻³. O consumo de eletricidade do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes, em condições ideais, apresentaram valores em torno de 0,4 a 4,0 kWh m⁻³ (KUOKKANEN *et al.*, 2013).

Nesse sentido, a eletricidade produzida na CCM, pode ser captada através de sistema de coleta ativa de energia e aproveitada nos processos eletroquímicos do EBRM, consolidando um inovador sistema híbrido. Dessa forma, hipotetiza-se que energia renovável produzida pela CCM pode ser aplicada para redução da incrustação das membranas, melhora na remoção de matéria orgânica e de nutrientes e redução do consumo de fontes de energia elétrica não-renováveis. Assim, o arranjo destas técnicas pode configurar um sistema tratamento de esgoto tecnicamente eficiente e viável em relação ao consumo energético.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa foram apresentados na forma de três artigos. Cada capítulo a seguir (3, 4 e 5) é referente a um artigo. No artigo 1 (capítulo 3), buscou-se avaliar o período de aclimação da CCM. O artigo 2 (capítulo 4), por sua vez, avaliou a variação do TDH (12, 8 e 4 h) na operação da CCM. Por fim, no artigo 3 (capítulo 5), estudou-se o efeito da utilização de um circuito elétrico para extração da energia produzida pela CCM.

3.1 BIOELECTRICITY GENERATION IN MICROBIAL FUEL CELL BY A MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY: STARTUP ASSESSMENT*

3.1.1 Introduction

In recent years, microbial fuel cell (MFC) technology has received increased attention. This technology consists of a bioelectrochemical reactor, which generates electricity directly from an organic fuel using electroactive microorganisms (YU *et al.*, 2021). Wastewater can be used as an electron donor, solving two worldwide issues: energy supply and wastewater treatment (LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004; VILAS BOAS *et al.*, 2019).

Unfortunately, the production of high power generation is still a challenge for practical applications (FU *et al.*, 2019). Significant work has been done to overcome this issue, such as improvement in materials and structure (NI *et al.*, 2020). A promising alternative is employing membrane electrode assembly (MEA) as an electrode (HUBENOVA *et al.*, 2022; KIM *et al.*, 2009). The MEA structure consists of the proton exchange membrane sandwiched between the anode (GDE – gas diffusion electrode) and cathode (GDL – gas diffusion layer). This setup's benefits include electrode-membrane contact improvement and internal resistance reduction (PRAKASH *et al.*, 2010). Moreover, the use of MEA dismisses aeration and dissolved oxygen (DO) diffusion, increasing energy production.

Despite the broad interest in many engineering aspects of the MFC, electroactive bacteria play the most crucial aspect. Therefore, providing conditions that promote the development of electroactive bacteria contributes to the performance of the MFC system (DINH *et al.*, 2021). The bacteria present at the anode build a biofilm on the electrode surface, which

*Os resultados apresentados na Seção I permitiram a elaboração do seguinte trabalho: SORGATO, A. C.; CUSTÓDIO, T. J.; LOBO, F. L.; LAPOLLI, F. R. BIOELECTRICITY GENERATION IN MICROBIAL FUEL CELL BY A MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY: STARTUP ASSESSMENT. In: International Conference on Innovations in Energy Engineering & Cleaner Production, 2022, Oxford. Proceedings conference.

is named electroactive biofilm (ANGELAALINCY *et al.*, 2018). The biofilm acts as a biocatalyst to oxidize the carbon source, produces electrons and protons, and generates electrical power from their metabolism (LOGAN *et al.*, 2019). Many of these abilities and potentials are expressed during the initial biofilm formation and affect MFC performance. The startup time of MFC is directly related to the biofilm formation on the anode (ZHANG *et al.*, 2019a).

From this perspective, the aim of this work has been focused on the acclimation of a scaled-up MEA-MFC. In this research, an MEA was introduced as a high-performance air-cathode in MFC with the goal to increase bioenergy generation and reduce the chemical oxygen demand (COD) using a growth medium rich in acetate.

3.1.2 Materials and methods

3.1.2.1 MFC construction

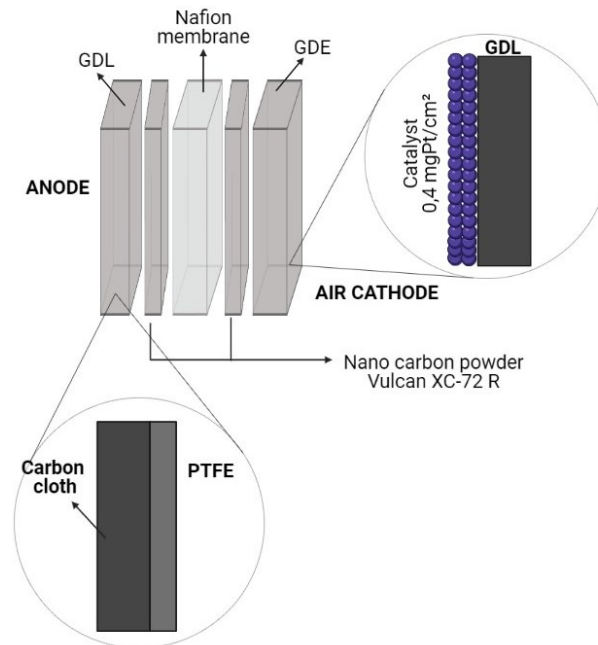
The set-up used in this work consisted of a scaled-up single-chamber MFC. The MFC was fabricated using acryl sheets, with an anodic work volume of 2 L. The electrode consists of MEA, with a nominal area of 144 cm² (Figure 9). Air cathode was composed of an MEA. Each MEA was made up of a Nafion™ (212) membrane, which operated as the chamber separator. The membrane was sandwiched between a carbon-felt anode (GDL) and a carbon cloth cathode (GDE) coated with a catalyst loading of 0.4 mg Pt cm⁻² (Novo-cell, Americana, Brazil). The MEA also contain carbon nanoparticle (Vulcan XC 72R), which provides excellent electron conductivity, and polytetrafluoroethylene (PTFE) layer, to prevent oxygen diffusion into the anode and water leak in the air-cathode. Stainless steel (SS) plates were used as electron collectors. A single copper wire connected the electrodes externally.

3.1.2.2 Inoculation and operation conditions

The inoculum source was sludge taken from an anaerobic tank installed at a municipal wastewater treatment plant (Florianopolis, Brazil). The sludge had a volatile suspended solids concentration of 20 g L⁻¹. MFC was inoculated with a mixture of anaerobic sludge (50 mL) and a growth medium. The medium contained 1 g L⁻¹ sodium acetate, vitamins (5 mL L⁻¹), and minerals (12.5 mL L⁻¹), in 50 mM phosphate buffer solution (PBS) (4.576 g Na₂HPO₄, 2.452 g NaH₂PO₄·H₂O, 0.31 g NH₄Cl, 0.13 g KCl) (LOBO; WANG; REN, 2017). The acclimation was conducted by feeding the reactors with sludge and growth medium, each 24 h, until voltage generation. Thereafter, only sodium acetate (1 g L⁻¹) and PBS were fed into the reactor. In fed-

batch operation, reactors were refilled each time when the voltage decreased to less than 50 mV, forming one complete cycle of operation. The experiment was conducted with an external resistance (R_{ext}) of 1000 Ω , in a constant room temperature of 30 $^{\circ}\text{C}$.

Figure 9 - MEA electrode structure.



Source: Author.

3.1.2.3 Calculations and measurements

The voltages across the resistor were measured every 3 min using a digital multimeter (ET-2615A, Minipa). Current, I (mA), was calculated according to Ohmic law, $I = E/R_{\text{ext}}$, where E is the voltage (mV) and R_{ext} is the external resistance (Ω). Power, P (mW) was calculated according to $P = I.E$. Current density (mA cm^{-2}) and power density (mW m^{-2}) were determined by normalizing by area of the electrode. Polarization curves were generated by varying the external resistance, setting the MFC to open circuit for at least 30 min, or until a stable voltage was observed, and lowering the external resistance from 1000, 500, 200, 100, 50, 20, 10 Ω at 10 min intervals. Moreover, the MFC performance was evaluated in terms of COD. For this purpose, the MFC influent and effluent were collected at the start and end of each cycle. COD was measured by spectrophotometry (Hach DR5000), using the procedure of the analytic described in Hach 8000 (Hach Co., Loveland, CO). COD removal efficiency (%), was calculated based on the initial and final COD. pH and conductivity were obtained using a

multiparametric probe (AKSO, AK88). Coulombic efficiency (CE), defined as the fractional recovery of electrons from the substrate was calculated according to Eq. 7:

$$CE = \frac{M \int_{t_0}^{t_1} I dt}{n \cdot v \cdot F \cdot \Delta COD} \quad (7)$$

Where M is the molecular weight of oxygen (32 g mol⁻¹), I is the average current (mA), t is the hydraulic retention time (s), F is Faraday's constant (96,485 C mol⁻¹), n is the number of electrons exchanged per mole of oxygen (4 mol e⁻ mol⁻¹), v is the MFC volume (L), and ΔCOD is the change in COD over time t (g L⁻¹) (LOGAN *et al.*, 2006).

3.1.3 Results and discussion

3.1.3.1 Voltage generation

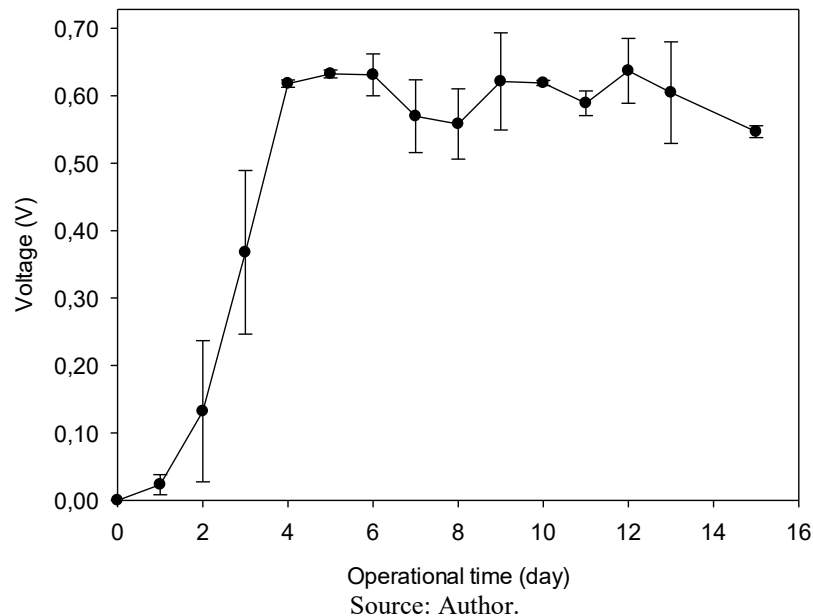
Startup time was defined here as the time needed to produce repeatable current output over multiple cycles. It is related to biofilm development. According to the voltage generation (measured over a 1000 Ω resistor), a latency phase was observed during the two first days, followed by an exponential increase up to day 3 to 5. After that, the voltage reached a plateau of around 0.650 V. The MFC produced a maximum voltage of 0.795 V during the period. The start-up time took 15 days. This data can be seen in Figure 10.

The development of an electroactive biofilm is responsible for MFC performance. In a typical startup of MFCs, the biofilm formation can be divided into three stages, such as reversible attachment, irreversible attachment, and biofilm generation (MUKHERJEE *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019a). In stage 1, bacteria adapt to the new environment, flow around in the anode chamber, contact, and isolate with the anode reversibly. In this stage, typically no voltage can be generated, as can be seen on the first day. Stage 2 is characterized by the irreversible attachment of electroactive bacteria, and the increase in MFC voltage (Day 2-5). Subsequently, the microbial community quickly grow to achieve stable voltage output. Following on, in stage 3, microbial community turn to biofilm, generating continuous and stable power output (Day 6-15). These steps could be identified in Figure 10.

Similar results were found by Min *et al.* (2012). The authors pointed out that the MEA-MFC produced electric power after about a 50 h lag and stable operation with an average voltage was 0.519 V between 104 and 168 h after the start-up. In addition, the authors explain that a mixed culture obtained from domestic wastewater as inoculum, can easily within a short

period immobilize on the anode electrode even though the anode was very close to the aerobic cathode chamber (MIN *et al.*, 2012). Moreover, in anaerobic sludge, the anaerobic environment is more selective and houses only species prone to reduce a terminal electron acceptor different from oxygen, which facilitates the adaptation (VICARI *et al.*, 2018). MFCs inoculated with the mixed culture consistently produced more power than MFCs inoculated with the pure culture (WATSON; LOGAN, 2010). Vicari *et al.* (2018) compare the performance of different inoculum sources, aerobic and anaerobic sludge. The authors noted that the MFC inoculated with the anaerobic sludge gave the best power density of 4.59 W m^{-2} , corresponding to 1.38 W m^{-3} .

Figure 10 – Averaged voltage measured across 1000Ω resistor.



In addition to the inoculum source, other factors such as external resistance (PASTERNAK; GREENMAN; IEROPOULOS, 2018), the electrode material (HAYS; ZHANG; LOGAN, 2011), and appropriate methodology for inoculation (PRAKASH *et al.*, 2010), may have contributed positively to the acclimatization period. Such benefits will reflect on the long-term performance.

In this present study, after MFC achieved 0.617 mV (Day 4), the bacteria source (sludge) addition was suspended. Then, MFC was fed only with PBS, acetate, vitamin, and mineral solution. This procedure was repeated after the voltage drops to 50 mV, approximately. The voltage always increased immediately after the solution was replaced with a fresh medium,

maintained a constant value for a period, and gradually decreased as the organic matter (e.g. COD) was consumed. This cycle took approximately 5 days (hydraulic retention time – HRT).

3.1.3.2 Power density and polarization test

In the start-up phase, the scaled-up MEA-MFC achieved a maximum current density of 60.11 mA m^{-2} and power density of 47.79 mW m^{-2} . This value was obtained at an open-circuit voltage (OCV) of 0.680 V . The theoretical OCV value for an MFC fed with acetate is 0.805 V (LOGAN *et al.*, 2006). This discrepancy could be attributed to high activation overpotentials, ohmic losses and concentration polarization, typical MFC disadvantages (ELMEKAWY *et al.*, 2013). However, the current generation confirms the activity of electroactive bacteria. Nevertheless, analysis of inoculum and biofilm bacteria would be interesting to assess which electroactive species was present in MEA-MFC.

Table 1 shows the maximum power production obtained on different days during the acclimation stage. During the first days, the MFC was fed under fed batch mode, resulting in an HRT of 1 day. After the system reached a minimum voltage value of $0,5 \text{ V}$, the fed mode was changed to batch mode, with 5 days of HRT. It is important to note the increase in value during the period. This performance could be attributed to the adaptation and growth of electroactive microorganisms and biofilm development.

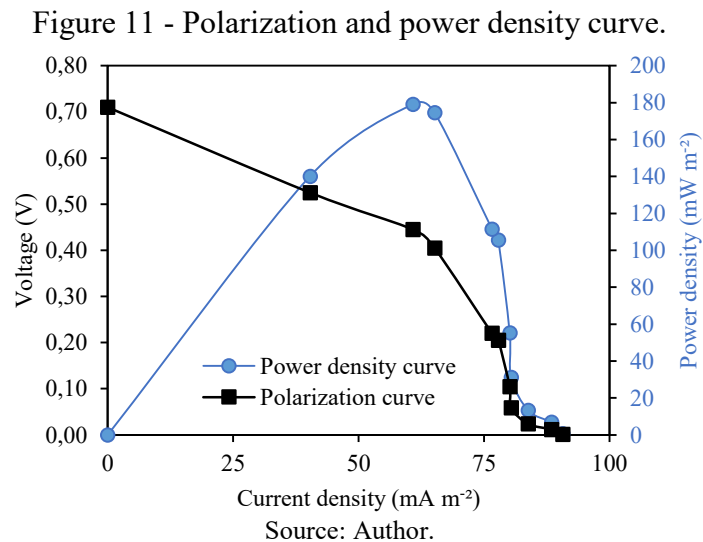
Table 1 – HRT, COD removal, coulombic efficiency, and power production from MEA-MFC

Operational day	HRT (d)	COD removal (%)	CE (%)	Max power density (mW m^{-2})
1	1	19.34	2.47	0.76
3	1	31.36	5.92	11.71
9	5	74.31	20.82	29.25
13	5	74.60	23.91	47.49

Source: Author.

A polarization test was conducted on the last day of the start-up period, to characterize the overall performance of MFC and illustrate the potential losses. The maximum power density (P_{max}), i.e. the top of the parabola (Figure 11), was 179.05 mW m^{-2} at a current density of 60.85 mA m^{-2} ($R_{\text{ext}} = 500 \Omega$). Based on polarization data, decreasing the external load has increased the electrical current and decreased the cell voltage, which is typical fuel cell behavior (PASUPULETI *et al.*, 2015). According to Logan *et al.* (2006), the polarization curve can be divided into three zones, which represent a kind of loss, such as activation, Ohmic, and mass transport. These three zones are observed, suggesting that the system is meeting the steady-state and showing a good performance (RODRIGO *et al.*, 2009).

At high current density, the polarization curve shows an overshoot phenomenon (Figure 11). Its presence could indicate that microbial biofilm has not matured to a sufficient level. In addition, keep each external resistor at least 1 cycle could solve the overshoot problem (WATSON; LOGAN, 2011). The assessment of electrode potentials could contribute to understanding this phenomenon in the MEA-MFC.



3.1.3.3 COD removal

In evaluating an MFC as a bioelectrochemical device able to produce an electric current from the oxidation of organic matter, the COD concentration in the outlet of the MFC (effluent) is worth to be evaluated as one important parameter (VICARI *et al.*, 2018). The acetate-fed medium has a COD concentration equal to 745 mg L⁻¹, pH 7, and 6.9 mS cm⁻¹ ionic conductivity. The depletion of COD remains in the current generation. However, in the biofilm, coexist the electroactive and no-electroactive microorganisms. Both groups are responsible for COD degradation.

It is important to note that over the days, the COD removal increased. In the first moment, the COD removal was not satisfactory, but expected, due to the adaptation period. After that, the operation condition changed, and the HRT became 5 days. The COD removal efficiency increased with the increase in time, which means, how much longer the influent spend inside the reactor, more available time for biodegradation (SHARMA; LI, 2010b).

This performance could be attributed to several factors. The composition of inoculum also severely influences the performance of COD removal efficiency, as the carbon source (glucose, acetate, sucrose) (ULLAH; ZESHAN, 2020). In addition, the external resistor also contributes to MFC performance. For a COD initial concentration of 840 mg L⁻¹, Zhang *et al.*

(2015) found rates equal to 0.030 h^{-1} with $100 \ \Omega$ and 0.065 h^{-1} for $1000 \ \Omega$, then in lower resistance, COD removal rate increased.

Coulombic efficiency (CE) (Table 1) expresses the relation between COD removal and power production. The CE increased with COD removal, indicating microbial electroactive activity. Other studies reported similar values for the start-up phase (HAYS; ZHANG; LOGAN, 2011; VICARI *et al.*, 2018; WATSON; LOGAN, 2010).

Furthermore, despite the low percentage of COD removal in the first days, it can be inferred in Table 1 that a very efficient and robust bacterial community has grown in the anode as it is capable of converting 23.91% of the energy content of the medium into electricity.

3.1.4 Conclusion

In this study, an air-cathode MEA-MFC equipped with the membrane electrode assembly (MEA) of 2 L was used for in situ power generation. Stable power generation could be obtained in 15 days. The inoculum source provides a rapid growth in voltage, resulting in a short inoculation period. After this acclimatization period, the scaled-up MEA-MFC can be applied for energy recovery from wastewater.

3.2 MICROBIAL FUEL CELL: INTERPLAY OF ENERGY PRODUCTION, WASTEWATER TREATMENT, AND TOXICITY ASSESSMENT WITH HYDRAULIC RETENTION TIME

3.2.1 Introduction

Wastewater treatment plants (WWTPs) are significant energy consumers at the municipal level. The process could account for up to 3% of global electricity consumption (LI; YU; RITTMANN, 2015). In Brazil, sanitary sewage system is responsible for consuming 1,42 TWh year⁻¹ (SNIS, 2019). Meanwhile, WWTPs have significant potential for sustainable energy recovery due to their intrinsic energy content (YANG *et al.*, 2020c). It makes possible the use of wastewater as a renewable energy supplier and increasing the potential.

In order to attempt the Sustainable Development Goal (SDG) number 7 (affordability, accessibility, equality, security, sustainability, and efficiency of the energy sector), techniques for recovering the energy content of wastewater are developing rapidly (LIU *et al.*, 2022b; UNITED NATIONS, 2022). For example, microbial fuel cells (MFCs) can potentially minimize the energy required for wastewater treatment by producing electricity simultaneously oxidizing organic matter through the wastewater (OPOKU *et al.*, 2022; ROSSI *et al.*, 2022).

MFC can be described as a battery operated by electroactive bacteria (EAB) (LOGAN *et al.*, 2019). These microorganisms develop a biofilm at the anode and are responsible for the oxidation of the biodegradable organic matter in wastewater (LOGAN *et al.*, 2019). During this process, the electrons produced by EAB are transferred to the anode and pass through an external wire with an applied resistance load to the cathode, due to the electromotive force (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021). At the cathode the electrons and protons (H⁺) from oxidation are coupled with the oxygen reduction reaction (ORR) to produce electrical power (ROSSI *et al.*, 2018).

This technology provides energy-neutral wastewater treatment options that are sustainable. These include the capability to directly transform substrate energy into electricity without the use of gas treatment; the minimization of activated sludge compared to anaerobic digestion; the lack of a requirement for energy input for aeration; and the potential to be employed in areas with inadequate electrical infrastructure (DO *et al.*, 2018; RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022).

These characteristics made MFC a promising technology for field exploitation at a competitive size with other conventional treatment processes. However, the generation of practically usable power from MFC, the investigation into scaling-up, operation in a continuous flow mode, and how they will perform at scales relevant to wastewater treatment remain major challenges for system application (AN *et al.*, 2020; BIRD *et al.*, 2022; WANG; PARK; REN, 2015).

To meet the demand for wastewater treatment and make the size of MFCs competitive with other conventional treatment processes, it is required to operate the technology under similar conditions, e.g., continuous mode and lower hydraulic retention time (HRT) (CABRERA *et al.*, 2022; DO *et al.*, 2018; RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022). Many attempts have been made. Sugioka *et al.* (2022) operated an air-cathode MFC with 226 L, ranging the HRT from 9 to 42 h, achieving 0.072 – 0.51 W m⁻³ of power density and 31 to 58% for COD removal. Hiegemann *et al.* (2019) demonstrated the operation of a 255 L single chamber MFC, ranging the HRT from 12 to 43 h. The obtained results demonstrated a maximal power density of 0.32 W m⁻³ and COD removal efficiency of 36%. Rossi *et al.* (2022) operated a MFC with 12 h of HRT and applied a biofilter post-treatment to attempt to discharge standards, achieving an overall 91% COD removal and 0.043 W m⁻².

Despite electricity generation and organic matter depletion, MFC should be assessed regarding toxicity removal capacity (MARASSI, R. J. *et al.*, 2022). Organic loads of effluents released in aquatic environments represent one of the main sources of pollution. The ions such as NH₄⁺-N, PO₄⁻-P, SO₄²⁻, and metals present in wastewater could represent toxicity for the water bodies or cultures irrigated with reuse water (GERBER *et al.*, 2017; LYU *et al.*, 2018). The toxicity assay is not a common practice in MFC technology. Lutterbeck *et al.* (2020) assessed the effluent toxicity produced by a wetland-MFC treating laundry hospital water. Marassi *et al.* (2020) evaluated the toxicity removal from dairy wastewater treated by MFC. Both studies reported a reduction in toxicity values.

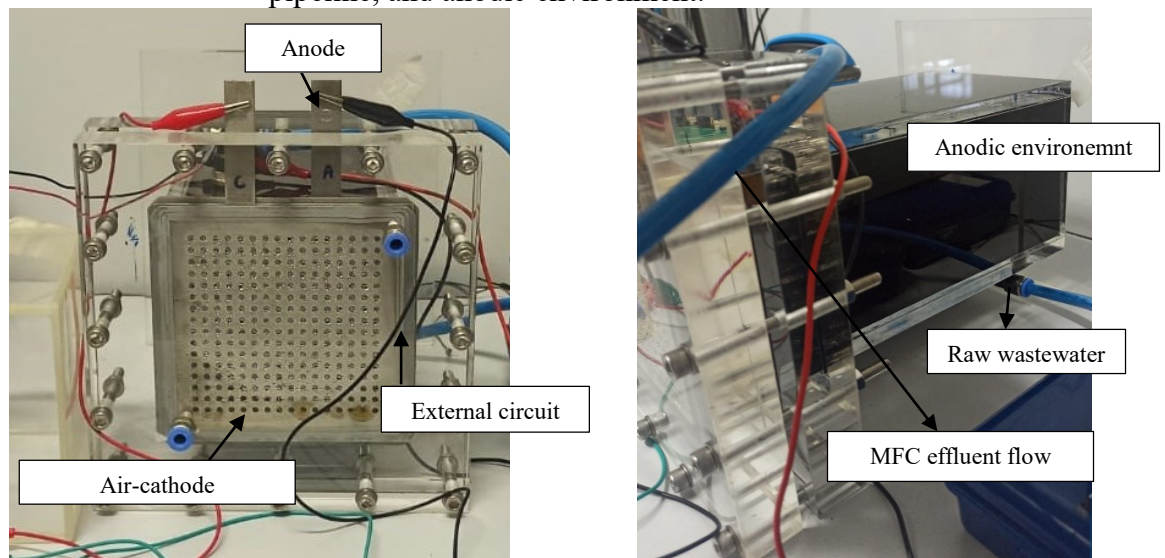
To overcome these current limitations, we evaluated a scaled-up MFC (2 L) using synthetic municipal wastewater. This study evaluates the operation under standard HRT applied in conventional wastewater treatment in a continuous flow. In this study, we expect to provide a clear understanding of the effect of operation parameters on electricity generation, wastewater treatment capacity, and effluent phytotoxicity. Moreover, determine the optimal operating condition for the scaled-up MFC developed for this study.

3.2.2 Materials and methods

3.2.2.1 MFC construction

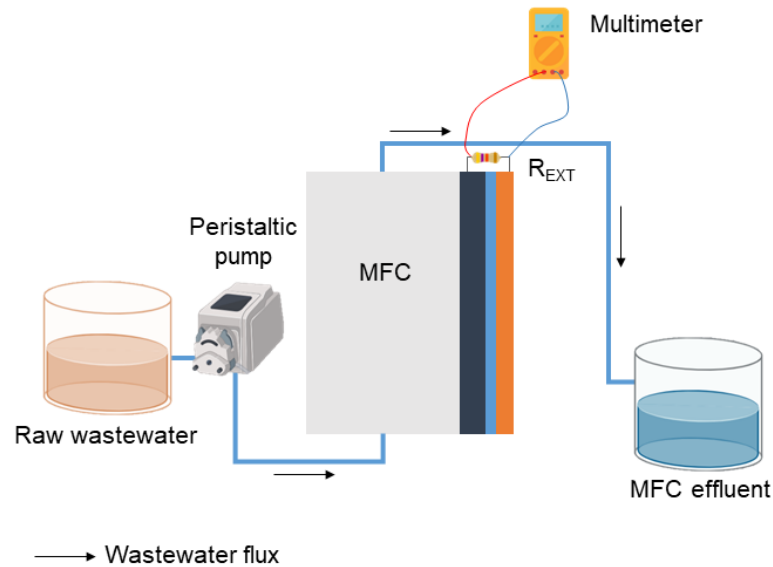
The performance of a scaled-up air-cathode microbial fuel cell (MFC) was studied with synthetic wastewater as the substrate. The MFC used in this study were single-chamber and were fabricated using acrylic sheets with an anodic work volume of 2 L (Figure 12). The experimental setup is presented in Figure 13. The electrode consists of membrane electrode assembly (MEA), with a nominal area of 144 cm². Air cathode was composed of an MEA. Each MEA was made up of a Nafion™ (212) membrane, which operated as the chamber separator. The membrane was sandwiched between a carbon felt anode (GDL) and a carbon cloth cathode (GDE) coated with a catalyst loading of 0.4 mg Pt cm⁻² (Novo- cell, Americana, Brazil). The MEA also contain carbon nanoparticle (Vulcan XC 72R), which provides excellent electron conductivity, and polytetrafluoroethylene (PTFE) layer, to prevent the oxygen diffusion into the anode and water leak in the air-cathode. Stainless steel (SS) plates were used as electron collectors. MEAs were placed at the cathode site of the cells. A stainless steel mesh was used as current collector. The electrode and current collector were sandwiched between two silicone gaskets frames to seal the chamber. A single copper wire connected the electrodes externally.

Figure 12 – View of the pilot MFC showing the air-cathode, external circuit, pipeline, and anodic environment.



Source: Author.

Figure 13 – MFC experimental setup.



Source: Author.

3.2.2.2 MFC operation

The inoculum source was sludge taken from an anaerobic tank installed at a municipal wastewater treatment plant (Florianópolis, Brazil). MFC was inoculated with a mixture of anaerobic sludge (50 mL) and a growth medium (LOBO; WANG; REN, 2017). The procedure was described by (SORGATO *et al.*, 2022). The MFC reached a stable operation in 15 days. Then, the growth medium was replaced by synthetic wastewater wastewater. After that, the MFC could be applied to treat wastewater at different HRT with a fixed influent chemical oxygen demand (COD) concentration. In this way, as the HRT was reduced, the organic load rate (OLR) increased. Then, the OLR ranges between 1 to 2.94 kgCOD m⁻³ d⁻¹. The values are comparable to those applied for high rate domestic wastewater treatment systems, such as activated sludge < 3 kgCOD m⁻³ d⁻¹ (METCALF; EDDY, 2014).

The MFC performance was investigated at three different period and each one lasted for 15 days (Table 2). During the operation, the temperature was kept in 30 °C, influent pH of 7.5 and external resistance (R_{ext}) of 1000 Ω . The MFC was fed in a continuous mode using a peristaltic pump (Watson Marlow, 323-S). The synthetic wastewater, with similar characteristics to sewage was prepared according to the following composition (SOUZA *et al.*, 2020): 850 mg L⁻¹ of CH₃COONa, 170 mg L⁻¹ of KH₂PO₄, 280 mg L⁻¹ of NH₄Cl, 10 mg L⁻¹ of MgSO₄·7H₂O, 7.3 mg L⁻¹ of CaCl₂·2H₂O, 0.2 mg L⁻¹ of CuSO₄·5H₂O, 2.2 mg L⁻¹ of ZnSO₄·7H₂O, 0.5 mg L⁻¹ of CoCl₂·6H₂O, 5.0 mg L⁻¹ of FeSO₄·H₂O, 2.15 mg L⁻¹, and NaCl.

Table 2 – Operational strategies.

Parameters	Strategies		
	I	II	III
Period	1-15	15-30	30-45
HRT (H)	12	8	4
Flow rate (L d ⁻¹)	4.00	6.06	11.76
Influent COD (mg. L ⁻¹)	650	650	650
OLR (kgCOD m ⁻³ d ⁻¹)	1.00	1.51	2.94

Source: Author.

3.2.2.3 Data analysis

The MFC influent and effluent samples were analyzed twice a week. The concentrations of COD, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P, and NT were measured by spectrophotometry (Hach DR5000). The PO₄³⁻ concentration was determined using the molybdovanophosphoric acid method (APHA, 2005). The concentration of ammonia nitrogen was measured via Nessler's Reagent spectrophotometry (APHA, 2005). COD and TN were measured according to the manufacturer's instructions using the method Hach 8000 and 10072, respectively. Suspended solids (SS), volatile suspended solids (VSS) contents were determined by gravimetric method. Total alkalinity was measured by the titrimetric method. Total alkalinity was evaluated by the titrimetric method. The cation and anion (CH₃COO⁻, Cl⁻, N-NO₃⁻, and SO₄²⁻) concentrations were determined by ion chromatography (DIONEX ICS-5000). pH, conductivity, dissolved oxygen and temperature were obtained using a multiparametric probe (AKSO, AK88).

The voltages were measured every 3 min using a digital multimeter (ET-2615A, Minipa). Current (I, mA), was calculated according to Ohmic law, where E is the voltage (mV) and R_{ext} is the external resistance (Ω) (Eq. (8)). Power, P (mW), was calculated according to Eq. (9). Current density and power density were determined by normalizing by area of the electrode and MFC volume.

$$I = \frac{E}{R_{ext}} \quad (8)$$

$$P = I \times E \quad (9)$$

Coulombic efficiency (CE, %), defined as the fractional recovery of electrons from the substrate, was calculated according to Eq. (10), where M is the molecular weight of oxygen (32 g mol⁻¹), I is the average current (A), F is Faraday's constant (96.485 C mol⁻¹), n is the number of electrons (4 mol e⁻ mol O₂⁻¹); q is the volumetric influent flow rate (L s⁻¹); ΔCOD is the change in COD over time (mg L⁻¹).

$$CE = \frac{M.I}{F.n.q.\Delta COD} \quad (10)$$

The polarization curves were obtained by setting the MFC to open circuit for at least 30 min and lowering the external resistance every 10 min, from 1000 to 10 Ω (YANG *et al.*, 2020a). The voltage was read by a multimeter. The volumetric power density was normalized to the net anodic volume. The internal resistance was estimated by Eq. (11), where V_{max} (mV) and I_{max} (mA) are the voltage and current correspondent to de maximal power produced under polarization test, respectively.

$$R_{int} = \frac{V_{max}}{I_{max}} \quad (11)$$

3.2.2.4 Phytotoxicity assay

The method applied in this experiment follows Sobrero and Ronco (2004), with minor adaptations. *L. sativa* seeds were used to evaluate the phytotoxicity of the effluents. The assay consists of exposure of the seeds on Petri dishes with a diameter of 100 mm and lined with 90-mm filter paper for 120 h under controlled temperature (22 °C) and in the absence of light. Before exposure of the seeds, the filter paper was soaked in 2 mL of samples (100, 75, 50, 25%, and 0%). Each assay was run in triplicate, with 10 seeds being exposed per dish. Three independent experiments were carried out, amounting to 120 seeds at the end of the evaluation. Mineral water was used as the negative control. *L. sativa* seeds used in this study were of the same variety and lot (*L. sativa* curly variety, ISLA PRO), with no chemical treatment. To evaluate the phytotoxicity of different strategies, the number of seed germinated of *L. sativa* and their epicotyl and root lengths were determined in each sample. The germination index (GI) was widely applied to evaluate the phytotoxicity of compost. The GI was determined by Eq. (12) (LEIVA *et al.*, 2019). Seed germination (SG) is the percentage of germinated seeds in sample dishes divided by the number of germinated seeds in control. Root length (RL) is the percentage of root length of seeds in sample dishes divided by the root length of seeds in control dishes.

$$GI(\%) = \frac{SG.RL}{100} \quad (12)$$

3.2.2.5 Statistical analysis

The Shapiro-Wilk test was applied in order to verify data normality. ANOVA was applied to test differences between means from data with normal distribution, followed by the Tukey test. For the data that did not present normal distribution, medians were tested by the non-parametric Kruskal-Wallis and Dunn tests. A study of Pearson's correlation (parametric data) and Spearman's (non-parametric data) correlation between physical and operating variables were conducted. The results of the assays carried out with *L. sativa* were analyzed with one-way ANOVA followed by Dunnett's multiple comparison test at a significance level of 0.05. The effluent concentrations reducing lettuce growth in 50% (EC₅₀) were estimated via non-linear regression models, following Environmental Canada (2007). These statistical analyses were performed using the Statistica® 13.

3.2.3 Results and discussion

3.2.3.1 Electricity generation

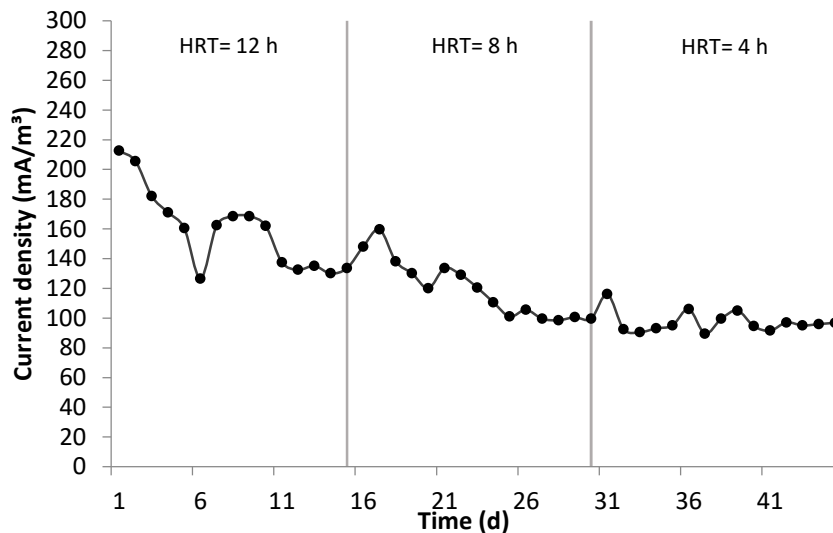
The impacts of HRT on the power output in the MFC reactor were evaluated in the HRT range of 12, 8 and 4 h. The COD influent concentration was kept around 640 mg L⁻¹ (Table 4). The OLR range from 1.00 to 2.94 kgCOD m⁻³ d⁻¹. These selected values were accordingly to conventional wastewater treatment (METCALF; EDDY, 2014).

The Figure 14 depicts the variations in maximal current density at different HRTs. The obtained values show significance difference ($p < 0.05$). The current density gradually decreased with the reduction of HRT. The average current density was 159.20 ± 26.30 , 119.57 ± 19.59 e 97.18 ± 7.03 mA m⁻³ with changing the HRT from 12 to 4 h. There was significant correlation between the HRT with current density ($R^2 = 0.7932$). The results of the correlational analysis confirm that higher HRT cause an increase in electricity generation. Table 3 shows the other electrochemical results.

The power density also decreased with HRT changing. The higher value was obtained at HRT of 12 h (52.04 ± 18.00 mW m⁻³). Strategies II and III produced 29.31 ± 9.80 and 18.98 ± 2.87 mW m⁻³, respectively. Similar power density behaviour were found by Sharma e Li (2010), who ranged the HRT from 6.5 to 50 h. At 6.5 h, the power density reached 3872 mW m⁻³. At 13.1 h, the power generation gradually increased to 4072 mW m⁻³. After that, the power density decreased to 3136 mW m⁻³ (50 h). The 1.5 L MFC evaluated by Liu *et al.* (2008) also demonstrated similar behavior, which increased the power production when the HRT was

higher when the HRT was changed. At 4.1 h the MFC produced 17 W m^{-3} . When the HRT was increased to 11.3 and 16 h, the power density was 22 and 20 W m^{-3} (LIU *et al.*, 2008b). A possible explanation for this might be that low HRT does not give enough time to degrade the substrate until a concentration that can no longer be convert into current.

Figure 14 – Maximum current density at different HRT.



Source: Author.

Table 3 - Mean values and standard deviations of current density and electrical power for each phase.

HRT (h)	OLR ($\text{kg m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	Voltage (V)	Current density		Power density	
			$[\text{mA m}^{-2}]$	$[\text{mA m}^{-3}]$	$[\text{mW m}^{-2}]$	$[\text{mW m}^{-3}]$
12	1.00	0.32 ± 0.05	24.08 ± 4.08	159.20 ± 26.30	7.87 ± 2.72	52.04 ± 18.00
8	1.51	0.24 ± 0.04	18.08 ± 2.96	119.57 ± 19.59	4.43 ± 1.48	29.31 ± 9.80
4	2.94	0.19 ± 0.01	14.70 ± 1.06	97.18 ± 7.03	2.87 ± 0.43	18.98 ± 2.87

Source: Author.

Another possible explanation for this is that lower HRT corresponds to high flux. Therefore, the reduction in power generation could be related to mixture conditions. Sobieszuk; Zamojska-Jaroszewicz and Makowski (2017) showed through mathematical model tests, that elevated fluxes (lower HRT) results in worse mixture conditions and drop in energy production.

HRT variations have a direct influence on the type and amount of bacteria present in the reactor (SHARMA; LI, 2010b; SOBIESZUK; ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ; MAKOWSKI, 2017) and anode biofilm (LECUYER *et al.*, 2011). It has been observed by Penteadó *et al.*, (2016) that the lower the HRT, and consequently lower the sludge age, the faster should be the growth rate of microorganisms present in the MFC to avoid their washout.

Ye *et al.* (2020) reported an opposing finding, stating that increasing HRT may negatively affect the voltage generation in MFCs. The authors draw attention to the possibility

that high HRT could lower substrate concentrations and cell metabolism at the anode chamber, inhibiting the MFC reactor from producing energy. Long HRTs cause greater energy losses, as observed by Zhao *et al.* (2022). The MFC configuration and other elements that affect the power output of the MFC reactors may account for this contradiction.

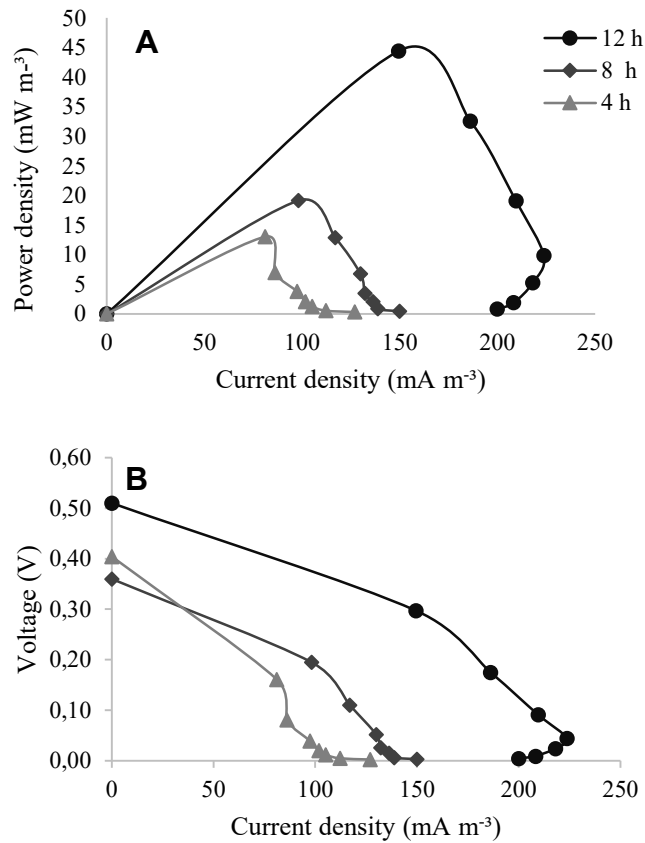
Other aspects should be highlighted. At the beginning of strategy I (HRT 12 h), it is possible to verify a sudden drop in the production of electric current, which is mainly attributed to the fed mode operation. MFC was being operated in batch mode (start-up period) and was changed to continuous mode. These results reflect those of Ahn and Logan (2012), who also found that changes in fed mode operation promotes reduction on current generation.

In addition, the change in the substrate was also noted as an important parameter for electricity generation and biofilm formation. The MFC was fed with phosphate buffer solution (PBS) and sodium acetate at the start-up phase. After that, the substrate was changed to synthetic effluent. Nam *et al.* (2010) explains that PBS offers an ideal medium for power generation due to the chemical composition and interaction between the electrode, electroactive bacteria, and Nafion membrane. The authors also highlight the PBS ability to keep the constant pH, which avoids medium acidification or alkalization, and is ideal for microorganism development.

Moreover, the conductivity of the PBS solution (6.5 mS cm^{-1}) was higher than synthetic wastewater (1.38 to 1.52 mS cm^{-1}), similar to Rossi *et al.* (2019). The solution electrical conductivity affects the ohmic resistance. Higher values could reduce the resistance, resulting in increased power (SANTORO *et al.*, 2018). Therefore, MFC applied to domestic wastewater treatment produces low power densities compared to PBS operation. The low conductivity of wastewater limits maximal power density in MFCs to a greater extent (LOGAN *et al.*, 2018; ROSSI *et al.*, 2021). This observation also accords with earlier observations (LIU; ZHAO; YIN, 2018).

At the end of each strategy, a polarization curve was obtained by decreasing the external resistance from 1000 to 10 Ω . Polarization data represent the capability of the MFCs for power production based on short-term tests (KIM; YANG; LOGAN, 2015). The maximal power density is obtained when the external and internal resistance is equal ($R_{\text{int}} = R_{\text{ext}}$). Therefore, when these values are different, electricity generation losses occur. Figure 15 presents a maximal power density of 44.42 mW m^{-3} in HRT of 12 h, which was 2.32 and 3.40 higher than the results obtained in HRT of 8 and 4 h.

Figure 15 – Power (A) and polarization (B) curve.



Source: Author.

From these results, it can be suggested that the maximum power density was reduced while there was a decrease in the HRT, following the same trend of the voltage, current and power values (Table 3). Comparable pattern of polarization behavior was reported in previous studies (SUBHA *et al.*, 2019). Increasing the OLR, decrement in power density was noted. In our study, greater OLR was caused by decreased HRT. According to Subha *et al.* (2019), strong OLR may be able to outperform electroactive bacteria's capacity for oxidation and allow other microbial populations in the anode chamber to use the substrates. Additionally, a high loading rate might result in a reduction in ohmic, kinetic, and transport resistance. Tamilarasan *et al.* (2017) found variations in the maximum power density as the OLR was changed from 0.7 to 3.8 g COD L d⁻¹. At the OLR of 1.9 g COD L d⁻¹, the maximum power density of 116.03 mW m⁻² (2.2 W m⁻³) was generated. Higher OLR resulted in a drop in power density, which may be related to the availability of a minimum contact time for the microbial activity to reach saturation and for the degradation of organic substances, both of which impair the MFC's ability to produce power.

The large difference in performance between continuous operation (52.04 – 18.98 mW m⁻³) and the polarization curve (44.42 – 13.05 mW m⁻³) indicates that the power density was overestimated during the polarization test. Rossi *et al.* (2022) explain that it can be caused by the rapid change in resistances over time, which has been proved to be effective in small scale systems, but which does not allow large electrodes to fully discharge their capacitive current. Moreover, the overshoot observed at high current density could be attributed to the time interval (WINFIELD *et al.*, 2011). Watson and Logan (2011) explain that long times at a fixed resistance are needed to biofilm adjust to a set resistance and stabilize current generation in MFC.

From the polarization curve, the internal resistance could be calculated. The obtained results were 712.15 Ω (I), 840.23 Ω (II), and 1498.75 Ω (III). Attempting to MFC applications in wastewater treatment, it is mandatory to reduce this internal resistance to derive maximum power production from the system (ROSSI *et al.*, 2022). The internal resistance of MFC is determined by various factors like the reactor configuration, type of electrode material, distance between electrodes, membrane, and loading rate of wastewater applied to the MFC (TAMILARASAN *et al.*, 2017).

Although it is challenging to make accurate comparisons, the best outcomes have been obtained when employing small volumes and low to medium strength loads (MARASSI *et al.*, 2020). It is possible that there is an optimum HRT for the electricity generation of each continuously operated MFC reactor, but these optimum values vary from MFC configurations to another (RAHIMNEJAD *et al.*, 2011; SOBIESZUK; ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ; MAKOWSKI, 2017; YE *et al.*, 2020). In this work, optimizing HRT to generate electricity in the air-cathode continuous MFC was one of the main objectives. For this reason, the HRT of 12 h could satisfy this purpose. It should be mentioned that the best operating and design conditions for one type of MFC are not necessarily the same to another type (VILAS BOAS *et al.*, 2019).

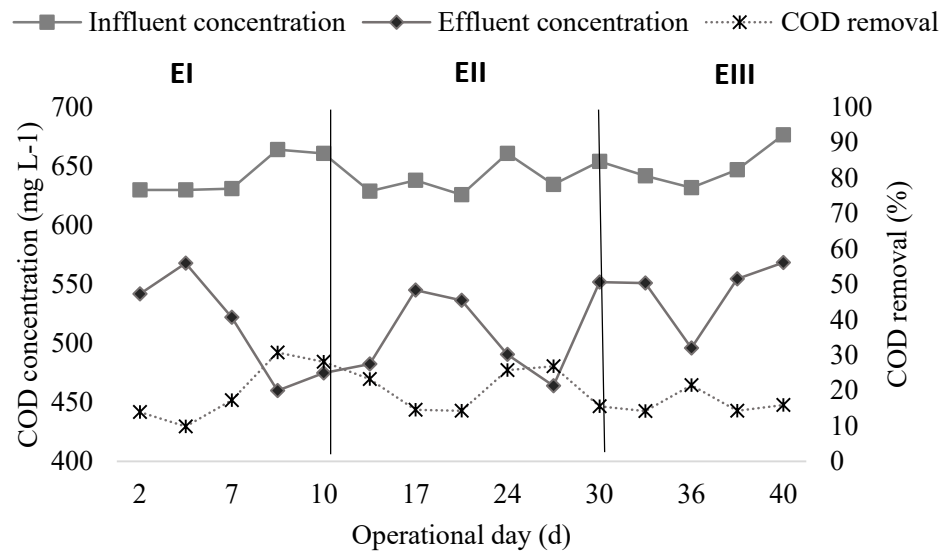
3.2.3.2 Wastewater treatment performance

The performance of an air-cathode MFC operated in continuous flow, applied to wastewater treatment efficiency was evaluated by the COD, nitrogen and phosphorous removal efficiency.

3.2.3.2.1 COD removal efficiency

The MFC's efficiency in removing COD was evaluated in three HRT scenarios (12, 8 and 4 h), as shown in Figure 16. The average COD removal was $20.00 \pm 9.06\%$; 21.00 ± 6.10 e $16.30 \pm 3.02\%$ in HRT of 12, 8 and 4, respectively.

Figure 16 – COD removal.



Source: Author.

The beginning of each strategy produces stress on microorganisms due to the changes in flow velocity and operational conditions. Then, after the MFC achieved the stabilization under each scenario, the efficiency of COD removal in strategy I was $29.43 \pm 1.82\%$ (I), which was significantly different ($p < 0.05$) from strategy II ($26.33 \pm 0.76\%$) and III ($15.13 \pm 1.18\%$). Moreover, the E1 achieved the highest COD removal efficiency (30.72%). During strategies 2 and 3, the maximum COD removal was 26.87% and 21.52%, respectively. These results suggest that higher HRT is favorable for COD removal efficiency ($R^2 = 0.9295$).

Similar results concerning the impact of HRT on COD removal in the MFC was previously reported (HIEGEMANN *et al.*, 2019; SHARMA; LI, 2010b; SOBIESZUK; ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ; MAKOWSKI, 2017; SUGIOKA *et al.*, 2022). A commonly stated explanation for this is that higher HRT results in a longer residence time for organic matter in the anode chamber. Subsequently, the microorganisms are allowed to have more contact time to oxidize the organics and transfer the electrons, leading to higher COD removal efficiencies and increase in energy production (SUBHA *et al.*, 2019; YE *et al.*, 2020).

In this study, the COD removal efficiency could be considered low. However, Ahn and Logan (2010) found similar results operating a MFC with domestic wastewater in a continuous flow (OLR $1 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). The COD removal efficiency was around of 30%. Several studies indicate the use of other technologies to further treat de MFC effluent and attempt the environmental rules for discharge, such as biofilter (ROSSI *et al.*, 2022), membrane bioreactor (MEI *et al.*, 2019), anaerobic fluidized bed membrane bioreactor (REN; AHN; LOGAN, 2014), and wetland (LUTTERBECK *et al.*, 2020).

The COD removal efficiency may be explained by the external resistance ($R_{\text{ext}} = 1000 \Omega$). The external resistance affect the electron transference rate, metabolically activity and organic degradation kinetic (ZHANG *et al.*, 2011). Due to activation and ohmic over potential reduction, the pollutant removal improves with lower external resistors. Perazzoli (2018) observed that 22Ω external resistor provide a maximum acetate consumption rate of $293.01 \text{ mg L h}^{-1}$. At 560Ω , the rate was 250 mg Lh^{-1} . The average removal efficiency of COD decreased from $85.63 \pm 0.08\%$ to $82.70 \pm 0.31\%$ as the external resistance changed from 200 to 2000Ω (YANG *et al.*, 2022).

During MFC operation, the conversion efficiency of organic substrates into electricity, which is mediated through microbes is called coulombic efficiency (CE). The CE obtained in HRT 12, 8 and 4 h was 5.44, 2.23, and 1.12%. Then, CE was higher at 12 h and gradually diminished as the HRT was reduced. Similar result was found by Hiegemann *et al.* (2019) and Blatter *et al.* (2021), who highlighted that higher wastewater flux reduce coulomb efficiencies. The results obtained by both authors was 29.5% (flow rate = 5.4 L h^{-1}) and 4.7 to 14.9% (flow rate = $40 - 1.3 \text{ L h}^{-1}$), respectively. The decrement of CE implies that only limited amount of oxidized substrates could be utilized as electron donors for electricity generation whereas a large amount of substrates could be utilized for anaerobic biodegradation (SUBHA *et al.*, 2019; TAMILARASAN *et al.*, 2017).

CE is controlled by three main factors: (i) microorganism activity; (ii) competitive process for electron donor; and (iii) aerobic respiration due to the diffusion of oxygen into the anode chamber (CANO *et al.*, 2021). CE would be decreased when some amount of substrates was utilized for anaerobic processes such as methane formation and fermentation rather than for metabolism of electroactive bacteria (SUBHA *et al.*, 2019).

Furthermore, Zhuang *et al.* (2012) highlight that MFC fed with domestic wastewater produces lower CE due to the substrate complexity, and interference caused by anaerobic oxidation, as fermentation and methanogenic. The removed COD during MFC operation could

not be completely used for electricity production but could be lost due to other electron acceptors like sulphate, nitrate and dissolved oxygen present in the wastewater (KIM; YANG; LOGAN, 2015; SU *et al.*, 2018; SUBHA *et al.*, 2019). For example, the nitrate ions can be converted into molecular nitrogen by denitrification or to ammonium by dissimilatory nitrate reduction to ammonium, which could be the most probable process to lower CE (MARASSI *et al.*, 2020a).

3.2.3.2.2 Nutrient removal

$\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, and NT concentration in influent and effluent was monitored. The obtained results are presented in Table 4.

Table 4 - Physical-chemical characterization of the raw water and effluent of each strategy during MFC operation.

Parameter		Raw water	Effluent E1	Effluent E2	Effluent E3
COD _T	mg L ⁻¹	634.33 ± 15.87	513.40 ± 45.27	503.70 ± 35.29	544.40 ± 27.96
NH ₄ ⁺ -N	mg L ⁻¹	47.18 ± 4.18	45.26 ± 2.81	46.03 ± 6.05	45.89 ± 2.70
NO ₃ ⁻ -N	mg L ⁻¹	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.02
TN	mg L ⁻¹	49.91 ± 3.03	47.67 ± 8.64	49.50 ± 5.18	49.19 ± 1.29
PO ₄ ³⁻	mg L ⁻¹	6.31 ± 0.43	6.70 ± 0.65	6.81 ± 0.40	6.43 ± 0.48
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	22.92 ± 11.24	18.87 ± 0.93	17.57 ± 6.40	8.80 ± 2.96
Cl ⁻	mg L ⁻¹	101.35 ± 10.63	147.45 ± 9.24	143.99 ± 3.71	144.90 ± 6.27
Acetate	mg L ⁻¹	143.08 ± 10.82	88.85 ± 4.18	89.59 ± 9.37	82.42 ± 10.70
Alkalinity	mg L ⁻¹	341.41 ± 83.90	744.40 ± 20.30	522.22 ± 73.70	444.44 ± 22.22
pH	-	7.45 ± 0.29	7.90 ± 0.24	8.04 ± 0.28	8.03 ± 0.21
Conductivity	mS cm ⁻¹	1.43 ± 0.09	1.42 ± 0.06	1.35 ± 0.07	1.31 ± 0.04
TSS	mg L ⁻¹	20.21 ± 12.92	27.83 ± 16.92	13.67 ± 9.82	17.00 ± 13.11
TDS	mg L ⁻¹	919.25 ± 89.73	971.33 ± 217.29	919.60 ± 86.52	1052.00 ± 132.41
DO	mg L ⁻¹	4.08 ± 0.76	0.85 ± 0.42	0.88 ± 0.17	0.34 ± 0.37
Temperature	°C	27.40 ± 1.19	28.16 ± 0.70	27.65 ± 0.97	28.40 ± 1.52

Source: Author.

The obtained results in the present study suggest a low ammonia removal efficiency. The nitrification is considered the main pathway for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ transformation to $\text{NO}_3^-\text{-N}$. Table 4 demonstrates the presence of dissolved oxygen (DO) in effluent due to the cathode contact with atmospheric air. These conditions do not allow nitrification, which is an aerobic mechanism ($\text{DO} > 1.5 \text{ mg L}^{-1}$). However, other several factors could explain the ammonia removal. Firstly, the nitrogen is an essential nutrient for microorganism's development. Therefore, the low ammonia removal could be attributed for the growth and reproduction of microorganisms during anaerobic digestion.

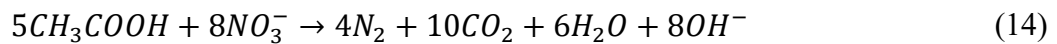
Secondly, in air-cathode MFC might occur the ammonia volatilization (13), due to the hydroxide ions produced in oxygen reduction reaction at the cathode promotes a localized pH

increase near the cathode (ROSSI *et al.*, 2022; ZHUANG *et al.*, 2012). The effluent was collected near to cathode, and show pH values equal to 7.90 ± 0.24 , 8.04 ± 0.28 and 8.03 ± 0.2 during strategies 1, 2 and 3, respectively. Therefore, the removal could be attributed to volatilization of ammonia into the atmosphere as ammonia gas.

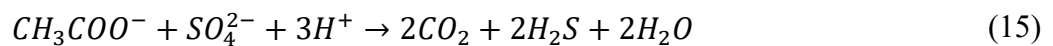


Moreover, electrochemical reactions could explain the removal. Motoyama; Ichihashi and Hirooka (2021) point out that when the electric potential of anode is sufficiently high, chloride ions present in the wastewater are known to be oxidized to become chlorine, which is then hydrolyzed to hypochlorous acid, which further reacts with ammonia, diminishing the ammonia concentration.

At the same time, the nitrate and acetate show minor concentrations after the MFC treatment (Table 4). These results suggest that denitrification was the dominant pathway for acetate metabolism from nitrate-reducing cultures (COBY *et al.*, 2011). It further supports the idea of the denitrification process (14). The denitrification reaction increases the alkalinity concentration, which can be observed by the alkalinity increase in the effluent (Table 4). The total nitrogen (TN) concentration in effluent corroborates with these results (Table 4). To elucidate the reason for nitrogen compound in the MFCs, it is suggested to analyze microbial communities in biofilms on the surface of anode by genetic sequencing.



The sulfate concentration was also monitored. The SO_4^{2-} concentration was reduced in MFC effluent. Sulfate reducing bacteria (SRB) oxidize organic matter using S species (S^0) as electron acceptor with sulfide being the by-product (15). Sulfate reduction can occur over a wide range of pH, temperature, and salinity. One product of sulfate reduction, hydrogen sulfide, is extremely toxic to aerobic organisms, because it reacts with the heavy metal groups of the cytochrome system (ZHANG *et al.*, 2021).



The sulfate reduction during domestic wastewater treatment was mainly mediated by *Geobacter* and *Desulfomicrobium*. *Geobacter* is widely known as an electroactive bacteria (LOGAN *et al.*, 2019). Moreover, the produced sulfide could be further used as the electron

donor for autotrophic denitrification, which is particularly suitable for the treatment of low C/N ratio wastewater (ZHANG *et al.*, 2021).

Different electron acceptors (nitrate, sulfate, DO) exhibit physically and chemically different properties (e.g., oxidation potential) and therefore affect the efficiency of electricity production (MARASSI *et al.*, 2020a; SU *et al.*, 2018). Morris and Jin (2009) evaluated the MFC operation with NO_3^- e SO_4^{2-} . The results indicated that the presence of nitrate decreased the CE of the MFC. The authors suggested that a disjointed microbial population grew in the MFC independent of the anode as an electron acceptor. This population was not utilizing the anode as an electron acceptor. Instead, they were consuming organic carbon in the anodic chamber of the MFC, resulting in a decrease of the CE of this MFC with no immediate impact on power output. These results agree with previous studies. For example, Sukkasem *et al.* (2008) found that the CE decreased with the increase in nitrate concentration. The presence of nitrates in the solution also resulted in the growth of nitrate-utilizing bacteria. The consumption of electrons for denitrification and the growth of denitrifying bacteria may account for the lower CE of the MFCs fed with nitrate. Then, the concentration of these different electron acceptors in effluent could explain the low EC.

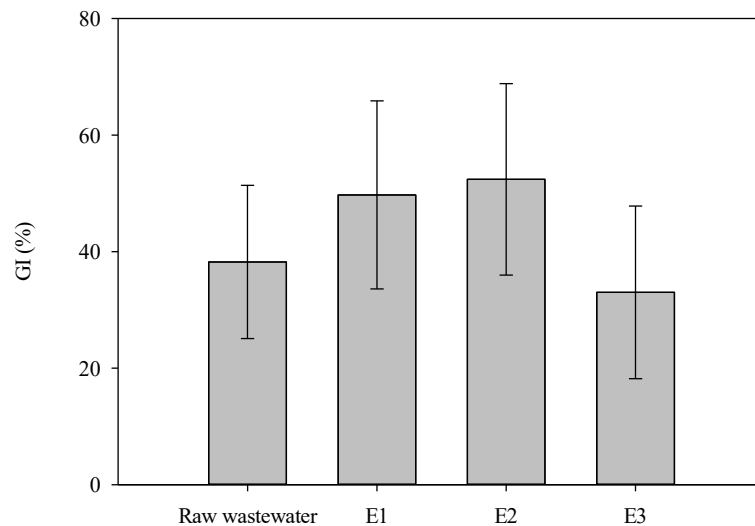
The PO_4^{3-} removal was not identified in this present study. Biological phosphorus accumulation in excess-sludge biomass is mainly conducted by phosphorus accumulating organisms (PAO), and their activity requires alternating aerobic/anaerobic conditions. The MFC is an anaerobic reactor. Thus, PAO degrades the polyphosphate in anaerobic conditions and releases orthophosphates into the environment. This fact could explain the increase in phosphorous concentration in the effluent. To date, previous studies have demonstrated the utilization of electron acceptors in the cathode (N-NO_3^- , P-PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) aiming the removal or recovery (HOU *et al.*, 2017; UCAR; ZHANG; ANGELIDAKI, 2017; WU *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2019).

3.2.3.3 Phytotoxicity assessment

In order to evaluate the toxicity of the synthetic wastewater before treatment, phytotoxicity tests were carried out. The results showed if the organism-test (*Lactuca sativa*) could establish itself in a potentially toxic environment and partially develop with lethal effects (inhibition of germination) and sublethal effects (inhibition of the development of roots and radicles) (SANTOS KLIENCHEN DALARI *et al.*, 2022).

Germination Index is calculated using germination rate and root elongation compared to that in the control, so it is a more comprehensive evaluation of phytotoxicity (LUO *et al.*, 2018). According to Figure 17, our results indicate that both raw and treated effluents are phytotoxic, since the GI were lower than 80% (LEIVA *et al.*, 2019). The GI were greater for lettuce seeds in contact with the treated effluent than for those in contact with the raw effluent, except for E3 (Figure 17). Therefore, it could be assumed that the treatment during strategy I (HRT = 12 h) and strategy II (HRT = 8 h) showed the ability to drop phytotoxic effect present in the raw wastewater.

Figure 17 - Germination Index of *L. sativa* seeds for raw wastewater and different treatment strategies.



Source: Author.

Root elongation can be more sensitive to chemical compounds exposure in comparison to seed germination such as demonstrated in previous studies (LYU *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2016). Based on this, a definitive toxicity test was conducted for all the effluent samples using a concentration series of 100%, 75%, 50%, and 25% (Table 5). Regarding to EC_{50} , the root growth inhibition can be observed in the raw wastewater (100%) and MFC effluent from strategy 3 (100%). Therefore, it indicates phytotoxicity for these samples. The wastewater treated by MFC, during strategies I and II, present reduction of toxic potential, once was not possible to calculate the EC_{50} .

Table 5 - Phytotoxicity effects on *L. sativa* root elongation (cm) in different MFC effluent concentration (25, 50, 75 and 100%), expressed as EC₅₀.

Sample	<i>L. sativa</i> root elongation (cm)				EC ₅₀ (%)
	25%	50%	75%	100%	(95% CI)
Raw water	1.61 ± 0.70	1.59 ± 0.62	1.05 ± 0.40	0.73 ± 0.25	87.72 (76.43 – 99.00)
Effluent E1	2.06 ± 0.63	1.30 ± 0.40	1.25 ± 0.42	1.20 ± 0.37	nd
Effluent E2	1.15 ± 0.24	0.97 ± 0.27	0.86 ± 0.14	0.83 ± 0.27	nd
Effluent E3	1.21 ± 0.57	1.16 ± 0.51	0.92 ± 0.28	0.59 ± 0.30	82.09 (60.57 – 103.60)

nd: It was not possible to calculate the EC₅₀, because 50% inhibition was not reached. Source: Author.

The phytotoxic effects produced by organic wastes are the result of a combination of several factors, such as heavy metals, ammonia, high concentrations of ions and volatile organic acids (FRANÇA FIGUEIREDO *et al.*, 2022; FUENTES *et al.*, 2006). Then, the phytotoxicity assessed in this study could be attributed for zinc, nickel, copper, manganese and iron, utilized in the micronutrient solution for synthetic wastewater production. These are essential micronutrients for plants but can be toxic at high concentrations (LYU *et al.*, 2018). Charles *et al.* (2011) points out that zinc, nickel and copper was mainly responsible for the inhibition of *L. sativa* germination. Moreover, the organic matter present in the effluents could affect the availability of heavy metals in soil differently due to the formation of complexes with organic matter, making heavy metals easier to dissolve (MIN *et al.*, 2021).

In the present work, the phytotoxicity results and physico-chemical characterization agreed. Results of previous studies suggest that seed germination is negatively related to NH₄⁺-N concentration (LUO *et al.*, 2018). Fuentes *et al.* (2006) point out that in anaerobic sludges, a negative effect on seed germination and growth could be attributed to the presence of ammonia. However, the concentration of NH₄⁺-N is lower after the treatment, which could explain the increase of GI of E1 and E2. Considering the wastewater treatment, the strategy E1 showed the best performance, and significant differences in germination index. Therefore, it might be suggested that E1 produced a lower toxic potential.

However, wastewater treatment does not always reduce the toxicity of the effluent and, in some instances, could increase the toxicity. The E3 (HRT = 4 h) showed the worst performance for wastewater treatment. This result reflects in phytotoxicity removal. The synergism between various contaminants present in the effluents may have contributed to formation of toxic intermediates during the fast treatment could explain the result (FRANÇA FIGUEIREDO *et al.*, 2022; GERBER *et al.*, 2017).

Our results agree with other studies being conducted on toxicity of MFC effluents, suggesting the ability for toxicity removal (LUTTERBECK *et al.*, 2020; MARASSI *et al.*, 2020b, 2020a). Then, the *Lactuca sativa* ecotoxicity assay contribute to affirm that HRT of 12 h could be considered optimal for this study and could be applied as a complement to routine analysis rules to acquire toxicological information.

3.2.3.4 *Implications in the development and integration of MFCs in the wastewater treatment infrastructure*

The development of this research aimed to mimic the actual conditions of conventional WWTPs. Therefore, continuous mode flow and OLR values align with this proposal. Generally, researchers employ batch operation in MFC. However, several authors show less efficiency in continuous flow due to less time available for biological activity (BIRD *et al.*, 2022). Thus, obtaining an excellent performance in continuous flow can be considered a challenge within the MFC (ABDALLAH *et al.*, 2019).

In addition, increasing the scale of MFC up to 2 L and an electrode area of 132 cm², aims to enable the application of the technology in practical situations. These values are higher than commonly reported values in the literature. Marassi *et al.* (2020) have operated a MFC with a similar configuration and size in batch mode with dairy effluent. The authors obtained a current density ranging from 210 to 125 mA m⁻³, similar to that obtained in this present research. Moreover, the inoculation procedure utilizes anaerobic sludge from WWTP, demonstrating the feasibility of MFC for integration in the wastewater treatment infrastructure (GHANGREKAR; SHINDE, 2008).

In this perspective, the MFC could be operated in WWTP for primary effluent treatment, as suggested by He *et al.* (2019). According to Metcalf and Eddy (2014), primary effluent treatment could achieve 25 to 40% COD removal efficiency. Other technologies might further treat the MFC effluent to attempt the environmental rules. This configuration integrates both technologies for wastewater, exhibiting a flexible platform to tackle some challenging problems and often proving more effective than stand-alone technologies (XU *et al.*, 2016).

The integration of MFC with membrane technology is a promising alternative for wastewater treatment (LIU *et al.*, 2018; SHRESTHA *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2022). The EBRM is an innovative technology that integrates the benefits of biological oxidation, electrocoagulation, and membrane filtration in a unique reactor. Using this reactor as a post-treatment is an interesting purpose since the EMBR can produce an effluent with superior

quality, with low levels of organic matter and nutrients (ASIF; MAQBOOL; ZHANG, 2020). In addition, it is hypothesized that the electricity generated by MFC could offset the energy demand of EMBR.

In this context, the successful large-scale implementation of the MFC technique for wastewater treatment will positively change the water and energy sectors, transforming the high energy demanding WWTPs into sustainable energy producers and wastes into valuable energy resources. Future research should focus on improving the energy production and storage of the technology before it transitions into use in wastewater treatment facilities (RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022).

3.2.4 Conclusion

The impacts of HRT (12, 8, and 4 h) on the MFC performance were investigated in this research study. Results demonstrated that the maximum voltage generated was 598.9 mV with a corresponding power density of $52.04 \pm 18.00 \text{ mW m}^{-3}$, at HRT of 12 h, in continuous mode. Strategies II (8 h) and II (4 h) produced 29.31 ± 9.80 and $18.98 \pm 2.87 \text{ mW m}^{-3}$, respectively. The coulombic efficiency also decreased with the HRT, achieving 5.44, 2.23, and 1.12%, for HRT of 12, 8 and 4 h, respectively. These results demonstrate the importance of ensuring optimal OLRs and HRT as critical factors for scaling up an MFC in continuous flow mode. Due to the anaerobic conditions, several pathways were suggested to explain the obtained values. Altogether, to confirm those pathways, it is recommended to evaluate the existing microorganisms in the biofilm through bioinformatics assays. Hence, it is concluded that MFC could reduce the phytotoxicity of effluents. However, a post-treatment and alternatives for electricity recovery are required. Overall, the findings demonstrated that the evaluated MFC is feasible as a primary effluent treatment to produce electricity from wastewater treatment.

3.3 ACTIVE ENERGY HARVESTING FROM A LARGE-SCALE MICROBIAL FUEL CELL SYSTEM

3.3.1 Introduction

Microbial fuel cells (MFCs) have been extensively researched as a device for producing electricity from organic molecules in wastewater. The extracellular electron transfer (EET) mechanisms used by the electroactive bacteria allow them to acquire electrons from the energy source from an oxidation reaction and transport them to the anode (DWIVEDI *et al.*, 2022). The resultant electrons are subsequently carried to the cathode and utilized in the oxygen reduction reaction, which generates electrical power (YANG *et al.*, 2020a). As a result, the MFC can treat wastewater while producing sustainable energy.

Low power production and generation of practically usable power is a bottleneck (DWIVEDI *et al.*, 2022). An air-cathode MFC has a theoretical maximum voltage of 1.14 V across its anode and cathode (OBILEKE *et al.*, 2021). The typical open-circuit voltage (OCV) of an air-cathode MFC is in the range of 0.2-0.5 V due to activation, concentration, and ohmic losses (KOFFI; OKABE, 2020). The highest power density obtained in a MFC feed with domestic wastewater ranged between 200 W m⁻³ to 250 W m⁻³ (YU *et al.*, 2021). Even low-power electrical devices such as LEDs and wireless sensor radios cannot be directly driven by this power. (PRASAD; TRIPATHI, 2020). For practical purposes, the MFC power output should be boosted.

Significant attempts have been made to overcome the practically usable power issue. Power management systems (PMSs) have been developed to enhance the low MFC output voltage to a certain necessary voltage and store enough energy to power electronic loads (GUL *et al.*, 2021; SERRA; A, 2021). A promising alternative is the coupling of PMS with maximal power point (MPP) for MFC scale-up and real-world application (WANG; PARK; REN, 2015). Therefore, the PMS can track the power generating condition by changing the external load and by recognizing current, voltage, and power production as well, maintaining the maximum energy harvesting performance and shaping it to a usable form (GUL *et al.*, 2021).

Various types of controller based Maximum power point tracking (MPPT) energy harvesting systems were proposed (MUKHERJEE *et al.*, 2022). An interesting approach is using an electronic circuit BQ 25505 (Texas Instruments) to apply active energy harvesting solutions. This solution increased power output by 81–375% in MPP. Compared to an external

resistor circuit operating at the same points, the maximum current point (MCP) could increase Coulombic efficiency by 207–805% (LOBO; WANG; REN, 2017). Moreover, active harvesting significantly improved MFC performance by simultaneously enriching electroactive bacteria (EAB) and enhancing EAB capability of extracellular electron transfer (LU *et al.*, 2019). Studies on MFC anode community structure, such as 16S rRNA marker gene-based, could provide essential knowledge towards improving the understanding of electroactive microbial community and active harvesting technologies.

As Lobo *et al.* (2017) and Lu *et al.*, (2019), Mei *et al.* (2022) also explored energy extraction using the BQ25505. Mei *et al.* (2022) reports that the MFC-MPP achieved 200-300 mW m⁻², while MFC operated with external resistance obtained lower power densities (34.51 to 182.74 mW m⁻²). Moreover, the interplay between active energy harvesting and organic loading rate led to a complexity of electricity generation regulation and provided a new way to regulate the profiles of fermentation products in MFCs. Furthermore, active energy harvesting allows charging a battery, making the produced energy usable.

However, these studies have employed small volumes, ranging from 28 to 100 mL, and operating in batch mode (LOBO; WANG; REN, 2017; LU *et al.*, 2019; MEI *et al.*, 2022). Moreover, the studies suggested MFC as a promising alternative for wastewater treatment, but MFC integrated with active energy harvesting were not evaluated in terms of toxicity test. This assay is recommended to determine the toxic effect on organisms from raw wastewater and effluent since the treatment process cannot remove toxicity from wastewater, or they can cause toxicity by matter transformation (FRANÇA FIGUEIREDO *et al.*, 2022; GERBER *et al.*, 2017).

In this study, we assessed the effectiveness of a single-chamber, 2 L, air-cathode MFC for treating domestic-like synthetic wastewater under continuous flow. An electronic circuit was coupled to keep the MFC under MPP to boost the low MFC output voltage and charge a battery. The study evaluated the electrochemical and treatment performance in fundamental parameters, such as voltage, current, power output, polarization curve, coulombic efficiency, COD and nutrient removal, and acute toxicity test (*Daphnia magna*). In addition, anode microbial communities were characterized in detail.

3.3.2 Materials and methods

3.3.2.1 MFC construction and operation

The single-chamber MFC were fabricated using acrylic sheets with an anodic work volume of 2 L. The electrode consists of membrane electrode assembly (MEA), with a nominal area of 144 cm². The membrane Nafion™ (212) was sandwiched between a carbon felt anode (GDL) and a carbon cloth cathode (GDE) coated with a catalyst loading of 0.4 mg Pt cm⁻² (Novo-cell, Americana, Brazil). The MEA also contains carbon nanoparticle (Vulcan XC 72R), and polytetrafluoroethylene (PTFE) layer. A stainless steel mesh was used as current collector. The electrode and current collector were sandwiched between two silicon gasket frames to seal the chamber. A single copper wire connected the electrodes externally.

The start-up phase was described by Sorgato *et al.* (2022). After that, the MFC was filled with synthetic municipal wastewater, according to (SOUZA *et al.*, 2020) (850 mg L⁻¹ of CH₃COONa, 170 mg L⁻¹ of KH₂PO₄, 280 mg L⁻¹ of NH₄Cl, 10 mg L⁻¹ of MgSO₄·7H₂O, 7.3 mg L⁻¹ of CaCl₂·2H₂O, 0.2 mg L⁻¹ of CuSO₄·5H₂O, 2.2 mg L⁻¹ of ZnSO₄·7H₂O, 0.5 mg L⁻¹ of CoCl₂·6H₂O, 5.00 mg L⁻¹ of FeSO₄·H₂O, 2.15 mg L⁻¹ of NaCl). The final substrate contained 650 mg L⁻¹ COD, 50 mg L⁻¹ TN, and 8 mg L⁻¹ PO₄⁻³. The MFC was run in continuous mode using a peristaltic pump (WATSON-MARLOW), under controlled temperature of 30 °C. In previously study, we determine that the optimal hydraulic retention time (HRT) was 12 h.

The experiment was divided in two phases. The phase I corresponds to the operation in passive scenarios (MFC-P). A 1000 Ω external resistor were connected in parallel with MFC and the energy was dissipated as heat. Under stable conditions, a polarization curve experiment was performed to determine the key operating point of maximum power points (MPP). The polarization curves were obtained by setting the MFC to open circuit for at least 30 min and lowering the external resistance every 10 min, from 1000 to 10 Ω (YANG *et al.*, 2020a). The voltage was monitored by a multimeter (ET-2615A, Minipa). In phase II, the MFC were operated under maximum power with active energy harvesting (MFC-H), controlled by operating voltages that were determined during phase I. The operational conditions were kept the same under passive and harvesting scenarios (Table 6).

Table 6 – Operational strategies.

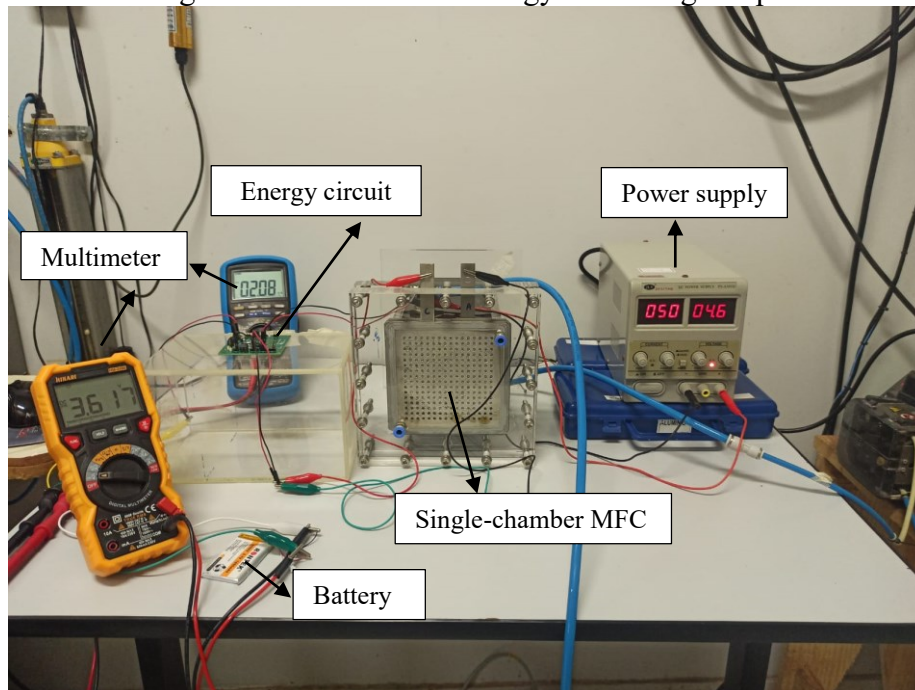
Parameters	
HRT (h)	12
Flow rate (L d ⁻¹)	4
Influent COD (mg L ⁻¹)	650
OLR (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)	1.00

Source: Author.

3.3.2.2 Energy harvesting

For active harvesting scenarios, it was implemented a commercial energy circuit (BQ255070EVM-206, Texas Instruments, Dallas, TX, USA), following the methodology proposed in previous studies (LOBO; WANG; REN, 2017). The system characteristics and operation were kept similar to Figure 13. This is an integrated energy harvesting Nano-Power management circuit, specifically designed to efficiently acquire and manage the microwatts to milliwatts of power generated from a variety of high output impedance (Hi-Z) DC sources with a highly efficient, pulse-frequency modulated (PFM) boost converter/charger with battery management. In this study, the circuits were controlled to track maximum power point (MPP) by a power supply. The energy extracted from each MFC was stored in rechargeable polymer lithium-ion batteries (3.7 V/ 1000 mAh, Rontek). The Figure 18 illustrates the MFC reactor setup.

Figure 18 – MFC active energy harvesting setup.



Source: Author.

3.3.2.3 Analysis

The voltages were measured every 3 min using a digital multimeter (ET-2615A, Minipa). Current, I (mA), was calculated according to Ohmic law, $I = E/R_{\text{ext}}$, where E is the voltage (mV) and R_{ext} is the external resistance (Ω). Power, P (mV), was calculated according to $P = I.E$. Current density (mA cm^{-2}) and power density (mW m^{-2}) were determined by normalizing by area of the electrode. Coulombic efficiency (CE, %), defined as the fractional recovery of electrons from the substrate, was calculated according to Eq. (10), where M is the molecular weight of oxygen (32 g mol^{-1}), I is the average current (A), F is Faraday's constant ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$), n is the number of electrons ($4 \text{ mol e}^{-} \text{ mol O}_2^{-1}$); q is the volumetric influent flow rate (L s^{-1}); ΔCOD is the change in COD over time (mg L^{-1}).

$$\text{CE} = \frac{M.I}{F.n.q.\Delta\text{COD}} \quad (16)$$

The MFC performance was evaluated in terms of COD, total nitrogen (TN), ammonium ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) and phosphate ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) removal efficiency. For this purpose, the MFC influent (synthetic wastewater) and effluent (anode chamber outlet) were collected twice a week for determination of the mentioned components. COD and TN were measured by spectrophotometry (Hach DR5000) according to the manufacturer's instructions using the method Hach 8000 and 10072, respectively. The concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was measured via Nessler's Reagent spectrophotometry (APHA, 2005). The $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration was determined using the molybdovanophosphoric acid method (APHA, 2005). pH, conductivity, dissolved oxygen and temperature were obtained using a multiparametric probe (AKSO, AK88). Removals were calculated in percentage terms (%) using the subtraction of final (C) from initial (C_0) concentrations divided by C_0 .

3.3.2.4 High-throughput DNA Sequencing

At the end of MPPT energy harvesting system operation, anode biofilm samples were collected for 16S rRNA metagenomic sequencing. Inoculum samples was also collected. The biofilm was directly collected from anode surface using a sterile spatula. 16S rRNA samples were stored at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ until analyzed. The 16S rRNA sequencing analysis using the MiSeq platform (MiseqTM, Illumina Inc., USA) was carried out by the company Neoprosperta Microbiome Technologies, Inc. (Florianopolis, Brazil).

The variable V3-V4 regions of the 16S ribosomal RNA gene (16S rRNA) were amplified from 5 ng μL^{-1} DNA using the universal primers 341F 5' CCTACGGGRRSGCAGCAG-3' (WANG; QIAN, 2009) and 806R 5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3' (CAPORASO *et al.*, 2012). Fastq files were de-multiplexed with the MiSeq software according to their index and analyzed using QIIME 2, version 2 (2019.10) (BOLYEN *et al.*, 2019), on VirtualBox (6.1.10 version). Sequencing reads were filtered, denoised, merged, and chimeras were removed using DADA2 (Callahan *et al.*, 2016) for quality control. Subsequently, sequences were taxonomically classified using the Greengenes database 13_8 (DESANTIS *et al.*, 2006) and mitochondria or chloroplast related features were removed. The align-to-tree-mafft-fast tree pipeline from q2-phylogeny was used for phylogenetic dependent analyses. The percent of reads in each sample matching to the top abundant phylum and family were plotted and compared among designs in a heatmap using an average Bray-Curtis metric. Alpha diversity analyses were performed to assess the complexity of microbial diversity for each sample including observed Operational Taxonomic Units (OTU) to measure observed species richness, Shannon index to identify community diversity, Good's coverage index to characterize sequencing depth.

3.3.2.5 Toxicity assay

The toxicity of the wastewaters was assessed using the acute test with the micro-crustacean *Daphnia magna*. The methodological procedures followed the guideline 202 (Organization for Economic Co-operation and Development, 2004). The *Daphnia magna* culture is described by Vicentini *et al.* (2019). The method consists of exposure of neonates (< 24 h old) to different effluent concentrations for 48 h in the dark at a controlled temperature (20 ± 1 °C). Raw wastewater (synthetic wastewater) and treated samples (MFC-P and MFC-H effluent) were assessed. Four concentrations (25, 50, 75, and 100%) were tested in 50 mL beakers containing 25 mL of the samples. The different concentrations were tested in duplicate, so 10 individuals were placed in each beaker for 20 individuals/concentration. After the exposure period, the immobile organisms were counted, with immobilization being scored when the organisms failed to swim within 15 s of a slight beaker agitation. The results were expressed as the median effect concentration (EC_{50}).

3.3.2.6 Statistical analysis

The Shapiro-Wilk test was applied in order to verify data normality. ANOVA was applied to test differences between means from data with normal distribution, followed by the Tukey test. For the data that did not present normal distribution, medians were tested by the non-parametric Kruskal-Wallis and Dunn tests. These statistical analyses were performed using the software Statistica® 13. The results of the assays carried out with *D. magna* were calculated using probity analysis in the software GraphPad Prism® 6.0.

3.3.3 Results and discussion

3.3.3.1 Variation of MFC voltage, current and power in different scenarios

The MFC operated with an external resistor (MFC-P) was a control reactor to compare with harvesting scenarios. The maximum voltage obtained by MFC-P was 0.280 V, and the maximum current was 0.28 mA, corresponding to a maximum current density of 135 mA m⁻³. Similar results were found by Marassi *et al.*, (2020), who operated MFC with 1000 Ω resistor and working volume higher than 1 L. The voltage value is lower than the previous results due to the Nafion fouling, which decreased the MFC performance (FLIMBAN *et al.*, 2020). It is important to highlight that the MFC was continuously operated, without stops and changes in structure, such as electrodes.

Active energy harvesting could occur in different regions, such as maximum current points (MCP), maximum voltage points (MVP), and maximum power point (MPP). The maximum power is extractable in the MPP, where the internal resistance matches the load resistance (DUTTA *et al.*, 2022). At this specific point, a higher electron transference rate and the highest electroactive bacteria activities are achieved (LOBO; WANG; REN, 2017). From polarization curves, the MPP occurred in voltage (VMPP) equal to 0.270 V (Figure 19). Therefore, we adjusted the energy harvesting circuit to either VMPP = 0.270 V.

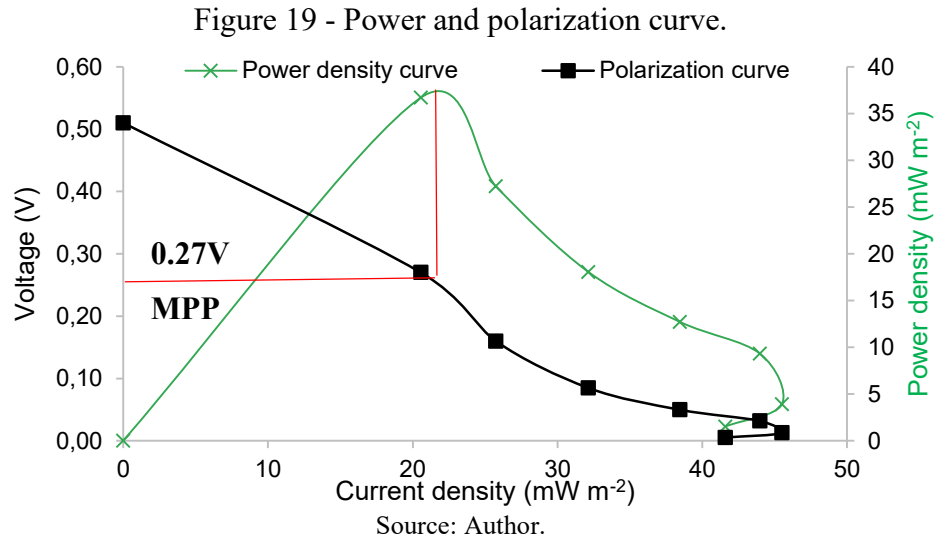


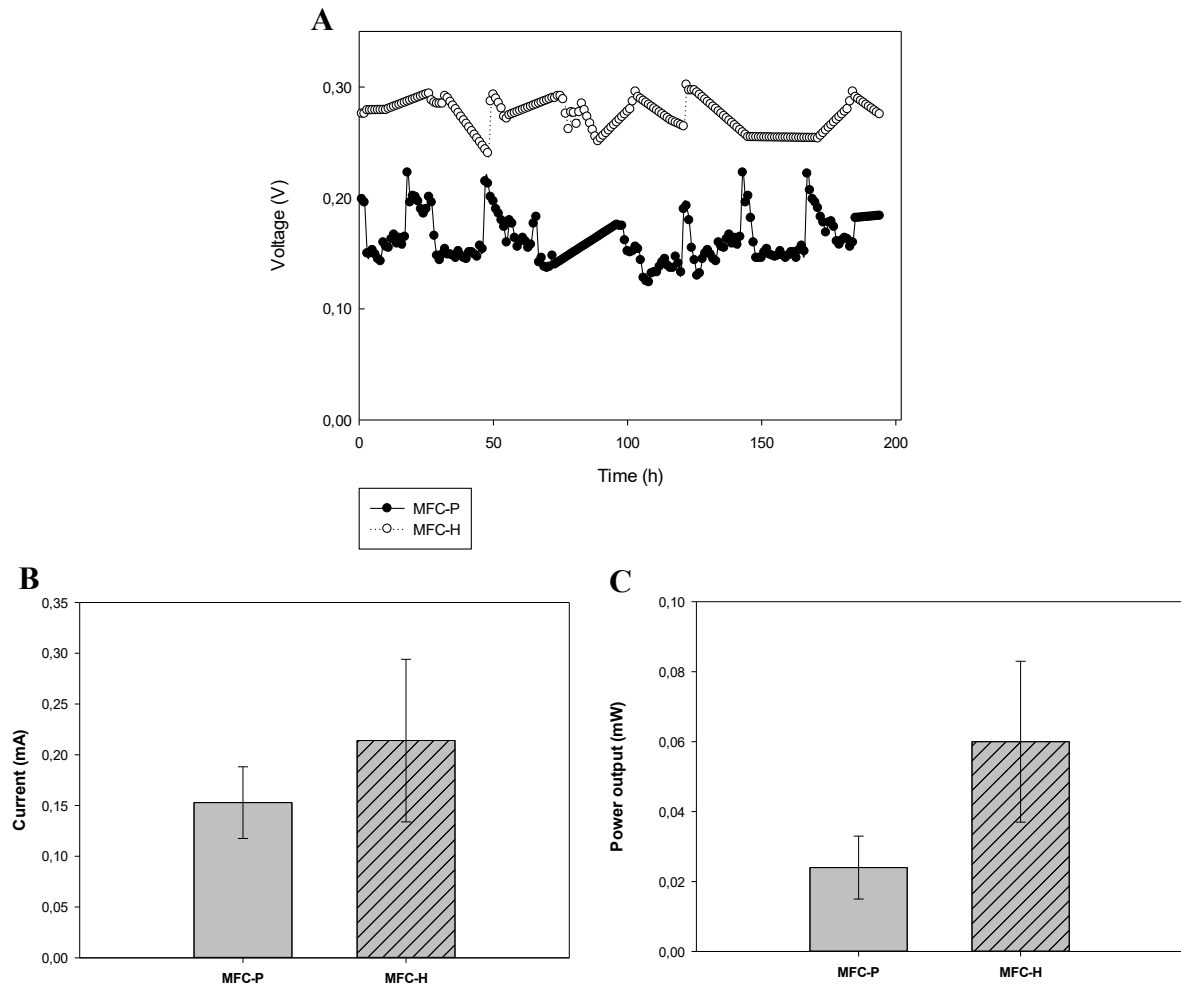
Figure 20 summarizes the profiles of MFC operated passive and harvesting. The voltage range between 0.302 to 0.240 V, once the harvesting circuit enables real-time feedback of the MPP changes during operation and adjusts to optimal harvesting condition (Figure 20A). The active energy harvesting generated a higher current than those operated in external resistors mode (Figure 20B), reaching on average 0.26 ± 0.08 mA and 0.16 ± 0.03 mA, respectively. The current output under active harvesting was stable and repeatable. These results indicated that active harvesting significantly improves energy generation ($p < 0.05$). Therefore, this leads to higher power output (Figure 20C).

The better performance achieved with the active energy harvesting scenario could be explained for several reasons. The harvesting scenario controls the voltage to be constant. In comparison to resistor scenarios, it generates a mechanism to stabilize the redox potentials closer to the desired anode potential and produces narrower variation (LOBO; WANG; REN, 2017). Therefore, the reduction of the overpotential occurred on the anode drop energy losses, such as activation, ohmic, and concentration (LU et al., 2019). With this tool, the internal resistance tended to low values, optimizing the conversion into maximum electricity power (BLATTER et al., 2021).

Lu et al. (2019) assessed the biofilm community through marker gene and 16S rRNA metagenomics shotgun sequencing where the results indicate that the biofilm under the harvesting scenario drastically differed from the passive one. In addition, the authors demonstrated a statistical increase of abundance in electroactive bacteria *Geobacter* and c-type cytochrome genes associated with electron transfer. The results obtained by Lu et al. (2019) revealed that energy harvesting scenario could shape the structure and function of anode

microbial community, improve the extracellular electron transference of the anode biofilm and boost the MFC performance. Then, the harvesting scenario applied in this study (BQ25570EVM-206) could improve the extracellular electron transference of the anode biofilm and boost the MFC performance.

Figure 20 - Voltage (A), average current (B) and average power output (C) of MFCs on passive (MFC-P) and harvesting (MFC-H) scenarios.



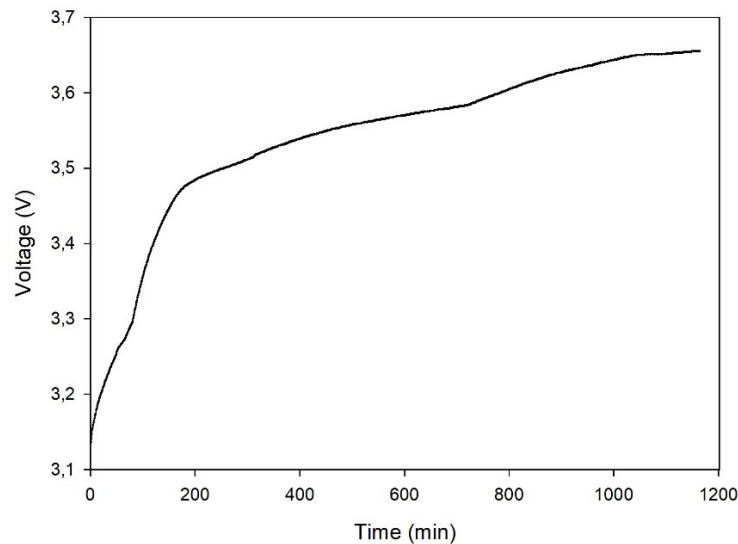
Source: Author.

The power generation was increased 2.5 times with active harvesting scenario, achieving 4.46 mW m^{-2} . The power density obtained by this study using active harvesting is lower than those obtained by Lobo; Wang and Ren (2017) and Mei *et al.* (2022), 108 and 300 mW m^{-2} , respectively. It could be attributed to the geometry and configuration of MFC applied in this study. In the present study, the working volume and flow conditions are higher. Moreover, the reactor does not represent a cubic shape. It was suggested that the reactor shape does not provide a complete mixture reactor, and dead zones might be present in the MFC,

making the fluid distribution and correct contact time of fresh substrate with the anode and microorganisms difficult (SOBIESZUK; ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ; MAKOWSKI, 2017).

In addition, MFC-H could store the electrical energy in rechargeable batteries while no energy was stored in MFC-P reactors as it was dissipated as heat on the resistor. The increase in voltage shows that the battery is being charged. According to the manufacturer (RONTEK), the battery voltage ranges between 3.1 V when discharged and 3.65 V when ultimately charged. Figure 21 shows the voltage profile of the battery charge during this experiment. The results obtained in this study indicated that active harvesting is a promising strategy to recover energy in real applications.

Figure 21 - Battery voltage profile during a cycle.



Source: Author.

3.3.3.2 Wastewater treatment

Several studies demonstrate that energy recovery using active harvesting is a practical approach (LOBO; WANG; REN, 2017; LU *et al.*, 2019; MEI *et al.*, 2022; SERRA; A, 2021). However, it is important to evaluate the treatment ability to realize the potential for operating within practical systems, such as WWTPs. Focus on it, in this study, we provide a discussion about organic matter and nutrient removal under passive and harvesting scenarios. The characterization of influent and effluent are described in Table 7.

The MFC-P and MFC-H achieved $27.38 \pm 1.65\%$ and $27.80 \pm 3.99\%$ COD removal, respectively (Figure 22). There is no statistical difference between the samples ($p > 0.05$). Immediately after the application on the energy harvesting circuit, there was a drop in COD

removal due to the new operational conditions. After that, the system reached stabilization, achieving a maximum removal of 33.08%. Therefore, it could be inferred that the energy harvesting circuit improves COD removal. The active harvesting state, which accelerated the rate of substrate conversion to current, may be responsible for this performance (MEI *et al.*, 2022).

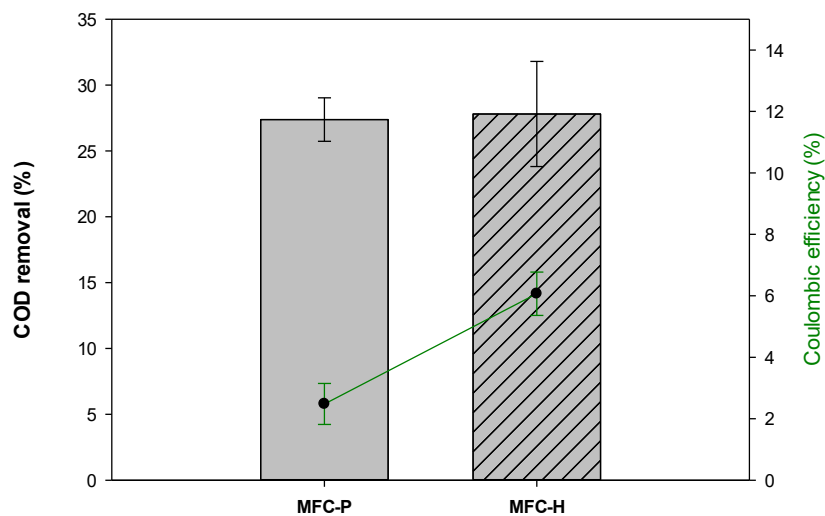
Table 7 - Characterization of influent and effluent.

Parameter		Influent	MFC-P	MFC-H
COD _T	mg L ⁻¹	658.40 ± 18.82	470.30 ± 11.30	477.40 ± 21.15
NH ₄ ⁺ -N	mg L ⁻¹	47.18 ± 4.18	45.26 ± 2.81	46.03 ± 6.05
PO ₄ ³⁻ -P	mg L ⁻¹	6.31 ± 0.43	6.70 ± 0.65	6.81 ± 0.40
TN	mg L ⁻¹	51.73 ± 2.44	48.73 ± 2.02	46.04 ± 2.99
Alkalinity	mg L ⁻¹	396.83 ± 29.89	633.33 ± 47.14	595.56 ± 50.67
pH	-	7.42 ± 0.48	8.03 ± 0.38	7.89 ± 0.30
Conductivity	mS cm ⁻¹	1.40 ± 0.03	1.37 ± 0.03	1.33 ± 0.04
DO	mg L ⁻¹	4.27 ± 1.18	0.65 ± 0.26	0.65 ± 0.33
Temperature	°C	25.10 ± 1.76	26.23 ± 0.59	27.24 ± 1.39

Source: Author.

The results of coulombic efficiency support these findings. Similarly, the active harvesting mode led to much higher coulombic efficiency, increasing approximately 2.45 times, from $2.48 \pm 0.66\%$ in MFC-P to $6.07 \pm 0.70\%$ in MFC-H (Figure 22). Due to the management on the biofilm electron transfer rate, the active harvesting system could harvest more electrons (LOBO; WANG; REN, 2017; MEI *et al.*, 2022). This control is interesting as it means improved conversion efficiency from organic substrate to power and quicker wastewater treatment (LU *et al.*, 2019).

Figure 22 – Average COD removal and coulombic efficiency of MFCs under harvesting scenarios: resistor and active energy-harvesting circuit.



Source: Author.

Concerning the nutrients, especially $\text{NH}_4^+\text{-N}$, a low removal in both scenarios, such as $4.27\pm 0.35\%$ for MFC-P and $8.07\pm 3.13\%$ for MFC-H was observed. The low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal was expected. The nitrification process requires dissolved oxygen (DO). However, the reactor works under anaerobic conditions. In this way, the result can be attributed to the growth and reproduction of microorganisms. Secondly, ammonia volatilization is very common in the air-cathode MFC (ROSSI *et al.*, 2022). In addition, Motoyama; Ichihashi and Hirooka (2021) points out that when the anode potential is sufficiently high, chloride ions present in the wastewater could be oxidized to become chlorine, which is then hydrolyzed to hypochlorous acid. Then, the acid reacts with ammonia, diminishing the ammonia concentration. Lu *et al.* (2019) compared the anode potential under passive and harvesting scenarios. The author found that MFC coupled with resistor showed -154 mV anode potential, while active energy harvesting showed lower potential (-454 mV).

As expected, the MFC cannot remove phosphates due to the inexistence of an aerobic environment. Under passive and harvesting scenarios, the phosphate effluent concentration was 7.82 and 6.81 mg L^{-1} , respectively. The influent concentration was 6.00 mg L^{-1} . Phosphorus accumulating organisms (PAO) degrades the polyphosphate in anaerobic conditions and release orthophosphates into the environment. This fact explains the increase in phosphorous concentration in the effluent (CYDZIK-KWIATKOWSKA; NOSEK, 2020).

The effluent quality needs to be improved to attempt the environmental standards. Therefore, post-treatment is recommended to improve the wastewater quality (ROSSI *et al.*, 2022; SUGIOKA *et al.*, 2022). In this sense, a good alternative is the use of an electro-membrane bioreactor (EMBR). This innovative technology integrates the biological, electrochemical, and membrane filtration processes in a unique reactor, achieving complete COD and nutrient removal (BATTISTELLI *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2020). However, electrical consumption is a bottleneck for this technology, due to the elevated consume for pumps, filtration, aeration and electrocoagulation (ASIF; MAQBOOL; ZHANG, 2020).

The application of electrocoagulation in a MBR increased the energy consumption by around 14% (BATTISTELLI *et al.*, 2018c). The authors suggest the implementation of other techniques to control the electrocoagulation could contribute to the reduction of energy consumption. Therefore, the electricity generated by the MFC-H could be applied in the EBRM while the reactor act as a post-treatment. Studies in this area are highly suggested to contribute to the development of hybrid systems and energy-positive wastewater systems (RAMYA; SENTHIL KUMAR, 2022).

3.3.3.3 *Microbial community structure*

The microbial community structure in the inoculum and anode biofilm of MFC-H samples was investigated by 16S rRNA sequencing. The sequencing allows identifying the communities in the inoculum and which could be developed under an active harvesting scenario, which is one of the purposes of this study.

For the alpha diversity indices, community species richness (Operational Taxonomic Units - OTU), and community diversity (Shannon index) an increase in inoculum to MFC conditions was observed. Shannon index reflects microbial community diversity (SILVEIRA *et al.*, 2022). Thus, in this study, the MFC showed a higher microbial diversity (Shannon index 7.82) than the Inoculum (Shannon index 6.21). Microbial density (OTU) corresponds to a number of unique species in a sample (SILVEIRA *et al.*, 2022). Also, in this study, the OTU numbers in MFC (557) were higher than in inoculum (277), indicating that the bioelectrochemical conditions can promote system metabolic biodiversity, which is consistent with previous studies (ZHANG; JIANG; ZHOU, 2022).

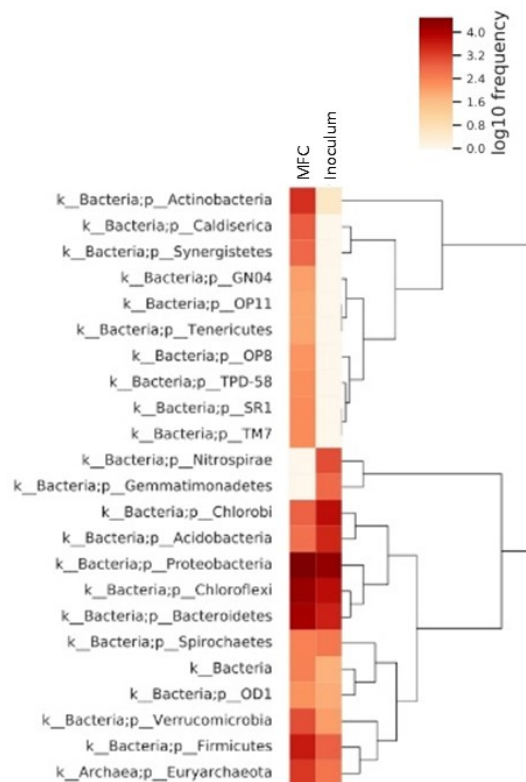
The alpha diversity results demonstrated that the microbial community structure changed significantly from the inoculum, and the diversity and richness were significantly affected due to conditions imposed by the MFC. A mixed culture can improve the current production and may be more efficient due to the larger carbon source affinity, substrates specificity and inter-species cooperation in anodic biofilm as compared with the pure cultures, which presents low diversity (LOGAN *et al.*, 2019; MATEO *et al.*, 2018; RIVALLAND *et al.*, 2022). Accordly to He *et al.* (2021), the higher diversity in MFC biofilm indicate a potential existence of other function members in anodic biofilm, who contributed to organic matters degradation and bioelectricity conversion through a variety of metabolic pathways. Moreover, the mixed community at higher diversity levels usually promotes better performance in COD removal and power production, and contribute to preservation of community functionality and stability (CAO *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2021). Also, higher richness (number of unique species, OTU) can increase metabolic diversity, favoring the removal of the less readily biodegradable compounds at the same time increasing the range of microbial diversity acting in the system (SILVEIRA *et al.*, 2022)

Further investigations into the microbial structural were conducted. Taxonomic analysis revealed variations at the phylum level (Figure 23). This was expected because the microbial diversity indices indicated such dynamics (SILVEIRA *et al.*, 2022). The most

abundant Proteobacteria phylum, identified by containing a large number of electroactive microorganisms, electroactive species, such as *Gammaproteobacteria* and *Deltaproteobacteria* (THAPA *et al.*, 2022), accounts for 43.10% of relative abundance among the other microbial groups in the sample.

Apart of this, the highest relative abundance on the anode biofilm surface were under the phyla Chloroflexi (linked to nitrogen removal in WWTPS and involved in fermenting carbohydrates (ZHANG, Luan; JIANG; ZHOU, 2022), Chlorobi (degrade organic pollutants and improve the capacity of nitrogen removal (LI, L. *et al.*, 2018), and Bacteroidetes (fermentative bacteria frequently observed in anaerobic processes (ZAKARIA; DHAR, 2020), and Firmicutes (functional roles in electroactivity through directly anodic reduction (WANG, Yingmu *et al.*, 2019). Similar results were found in previous studies (MEI *et al.*, 2022; XIA *et al.*, 2019).

Figure 23 - Taxonomy classification at the most dominant phylum level distribution. The top corresponds to the sample. The dendrogram on the right represents the clustering microbial to relative abundance. On the frequency scale, the darker the color, the more abundant the phylum in the sample.



Source: Author.

Figure 24 illustrates the microbial community structure of the inoculum and MFC biofilm at the family level. Ten dominant families were the most abundant (mean value of

relative abundance > 1%) in MFC anode biofilm, which Anaerolinaceae was the predominant family, with a relative abundance of 22.3%, while in the inoculum was 2.97%. It is important to note that some families were inhibited after inoculation, while others had their development favored by the environment imposed by MFC and active energy harvesting.

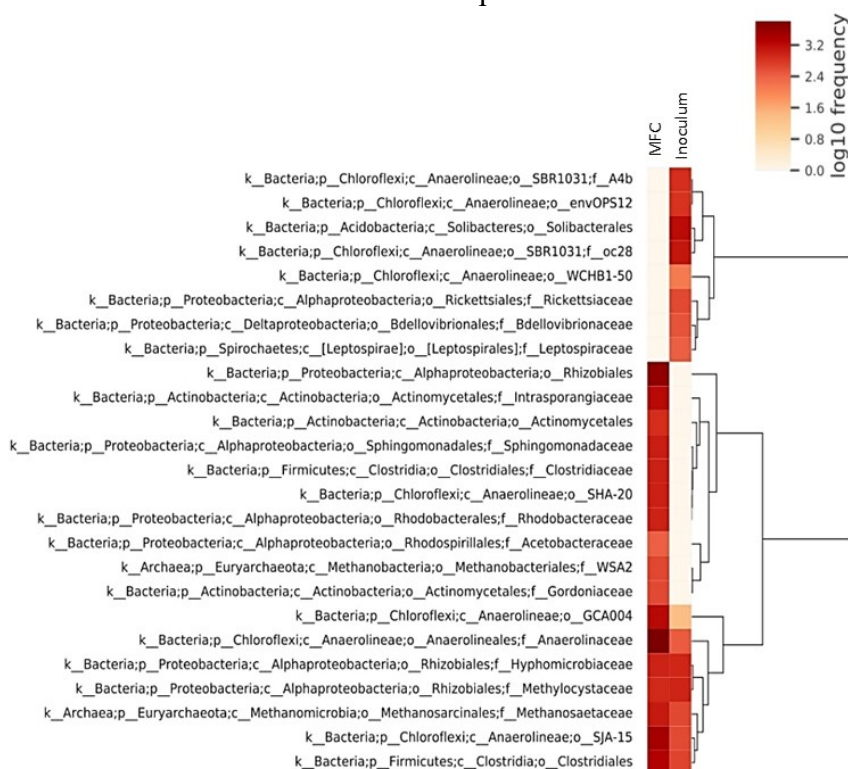
Some microorganisms in the MFC anode sample present electroactive ability and could contribute to the present study's electricity generation. The electroactive organisms in the anodic biofilm might be represented by the Clostridiceae family (3.55%), such as *Clostridium* (LIN; LU, 2015; LOGAN *et al.*, 2019). Moreover, microorganisms such as *Janibacter* (Intrasporangiaceae family), have an electrogenic function and were responsible for the voltage output in a constructed wetland coupled with an MFC system (ZHU *et al.*, 2022). In this study was found microorganisms that belong to the Intrasporangiaceae family (5.92%) which may indicate the presence of this genus also in the system evaluated. The bacteria *Rhodobacter* from the family Rhodobacteraceae (3.39%) also present electricians function (WANG *et al.*, 2019). Thus, it can be suggested that the MFC could favor enrichment of electroactive bacteria.

Figure 24 shows the abundance of a typical methanogenesis family, such as Methanosaetaceae (4.14%), in MFC biofilm. In the past, methanogens were believed to act as competitors to exoelectrogens by acetate. Actually, direct interspecies electron transfer (DIET) occurred between *Geobacter* and *Methanosaeta* (ZHANG *et al.*, 2017b). The syntrophic metabolism could be explained by the electrons flow from exoelectrogenic bacteria to another electrotrophic methanogen via cytochrome c and pili (ZHANG *et al.*, 2017b). Recent investigations exhibit that methanogens can produce electricity in MFC and possess the ability to perform extracellular electron transfer (EET) by cytochrome-c and Type IV pili (Logan *et al.*, 2019). According to Nath; Chakraborty and Ghangrekar (2021), methanogens can behave as exoelectrogens in MFC. Further investigations would be necessary to evaluate the possible interaction between EAB and methanogens and how this would influence electricity production in MFC (LIN; LU, 2015).

Meanwhile, some microorganisms have multiple functions (THAPA *et al.*, 2022). Anaerolinaceae was an abundant family in MFCs and played important roles in MFCs using domestic wastewater due to the ability to degrade carbohydrates (LU; XING; REN, 2015; PARK *et al.*, 2017). Species belonging to Gordoniaceae are common in the wastewater treatment process since most of them have abilities to degrade organic matter, hydrocarbons, sulfonated substances, and other environmental pollutants (SOWANI; KULKARNI;

ZINJARDE, 2019). Moreover, *Gordonia* species can convert sugars to extracellular polysaccharides (EPS), which are responsible for forming biofilms (REBOLEIRO-RIVAS *et al.*, 2016). Fermentative bacteria are often found in MFC electrode biofilm. Therefore, Mei *et al.* (2022) suggest the co-occurrence of electrofermentation (MEF) and electricity generation in air-cathode MFC.

Figure 24 - Taxonomy classification at the most dominant family level distribution. The top corresponds to the sample. The dendrogram on the right represents the clustering microbial to relative abundance. On the frequency scale, the darker the color, the more abundant the family in the sample.



Source: Author.

Furthermore, Zhang *et al.* (2017) also detected Rhodobacteraceae, Hyphomicrobiaceae (3.29%), and Sphingomonadaceae (3.76%) families in MFC biofilm. The authors highlighted that those families might have important contributions to reducing oxygen concentration providing a suitable environment for denitrification reaction and electroactive bacteria. Therefore, these families could play a vital role in the present study, maintaining anaerobic conditions by removing oxygen. Aerobic methanotrophs of the Methylocystaceae (2.93%) in the present study can be involved in nitrate/nitrite under oxygen-limitation (CHENG *et al.*, 2022). The nitrogen removal that occurred in this study could also be attributed to these bacteria.

Interestingly, the typical EAB *Geobacter* was detected but in low relative abundance (below 1%) in the present study. However, the abundance was higher in MFC-H biofilm than in inoculum. Lu *et al.* (2019) observed that *Geobacter* abundance increased with operation time among harvesting scenarios while its abundance in passive systems decreased, indicating the formation of selective pressure for EAB enrichment by active harvesting. Previous studies in passive harvesting systems generally depended on the 16S rRNA gene sequencing, which could not provide information on community function (BLATTER *et al.*, 2021; HUBENOVA *et al.*, 2022; MEI *et al.*, 2017). Lu *et al.* (2019) showed that the 16S rRNA gene method, which analyzes the microbiota structure, could underestimate the abundance of *Geobacter*, leading to an obscure conclusion. Thus, the authors suggest the use of other analyses, such as Cyclic Voltammetry, to identify the indirect presence of electrolytic bacteria, like *Geobacter*. Furthermore, a multiphasic study, which utilize both structural and functional measures, are preferable to provide a deeper understanding of the structural and functional dynamics of the microbial community present in a sample (SILVEIRA *et al.*, 2022).

Based on the findings of this study, it is suggested that the microbial community diversity in the biofilm is linked to a wide range of metabolic capacities. It is supported by OTU and Shannon index, which indicate that MFC anode microbial communities were different from inoculum. Among the potential electroactive microorganism detected in this study, the families in the anodic biofilm Clostridiceae, Intrasporangiaceae, and Rhodobacteraceae are highlighted. This ability of MFC to favor the development of electroactive microorganisms and other community might provide synergies between the diverse microbial populations, resulting in a promising alternative for energy generation during wastewater treatment.

3.3.3.4 Toxicity assays

The MFC is a promising alternative for energy recovery in WWTPs. Therefore, it is important to evaluate the pollutant removal efficiency. Chemical analyses can only measure some pollutants, such as COD, nitrogen, phosphorous, which are not always in accordance with toxic effects of wastewater (YU *et al.*, 2019). On the other hand, toxicity tests can detect the mixture effects of all chemicals in a sample and provide adverse biological effects. Then, as an emerging technology, its emphasis the need to perform toxicity assessment in MFC effluent.

The toxicity of raw wastewater and MFC effluent was evaluated using bioassay with *Daphnia Magna*. The effect of the wastewater was expressed as the immobility of *D. magna* after 48 h of exposure. All the concentrations of raw wastewater were highly toxic to daphnids;

and no organisms were identified with mobility after 48 h (Table 8). Since the raw wastewater mimic the characteristic of a domestic wastewater, the results obtained agree with Liu *et al.* (2022). In addition, the authors suggest that a variety of contaminants, such as volatiles fatty acids (products from fermentation), metals, oxidants, and organics are identified as the major toxicity contributors in WWTPs influent (LIU *et al.*, 2022c).

Table 8 - Results of the toxicity assays considering *Daphnia magna* immobility after 48 h of exposure.

Sample	EC ₅₀ (%)	95% Confidence limits (mg L ⁻¹)	
		Lower	Upper
Raw wastewater	-	-	-
MFC-P effluent	86.09	75.15	98.61
MFC-H effluent	45.89	35.31	59.64

Source: Author.

It is possible to verify that the wastewater toxicity was reduced after MFC treatment, under both scenarios. Similar results were found by Lutterbeck *et al.* (2020) and Marassi *et al.* (2020). The EC₅₀ values indicated that MFC-H effluent was approximately 2 times more toxic than MFC-P, demonstrating that the use of active harvesting scenario increased the effluent toxicity. The wastewater treatment performance was improved with the active harvesting system. However, wastewater treatment does not always reduce the toxicity of the effluent and could increase the toxicity (YU *et al.*, 2019). As the active energy harvesting have the ability to shape the respiration pathway (LOBO; WANG; REN, 2017), it could contribute to the formation of different products compared to MFC-P. Moreover, the synergism between various contaminants present in the effluents may have contributed to the formation of toxic intermediates (FRANÇA FIGUEIREDO *et al.*, 2022; GERBER *et al.*, 2017).

Then, toxicity assays show promise as a complementary approach to chemical analysis to assess the efficacy of wastewater treatment processes in MFC. Moreover, multiple species and different trophic level in toxicity characterization are recommended to track toxicity variations (LIU *et al.*, 2022c; YU *et al.*, 2019).

3.3.4 Conclusion

Compared with using a resistor in MFCs without harvesting usable energy, this study showed that active energy harvesting significantly enhanced electrical energy recovery from synthetic wastewater under continuous flow MFC. The power, current and coulombic efficiency generated by MFC-H were approximately 2.5, 1.7 and 2.4 times higher than MFC-P

respectively. The maximal COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal occurred under active harvesting scenario, achieving 33.00% and 12.91%, respectively. The anaerobic inoculum was a precious source of electrogenic communities and provided a diverse microbial community with a wide range of metabolic capacities. The anode biofilm predominant phylum was Proteobacteria, Chloroflexi, Bacteroidetes, and Firmicutes. *Clostridium* was recognized as potential electroactive bacteria responsible for electricity generation. The toxicity assay demonstrated that the MFC could reduce the effluent toxicity. However, the results indicated the formation of sub-products in MFC-H operation. Therefore, the effluent needs a post-treatment. Integrating MFC and EMBR is suggested as a feasible option for sustainable wastewater treatment.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos realizados neste trabalho de pesquisa mostraram a influência das condições operacionais da célula a combustível microbiana na geração de energia elétrica e no desempenho quanto ao tratamento de efluente. Ademais, sistemas de coleta de energia são potenciais instrumentos para ampliar a geração de energia e possibilitar a integração de CCM em sistemas convencionais de tratamento. Além disso, a partir dos resultados obtidos e da discussão apresentada por este trabalho, pode-se concluir que:

- O inóculo utilizado foi uma fonte rica de microrganismos, o qual permitiu estabelecer um biofilme com características eletroativas e capacidade de degradação de compostos orgânicos em curto período de tempo.
- Maiores TDH permitem a geração de maiores valores de densidade de potência, visto que a comunidade microbiana possui maior intervalo de tempo para degradar os compostos presentes no efluente e transferir os elétrons para o eletrodo;
- A capacidade de tratamento de efluentes é igualmente influenciada pelo TDH, permitindo gerar uma melhor qualidade de efluente quando operada sob maiores TDH;
- O sistema de extração ativa de energia operando sob o ponto máximo de potência permitiu a geração de maiores valores de potência, corrente e eficiência coulômbica, quando comparado a operação com resistores. Ainda permitiu o carregamento de uma bateria, possibilitando a posterior utilização da energia gerada pela CCM-U em situações práticas;
- Quanto a remoção de matéria orgânica, era esperado um melhor desempenho da CCM operando com circuito elétrico, no entanto, se observou uma sutil diferença. Isso pode ser atribuído as condições do meio, principalmente a questões de mistura.
- A condição imposta pelo meio permitiu o desenvolvimento de microrganismos com características eletroativas, como bactérias da família Clostridiceae.
- A CCM-U se mostrou adequada quanto a redução de toxicidade do efluente. No entanto, a maior velocidade das reações sob operação do circuito elétrico pode ter contribuído para formação de subprodutos com potencial efeito tóxico.

4.1 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista os resultados observados na presente pesquisa, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Operar a CCM-U em conjunto com um EBRM. Nesse sentido, a CCM-U atuaria como unidade de tratamento primário e de geração de energia. A energia produzida e armazenada em uma bateria poderá ser descarregada no EMBR. O EMBR será responsável pelo pós-tratamento do efluente da CCM, promovendo a melhoria da qualidade do efluente e atendendo a normativas vigentes.
- Operar a CCM-U com efluente doméstico real, de modo a verificar os efeitos da característica no efluente na geração de energia elétrica;
- Utilizar outras análises metagenômicas que avaliam a função/atividade da comunidade microbiana, tal como *shotgun*, para auxiliar a identificação de gêneros eletroativos e na compreensão das vias metabólicas que ocorrem em uma célula microbiana a combustível.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M.; FERROZ, S.; ALANI, S.; SAYED, E. T.; SHANABLEH, A. Continuous and scalable applications of microbial fuel cells: a critical review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 543–578, 2019.

AHN, Y. Comment on “Sustainable Power Generation in Microbial Fuel Cells Using Bicarbonate Buffer and Proton Transfer Mechanisms”. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 16, p. 6303–6305, 15 ago. 2008.

AHN, Y.; HATZELL, M. C.; ZHANG, F.; LOGAN, B. E. Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater. **Journal of Power Sources**, v. 249, p. 440–445, 1 mar. 2014.

AHN, Y.; LOGAN, B. E. Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 469–475, 2010.

AHN, Y.; LOGAN, B. E. A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 93, n. 5, p. 2241–2248, mar. 2012.

ALARAJ, M.; PARK, J. Do. Net power positive maximum power point tracking energy harvesting system for microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 418, p. 225–232, 1 abr. 2019.

ALARAJ, M.; RADENKOVIC, M.; PARK, J. Do. Intelligent energy harvesting scheme for microbial fuel cells: Maximum power point tracking and voltage overshoot avoidance. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 726–732, 28 fev. 2017.

AN, B. M.; SEO, S. ju; HIDAYAT, S.; PARK, J. Y. Treatment of ethanolamine and electricity generation using a scaled-up single-chamber microbial fuel cell. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 1–6, 25 jan. 2020.

ANGELAALINCY, M. J.; NAVANIETHA KRISHNARAJ, R.; SHAKAMBARI, G.; ASHOKKUMAR, B.; KATHIRESAN, S.; VARALAKSHMI, P. Biofilm Engineering Approaches for Improving the Performance of Microbial Fuel Cells and Bioelectrochemical Systems. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, p. 63, 5 jul. 2018.

ASIF, M. B.; MAQBOOL, T.; ZHANG, Z. Electrochemical membrane bioreactors: State-of-the-art and future prospects. **Science of the Total Environment**, v. 741, 1 nov. 2020.

BAGCHI, S.; BEHERA, M. Evaluation of the effect of anolyte recirculation and anolyte pH on the performance of a microbial fuel cell employing ceramic separator. **Process Biochemistry**, v. 102, p. 207–212, 1 mar. 2021.

BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3298–3304, 2010.

BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 434–439, 2011.

BATTISTELLI, A. A.; BELLI, T. J.; COSTA, R. E.; JUSTINO, N. M.; SILVEIRA, D. D.; LOBO-RECIO, M. A.; LAPOLLI, F. R. Application of low-density electric current to performance improvement of membrane bioreactor treating raw municipal wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 8, p. 3949–3960, 1 ago. 2018a.

BATTISTELLI, A. A.; COSTA, R. E.; JUSTINO, N. M.; SILVEIRA, D. D.; LOBO-RECIO, M. Á.; BELLI, T. J.; LAPOLLI, F. R. Effect of Hydraulic Retention Time on Treatment Performance in an Anoxic/Oxic Electro-Membrane Bioreactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 144, n. 11, p. 04018111, 1 nov. 2018b.

BATTISTELLI, A. A.; DA COSTA, R. E.; DALRI-CECATO, L.; JOSÉ BELLI, T.; LAPOLLI, F. R. Effects of electrochemical processes application on the modification of mixed liquor characteristics of an electro-membrane bioreactor (e-MBR). **Water Science and Technology**, v. 78, n. 11, p. 2364–2373, 2018c.

BEHERA, M.; GHANGREKAR, M. M. Optimization of Operating Conditions for Maximizing Power Generation and Organic Matter Removal in Microbial Fuel Cell. **Journal of Environmental Engineering**, v. 143, n. 4, p. 04016090, 2016.

BELLI, T. J.; BATTISTELLI, A. A.; BASSIN, J. P.; AMARAL, M. C. S.; LAPOLLI, F. R. Effect of solids retention time on membrane fouling in a membrane bioreactor treating municipal wastewater. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 157–168, 1 jan. 2019.

BELLI, T. J.; BERNARDELLI, J. K. B.; DA COSTA, R. E.; BASSIN, J. P.; AMARAL, M. C. S.; LAPOLLI, F. R. Effect of solids retention time on nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in a sequencing batch membrane bioreactor. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 7, p. 806–815, 3 abr. 2017.

BIRD, H.; HEIDRICH, E. S.; LEICESTER, D. D.; THEODOSIOU, P. Pilot-scale Microbial Fuel Cells (MFCs): A meta-analysis study to inform full-scale design principles for optimum wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 346, p. 131227, 20 abr. 2022.

BLATTER, M.; DELABAYS, L.; FURRER, C.; HUGUENIN, G.; CACHELIN, C. P.; FISCHER, F. Stretched 1000-L microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 483, p. 229130, 31 jan. 2021.

BOAS, J. V.; OLIVEIRA, V. B.; SIMÕES, M.; PINTO, A. M. F. R. Review on microbial fuel cells applications, developments and costs. **Journal of Environmental Management**, v. 307, p. 114525, 1 abr. 2022.

BOLYEN, E.; et al. Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2. **Nature Biotechnology** 2019 37:8, v. 37, n. 8, p. 852–857, 24 jul. 2019.

- BORJAS, Z.; ESTEVE-NÚÑEZ, A.; ORTIZ, J. M. Strategies for merging microbial fuel cell technologies in water desalination processes: Start-up protocol and desalination efficiency assessment. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 519–528, 15 jul. 2017.
- CABRERA, J.; DAI, Y.; IRFAN, M.; LI, Y.; GALLO, F.; ZHANG, P.; ZONG, Y.; LIU, X. Novel continuous up-flow MFC for treatment of produced water: Flow rate effect, microbial community, and flow simulation. **Chemosphere**, v. 289, p. 133186, 1 fev. 2022.
- CAI, T.; MENG, L.; CHEN, G.; XI, Y.; JIANG, N.; SONG, J.; ZHENG, S.; LIU, Y.; ZHEN, G.; HUANG, M. Application of advanced anodes in microbial fuel cells for power generation: A review. **Chemosphere**, v. 248, 2020.
- CAMPANA, P. E.; MAINARDIS, M.; MORETTI, A.; COTTES, M. 100% renewable wastewater treatment plants: Techno-economic assessment using a modelling and optimization approach. **Energy Conversion and Management**, v. 239, p. 114214, 1 jul. 2021.
- CANO, V.; CANO, J.; NUNES, S. C.; NOLASCO, M. A. Electricity generation influenced by nitrogen transformations in a microbial fuel cell: assessment of temperature and external resistance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110590, 1 abr. 2021.
- CAO, Y.; MU, H.; LIU, W.; ZHANG, R.; GUO, J.; XIAN, M.; LIU, H. Electricigens in the anode of microbial fuel cells: Pure cultures versus mixed communities. **Microbial Cell Factories**, v. 18, n. 1, p. 1–14, 19 fev. 2019.
- CAPORASO, J. G.; LAUBER, C. L.; WALTERS, W. A.; BERG-LYONS, D.; HUNTLEY, J.; FIERER, N.; OWENS, S. M.; BETLEY, J.; FRASER, L.; BAUER, M.; GORMLEY, N.; GILBERT, J. A.; SMITH, G.; KNIGHT, R. Ultra-high-throughput microbial community analysis on the Illumina HiSeq and MiSeq platforms. **The ISME Journal** 2012 6:8, v. 6, n. 8, p. 1621–1624, 8 mar. 2012.
- CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P. M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 1 out. 2011.
- CHEN, S.; PATIL, S. A.; BROWN, R. K.; SCHRÖDER, U. Strategies for optimizing the power output of microbial fuel cells: Transitioning from fundamental studies to practical implementation. **Applied Energy**, v. 233–234, p. 15–28, 1 jan. 2019.
- CHENG, B.; WANG, J.; LIU, W.; CUI, Z.; BI, F.; JIA, H.; ZHANG, H. Membrane fouling reduction in a cost-effective integrated system of microbial fuel cell and membrane bioreactor. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 3, p. 653–661, 2017.
- CHENG, C.; HE, Q.; ZHANG, J.; CHEN, B.; PAVLOSTATHIS, S. G. Is the role of aerobic methanotrophs underestimated in methane oxidation under hypoxic conditions? **Science of The Total Environment**, v. 833, p. 155244, 10 ago. 2022.
- CHENG, S.; LIU, H.; LOGAN, B. E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 3, p.

489–494, 2006.

CIRIK, K. Optimization of bioelectricity generation in fed-batch microbial fuel cell: Effect of electrode material, initial substrate concentration, and cycle time. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 173, n. 1, p. 205–214, 18 mar. 2014.

COBY, A. J.; PICARDAL, F.; SHELOBOLINA, E.; XU, H.; RODEN, E. E. Repeated anaerobic microbial redox cycling of iron. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 17, p. 6036–6042, 1 set. 2011.

COSTA, R. E.; BATTISTELLI, A. A.; BERNARDELLI, J. K. B.; BASSIN, J. P.; BELLI, T. J.; LAPOLLI, F. R. Assessing the performance and microbial community of hybrid moving bed and conventional membrane bioreactors treating municipal wastewater. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 40, n. 6, p. 716–729, 8 mar. 2019.

CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; NOSEK, D. Biological release of phosphorus is more efficient from activated than from aerobic granular sludge. **Scientific Reports 2020 10:1**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 6 jul. 2020.

D'ANGELO, A.; MATEO, S.; SCIALDONE, O.; CAÑIZARES, P.; FERNANDEZ-MORALES, F. J.; RODRIGO, M. A. Optimization of the performance of an air–cathode MFC by changing solid retention time. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 7, p. 1746–1755, 2017.

DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; SATYAKAM, R.; SRIVASTAVA, P.; KHAN, S.; PANDEY, H. N. On-Site Sanitary Wastewater Treatment System Using 720-L Stacked Microbial Fuel Cell: Case Study. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 24, n. 3, p. 1–7, 2020.

DESANTIS, T. Z.; HUGENHOLTZ, P.; LARSEN, N.; ROJAS, M.; BRODIE, E. L.; KELLER, K.; HUBER, T.; DALEVI, D.; HU, P.; ANDERSEN, G. L. Greengenes, a chimera-checked 16S rRNA gene database and workbench compatible with ARB. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 7, p. 5069–5072, jul. 2006.

DING, W.; CHENG, S.; YU, L.; HUANG, H. Effective swine wastewater treatment by combining microbial fuel cells with flocculation. **Chemosphere**, v. 182, p. 567–573, 2017.

DINH, K. L.; WANG, C. T.; DAI, H. N.; TRAN, V. M.; LE, M. L. P.; SALADAGA, I. A.; LIN, Y. A. Lactate and acetate applied in dual-chamber microbial fuel cells with domestic wastewater. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 7, p. 10655–10666, 10 jun. 2021.

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

DUTTA, A.; JACOB, C. A.; DAS, P.; CORTON, E.; STOM, D.; BARBORA, L.; GOSWAMI, P. A review on power management systems: An electronic tool to enable microbial fuel cells for powering range of electronic appliances. **Journal of Power Sources**,

v. 517, p. 230688, 1 jan. 2022.

DWIVEDI, K. A.; HUANG, S. J.; WANG, C. T.; KUMAR, S. Fundamental understanding of microbial fuel cell technology: Recent development and challenges. **Chemosphere**, v. 288, p. 132446, 1 fev. 2022.

ELMEKAWY, A.; HEGAB, H. M.; DOMINGUEZ-BENETTON, X.; PANT, D. Internal resistance of microfluidic microbial fuel cell: Challenges and potential opportunities. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 672–682, 1 ago. 2013.

ENSANO, B. M. B.; BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; DE LUNA, M. D. G.; BALLESTEROS, F. C. Combination of electrochemical processes with membrane bioreactors for wastewater treatment and fouling Control: A review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. AUG, 2016.

ENVIRONMENTAL CANADA. Guidance document on statistical methods for environmental toxicity tests. **Environmental Protection Series, EPS 1/RM/46, 2005 with 2007 updates**, 2007.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; GUILLEN-ALONSO, Y.; MORALES-MORALES, C.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L.; BAHENA-BAHENA, E. O.; GUADARRAMA-PÉREZ, O.; LOYOLA-MORALES, F. Performance of air-cathode stacked microbial fuel cells systems for wastewater treatment and electricity production. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 3, p. 683–693, 31 jul. 2017.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; HERNÁNDEZ-ROMANO, J.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L.; GUILLÉN GARCÉS, R. A.; BAHENA-BAHENA, E. O.; GUADARRAMA-PÉREZ, O.; MOELLER CHAVEZ, G. E. Domestic wastewater treatment and power generation in continuous flow air-cathode stacked microbial fuel cell: Effect of series and parallel configuration. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 232–241, 15 maio 2018.

FADZLI, F. S.; BHAWANI, S. A.; MOHAMMAD, R. E. A. Microbial Fuel Cell: Recent Developments in Organic Substrate Use and Bacterial Electrode Interaction. **Journal of Chemistry**, v. 2021, p. 1–16, 2021.

FLIMBAN, S. G. A. A.; ISMAIL, I. M. I. I.; KIM, T. Overview of recent advancements in the microbial fuel cell from fundamentals to applications: Design, major elements, and scalability. **Energies**, v. 12, n. 17, p. 3390, 3 set. 2019.

FLIMBAN, S. G. A.; HASSAN, S. H. A.; RAHMAN, M. M.; OH, S. E. The effect of Nafion membrane fouling on the power generation of a microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 25, p. 13643–13651, 7 maio 2020.

FRANÇA FIGUEIREDO, F.; KAROLINY FORMICOLI DE SOUZA FREITAS, T.; GONÇALVES DIAS, G.; CESAR LOPES GERALDINO, H.; PAULA JAMBERS SCANDELAI, A.; JUNKES VILVERT, A.; CARLA GARCIA, J. Textile-effluent treatment using Aloe vera mucilage as a natural coagulant prior to a photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113948, 1 ago. 2022.

FRANKS, A. E.; NEVIN, K. P.; JIA, H.; IZALLALEN, M.; WOODARD, T. L.; LOVLEY,

D. R. Novel strategy for three-dimensional real-time imaging of microbial fuel cell communities: Monitoring the inhibitory effects of proton accumulation within the anode biofilm. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 1, p. 113–119, 10 dez. 2009..

FU, B.; XU, T.; GUO, X.; LIANG, P.; HUANG, X.; ZHANG, X. Optimization and simulation of a carbon-based flow-through composite anode configuration to enhance power generation and improve effluent quality simultaneously for microbial fuel cells. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 542–551, 2019.

FUENTES, A.; LLORENS, M.; SÁEZ, J.; AGUILAR, M. I.; PÉREZ-MARÍN, A. B.; ORTUÑO, J. F.; MESEGUER, V. F. Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges. **Environmental Pollution**, v. 143, n. 2, p. 355–360, 1 set. 2006.

GADKARI, S.; FONTMORIN, J. M.; YU, E.; SADHUKHAN, J. Influence of temperature and other system parameters on microbial fuel cell performance: Numerical and experimental investigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, p. 124176, 15 maio 2020.

GERBER, M. D.; LUCIA, T.; CORREA, L.; NETO, J. E. P.; CORREA, É. K. Phytotoxicity of effluents from swine slaughterhouses using lettuce and cucumber seeds as bioindicators. **Science of The Total Environment**, v. 592, p. 86–90, 15 ago. 2017.

GOSWAMI, R.; MISHRA, V. K. A review of design, operational conditions and applications of microbial fuel cells. **Biofuels**, v. 9, n. 2, p. 203–220, 2018.

GUL, H.; RAZA, W.; LEE, J.; AZAM, M.; ASHRAF, M.; KIM, K.-H. Progress in microbial fuel cell technology for wastewater treatment and energy harvesting. **Chemosphere**, v. 281, p. 130828, 1 out. 2021.

HAMDAN, H. Z.; SALAM, D. A. Response of sediment microbial communities to crude oil contamination in marine sediment microbial fuel cells under ferric iron stimulation. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114658, 1 ago. 2020.

HAYS, S.; ZHANG, F.; LOGAN, B. E. Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 20, p. 8293–8300, 15 out. 2011.

HE, J.; XIN, X.; PEI, Z.; CHEN, L.; CHU, Z.; ZHAO, M.; WU, X.; LI, B.; TANG, X.; XIAO, X. Microbial profiles associated improving bioelectricity generation from sludge fermentation liquid via microbial fuel cells with adding fruit waste extracts. **Bioresource Technology**, v. 337, p. 125452, 1 out. 2021.

HEMALATHA, M.; SHANTHI SRAVAN, J.; VENKATA MOHAN, S. Self-induced bioelectro-potential influence on sulfate removal and desalination in microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 309, p. 123326, 1 ago. 2020.

HIEGEMANN, H.; LITTFINSKI, T.; KRIMMLER, S.; LÜBKEN, M.; KLEIN, D.; SCHMELZ, K. G.; OOMS, K.; PANT, D.; WICHERN, M. Performance and inorganic fouling of a submersible 255 L prototype microbial fuel cell module during continuous long-term operation with real municipal wastewater under practical conditions. **Bioresource**

Technology, v. 294, p. 122227, 1 dez. 2019.

HOU, B.; LIU, X.; ZHANG, R.; LI, Y.; LIU, P.; LU, J. Investigation and evaluation of membrane fouling in a microbial fuel cell-membrane bioreactor systems (MFC-MBR). **Science of The Total Environment**, v. 814, p. 152569, 25 mar. 2022.

HOU, D.; LU, L.; SUN, D.; GE, Z.; HUANG, X.; CATH, T. Y.; REN, Z. J. Microbial electrochemical nutrient recovery in anaerobic osmotic membrane bioreactors. **Water Research**, v. 114, p. 181–188, 2017.

HUBENOVA, Y.; BORISOV, G.; SLAVCHEVA, E.; MITOV, M. Gram-positive bacteria covered bioanode in a membrane-electrode assembly for use in bioelectrochemical systems. **Bioelectrochemistry**, v. 144, p. 108011, 1 abr. 2022.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Novel electrokinetic approach reduces membrane fouling. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6358–6366, 2013.

IBRAHIM, R. S. B.; ZAINON NOOR, Z.; BAHARUDDIN, N. H.; AHMAD MUTAMIM, N. S.; YUNIARTO, A. Microbial Fuel Cell Membrane Bioreactor in Wastewater Treatment, Electricity Generation and Fouling Mitigation. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 10, p. 1908–1921, 2020.

JIANG, Q.; XING, D.; SUN, R.; ZHANG, L.; FENG, Y.; REN, N. Anode biofilm communities and the performance of microbial fuel cells with different reactor configurations. **RSC Advances**, v. 6, n. 88, p. 85149–85155, 2016.

KAUR, R.; MARWAHA, A.; CHHABRA, V. A.; KIM, K. H.; TRIPATHI, S. K. Recent developments on functional nanomaterial-based electrodes for microbial fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, n. November 2019, p. 109551, 2020.

KIM, J. R.; PREMIER, G. C.; HAWKES, F. R.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 2, p. 393–399, 15 fev. 2009.

KIM, K. Y.; YANG, W.; EVANS, P. J.; LOGAN, B. E. Continuous treatment of high strength wastewaters using air-cathode microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 96–101, 1 dez. 2016.

KIM, K. Y.; YANG, W.; LOGAN, B. E. Impact of electrode configurations on retention time and domestic wastewater treatment efficiency using microbial fuel cells. **Water Research**, v. 80, p. 41–46, 2015.

KOFFI, N. J.; OKABE, S. High voltage generation from wastewater by microbial fuel cells equipped with a newly designed low voltage booster multiplier (LVBM). **Scientific Reports** 2020 10:1, v. 10, n. 1, p. 1–9, 4 nov. 2020.

KOUZUMA, A.; MENG, X. Y.; KIMURA, N.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, K. Disruption of the putative cell surface polysaccharide biosynthesis Gene SO3177 in *Shewanella oneidensis* MR-1 enhances adhesion to electrodes and current generation in microbial fuel cells. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 13, p. 4151–4157,

jul. 2010.

KRZEMINSKI, P.; LEVERETTE, L.; MALAMIS, S.; KATSOU, E. Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 527, p. 207–227, 1 abr. 2017.

KUMAR, S. S.; KUMAR, V.; MALYAN, S. K.; SHARMA, J.; MATHIMANI, T.; MASKARENJ, M. S.; GHOSH, P. C.; PUGAZHENDHI, A. Microbial fuel cells (MFCs) for bioelectrochemical treatment of different wastewater streams. **Fuel**, v. 254, n. February, p. 115526, 2019.

LECUYER, S.; RUSCONI, R.; SHEN, Y.; FORSYTH, A.; VLAMAKIS, H.; KOLTER, R.; STONE, H. A. Shear Stress Increases the Residence Time of Adhesion of *Pseudomonas aeruginosa*. **Biophysical Journal**, v. 100, n. 2, p. 341–350, 19 jan. 2011.

LEE, H. S. Electrokinetic analyses in biofilm anodes: Ohmic conduction of extracellular electron transfer. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 509–514, 1 maio 2018.

LEIVA, A. M.; ALBARRÁN, A.; LÓPEZ, D.; VIDAL, G. Evaluation of phytotoxicity of effluents from activated sludge and constructed wetland system for wastewater reuse. **Water Science and Technology**, v. 79, n. 4, p. 656–667, 15 fev. 2019.

LEIVA, E.; LEIVA-ARAVENA, E.; RODRÍGUEZ, C.; SERRANO, J.; VARGAS, I. Arsenic removal mediated by acidic pH neutralization and iron precipitation in microbial fuel cells. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 471–481, 15 dez. 2018.

LI, L.; DONG, Y.; QIAN, G.; HU, X.; YE, L. Performance and microbial community analysis of bio-electrocoagulation on simultaneous nitrification and denitrification in submerged membrane bioreactor at limited dissolved oxygen. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 168–176, 1 jun. 2018.

LI, L. H.; SUN, Y. M.; YUAN, Z. H.; KONG, X. Y.; LI, Y. Effect of temperature change on power generation of microbial fuel cell. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2013.828101>, v. 34, n. 13–14, p. 1929–1934, 1 jul. 2013.

LI, M.; ZHANG, Q. Study on high concentration emulsion wastewater treatment from steel cold-rolling mill by the new integrated treatment processes. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 19, n. 6, p. 1094–1098, 2010.

LI, N.; WAN, Y.; WANG, X. Nutrient conversion and recovery from wastewater using electroactive bacteria. **Science of the Total Environment**, v. 706, p. 135690, 1 mar. 2020.

LI, T.; CAI, Y.; YANG, X. L.; WU, Y.; YANG, Y. L.; SONG, H. L. Microbial fuel cell-membrane bioreactor integrated system for wastewater treatment and bioelectricity production: Overview. **Journal of Environmental Engineering (United States)**, v. 146, n. 1, 2020.

LI, W. W.; YU, H. Q.; RITTMANN, B. E. Chemistry: Reuse water pollutants. **Nature** **2015** **528:7580**, v. 528, n. 7580, p. 29–31, 2 dez. 2015.

LIANG, P.; HUANG, X.; FAN, M.-Z.; CAO, X.-X.; WANG, C. Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 77, n. 3, p. 551–558, 26 set. 2007.

LIANG, Y.; FENG, H.; SHEN, D.; LONG, Y.; LI, N.; ZHOU, Y.; YING, X.; GU, Y.; WANG, Y. Metal-based anode for high performance bioelectrochemical systems through photo-electrochemical interaction. **Journal of Power Sources**, v. 324, p. 26–32, 30 ago. 2016.

LIN, B.; LU, Y. Bacterial and archaeal guilds associated with electrogenesis and methanogenesis in paddy field soil. **Geoderma**, v. 259–260, p. 362–369, 1 dez. 2015.

LINARES, R. V.; DOMÍNGUEZ-MALDONADO, J.; RODRÍGUEZ-LEAL, E.; PATRÓN, G.; CASTILLO-HERNÁNDEZ, A.; MIRANDA, A.; ROMERO, D. D.; MORENO-CERVERA, R.; CAMARA-CHALE, G.; BORROTO, C. G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Scale up of Microbial Fuel Cell Stack System for Residential Wastewater Treatment in Continuous Mode Operation. **Water**, v. 11, n. 217, 28 jan. 2019.

LIU, H.; CHENG, S.; HUANG, L.; LOGAN, B. E. Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 179, n. 1, p. 274–279, 15 abr. 2008a.

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

LIU, L.; LU, Y.; YUAN, J.; ZHU, H.; HUANG, S.; YANG, B.; XIONG, J.; FENG, Z. Effects of chloramphenicol on denitrification in single-chamber microbial fuel cell: Comprehensive performance and bacterial community structure. **Biochemical Engineering Journal**, v. 182, p. 108429, 1 maio 2022a.

LIU, Q.; LI, R.; DERELI, R. K.; FLYNN, D.; CASEY, E. Water resource recovery facilities as potential energy generation units and their dynamic economic dispatch. **Applied Energy**, v. 318, p. 119199, 15 jul. 2022b.

LIU, W.; JIA, H.; WANG, J.; ZHANG, H.; XIN, C.; ZHANG, Y. Microbial fuel cell and membrane bioreactor coupling system: recent trends. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 23631–23644, 1 ago. 2018.

LIU, W. P.; ZHAO, M. Z.; YIN, X. F. Copper-containing wastewater treatment and copper recovery by using a continuous flow microbial fuel cell. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 1., 2018, [...]. Institute of Physics Publishing, 2018. v. 191, p. 12074.

LIU, Y.; HARNISCH, F.; FRICKE, K.; SIETMANN, R.; SCHRÖDER, U. Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 4, p. 1006–1011, 1 dez. 2008b.

LIU, Y.; LI, F.; LI, H.; TONG, Y.; LI, W.; XIONG, J.; YOU, J. Bioassay-based identification and removal of target and suspect toxicants in municipal wastewater: Impacts of chemical

properties and transformation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 437, p. 129426, 5 set. 2022c.

LOBO, F. L.; WANG, H.; HUGGINS, T.; ROSENBLUM, J.; LINDEN, K. G.; REN, Z. J. Low-energy hydraulic fracturing wastewater treatment via AC powered electrocoagulation with biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 180–184, 15 maio 2016.

LOBO, F. L.; WANG, X.; REN, Z. J. Energy harvesting influences electrochemical performance of microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 356–364, 15 jul. 2017.

LOGAN, B. E. **Microbial Fuel Cells**. 1. ed. Hoboken: Wiley, 2008. 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.

LOGAN, B. E.; MURANO, C.; SCOTT, K.; GRAY, N. D.; HEAD, I. M. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 942–952, 1 mar. 2005.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. **Trends in Microbiology**, v. 14, n. 12, p. 512–518, 1 dez. 2006.

LOGAN, B. E.; ROSSI, R.; RAGAB, A.; SAIKALY, P. E. Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. **Nature Reviews Microbiology**, v. 17, n. 5, p. 307–319, 2019.

LOGAN, B. E.; ZIKMUND, E.; YANG, W.; ROSSI, R.; KIM, K.-Y.; SAIKALY, P. E.; ZHANG, F. Impact of Ohmic Resistance on Measured Electrode Potentials and Maximum Power Production in Microbial Fuel Cells. **Environmental Science and Technology**, v. 52, p. 8977–8985, 2018.

LONGO, S.; D'ANTONI, B. M.; BONGARDS, M.; CHAPARRO, A.; CRONRATH, A.; FATONE, F.; LEMA, J. M.; MAURICIO-IGLESIAS, M.; SOARES, A.; HOSPIDO, A. Monitoring and diagnosis of energy consumption in wastewater treatment plants. A state of the art and proposals for improvement. **Applied Energy**, v. 179, p. 1251–1268, 1 out. 2016.

LU, L.; LOBO, F. L.; XING, D.; REN, Z. J. Active harvesting enhances energy recovery and function of electroactive microbiomes in microbial fuel cells. **Applied Energy**, v. 247, p. 492–502, 1 ago. 2019.

LU, L.; XING, D.; REN, Z. J. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 115–121, 1 nov. 2015.

LUO, Y.; LIANG, J.; ZENG, G.; CHEN, M.; MO, D.; LI, G.; ZHANG, D. Seed germination test for toxicity evaluation of compost: Its roles, problems and prospects. **Waste Management**, v. 71, p. 109–114, 1 jan. 2018.

LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, Ê. L.; SANCHEZ-BARRIOS, A.; SILVEIRA, E. O.; LAYTON, D.; RIEGER, A.; LOBO, E. A. Toxicity evaluation of hospital laundry wastewaters treated by microbial fuel cells and constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 729, 10 ago. 2020.

LYON, D. Y.; BURET, F.; VOGEL, T. M.; MONIER, J. M. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. **Bioelectrochemistry**, v. 78, n. 1, p. 2–7, 1 abr. 2010.

LYU, J.; PARK, J.; KUMAR PANDEY, L.; CHOI, S.; LEE, H.; DE SAEGER, J.; DEPUYDT, S.; HAN, T. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 225–232, 1 mar. 2018.

MA, D.; JIANG, Z. H.; LAY, C. H.; ZHOU, D. Electricity generation from swine wastewater in microbial fuel cell: Hydraulic reaction time effect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 46, p. 21820–21826, 14 dez. 2016.

MAKTABIFARD, M.; ZABOROWSKA, E.; MAKINIA, J. Achieving energy neutrality in wastewater treatment plants through energy savings and enhancing renewable energy production. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 17, n. 4, p. 655–689, 1 dez. 2018.

MALEKMOHAMMADI, S.; MIRBAGHERI, S. A. A review of the operating parameters on the microbial fuel cell for wastewater treatment and electricity generation. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 6, p. 1309–1323, 15 set. 2021.

MARASSI, R. J.; LÓPEZ, M. B. G.; QUEIROZ, L. G.; SILVA, D. C. V. R.; DA SILVA, F. T.; DE PAIVA, T. C. B.; SILVA, G. C. Efficient dairy wastewater treatment and power production using graphite cylinders electrodes as a biofilter in microbial fuel cell. **Biochemical Engineering Journal**, v. 178, p. 108283, 1 jan. 2022.

MARASSI, R. J.; QUEIROZ, L. G.; SILVA, D. C. V. R.; DOS SANTOS, F. S.; SILVA, G. C.; DE PAIVA, T. C. B. Long-term performance and acute toxicity assessment of scaled-up air–cathode microbial fuel cell fed by dairy wastewater. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 43, n. 9, p. 1561–1571, 1 set. 2020a.

MARASSI, R. J.; QUEIROZ, L. G.; SILVA, D. C. V. R.; SILVA, F. T. da; SILVA, G. C.; PAIVA, T. C. B. d. Performance and toxicity assessment of an up-flow tubular microbial fuel cell during long-term operation with high-strength dairy wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120882, 20 jun. 2020b.

MATEO, S.; ZAMORANO-LÓPEZ, N.; BORRAS, L.; FERNANDEZ-MORALES, F. J.; CAÑIZARES, P.; SECO, A.; RODRIGO, M. Effect of sludge age on microbial consortia developed in MFCs. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 5, p. 1290–1299, 2018.

MEI, X.; LU, B.; YAN, C.; GU, J.; REN, N.; REN, Z. J.; XING, D. The interplay of active energy harvesting and wastewater organic loading regulates fermentation products and microbiomes in microbial fuel cells. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 183, p.

106366, 1 ago. 2022.

MEI, X.; WANG, H.; HOU, D.; LOBO, F. L.; XING, D.; REN, Z. J. Shipboard bilge water treatment by electrocoagulation powered by microbial fuel cells. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 13, n. 4, 2019.

MEI, X.; XING, D.; YANG, Y.; LIU, Q.; ZHOU, H.; GUO, C.; REN, N. Adaptation of microbial community of the anode biofilm in microbial fuel cells to temperature. **Bioelectrochemistry**, v. 117, p. 29–33, 1 out. 2017.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery**. Boston: McGraw-Hi, 2014.

MIN, B.; CHENG, S.; LOGAN, B. E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1675–1686, 1 maio 2005.

MIN, B.; LOGAN, B. E. Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 38, n. 21, p. 5809–5814, 2004.

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, 1 ago. 2012.

MIN, T.; LUO, T.; CHEN, L.; LU, W.; WANG, Y.; CHENG, L.; RU, S.; LI, J. Effect of dissolved organic matter on the phytoremediation of Cd-contaminated soil by cotton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 226, p. 112842, 15 dez. 2021.

MORRIS, J. M.; JIN, S. Influence of NO₃ and SO₄ on power generation from microbial fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1–3, p. 127–130, 1 nov. 2009.

MOTOYAMA, A.; ICHIHASHI, O.; HIROOKA, K. Is ammonia volatilization a main mechanism of ammonia loss in single-chamber microbial fuel cells? **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 3, p. 781–786, 1 mar. 2021.

MOUSAZADEH, M.; NAGHDALI, Z.; AL-QODAH, Z.; ALIZADEH, S. M.; KARAMATI NIARAGH, E.; MALEKMOHAMMADI, S.; NIDHEESH, P. V.; ROBERTS, E. P. L.; SILLANPÄÄ, M.; MAHDI EMAMJOMEH, M. A systematic diagnosis of state of the art in the use of electrocoagulation as a sustainable technology for pollutant treatment: An updated review. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 47, p. 101353, 1 out. 2021.

MUKHERJEE, A.; PATEL, V.; SHAH, M. T.; JADHAV, D. A.; MUNSHI, N. S.; CHENDAKE, A. D.; PANT, D. Effective power management system in stacked microbial fuel cells for onsite applications. **Journal of Power Sources**, v. 517, p. 230684, 1 jan. 2022.

MUKHERJEE, A.; ZAVERI, P.; PATEL, R.; SHAH, M. T.; MUNSHI, N. S. Optimization of microbial fuel cell process using a novel consortium for aromatic hydrocarbon bioremediation and bioelectricity generation. **Journal of Environmental Management**, v. 298, p. 113546, 15 nov. 2021.

MUKHERJEE, M.; ZAIDEN, N.; TENG, A.; HU, Y.; CAO, B. Shewanella biofilm development and engineering for environmental and bioenergy applications. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 59, p. 84–92, 1 dez. 2020.

MUNOZ-CUPA, C.; HU, Y.; XU, C.; BASSI, A. An overview of microbial fuel cell usage in wastewater treatment, resource recovery and energy production. **Science of the Total Environment**, v. 754, p. 142429, 1 fev. 2021.

NAM, J. Y.; KIM, H. W.; LIM, K. H.; SHIN, H. S.; LOGAN, B. E. Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 5, p. 1155–1159, 15 jan. 2010.

NANDY, A.; KUMAR, V.; MONDAL, S.; DUTTA, K.; SALAH, M.; KUNDU, P. P. Performance evaluation of microbial fuel cells: effect of varying electrode configuration and presence of a membrane electrode assembly. **New Biotechnology**, v. 32, n. 2, p. 272–281, 25 mar. 2015.

NATH, D.; CHAKRABORTY, I.; GHANGREKAR, M. M. Methanogenesis inhibitors used in bio-electrochemical systems: A review revealing reality to decide future direction and applications. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124141, 1 jan. 2021.

NAWAZ, A.; UL HAQ, I.; QAISAR, K.; GUNES, B.; RAJA, S. I.; MOHYUDDIN, K.; AMIN, H. Microbial fuel cells: Insight into simultaneous wastewater treatment and bioelectricity generation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 161, p. 357–373, 1 maio 2022.

NEVIN, K. P.; RICHTER, H.; COVALLA, S. F.; JOHNSON, J. P.; WOODARD, T. L.; ORLOFF, A. L.; JIA, H.; ZHANG, M.; LOVLEY, D. R. Power output and columbic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells. **Environmental Microbiology**, v. 10, n. 10, p. 2505–2514, 1 out. 2008.

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

NI, H.; WANG, K.; LV, S.; WANG, X.; ZHUO, L.; ZHANG, J. Effects of Concentration Variations on the Performance and Microbial Community in Microbial Fuel Cell Using Swine Wastewater. **Energies**, v. 13, n. 9, p. 2231, 3 maio 2020.

NIMJE, V. R.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. C.; CHEN, H. R.; TSENG, M. J.; JEAN, J. S.; CHANG, Y. F. Glycerol degradation in single-chamber microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2629–2634, 1 fev. 2011.

NovoCell.

OBILEKE, K. C.; ONYEAKA, H.; MEYER, E. L.; NWOKOLO, N. Microbial fuel cells, a renewable energy technology for bio-electricity generation: A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 125, p. 107003, 1 abr. 2021.

OON, Y. L.; ONG, S. A.; HO, L. N.; WONG, Y. S.; OON, Y. S.; LEHL, H. K.; THUNG, W.

E. Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 270–275, 1 jun. 2015.

OPOKU, P. A.; JINGYU, H.; YI, L.; GUANG, L.; NORGBEY, E. Scaled-up multi-anode shared cathode microbial fuel cell for simultaneous treatment of multiple real wastewaters and power generation. **Chemosphere**, v. 299, p. 134401, 1 jul. 2022.

PABI, S.; REEKIE, L.; AMARNATH, A.; GOLDSTEIN, R. **Electricity Use and Management in the Municipal Water Supply and Wastewater Industries**. Palo Alto: Electric Power Research Institute, 2013. 194 p.

PALANISAMY, G.; JUNG, H. Y.; SADHASIVAM, T.; KURKURI, M. D.; KIM, S. C.; ROH, S. H. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, p. 598–621, 2019.

PANNELL, T. C.; GOUD, R. K.; SCHELL, D. J.; BOROLE, A. P. Effect of fed-batch vs. continuous mode of operation on microbial fuel cell performance treating biorefinery wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 85–94, 15 dez. 2016.

PARK, J.; YOON, J. hyun; DEPUYDT, S.; OH, J. W.; JO, Y. min; KIM, K.; BROWN, M. T.; HAN, T. The sensitivity of an hydroponic lettuce root elongation bioassay to metals, phenol and wastewaters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 147–153, 1 abr. 2016.

PARK, Y.; CHO, H.; YU, J.; MIN, B.; KIM, H. S.; KIM, B. G.; LEE, T. Response of microbial community structure to pre-acclimation strategies in microbial fuel cells for domestic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 176–183, 1 jun. 2017.

PARK, Y.; YU, J.; NGUYEN, V. K.; PARK, S.; KIM, J.; LEE, T. Understanding complete ammonium removal mechanism in single-chamber microbial fuel cells based on microbial ecology. **Science of The Total Environment**, v. 764, p. 144231, 10 abr. 2021.

PASTERNAK, G.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. Dynamic evolution of anodic biofilm when maturing under different external resistive loads in microbial fuel cells. Electrochemical perspective. **Journal of Power Sources**, v. 400, p. 392–401, 1 out. 2018.

PASUPULETI, S. B.; SRIKANTH, S.; VENKATA MOHAN, S.; PANT, D. Continuous mode operation of microbial fuel cell (MFC) stack with dual gas diffusion cathode design for the treatment of dark fermentation effluent. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 36, p. 12424–12435, 28 set. 2015.

PENTEADO, E. D.; FERNANDEZ-MARCHANTE, C. M.; ZAIAT, M.; CAÑIZARES, P.; GONZALEZ, E. R.; RODRIGO, M. A. Influence of sludge age on the performance of MFC treating winery wastewater. **Chemosphere**, v. 151, p. 163–170, 1 maio 2016.

PERAZZOLI, S. **Célula Microbiana de Dessalinização com Biocátodo Anódico para simultânea remoção de carbono e nitrogênio, geração de bioeletricidade e dessalinização**. 2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis, 2018.

PRAKASH, G. K. S.; VIVA, F. A.; BRETSCHEGER, O.; YANG, B.; EL-NAGGAR, M.; NEALSON, K. Inoculation procedures and characterization of membrane electrode assemblies for microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 111–117, 1 jan. 2010.

PRASAD, J.; TRIPATHI, R. K. Voltage control of sediment microbial fuel cell to power the AC load. **Journal of Power Sources**, v. 450, p. 227721, 29 fev. 2020.

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.; GHOREYSHI, A. A.; NAJAFPOUR, G.; JAFARY, T. Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3999–4004, 2011.

RAMYA, M.; SENTHIL KUMAR, P. A review on recent advancements in bioenergy production using microbial fuel cells. **Chemosphere**, v. 288, p. 132512, 1 fev. 2022.

REBOLEIRO-RIVAS, P.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MORILLO, J. A.; JUÁREZ-JIMÉNEZ, B.; POYATOS, J. M.; RODELAS, B.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Interlinkages between bacterial populations dynamics and the operational parameters in a moving bed membrane bioreactor treating urban sewage. **Water Research**, v. 88, p. 796–807, 1 jan. 2016.

REN, L.; AHN, Y.; LOGAN, B. E. A two-stage microbial fuel cell and anaerobic fluidized bed membrane bioreactor (MFC-AFMBR) system for effective domestic wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 7, p. 4199–4206, 2014.

RIVALLAND, C.; RADOUANI, F.; GONZALEZ-RIZZO, S.; ROBERT, F.; SALVIN, P. Enrichment of Clostridia enhances Geobacter population and electron harvesting in a complex electroactive biofilm. **Bioelectrochemistry**, v. 143, p. 107954, 1 fev. 2022.

RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; GARCÍA, H.; LINARES, J. J.; LOBATO, J. Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4704–4710, 1 out. 2009.

ROSSI, R.; BAEK, G.; SAIKALY, P. E.; LOGAN, B. E. Continuous Flow Microbial Flow Cell with an Anion Exchange Membrane for Treating Low Conductivity and Poorly Buffered Wastewater. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 7, p. 2946–2954, 22 fev. 2021.

ROSSI, R.; CARIO, B. P.; SANTORO, C.; YANG, W.; SAIKALY, P. E.; LOGAN, B. E. Evaluation of Electrode and Solution Area-Based Resistances Enables Quantitative Comparisons of Factors Impacting Microbial Fuel Cell Performance. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 7, p. 3977–3986, 2019.

ROSSI, R.; HUR, A. Y.; PAGE, M. A.; THOMAS, A. O. B.; BUTKIEWICZ, J. J.; JONES, D. W.; BAEK, G.; SAIKALY, P. E.; CROPEK, D. M.; LOGAN, B. E. Pilot scale microbial fuel cells using air cathodes for producing electricity while treating wastewater. **Water Research**, v. 215, p. 118208, 15 maio 2022.

- ROSSI, R.; LOGAN, B. E. Impact of external resistance acclimation on charge transfer and diffusion resistance in bench-scale microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, n. July, p. 123921, 2020.
- ROSSI, R.; YANG, W.; ZIKMUND, E.; PANT, D.; LOGAN, B. E. In situ biofilm removal from air cathodes in microbial fuel cells treating domestic wastewater. **Bioresource Technology**, v. 265, p. 200–206, 1 out. 2018.
- RUSLI, S. F. N.; ABU BAKAR, M. H.; LOH, K. S.; MASTAR, M. S. Review of high-performance biocathode using stainless steel and carbon-based materials in Microbial Fuel Cell for electricity and water treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 58, p. 30772–30787, 2019.
- SANTORO, C.; ARBIZZANI, C.; ERABLE, B.; IEROPOULOS, I. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 225–244, 2017.
- SANTORO, C.; FLORES-CADENGO, C.; SOAVI, F.; KODALI, M.; MERINO-JIMENEZ, I.; GAJDA, I.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I.; ATANASSOV, P. Ceramic Microbial Fuel Cells Stack: power generation in standard and supercapacitive mode. **Scientific Reports** **2018 8:1**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 19 fev. 2018.
- SANTORO, C.; SEROV, A.; NARVAEZ VILLARRUBIA, C. W.; STARIHA, S.; BABANOVA, S.; SCHULER, A. J.; ARTYUSHKOVA, K.; ATANASSOV, P. Double-Chamber Microbial Fuel Cell with a Non-Platinum-Group Metal Fe-N-C Cathode Catalyst. **ChemSusChem**, v. 8, n. 5, p. 828–834, 2015.
- SANTOS KLIENCHEN DALARI, B. L.; LISBOA GIROLETTI, C.; MALARET, F. J.; SKORONSKI, E.; P. HALLETT, J.; MATIAS, W. G.; PUERARI, R. C.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Application of a phosphonium-based ionic liquid for reactive textile dye removal: Extraction study and toxicological evaluation. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114322, 15 fev. 2022.
- SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; SHAHID, M. K.; ZHEN, G.; KUMAR, G.; SHIN, H. S.; CHOI, Y. G.; KIM, S. H. A comprehensive overview on electro-active biofilms, role of exo-electrogens and their microbial niches in microbial fuel cells (MFCs). **Chemosphere**, v. 178, p. 534–547, 1 jul. 2017.
- SERRA, P. M. D.; A, E. S. Sourcing power with microbial fuel cells: A timeline. **Journal of Power Sources**, v. 482, p. 228921, 15 jan. 2021.
- SEVDA, S.; SREEKRISHNAN, T. R. Effect of salt concentration and mediators in salt bridge microbial fuel cell for electricity generation from synthetic wastewater. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 47, n. 6, p. 878–886, 1 maio 2012.
- 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, 1 mar. 2010a.
- SHARMA, Y.; LI, B. Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining

anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC).

International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 8, p. 3789–3797, 1 abr. 2010b.

SHI, Y.; HUANG, K.; PAN, X.; LIU, G.; CAI, Y.; ZAIDI, A. A.; ZHANG, K. Substrate degradation, biodiesel production, and microbial community of two electro-fermentation systems on treating oleaginous microalgae *Nannochloropsis* sp. **Bioresource Technology**, v. 329, p. 124932, 1 jun. 2021.

SHRESTHA, N.; CHILKOR, G.; XIA, L.; ALVARADO, C.; KILDUFF, J. E.; KEATING, J. J.; BELFORT, G.; GADHAMSHETTY, V. Integrated membrane and microbial fuel cell technologies for enabling energy-efficient effluent Re-use in power plants. **Water Research**, v. 117, p. 37–48, 2017.

SILVA FILHO, M. T. da. **Fundamentos de Eletricidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

SILVEIRA, D. D.; FAROOQ, A. J.; WALLACE, S. J.; LAPOLLI, F. R.; NIVALA, J.; WEBER, K. P. Structural and functional spatial dynamics of microbial communities in aerated and non-aerated horizontal flow treatment wetlands. **Science of The Total Environment**, v. 838, p. 156600, 10 set. 2022.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE O SANEAMENTO. **Diagnóstico dos Serviços de água e Esgotos – 2016**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2019.

SOBIESZUK, P.; ZAMOJSKA-JAROSZEWICZ, A.; MAKOWSKI, Ł. Influence of the operational parameters on bioelectricity generation in continuous microbial fuel cell, experimental and computational fluid dynamics modelling. **Journal of Power Sources**, v. 371, n. September, p. 178–187, 2017.

SORGATO, A. C.; JEREMIAS, T. C.; LOBO, F. L.; LAPOLLI, F. R. Bioelectricity generation in microbial fuel cell by a membrane electrode assemble: Startup assessment. In: International Conference on Innovations in Energy Engineering & Cleaner Production IEE CP, 2022, [...]. 2022. v. 22, p. 1.

SOUZA, E.; FOLLMANN, H. V. D. M.; DALRI-CECATO, L.; BATTISTELLI, A. A.; LOBO-RECIO, M. A.; BELLI, T. J.; LAPOLLI, F. R. Membrane fouling suppression using intermittent electric current with low exposure time in a sequencing batch membrane bioreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104018, 1 ago. 2020.

SOWANI, H.; KULKARNI, M.; ZINJARDE, S. Harnessing the catabolic versatility of *Gordonia* species for detoxifying pollutants. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 3, p. 382–402, 1 maio 2019.

STÖCKL, M.; TEUBNER, N. C.; HOLTSMANN, D.; MANGOLD, K. M.; SAND, W. Extracellular Polymeric Substances from *Geobacter sulfurreducens* Biofilms in Microbial Fuel Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 9, p. 8961–8968, 6 mar. 2019.

SU, F.; LIANG, Y.; LIU, G.; MOTA FILHO, C. R.; HU, C.; QU, J. Enhancement of anti-fouling and contaminant removal in an electro-membrane bioreactor: Significance of electrocoagulation and electric field. **Separation and Purification Technology**, v. 248, n.

April, p. 117077, 2020.

SU, S. gang; CHENG, H. yi; ZHU, T. ting; WANG, H. cheng; WANG, A. jie. Kinetic competition between microbial anode respiration and nitrate respiration in a bioelectrochemical system. **Bioelectrochemistry**, v. 123, p. 241–247, 1 out. 2018.

SU, X.; TIAN, Y.; SUN, Z.; LU, Y.; LI, Z. Performance of a combined system of microbial fuel cell and membrane bioreactor: Wastewater treatment, sludge reduction, energy recovery and membrane fouling. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 49, p. 92–98, 2013.

SUBHA, C.; KAVITHA, S.; ABISHEKA, S.; TAMILARASAN, K.; ARULAZHAGAN, P.; RAJESH BANU, J. Bioelectricity generation and effect studies from organic rich chocolaterie wastewater using continuous upflow anaerobic microbial fuel cell. **Fuel**, v. 251, p. 224–232, 1 set. 2019.

SUGIOKA, M.; YOSHIDA, N.; YAMANE, T.; KAKIHANA, Y.; HIGA, M.; MATSUMURA, T.; SAKODA, M.; IIDA, K. Long-term evaluation of an air-cathode microbial fuel cell with an anion exchange membrane in a 226L wastewater treatment reactor. **Environmental Research**, v. 205, p. 112416, 1 abr. 2022.

SUKKASEM, C.; XU, S.; PARK, S.; BOONSAWANG, P.; LIU, H. Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4743–4750, 1 dez. 2008.

TAMILARASAN, K.; BANU, J. R.; JAYASHREE, C.; YOGALAKSHMI, K. N.; GOKULAKRISHNAN, K. Effect of organic loading rate on electricity generating potential of upflow anaerobic microbial fuel cell treating surgical cotton industry wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1021–1026, 1 fev. 2017.

TANG, R. C. O.; JANG, J. H.; LAN, T. H.; WU, J. C.; YAN, W. M.; SANGEETHA, T.; WANG, C. T.; ONG, H. C.; ONG, Z. C. Review on design factors of microbial fuel cells using Buckingham's Pi Theorem. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, p. 109878, 2020.

TAO, Q.; ZHOU, S.; LUO, J.; YUAN, J. Nutrient removal and electricity production from wastewater using microbial fuel cell technique. **Desalination**, v. 365, p. 92–98, 2015.

THAPA, B. Sen; KIM, T.; PANDIT, S.; SONG, Y. E.; AFSHARIAN, Y. P.; RAHIMNEJAD, M.; KIM, J. R.; OH, S. E. Overview of electroactive microorganisms and electron transfer mechanisms in microbial electrochemistry. **Bioresource Technology**, v. 347, p. 126579, 1 mar. 2022.

UCAR, D.; ZHANG, Y.; ANGELIDAKI, I. An overview of electron acceptors in microbial fuel cells. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, n. APR, p. 643, 19 abr. 2017.

ULLAH, Z.; ZESHAN, S. Effect of substrate type and concentration on the performance of a double chamber microbial fuel cell. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 7, p. 1336–1344, 1 abr. 2020.

UNITED NATIONS. **Goal 7 | Department of Economic and Social Affairs**. Disponível em:

<<https://sdgs.un.org/goals/goal7>>. Acesso em: 31 jul. 2022.

VICARI, F.; ASENSIO, Y.; FERNANDEZ-MARCHANTE, C. M.; LOBATO, J.; CAÑIZARES, P.; SCIALDONE, O.; RODRIGO, M. A. Influence of the initial sludge characteristics and acclimation on the long-term performance of double-compartment acetate-fed microbial fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 825, p. 1–7, 15 set. 2018.

VICENTINI, D. S.; NOGUEIRA, D. J.; MELEGARI, S. P.; ARL, M.; KÖERICH, J. S.; CRUZ, L.; JUSTINO, N. M.; OSCAR, B. V.; PUERARI, R. C.; DA SILVA, M. L. N.; SIMIONI, C.; OURIQUES, L. C.; MATIAS, M. S.; DE CASTILHOS JUNIOR, A. B.; MATIAS, W. G. Toxicological Evaluation and Quantification of Ingested Metal-Core Nanoplastic by *Daphnia magna* Through Fluorescence and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Methods. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 38, n. 10, p. 2101–2110, 1 out. 2019.

VILAS BOAS, J.; OLIVEIRA, V. B.; MARCON, L. R. C.; PINTO, D. P.; SIMÕES, M.; PINTO, A. M. F. R. Effect of operating and design parameters on the performance of a microbial fuel cell with *Lactobacillus pentosus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 34–40, 15 dez. 2015.

VILAS BOAS, J.; OLIVEIRA, V. B.; MARCON, L. R. C.; SIMÕES, M.; PINTO, A. M. F. R. Optimization of a single chamber microbial fuel cell using *Lactobacillus pentosus*: Influence of design and operating parameters. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 263–270, 15 jan. 2019.

VON SPERLING, M. **Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors**. [s.l.] IWA Publishing, 2007. v. 69781780402123–9781780402123 p.

WANG, H.; PARK, J. Do; REN, Z. Active energy harvesting from microbial fuel cells at the maximum power point without using resistors. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 9, p. 5247–5252, 1 maio 2012.

WANG, H.; PARK, J. Do; REN, Z. J. **Practical energy harvesting for microbial fuel cells: A review** **Environmental Science and Technology** American Chemical Society, 17 mar. 2015.

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

WANG, J.; ZHOU, B.; GE, R.; SONG, T. shun; YU, J.; XIE, J. Degradation characterization and pathway analysis of chlortetracycline and oxytetracycline in a microbial fuel cell. **RSC Advances**, v. 8, n. 50, p. 28613–28624, 7 ago. 2018a.

WANG, Y.; JIA, H.; WANG, J.; CHENG, B.; YANG, G.; GAO, F. Impacts of energy distribution and electric field on membrane fouling control in microbial fuel cell-membrane bioreactor (MFC-MBR) coupling system. **Bioresource Technology**, v. 269, n. August, p. 339–345, 2018b.

WANG, Y.; LIN, Z.; SU, X.; ZHAO, P.; ZHOU, J.; HE, Q.; AI, H. Cost-effective domestic wastewater treatment and bioenergy recovery in an immobilized microalgal-based photoautotrophic microbial fuel cell (PMFC). **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 956–965, 15 set. 2019.

WANG, Y.; QIAN, P.-Y. Conservative Fragments in Bacterial 16S rRNA Genes and Primer Design for 16S Ribosomal DNA Amplicons in Metagenomic Studies. **PLOS ONE**, v. 4, n. 10, p. e7401, 9 out. 2009.

WANG, Z.; MAHADEVAN, G. D.; WU, Y.; ZHAO, F. Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 245–255, 2017.

WATSON, V. J.; LOGAN, B. E. Power Production in MFCs Inoculated With *Shewanella oneidensis* MR-1 or Mixed Cultures. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 105, p. 489–498, 2010.

WATSON, V. J.; LOGAN, B. E. Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 1, p. 54–56, 1 jan. 2011.

WEI, L.; YUAN, Z.; CUI, M.; HAN, H.; SHEN, J. Study on electricity-generation characteristic of two-chambered microbial fuel cell in continuous flow mode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 1067–1073, 1 jan. 2012..

WINFIELD, J.; IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J.; DENNIS, J. The overshoot phenomenon as a function of internal resistance in microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 81, n. 1, p. 22–27, 2011.

WU, M.; LIU, J.; GAO, B.; SILLANPÄÄ, M. Phosphate substances transformation and vivianite formation in P-Fe containing sludge during the transition process of aerobic and anaerobic conditions. **Bioresource Technology**, v. 319, 2021.

WU, Y.; WANG, L.; JIN, M.; KONG, F.; QI, H.; NAN, J. Reduced graphene oxide and biofilms as cathode catalysts to enhance energy and metal recovery in microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 283, p. 129–137, 1 jul. 2019.

XIA, T.; ZHANG, X.; WANG, H.; ZHANG, Y.; GAO, Y.; BIAN, C.; WANG, X.; XU, P. Power generation and microbial community analysis in microbial fuel cells: A promising system to treat organic acid fermentation wastewater. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 72–79, 1 jul. 2019.

XU, L.; ZHAO, Y.; DOHERTY, L.; HU, Y.; HAO, X. The integrated processes for wastewater treatment based on the principle of microbial fuel cells: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 60–91, 2 jan. 2016.

YANG, H.; CHEN, J.; YU, L.; LI, W.; HUANG, X.; QIN, Q.; ZHU, S. Performance optimization and microbial community evaluation for domestic wastewater treatment in a constructed wetland-microbial fuel cell. **Environmental Research**, v. 212, p. 113249, 1 set. 2022.

YANG, N.; ZHAN, G.; LI, D.; WANG, X.; HE, X.; LIU, H. Complete nitrogen removal and

electricity production in Thauera-dominated air-cathode single chambered microbial fuel cell. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, n. June 2018, p. 506–515, 2019.

YANG, W.; KIM, K. Y.; LOGAN, B. E. Development of carbon free diffusion layer for activated carbon air cathode of microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 318–322, 1 dez. 2015.

YANG, W.; WANG, X.; ROSSI, R.; LOGAN, B. E. Low-cost Fe–N–C catalyst derived from Fe (III)-chitosan hydrogel to enhance power production in microbial fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, n. June 2019, p. 122522, 2020a.

YANG, W.; WANG, X.; SON, M.; LOGAN, B. E. Simultaneously enhancing power density and coulombic efficiency with a hydrophobic Fe–N₄/activated carbon air cathode for microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 465, p. 228264, 2020b.

YANG, X.; WEI, J.; YE, G.; ZHAO, Y.; LI, Z.; QIU, G.; LI, F.; WEI, C. The correlations among wastewater internal energy, energy consumption and energy recovery/production potentials in wastewater treatment plant: An assessment of the energy balance. **Science of The Total Environment**, v. 714, p. 136655, 20 abr. 2020c.

YANG, Y.; JIANG, J.; LIU, X.; SI, Y. Effect of sulfonamides on the electricity generation by *Shewanella putrefaciens* in microbial fuel cells. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 39, n. 6, p. e13436, 1 nov. 2020d.

YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y.; NGHIEM, L. D.; ZHANG, X.; WANG, J. Effect of organic loading rate on the recovery of nutrients and energy in a dual-chamber microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 281, p. 367–373, 2019a.

YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y.; NI, B. jie; ZHANG, X. Microbial fuel cell for nutrient recovery and electricity generation from municipal wastewater under different ammonium concentrations. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121992, 2019b.

YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; ZHANG, X.; ZHANG, S.; LUO, G.; LIU, Y. Impacts of hydraulic retention time on a continuous flow mode dual-chamber microbial fuel cell for recovering nutrients from municipal wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 734, p. 139220, 2020.

YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, Y.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; REN, J.; LIU, Y.; ZHANG, X. Feasibility study on a double chamber microbial fuel cell for nutrient recovery from municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. July 2018, p. 236–242, 2019c.

YIN, X.; LI, J.; LI, X.; HUA, Z.; WANG, X.; REN, Y. Self-generated electric field to suppress sludge production and fouling development in a membrane bioreactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 261, p. 128046, 1 dez. 2020.

YOU, S. J.; ZHAO, Q. L.; JIANG, J. Q.; ZHANG, J. N.; ZHAO, S. Q. Sustainable Approach for Leachate Treatment: Electricity Generation in Microbial Fuel Cell. **Journal Of**

Environmental Science And Health, Part A, v. 41, n. 12, p. 2721–2734, 2006.

YU, J.; PARK, Y.; WIDYANINGSIH, E.; KIM, S.; KIM, Y.; LEE, T. Microbial fuel cells: Devices for real wastewater treatment, rather than electricity production. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145904, 25 jun. 2021.

YU, Y.; WU, B.; JIANG, L.; ZHANG, X. X.; REN, H. Q.; LI, M. Comparative analysis of toxicity reduction of wastewater in twelve industrial park wastewater treatment plants based on battery of toxicity assays. **Scientific Reports 2019 9:1**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 6 mar. 2019.

ZAKARIA, B. S.; DHAR, B. R. Changes in syntrophic microbial communities, EPS matrix, and gene-expression patterns in biofilm anode in response to silver nanoparticles exposure. **Science of The Total Environment**, v. 734, p. 139395, 10 set. 2020.

ZHANG, B.; LIU, Y.; TONG, S.; ZHENG, M.; ZHAO, Y.; TIAN, C.; LIU, H.; FENG, C. Enhancement of bacterial denitrification for nitrate removal in groundwater with electrical stimulation from microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 423–429, 15 dez. 2014.

ZHANG, F.; CHENG, S.; PANT, D.; BOGAERT, G. Van; LOGAN, B. E. Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 11, p. 2177–2179, 2009.

ZHANG, G.; FENG, S.; JIAO, Y.; LEE, D. J.; XIN, Y.; SUN, H. Cathodic reducing bacteria of dual-chambered microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 45, p. 27607–27617, 9 nov. 2017a.

ZHANG, L.; JIANG, M.; ZHOU, S. Conversion of nitrogen and carbon in enriched paddy soil by denitrification coupled with anammox in a bioelectrochemical system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 111, p. 197–207, 1 jan. 2022.

ZHANG, L.; QIU, Y. Y.; ZHOU, Y.; CHEN, G. H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; JIANG, F. Elemental sulfur as electron donor and/or acceptor: Mechanisms, applications and perspectives for biological water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 202, p. 117373, 1 set. 2021.

ZHANG, L.; YIN, X.; LI, S. F. Y. Bio-electrochemical degradation of paracetamol in a microbial fuel cell-Fenton system. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 185–192, 5 set. 2015.

ZHANG, L.; ZHU, X.; LI, J.; LIAO, Q.; YE, D. Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6029–6035, 1 ago. 2011.

ZHANG, P.; YANG, C.; XU, Y.; LI, H.; SHI, W.; XIE, X.; LU, M.; HUANG, L.; HUANG, W. Accelerating the startup of microbial fuel cells by facile microbial acclimation. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, p. 100347, 1 dez. 2019a.

ZHANG, S.; CHANG, J.; LIN, C.; PAN, Y.; CUI, K.; ZHANG, X.; LIANG, P.; HUANG, X. Enhancement of methanogenesis via direct interspecies electron transfer between

Geobacteraceae and Methanosaetaceae conducted by granular activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 132–137, 1 dez. 2017b.

ZHANG, X.; HE, W.; REN, L.; STAGER, J.; EVANS, P. J.; LOGAN, B. E. COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 23–31, 2015.

ZHANG, X.; HE, W.; ZHANG, R.; WANG, Q.; LIANG, P.; HUANG, X.; LOGAN, B. E.; FELLINGER, T. P. High-Performance Carbon Aerogel Air Cathodes for Microbial Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 9, n. 19, p. 2788–2795, 6 out. 2016.

ZHANG, Y.; LIU, M.; ZHOU, M.; YANG, H.; LIANG, L.; GU, T. Microbial fuel cell hybrid systems for wastewater treatment and bioenergy production: Synergistic effects, mechanisms and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 103, p. 13–29, 1 abr. 2019b.

ZHAO, F.; SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R. Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 1926–1939, 23 jun. 2009.

ZHAO, S.; YUN, H.; KHAN, A.; SALAMA, E. S.; REDINA, M. M.; LIU, P.; LI, X. Two-stage microbial fuel cell (MFC) and membrane bioreactor (MBR) system for enhancing wastewater treatment and resource recovery based on MFC as a biosensor. **Environmental Research**, v. 204, p. 112089, 1 mar. 2022.

ZHOU, M.; CHI, M.; LUO, J.; HE, H.; JIN, T. An overview of electrode materials in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4427–4435, 2011.

ZHU, X.; SHEN, C.; HUANG, J.; WANG, L.; PANG, Q.; PENG, F.; HOU, J.; NI, L.; HE, F.; XU, B. The effect of sulfamethoxazole on nitrogen removal and electricity generation in a tidal flow constructed wetland coupled with a microbial fuel cell system: Microbial response. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 134070, 1 mar. 2022.

ZHUANG, L.; ZHENG, Y.; ZHOU, S.; YUAN, Y.; YUAN, H.; CHEN, Y. Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 106, p. 82–88, 2012.