



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLOGIAS E SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

William Francisconi Taufemback

**Predição do desempenho de células de combustível microbianas para geração
de energia e tratamento de drenagem ácida de mina**

Araranguá
2023

William Francisconi Taufemback

Predição do desempenho de células de combustível microbianas para geração de energia e tratamento de drenagem ácida de mina

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade na área de Sistemas de Energia.

Orientadora: Profa. Elise Sommer Watzko, Dra.
Coorientadora: Profa. Priscila Cardoso Calegari, Dra.

Araranguá

2023

Taufemback, William Francisconi

Predição do desempenho de células de combustível microbianas para geração de energia e tratamento de drenagem ácida de mina / William Francisconi Taufemback ; orientadora, Elise Sommer Watzko, coorientadora, Priscila Cardoso Calegari, 2023.

141 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2023.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Célula de combustível microbiana. 3. Drenagem ácida de mina. 4. Curva de polarização. 5. Ajuste numérico. I. Watzko, Elise Sommer. II. Calegari, Priscila Cardoso. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

William Francisconi Taufemback

Predição do desempenho de células de combustível microbianas para geração de energia e tratamento de drenagem ácida de mina

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 22 de junho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

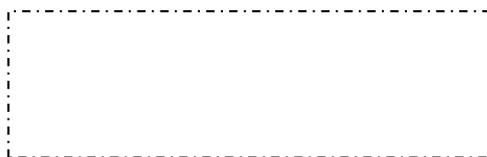
Profa. Elise Sommer Watzko, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Elaine Virmond, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Lauber de Souza Martins, Dr.
AdventHealth University

Profa. Tatiana Gisset Pineda Vásquez, Dra.
Instituto Tecnológico Metropolitano

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof.(a) Elise Sommer Watzko, Dr.(a)
Orientador(a)

Araranguá, 2023.

Dedico este trabalho à minha família e em memória da Lulu.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao povo brasileiro, cujas contribuições ajudaram a financiar meus estudos e pesquisas, por intermédio das instituições de fomento CAPES, CNPq e FAPESC.

Aos meus pais, Carlos e Cleuza, meu irmão Samuel, minha cunhada Maria Luiza e meu sobrinho Otávio, por todo amor, apoio, e por acreditarem em mim.

À minha amiga e companheira de quatro patas, Lulu (*in memoriam*), por todo amor que me deu, e que sempre estará viva em meu coração.

À professora Regina, que foi minha orientadora durante boa parte da minha pós-graduação e que, com a sua aposentadora, deixa à ciência brasileira um vasto legado em contribuições, e cuja originalidade, criatividade e vasto conhecimento sempre foram motivos de inspiração aos que trabalharam com ela.

À professora Elise, que foi minha coorientadora e depois assumiu minha orientação, por todo aprendizado, lições e experiência que me passou, e que me ajudaram no amadurecimento, tanto científico quanto pessoal.

À professora Priscila, a quem já admirava desde que foi minha professora de Cálculo III, por tudo que ela me ensinou e pela contribuição à parte numérica deste trabalho.

À tecnóloga ambiental Geane, por todo amor, carinho, apoio e ajuda nas horas que necessitei, e por ser essa pessoa maravilhosa e de coração enorme.

Às professoras Derce e Tatiana, que muito contribuíram com minhas pesquisas, sempre solícitas em ajudar e contribuir com ideias e sugestões; e ao professor Dachamir, por todas as oportunidades e pelo compartilhamento de experiências.

Aos professores Elaine, Lauber e Tatiana, que aceitaram fazer parte da minha banca, auxiliando com seus conhecimentos no aperfeiçoamento deste trabalho.

A todos os bolsistas e mestrandos que me auxiliaram no Laboratório PROBIOTEC: Isadora, Julia, Larissa, Luiz, Maria Luiza, Pedro e Yan.

Ao Naldo, que foi meu colega de apartamento durante minha estadia em Araranguá, e cuja amizade vou levar pra vida.

A todos os servidores técnico-administrativos e aos terceirizados da UFSC que, de forma direta ou indireta, auxiliaram na disponibilização de condições para realização das minhas pesquisas.

"Much work remains to be done, but hopefully you agree that there is a bright and promising future for a wide range of microbial fuel cell technologies that can form the foundation of a new generation of electrogenic reactor systems"
(LOGAN, 2008, p. 185).

RESUMO

Um dos impactos da mineração de carvão é a contaminação das águas e dos solos por Drenagem Ácida de Mina (DAM). Dentre as alternativas propostas para o tratamento da DAM, uma promissora é com a utilização de Células de Combustível Microbianas (CCM). Entretanto, para que a tecnologia das CCMs seja viável, ainda é necessário otimizar o seu desempenho. Uma maneira de quantificar o desempenho das CCMs é obtendo suas Curvas de Polarização (CP), que relacionam o potencial e a corrente elétrica produzidas pelo sistema, permitindo quantificar as perdas de potencial durante sua operação. Este estudo propõe o desenvolvimento de sistemas experimentais para geração de energia e tratamento de DAM e também a aplicação de um modelo numérico a fim de prever a equação característica da CP de CCMs em estado estacionário, nestas condições. Os testes experimentais consistiram em duas CCMs de câmara dupla operando em batelada alimentada. As câmaras anódicas foram inoculadas com lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico. As câmaras catódicas receberam DAM e microbiota enriquecida em Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). A maior densidade de potência obtida nos experimentos foi de 87,65 mW/m². As eficiências máximas de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e coulômbicas foram, respectivamente, 40,69% e 32,6% (m/V). Em termos de tratamento de DAM, foram observadas remoções de 63% e 20,14% de sulfato e ferro, respectivamente, e um aumento de pH de 3,02 para 4,27. Em relação aos resultados do ajuste numérico da CP, o método utilizado foi capaz de representar os resultados experimentais, com valores residuais entre $1,65 \times 10^{-4}$ e $9,32 \times 10^{-3}$. Adicionalmente, verificou-se que a metodologia de ajuste numérico também pode ser aplicada a experimentos prévios da equipe de pesquisa e a outros experimentos disponíveis na literatura, com configurações semelhantes e aplicadas ao tratamento de DAM em CCMs, permitindo a obtenção de curvas numéricas com boa concordância com os dados experimentais. Acredita-se que os resultados deste trabalho podem contribuir com o desenvolvimento de CCMs aplicadas ao tratamento de DAM, além de proporcionarem um método útil para o ajuste numérico de dados de polarização em CCMs.

Palavras-chave: célula de combustível microbiana; drenagem ácida de mina; curva de polarização; ajuste numérico; modelagem matemática.

ABSTRACT

One of the impacts of coal mining is the contamination of water and soil by Acid Mine Drainage (AMD). Among the alternatives proposed for the AMD treatment, a promising one is through Microbial Fuel Cells (MFCs). However, for the MFC technology to be viable, it is still necessary to optimize its performance. One way to quantify the performance of MFCs is to obtain their Polarization Curves (PCs), which relate the potential and electric current produced by the system, allowing the quantification of potential losses during its operation. This study proposes the development of experimental systems for energy generation and AMD treatment, as well as the application of a numerical model in order to predict the characteristic equation of the PC of MFCs in steady state, in these conditions. The experimental tests consisted of two double-chamber MFCs operating in fed-batch. The anode chambers were inoculated with sludge from a domestic sewage treatment plant. AMD and microbiota enriched in Sulfate-Reducing Bacteria (SRB) was put into cathode chambers. The highest power density obtained in the experiments was 87.65 mW/m². Maximum Chemical Oxygen Demand (COD) and Coulomb removal efficiencies were, respectively, 40.69% and 32.6% (m/V). In terms of AMD treatment, removals of 63% and 20.14% of sulfate and iron, respectively, and an increase in pH from 3.02 to 4.27, were observed. Regarding the results of numerical fitting of PC, the method used was capable of representing the experimental results, with residual values between 1.65×10^{-4} and 9.32×10^{-3} . Additionally, it was verified that the numerical fitting methodology can also be applied to previous experiments by the research team and to other experiments available in the literature, with similar configurations and applied to the treatment of AMD in MFCs, allowing the obtainment of numerical curves with good concordance with the experimental data. It is believed that the results of this work can contribute to the development of MFCs applied to the treatment of AMD, in addition to providing a useful method for the numerical fitting of polarization data in MFCs.

Keywords: microbial fuel cell, acid mine drainage; polarization curve; numerical fitting; mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Funcionamento de uma CCM de câmara dupla | 21 |
| Figura 2 – Funcionamento de uma CCM ar-cátodo de câmara única | 22 |
| Figura 3 – Mecanismos de transferência de elétrons entre BEAs e um eletrodo | 23 |
| Figura 4 – Exemplo de formato típico da curva de polarização em CCMs | 28 |
| Figura 5 – Curvas de polarização e de potência no mesmo gráfico | 30 |
| Figura 6 – Curva de polarização exibindo o fenômeno de Ultrapassagem de Potência (UP) | 32 |
| Figura 7 – Classificação das principais abordagens para modelagem matemática de CCMs | 45 |
| Figura 8 – Exemplo de regressão linear por mínimos quadrados | 61 |
| Figura 9 – Processo de evolução da metodologia de ajuste numérico | 68 |
| Figura 10 – Curva de polarização obtida a partir dos dados experimentais de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) | 68 |
| Figura 11 – Curvas de polarização e de potência obtidas a partir dos dados experimentais de Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 69 |
| Figura 12 – Curvas de polarização e de potência obtidas a partir dos dados experimentais de Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 70 |
| Figura 13 – Diagrama esquemático da configuração das CCMs construídas em ensaios prévios no Laboratório PROBIOTEC | 71 |
| Figura 14 – CCM construída em operação | 74 |
| Figura 15 – Comparação entre os dados experimentais de polarização relatados no estudo de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) e o obtido pelo ajuste não linear | 78 |
| Figura 16 – Comparação entre os dados experimentais de polarização relatados no estudo de Lefebvre <i>et al.</i> (2012) e o obtido pelo ajuste não linear | 80 |
| Figura 17 – Comparação entre os dados experimentais de polarização obtidos no estudo de Foudhaili <i>et al.</i> (2019) e o obtidos pelo ajuste não linear | 81 |
| Figura 18 – Curvas de polarização construídas utilizando dados de CCMs provenientes de experimentos prévios no laboratório | 83 |
| Figura 19 – Curvas de potência construídas utilizando dados de CCMs provenientes de experimentos prévios no laboratório | 83 |

| | |
|--|-----|
| Figura 20 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM-CB 1 e os obtidos pelos ajustes não lineares..... | 85 |
| Figura 21 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM-CB 2 e os obtidos pelos ajustes não lineares..... | 86 |
| Figura 22 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM-NA 2 e os obtidos pelos ajustes não lineares..... | 87 |
| Figura 23 – Evolução dos potenciais elétricos nas CCMs 1 e 2 durante os 80 dias de operação | 88 |
| Figura 24 – Média e desvio padrão dos potenciais elétricos nas CCMs 1 e 2 durante os 80 dias de operação | 89 |
| Figura 25 – Evolução dos potenciais elétricos e discriminação dos dias relevantes durante os 80 dias de operação nas CCMs 1 e 2 | 90 |
| Figura 26 – Potenciais médios das CCMs 1 e 2 e temperaturas médias diárias registradas no município de Araranguá..... | 92 |
| Figura 27 – Curvas de polarização e de potência construídas para a CCM 1 no dia 27 de operação | 102 |
| Figura 28 – Curvas de polarização e de potência construídas para a CCM 1 no dia 57 de operação | 103 |
| Figura 29 – Curvas de polarização e de potência construídas para a CCM 2 no dia 80 de operação | 104 |
| Figura 30 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM 1 obtidos na CP do dia 27 e os obtidos pelos ajustes não lineares..... | 105 |
| Figura 31 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM 1 obtidos na CP do dia 57 e os obtidos pelos ajustes não lineares..... | 106 |
| Figura 32 – Gráficos resultantes dos testes para validação do ajuste numérico..... | 108 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Revisão dos materiais e configurações em estudos com CCMs operando com DAM..... | 35 |
| Tabela 2 – Revisão das características operacionais em estudos com CCMs operando com DAM..... | 36 |
| Tabela 3 – Revisão dos resultados em estudos com CCMs operando com DAM | 39 |
| Tabela 4 – Modelos de CCMs baseados no ânodo..... | 46 |
| Tabela 5 – Modelos de CCMs baseados no biofilme condutor anódico | 47 |
| Tabela 6 – Modelos de CCMs baseados no ânodo e no cátodo | 49 |
| Tabela 7 – Principais abordagens de modelagem matemática baseadas em fenômenos e aplicações específicas | 50 |
| Tabela 8 – Características das CCMs propostas em estudos de modelagem matemática das curvas de polarização | 51 |
| Tabela 9 – Termos utilizados para descrever os sobrepotenciais nos estudos de modelagem de CPs em CCMs | 60 |
| Tabela 10 – Resumo das considerações dos três casos de ajuste não linear aplicados | 67 |
| Tabela 11 – Composição da solução tampão fosfato-salino (PBS) 50 mM..... | 73 |
| Tabela 12 – Composição do meio Postgate C modificado | 74 |
| Tabela 13 – Parâmetros estimados no estudo de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) e aqueles estimados pelos ajustes não lineares | 79 |
| Tabela 14 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais de Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 80 |
| Tabela 15 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicado aos dados experimentais de Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 81 |
| Tabela 16 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais da CCM-CB 1..... | 85 |
| Tabela 17 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais da CCM-CB 2..... | 86 |
| Tabela 18 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais da CCM-NA 2..... | 87 |
| Tabela 19 – Comparação entre os resultados para geração de energia elétrica obtidos neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 20 – Variação de pH nos católitos das CCMs 1 e 2 durante a operação | 94 |
| Tabela 21 – Comparação entre as variações nos valores pH obtidos neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM | 95 |
| Tabela 22 – Variação na concentração de sulfato nas CCMs 1 e 2 durante a operação | 97 |
| Tabela 23 – Comparação entre as variações na concentração de sulfato obtidas neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM..... | 99 |
| Tabela 24 – Variação na concentração de DQO nas CCMs 1 e 2 durante a operação | 99 |
| Tabela 25 – Comparação entre as eficiências de remoção de DQO e Coulômbicas obtidas neste estudo e outras relatadas em artigos que utilizaram DAM | 100 |
| Tabela 26 – Variação nas concentrações de ferro presente nas amostras das CCMs 1 e 2 durante a operação | 101 |
| Tabela 27 – Comparação entre as variações na concentração de ferro total obtidas neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM | 102 |
| Tabela 28 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicado aos dados experimentais da CCM 1 no dia 27 | 105 |
| Tabela 29 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicado aos dados experimentais da CCM 1 no dia 57 | 106 |
| Tabela 30 – Testes para validação do ajuste numérico | 107 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------------------|---|
| 1D / 2D | Uma / Duas Dimensões |
| A | Ampére |
| $a, a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ | Parâmetros do ajuste |
| Ând. | Ânodo |
| AR | Água Residuária |
| b | Inclinação de Tafel |
| b_1 | Parâmetro que relaciona a corrente com corrente de troca em uma CCM |
| Bat. | Batelada |
| BEA | Bactéria Eletroquimicamente Ativa |
| BEM | Balanço Energético Nacional |
| BM | Balanço de Massa |
| BPS | Barreira Permeável Seletiva |
| BRP | Barreira Reativa Permeável |
| BRS | Bactéria Redutora de Sulfato |
| C | Coulomb |
| c | Concentração química da espécie |
| c_e | Constante empírica |
| CA | Circuito Aberto |
| CAPES | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CB | Celulose Bacteriana |
| CF | Circuito Fechado |
| Ctd. | Cátodo |
| CC | Célula de Combustível |
| CCM | Célula de Combustível Microbiana |
| CNPq | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico |
| Cont. | Contínua |
| CP | Curva de Polarização |
| CTS | Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde |
| C_s | Concentração de substrato |

| | |
|--------------------------|--|
| D | Difusividade da espécie |
| D_0 | Coeficiente de difusão |
| d | Parâmetro relacionado à corrente limitante em uma CCM |
| d_{CCM} | Distância entre eletrodos na CCM |
| d^m | Espessura da membrana |
| DAM | Drenagem Ácida de Mina |
| DDP | Diferença de potencial |
| DP | Densidade de Potência elétrica |
| DP_v | Densidade de Potência elétrica volumétrica |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| E | Potencial elétrico |
| E_{KA} | Potencial para o qual $I = 1/2 I_{lim}$ |
| $E^0 / E_{CA} / E_{máx}$ | Potencial teórico / de circuito aberto / máximo |
| ECG | Eletrocoagulação |
| EDO / EDP | Equação Diferencial Ordinária / Parcial |
| EE | Estado Estacionário |
| EES | Departamento de Energia e Sustentabilidade |
| E_{fem} | Força eletromotriz |
| EIE | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| EQR | Erro Quadrático Relativo |
| ETAR | Estação de Tratamento de Água Residual |
| ETE | Estação de Tratamento de Esgoto |
| F | Constante de Faraday |
| FAPESC | Fundação de Amparo e Inovação à Pesquisa do Estado de Santa Catarina |
| FQM | Departamento de Física, Química e Matemática |
| I | Corrente elétrica |
| I_{lim} / I_T | Corrente limitante / de troca |
| IA | Inteligência Artificial |
| IEA | International Energy Agency |
| J | Taxa de difusão |
| j | Densidade de corrente elétrica |

| | |
|-------------------|---|
| j_0 / j_{lim} | Densidade de corrente de troca / limitante |
| K_1, K_2 | Parâmetros cinéticos |
| k^{aq} | Condutividade elétrica da solução |
| $K_B / K_S / K_M$ | Constante de Boltzmann / de saturação/ de Michaelis-Menten |
| k^0 | Constante de velocidade da reação catódica sob condições padrão |
| K^m | Condutividade elétrica da membrana |
| K_{O_2} | Constante de taxa de meia velocidade para oxigênio dissolvido |
| C_{O_2} | Concentração do O_2 dissolvido no compartimento catódico |
| M | Massa molecular |
| MCM | Método dos Ciclos Múltiplos |
| MCTI | Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações |
| MCU | Método do Ciclo Único |
| ME | Metal |
| mM | Milimolar |
| MME | Ministério de Minas e Energia |
| MO | Matéria Orgânica |
| MP | Metal Pesado |
| MTA / MTC / MTP | Membrana de Troca Aniônica / Catiônica / Protônica |
| N | Número de elétrons trocados por mol de O_2 |
| n | Número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo |
| NA | Nafion™ |
| ND | Não Descrito |
| P | Potência elétrica |
| PBS | Solução Tampão Fosfato-Salino |
| PMP | Ponto de Máxima Potência |
| Pot. | Potencial elétrico |
| PROBIOTEC | Laboratório de Processos Biotecnológicos Inovadores |
| PS | Ponte Salina |
| PTFE | Politetrafluoretileno |
| PVC | Policloreto de Vinila |

| | |
|--|---|
| Q | Quociente dos reagentes e produtos da reação |
| Quant. | Quantidade |
| R | Resistência |
| R_{ativ} / R_{conc} | Resistências associadas aos sobrepotenciais anódico e catódico de ativação / concentração |
| $R_{eq} / R_{ext} / R_{int} / R_{ohm}$ | Resistência equivalente / externa / interna / ôhmica |
| R_{PMP} | Resistência no ponto de máxima potência |
| \bar{R} | Constante universal dos gases ideais |
| R^2 | Coefficiente de determinação |
| r_1 | Taxa de reação do substrato no ânodo |
| r_2 | Taxa de reação do O ₂ dissolvido no cátodo |
| $r_i(a)$ | Resíduo |
| Realim. | Realimentação |
| Redox | Redução e Oxidação |
| RNA | Redes Neurais Artificiais |
| RP | Regime Permanente |
| RRO | Reação de Redução de Oxigênio |
| S | Área superficial |
| S_o | Concentração do substrato na amostra |
| SATC | Sociedade de Assistência aos Trabalhadores do Carvão |
| SMWW | Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater |
| T | Temperatura |
| t | Tempo |
| TDE | Transferência Direta de Elétrons |
| TIE | Transferência Indireta de Elétrons |
| u | Velocidade de um fluido |
| Un. | Unidade |
| UP | Ultrapassagem de potência |
| V | Volts |
| $V_{\text{ând}}$ | Volume do compartimento anódico |
| v/v | Percentual de volume por volume |
| VVL | Voltametria de Varredura Linear |

| | |
|------------|---|
| I_i, V_i | Dados experimentais |
| X | Concentração bacteriana no ânodo |
| Y | Concentração do substrato limitante no meio |
| z | Valência das espécies iônicas |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------------|---|
| H_2SO_4 | Ácido sulfúrico |
| H_2O | Água molecular |
| Al | Alumínio |
| As | Arsênio |
| Cd | Cádmio |
| ϵ | Carga elementar |
| H^+ | Cátion hidrogênio |
| Pb | Chumbo |
| NH_4Cl | Cloreto de Amônia |
| $CaCl_2$ | Cloreto de cálcio |
| $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | Cloreto de ferro (III) hexahidratado |
| KCl | Cloreto de potássio |
| Cu | Cobre |
| λ | Comprimento de onda |
| Cr | Cromo |
| Cr^{6+} / Cr^{3+} | Cromo hexavalente / trivalente |
| α, β | Coefficientes de transferência de carga |
| $BaCl_2$ | Dicloreto de bário |
| CO_2 | Dióxido de carbono |
| FeS_2 | Dissulfeto de ferro (pirita) |
| ϵ | Eficiência |
| $\epsilon_c / \epsilon_{DQO}$ | Eficiência Coulômbica / na remoção de DQO |
| e^- | Elétron |
| Fe | Ferro |
| Fe^{2+} / Fe^{3+} | Ferro ferroso II / Ferro férrico |
| K_2HPO_4 | Fosfato dipotássico |
| Na_2HPO_4 | Fosfato dissódico |
| KH_2HPO_4 | Fosfato monopotássico |
| NaH_2PO_4 | Fosfato monossódico |
| f (l, a) | Função aproximadora |
| φ | Gradiente de concentração para as espécies químicas |

| | |
|--|---|
| H_2 | Hidrogênio molecular |
| OH^- | Íon hidróxido |
| O_2 | Oxigênio molecular |
| ΔDQO | Mudança na DQO uma amostra com o tempo |
| Ω | Ohm |
| H_2O_2 | Peróxido de hidrogênio |
| Pt | Platina |
| Φ | Potencial elétrico |
| H^+ | Próton |
| η | Sobrepotencial |
| $\eta_{ativ} / \eta_{conc} / \eta_{ohm}$ | Sobrepotencial por ativação / de concentração / ôhmico |
| $\eta_{ativ,A} / \eta_{ativ,C}$ | Sobrepotencial por ativação no ânodo / cátodo |
| $\eta_{\text{ând}} / \eta_{\text{ctd}}$ | Sobrepotencial anódico / catódico |
| SO_4^{-2} | Sulfato |
| $BaSO_4$ | Sulfato de bário |
| $FeSO_4$ | Sulfato de ferro (II) |
| Na_2SO_4 | Sulfato de sódio |
| H_2S | Sulfeto de hidrogênio |
| $MgSO_4$ | Sulfato de magnésio |
| μ | Velocidade específica de reprodução de um microrganismo |
| μ_m | Velocidade máxima específica de crescimento de um microrganismo |
| ∇ | Gradiente |
| ™ | Marca comercial |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 19 |
| 1.1.1 | Objetivo geral | 19 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 19 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 21 |
| 2.1 | CÉLULA DE COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM) | 21 |
| 2.1.1 | Configurações e princípios de funcionamento | 21 |
| 2.1.2 | Materiais e fatores limitantes do desempenho | 24 |
| 2.1.3 | Análise de desempenho | 26 |
| 2.1.3.1 | <i>Desempenho eletroquímico</i> | 26 |
| 2.1.3.2 | <i>Desempenho no tratamento de águas residuárias</i> | 33 |
| 2.2 | TRATAMENTO DE DAM EM CCMS..... | 34 |
| 2.3 | MODELAGEM MATEMÁTICA DE CCMS | 40 |
| 2.3.1 | Equações | 41 |
| 2.3.2 | Abordagens | 43 |
| 2.3.3 | Modelagem matemática da curva de polarização | 50 |
| 2.4 | AJUSTE NUMÉRICO DE CURVAS | 60 |
| 3 | METODOLOGIA | 64 |
| 3.1 | AJUSTE NUMÉRICO | 64 |
| 3.1.1 | Modelo elétrico de estado estacionário | 64 |
| 3.1.2 | Metodologia de ajuste por mínimos quadrados | 65 |
| 3.1.3 | Aplicação do ajuste para curvas de polarização da literatura | 68 |
| 3.2 | OBTENÇÃO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO A PARTIR DE EXPERIMENTOS DO LABORATÓRIO..... | 70 |
| 3.3 | EXPERIMENTOS COM CCMS UTILIZANDO DAM..... | 72 |
| 3.3.1 | Construção e operação das CCMS | 72 |
| 3.3.2 | Avaliação da capacidade de tratamento de DAM e matéria orgânica pelo sistema 75 | |
| 3.3.2.1 | <i>Determinação do pH das amostras</i> | 75 |
| 3.3.2.2 | <i>Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i> | 75 |
| 3.3.2.3 | <i>Determinação de sulfato</i> | 76 |
| 3.3.2.4 | <i>Determinação de ferro</i> | 76 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 78 |
| 4.1 | AJUSTE NUMÉRICO DE CURVAS DE POLARIZAÇÕES EXPERIMENTAIS DISPONÍVEIS NA LITERATURA CIENTÍFICA | 78 |
| 4.1.1 | Validação do método desenvolvido com aplicação nos dados experimentais de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) | 78 |
| 4.1.2 | Validação do método desenvolvido com aplicação nos dados experimentais de Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 79 |
| 4.1.3 | Validação do método desenvolvido com aplicação nos dados experimentais de Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 81 |
| 4.2 | CURVAS DE POLARIZAÇÃO E AJUSTES OBTIDOS A PARTIR DE EXPERIMENTOS ANTERIORES DO GRUPO DE PESQUISA | 82 |
| 4.2.1 | Curvas de polarização | 82 |
| 4.2.2 | Ajustes numéricos das curvas de polarização experimentais utilizando as membranas Nafion™ e celulose bacteriana | 84 |
| 4.3 | EXPERIMENTOS COM CCMS DERIVADAS DE ENSAIOS PRÉVIOS UTILIZANDO DAM | 88 |
| 4.3.1 | Geração de energia | 88 |
| 4.3.2 | Tratamento de DAM e matéria orgânica | 94 |
| 4.3.2.1 | <i>Variação do pH</i> | 94 |
| 4.3.2.2 | <i>Redução de sulfato</i> | 96 |
| 4.3.2.3 | <i>Redução de DQO e eficiência coulômbica</i> | 99 |
| 4.3.2.4 | <i>Redução de ferro</i> | 101 |
| 4.3.3 | Curvas de polarização | 102 |
| 4.4 | AJUSTES NUMÉRICOS DOS EXPERIMENTOS | 104 |
| 4.5 | VALIDAÇÃO DOS AJUSTES..... | 107 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 109 |
| 6 | FOMENTO DAS PESQUISAS E ESTUDOS | 112 |
| | REFERÊNCIAS | 113 |
| | APÊNDICE A – DADOS DE POLARIZAÇÃO OBTIDOS A PARTIR DE EXPERIMENTOS DO LABORATÓRIO | 127 |
| | APÊNDICE B – DADOS DE POLARIZAÇÃO OBTIDOS A PARTIR DE EXPERIMENTOS COM CCMS UTILIZANDO DAM | 128 |
| | APÊNDICE C – CURVA PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE DQO | 129 |

| | |
|---|-----|
| APÊNDICE D – CURVA PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE SULFATO | 130 |
| APÊNDICE E – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DE SERRA, ESPÍRITO-SANTO E MAGRINHO (2020) PARA OS CASOS A E B..... | 131 |
| APÊNDICE F – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DE LEFEBVRE <i>ET AL.</i> (2012) PARA OS CASOS A E B | 132 |
| APÊNDICE G – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DE FOU DHAILI <i>ET AL.</i> (2019) PARA OS CASOS A E B | 133 |
| APÊNDICE H – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DA CCM-NA 2 PARA O CASO B | 134 |
| APÊNDICE I – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DA CCM 1 (DIA 27) PARA O CASO B | 135 |
| ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO DE SERRA, ESPÍRITO-SANTO E MAGRINHO (2020) | 136 |
| ANEXO B – DADOS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO EXTRAÍDOS DAS CURVAS FORNECIDAS POR LEFEBVRE <i>ET AL.</i> (2012) | 137 |
| ANEXO C – DADOS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO EXTRAÍDOS DAS CURVAS FORNECIDAS POR FOU DHAILI <i>ET AL.</i> (2019)..... | 138 |
| ANEXO D – RELATÓRIO DE ANÁLISES DA DAM UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DESTE TRABALHO..... | 139 |
| ANEXO E – RELATÓRIO DE ANÁLISES DOS TEORES DE FERRO CONTIDOS NAS AMOSTRAS DO DIA ZERO..... | 140 |
| ANEXO F – RELATÓRIO DE ANÁLISES DOS TEORES DE FERRO CONTIDOS NAS AMOSTRAS DO DIA 23..... | 141 |

1 INTRODUÇÃO

A matriz elétrica global ainda possui forte dependência do carvão mineral, sendo ele responsável, suprimindo 36% do consumo mundial de eletricidade (IEA, 2022), e 3,4% da matriz elétrica brasileira (EPE, 2022). Entretanto, o “ciclo de vida” do carvão, que vai desde a extração até sua deposição final, está associada a diversos impactos diretos e indiretos no ar, água, solo, ecossistemas, saúde animal e humana (FINKELMAN; WOLFE; HENDRYX, 2021).

Um problema ambiental comum em locais de extração de carvão, principalmente os abandonados, é a presença de Drenagem Ácida de Mina (DAM) (MASINDI *et al.*, 2018; QURESHI; MAURICE; ÖHLANDER, 2016), que é apontada como o problema mais sério para degradação da qualidade da água e de bacias hidrográficas em áreas de mineração de carvão, já que a atividade extrativa envolve uma descarga de enormes quantidades de efluentes em águas superficiais (FINKELMAN; WOLFE; HENDRYX, 2021; SILVA *et al.*, 2013).

A DAM resulta de um conjunto de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas que são desencadeadas pela exposição de minerais de sulfeto (presentes nas profundezas da terra) à água e ao ar, durante atividades como mineração, construção de rodovias e grandes escavações. Após essa exposição, a maioria dos sulfetos se oxida, resultando na formação de ácido sulfúrico, íons metálicos e sulfatos que, se não tratados, penetram nas águas superficiais ou subterrâneas (ALEGBE *et al.*, 2019; MASINDI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2013; SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ; MCDONALD, 2019).

Geralmente, a DAM é caracterizada por um pH baixo, alta quantidade de metais dissolvidos, altos valores de condutividade elétrica e grandes concentrações de sulfato. Os cátions dissolvidos mais comuns na DAM são alumínio e ferro, além de outros metais alcalino-terrosos e de transição. Dentre os ânions, depois do sulfato, o mais comum é o bicarbonato (ALEGBE *et al.*, 2019; MASINDI *et al.*, 2018; QURESHI; MAURICE; ÖHLANDER, 2016; SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ; MCDONALD, 2019).

Os níveis de acidez, sulfato, ferro e outros metais normalmente presentes na DAM, são suficientes para tornar a água imprópria para uso potável, agrícola, industrial ou para qualquer tipo de atividade comercial. Além disso, a DAM afeta o ecossistema ao seu redor, criando pressão sobre os organismos existentes, resultando na eliminação de diversas espécies ali presentes (ALEGBE *et al.*, 2019).

Diferentes tecnologias, incluindo métodos abióticos e bióticos, têm sido utilizadas para tratamento dos solos e das águas superficiais e subterrâneas contaminadas pela DAM (PEIRAVI *et al.*, 2017; SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ; MCDONALD, 2019). Uma abordagem alternativa de tratamento é com a utilização de Sistemas Bioeletroquímicos (SBEs) (PEIRAVI *et al.*, 2017), que são sistemas baseados na utilização de organismos vivos e/ou compostos biológicos para catálise de reações de oxidação e redução. Assim como uma célula de combustível eletroquímica, um SBE é composto por dois eletrodos, ânodo e cátodo, conectados por um circuito externo. Além disso, podem contar ou não com uma membrana de separação (DWIVEDI; HUANG; WANG, 2022; FREGUIA *et al.*, 2012; GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016b).

Um tipo de SBE que vem sendo proposto para o tratamento de DAM é o das Células de Combustível Microbianas (CCMs), com simultânea geração de energia no processo (AI *et al.*, 2020; FOU DHAILI *et al.*, 2019; HAI *et al.*, 2016; LEIVA; LEIVA-ARAVENA; VARGAS, 2016; PENG *et al.*, 2017; RODRIGUES; LEÃO, 2020; VÉLEZ-PÉREZ *et al.*, 2020). Uma CCM é um biorreator que converte energia química em elétrica, a partir de compostos orgânicos com o auxílio de microrganismos eletroativos em reação catalíticas, sob condições específicas e controladas (OBILEKE *et al.*, 2021; SARMA; TAMULY; KAKATI, 2022; SELVASEMBIAN *et al.*, 2022; SRIVASTAVA; BODDULA; POTHU, 2022).

A operação de CCMs pode ser realizada a partir de uma ampla gama de resíduos agrícolas, domésticos e industriais, que podem servir de substrato aos microrganismos (SHARIF *et al.*, 2021). O tratamento de efluentes em CCMs tem sido estudado para a remoção e recuperação de contaminantes, tais como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Metais Pesados (MPs) e amônia. Além da possibilidade de recuperação de produtos de alto valor, outras vantagens da utilização de CCMs são a alta eficiência na conversão de substratos em energia e a menor geração de lodo no processo de tratamento (MOHYUDIN *et al.*, 2022; MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021).

Entretanto, a tecnologia das CCMs ainda não foi aplicada de forma bem sucedida em escalas maiores, devido aos baixos desempenhos registrados (na ordem de 4 W/m^2) e altos custos dos materiais utilizados, em especial dos eletrodos e das membranas. Assim, para que seja possível a aplicação comercial das CCMs, é necessário otimizar o desempenho, desenvolver novos materiais e aprimorar os

parâmetros construtivos e de projeto desses dispositivos (RAMYA; KUMAR, 2022; SARMA; TAMULY; KAKATI, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2022).

A tarefa de otimização de CCMs é complexa por exigir conceitos multidisciplinares, de áreas como microbiologia, eletroquímica e ciência dos materiais. Além disso, a dificuldade no controle e na otimização de tais dispositivos também se deve às suas significativas características não lineares e propriedades de histerese, como consequência de serem sistemas multifásicos, multidimensionais e multiespécies, que compreendem balanço de massa e energia, bem como processos bioeletroquímicos. Assim, a investigação experimental do efeito de cada parâmetro, seja de forma independente ou em possíveis combinações com outros parâmetros, acaba se tornando um processo caro e demorado (GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; JADHAV *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2013a; XIA *et al.*, 2018).

Uma alternativa para se economizar tempo e recursos no processo de investigação e otimização de CCMs é através do desenvolvimento de modelos matemáticos. Tais modelos podem ser utilizados para simular diferentes configurações e condições operacionais, fornecendo previsões sobre a influência que é exercida por diferentes perdas, cargas, transportes de massa nos volumes de controle e crescimento de biofilme nos eletrodos (GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; JADHAV *et al.*, 2021; ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; XIA *et al.*, 2018).

Basicamente, um modelo de CCM descreve o comportamento dos fenômenos ocorridos nesses dispositivos com base em certas leis e equações, com a escolha de uma dada equação dependendo de fatores como a configuração ou espécies químicas envolvidas. A complexidade de um modelo dependerá de fatores como a dimensão considerada, as suposições assumidas e o nível de detalhamento na descrição dos fenômenos abordados. A robustez de um modelo poderá ser definida por sua capacidade preditiva, tempo computacional e precisão dos resultados (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015). Os fenômenos avaliados podem abranger transporte de massa, fases da matéria, condições de contorno, crescimento microbiano, cinética das reações nos eletrodos e o comportamento eletroquímico do sistema, dentre outros processos (DEB; PATEL; BALAS, 2020; GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; JADHAV *et al.*, 2021; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016b; XIA *et al.*, 2018).

Assim, a construção de um modelo matemático para representação de sistemas complexos pode ser extremamente complicada. Uma possibilidade é

representar tais sistemas por meio de correlações empíricas, partindo de dados experimentais. Nesse sentido, o ajuste numérico de curvas é uma metodologia eficiente para se determinar os valores dos parâmetros de um modelo (CHARAFEDDINE; OUARDI, 2020; HADI; SABAH, 2014; PENG *et al.*, 2018).

Este estudo propõe um ajuste numérico, com validação experimental, de um modelo desenvolvido por Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) para descrever as curvas de polarização em CCMs obtidas em estado estacionário. Além disso, propõe a avaliação do desempenho de CCMs utilizando DAM quanto ao tratamento de matéria orgânica e da DAM utilizada, e quanto a geração de energia.

Para predição dos parâmetros da equação, Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) aplicaram uma regressão linear para estimativa da resistência interna, seguido por um ajuste não linear dos outros parâmetros. Já no presente trabalho, a predição dos parâmetros do modelo desenvolvido pelos autores citados se deu por um método iterativo, em uma regressão não linear, utilizando um programa desenvolvido na linguagem *Python*. Os dados experimentais foram provenientes de CCMs aplicadas ao tratamento de DAM em simultâneo com a geração de eletricidade.

Espera-se que o ajuste proposto neste trabalho auxilie na identificação das melhores condições operacionais e construtivas, garantindo uma operação em termos de potência máxima, por meio da quantificação dos parâmetros relacionados à produção de energia pelo sistema, de modo que se reduzam custos e se maximizem a eficiência, impulsionando a utilização dessa tecnologia, especialmente no sentido de minimizar os impactos ambientais da mineração de carvão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um método preditivo, por meio de um ajuste numérico de mínimos quadrados, do desempenho de CCMs aplicadas ao tratamento de águas residuárias provenientes de DAM de carvão mineral para geração de energia elétrica.

1.1.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos desta pesquisa:

- a) Avaliar experimentalmente o desempenho da CCM em relação à produção de energia;
- b) Determinar experimentalmente o desempenho da CCM quanto à eficiência no tratamento de DAM por meio da elevação de pH e redução na concentração de sulfatos e ferro;
- c) Determinar experimentalmente o desempenho da CCM quanto à eficiência no tratamento de matéria orgânica por meio da remoção de DQO e da eficiência coulômbica;
- d) Determinar os parâmetros da equação característica da curva de polarização da CCM em estado estacionário utilizando estimativa de parâmetros como metodologia de ajuste de dados;
- e) Verificar a aplicabilidade do método numérico a outros dados experimentais de CCMs com diferentes configurações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

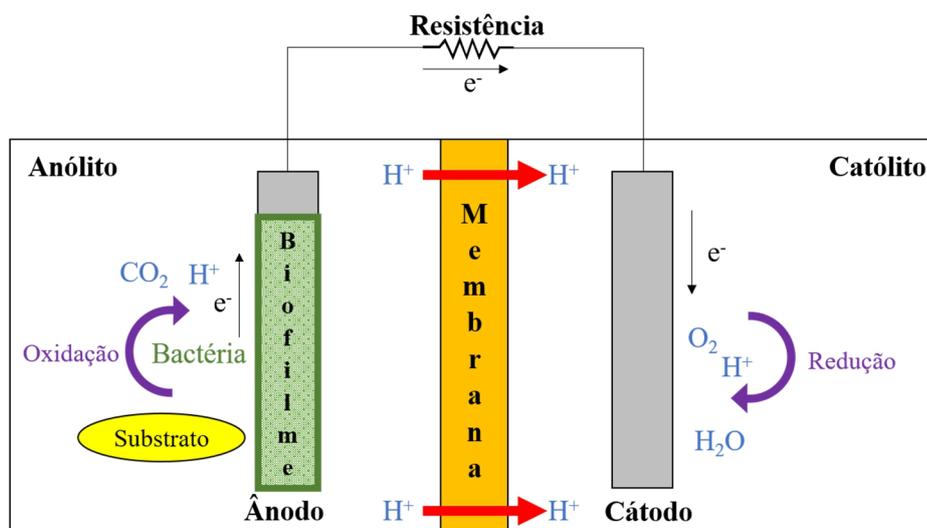
A revisão do estado da arte está dividida em três partes. Na primeira, serão apresentadas as CCMs no que se refere às configurações, princípios de funcionamento, materiais utilizados, fatores limitantes do desempenho e metodologias para análise de seu desempenho. Na segunda, é apresentada uma revisão dos estudos encontrados na literatura científica que testaram a utilização de DAM em CCMs. Por fim, na última parte, serão descritos os procedimentos de ajuste e modelagem matemática em CCMs, com as principais equações e abordagens utilizadas, com foco na abordagem das curvas de polarização, cujo ajuste é proposto neste estudo.

2.1 CÉLULA DE COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM)

2.1.1 Configurações e princípios de funcionamento

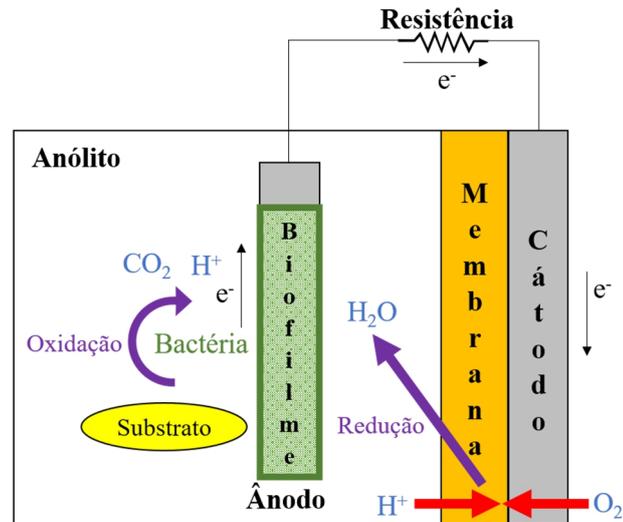
O princípio de funcionamento de uma CCM está esquematizado nas Figuras 1 e 2, que representam, de acordo com DWIVEDI *et al.* (2022), as arquiteturas mais comuns desse tipo de dispositivo.

Figura 1 – Funcionamento de uma CCM de câmara dupla



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 2 – Funcionamento de uma CCM ar-cátodo de câmara única



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 1, é ilustrado uma CCM de duas câmaras, as quais são denominadas anódica e catódica, de acordo com a reação que nelas ocorrem, sendo a solução de cada câmara denominada anólito e católito, respectivamente. Já a Figura 2 ilustra uma CCM de câmara única, chamada de ar-cátodo, pois o eletrodo catódico fica em contato com o ar, existindo somente a solução do anólito (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021; PRATHIBA; KUMAR; VO, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2022).

Em ambas as arquiteturas, os eletrodos são ligados entre si por um circuito externo contendo uma resistência. A separação entre as soluções (ou entre anólito e cátodo, no caso de uma CCM ar-cátodo) é realizada por uma barreira, usualmente uma membrana trocadora de prótons (MTP). Para além das arquiteturas de CCM mencionadas, existem variações quanto ao formato, número, disposição e tamanho das câmaras utilizadas, tais como as configurações tipo H, em placas planas, empilhadas, de fluxo ascendente, tubulares, retangulares, cúbicas, miniaturizadas, dentre outras (HOANG *et al.*, 2022; SARMA; TAMULY; KAKATI, 2022; SELVASEMBIAN *et al.*, 2022; SLATE *et al.*, 2019).

No esquema de câmara dupla, mostrado na Figura 1, um substrato orgânico presente no anólito, em condições de anaerobiose, é oxidado através do metabolismo microbiano, produzindo prótons (H^+), elétrons (e^-), ácidos orgânicos e CO_2 . Os prótons produzidos atravessam da MTP para a câmara catódica, enquanto que os elétrons fluem do ânodo, passando por uma resistência externa, até o cátodo. No católito, os elétrons reduzem um aceptor presente (normalmente O_2) e, como resultado da

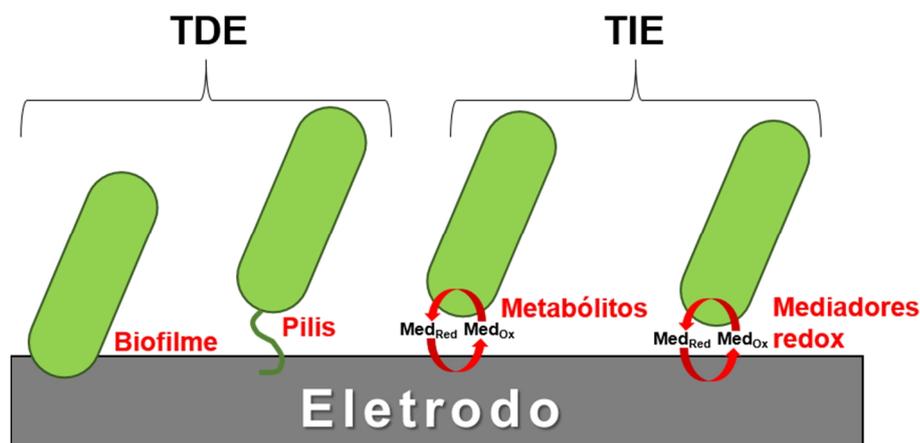
combinação entre prótons, elétrons e O_2 , haverá formação de água (ou outro produto, caso o agente oxidante não seja o O_2) (OBILEKE *et al.*, 2021; PALANISAMY *et al.*, 2019; RAMYA; KUMAR, 2022).

Na Figura 2, que apresenta o esquema de CCMs tipo ar-cátodo, uma das principais diferenças em relação às de câmara dupla é que o O_2 utilizado é o presente no ar, não havendo necessidade de uma câmara adicional. Em ambas as configurações, a corrente elétrica será gerada durante a passagem dos elétrons do ânodo para o cátodo, através de uma resistência externa (MUNOZ-CUPA *et al.*, 2021; PALANISAMY *et al.*, 2019; SHARIF *et al.*, 2021).

Os microrganismos utilizados na câmara anódica são denominados bactérias eletroquimicamente ativas (BEAs). Essas bactérias têm a capacidade de gerar compostos intracelulares que formam uma matriz condutora, a qual reage com o ânodo para formar um biofilme eletroquimicamente ativo na superfície do mesmo (GREENMAN *et al.*, 2021; NAWAZ *et al.*, 2022; TORRES *et al.*, 2010; VERMA *et al.*, 2021).

A transferência de elétrons entre BEAs, presentes nos biofilmes eletroquimicamente ativos, e um eletrodo sólido, pode ocorrer de forma direta ou indireta, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Mecanismos de transferência de elétrons entre BEAs e um eletrodo



Fonte: elaborado pelo autor

A Transferência Direta de Elétrons (TDE) pode ocorrer por contato entre a membrana externa da bactéria e a superfície do eletrodo, ou então por conexões extracelulares condutivas denominadas *pilis* condutivos (ou nanofios bacterianos). Já a Transferência Indireta de Elétrons (TIE) pode se dar através de mediadores redox

produzidos pela própria bactéria (endógenos), ou então por meio da oxidação de um subproduto resultante do metabolismo bacteriano (CAO *et al.*, 2019; GUL *et al.*, 2021; MOHYUDIN *et al.*, 2022; SANTORO *et al.*, 2017). Outra forma de TIE é através da adição de mediadores redox artificiais (exógenos). Entretanto, a utilização desses mediadores não é comum, por estarem associados a custos maiores e densidades de corrente menores, além de poderem apresentar toxicidade aos microrganismos e serem ambientalmente questionáveis (CAO *et al.*, 2019).

2.1.2 Materiais e fatores limitantes do desempenho

O desempenho e os custos apresentados por uma CCM são influenciados, principalmente, pelo tipo e material dos eletrodos e da membrana. Outros fatores importantes que afetam o desempenho são o tipo de substrato, população microbiana, temperatura, pH, modo de operação, desenvolvimento de biofilme, resistência externa e arquitetura da célula (NAWAZ *et al.*, 2022; PRATHIBA; KUMAR; VRO, 2022; RAMYA; KUMAR, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2022).

Os eletrodos estão entre os componentes mais importantes em uma CCM, influenciando no seu desempenho, custos, perdas e nos mecanismos de transferência de elétrons. A eficiência do eletrodo depende das propriedades do seu material constituinte, tais como área superficial, porosidade, durabilidade, condutividade elétrica, hidrofobicidade, biocompatibilidade, propriedades anticorrosivas e custo. Geralmente, os materiais utilizados no cátodo e ânodo são os mesmos, podendo ser de natureza carbonácea ou metálica (HOANG *et al.*, 2022; MOHYUDIN *et al.*, 2022; NAWAZ *et al.*, 2022; SELVASEMBIAN *et al.*, 2022).

Diferente de células de combustível convencionais, as CCMs utilizam microrganismos como catalisadores anódicos, ao invés de catalisadores químicos (HOANG *et al.*, 2022). Já no cátodo, é comum a utilização de catalisadores para otimizar a Reação de Redução de Oxigênio (RRO) (PALANISAMY *et al.*, 2019). A RRO é, frequentemente, considerada a reação limitante de uma CCM. Apesar de o oxigênio ainda ser considerado o oxidante mais adequado para as reações no cátodo, alguns oxidantes vêm sendo estudados, com destaque para os de origem metálica. Os catalisadores catódicos mais comumente utilizados são os de origem abiótica, embora também sejam utilizados catalisadores bióticos, como os enzimáticos e

microbianos (biocátodos) (DWIVEDI *et al.*, 2022; NAWAZ *et al.*, 2022; SANTORO *et al.*, 2017).

Outro componente crucial nas CCMs são as membranas, que atuam mediando o transporte de íons e separando os eletrodos de cargas diferentes, além de evitar a difusão de gases entre as câmaras anódica e catódica. As membranas mais utilizadas são as Membranas Trocadoras de Prótons (MTP), também conhecidas como Membranas Trocadora de Cátions, em especial aquelas de ácido sulfônico perfluorado, como a Nafion™, devido às suas altas condutividades protônicas. Entretanto, a membrana Nafion™ apresenta algumas limitações relacionadas ao custo e à biocompatibilidade, as quais podem ser reduzidas com a adição de polímeros e aditivos inorgânicos. Há também estudos com materiais alternativos, como cerâmica, celulose e fibras (NAWAZ *et al.*, 2022; SELVASEMBIAN *et al.*, 2022; SRIVASTAVA; BODDULA; POTHU, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2022).

De acordo com Souza *et al.* (2023), os materiais celulósicos possuem muitos dos requisitos esperados para uma MTP, tais como baixo custo, biodegradabilidade, não toxicidade e estabilidade mecânica e química. Dentre os materiais nanocelulósicos, pode-se destacar a nanocelulose bacteriana, um material de origem biológica que apresenta excelentes propriedades térmicas, mecânicas e estruturais, características essenciais para uma MTP.

O estágio de desenvolvimento atual das CCMs já as torna capazes de suprirem pequenas demandas, em escala laboratorial. Já para atendimento de demandas maiores, há ainda muitos desafios a serem superados, principalmente no que tange à elevada resistência interna dessas células, causada em maior parte pelas membranas. Para aplicações mais próximas da realidade, como a geração de eletricidade a partir de águas residuárias (AR), a eficiência ainda é considerada baixa (SELVASEMBIAN *et al.*, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2022; YU *et al.*, 2021).

Para superar essas limitações, bem como para aumentar a estabilidade de tais sistemas, muitas alternativas vêm sendo apontadas em termos de materiais utilizados, arquiteturas, geometrias e condições operacionais (DWIVEDI *et al.*, 2022; VILAS BOAS *et al.*, 2022).

Outra abordagem para otimização de CCMs que vem sendo proposta é a da modelagem matemática, simulação do desempenho e aplicação de técnicas de controle. Os inúmeros parâmetros e condições presentes nesses sistemas podem ser estudados e relacionados com auxílio de ferramentas computacionais, permitindo que

se encontre uma relação ótima entre eles (DEB; PATEL; BALAS, 2020; GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; JADHAV *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2018).

2.1.3 Análise de desempenho

2.1.3.1 Desempenho eletroquímico

As reações que ocorrem nos eletrodos de uma CCM geram uma Diferença de Potencial (DDP) que, geralmente, é representada como a força eletromotriz (E_{fem}) da CCM, medida em volts. Como acontece em células de combustível convencionais, o potencial máximo teórico (E^0) é limitado pelas diversas reações que ocorrem na célula, porém, como uma CCM envolve reações biológicas, a análise dessa limitação de potencial acaba por se tornar ainda mais complexa (ABREVAYA *et al.*, 2015; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

O potencial máximo ideal teórico (E^0) é o termodinâmico, que pode ser predito pela equação de Nernst (que será melhor explicada na seção 2.3.1) (ARSHAD *et al.*, 2019). Nessa equação, a energia livre de Gibbs de formação é igual ao trabalho elétrico produzido em uma célula a combustível quando o sistema não possui irreversibilidades (SHARAF; ORHAN, 2014).

Ao se mensurar a DDP entre ânodo e cátodo, sem nenhuma resistência externa (R_{ext} , medida em *ohm*) entre eles, a E_{fem} medida será chamada de potencial de circuito aberto (E_{CA}). Ao se inserir uma R_{ext} para interligar os terminais dos eletrodos, haverá passagem de uma corrente elétrica (I , medida em *amperes*) e será possível obter o potencial elétrico (E , medido em *volts*) correspondente àquela carga inserida (ABREVAYA *et al.*, 2015; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

A corrente (I) que circula entre os terminais dos eletrodos, interligados à uma R_{ext} , é calculada através da Lei de Ohm,

$$E = I R_{ext}. \quad (1)$$

A potência elétrica (P , medida em *watts*) produzida pode ser calculada por

$$P = E I, \quad (2)$$

em termos de E e I , ou sob diferentes R_{ext} ,

$$P = I^2 R_{ext}. \quad (3)$$

Como a corrente produzida em CCs é proporcional à área (S , em cm^2) do eletrodo, costuma-se normalizar os valores de I por essa área,

$$j = I / S, \quad (4)$$

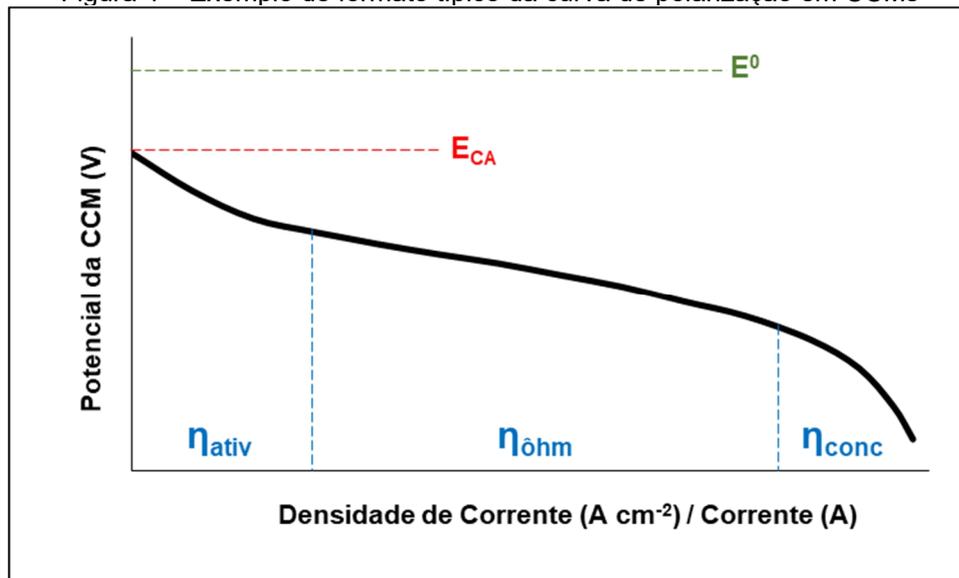
o que permite também que se faça uma comparação com sistemas de diferentes tamanhos. A corrente normalizada pela área do eletrodo é denominada densidade de corrente (j , em $A\ cm^{-2}$). Analogamente, é possível representar a P gerada em termos de S ,

$$DP = P / S, \quad (5)$$

como a densidade de potência elétrica (DP , em $W\ cm^{-2}$), ou ainda em termos de volume do eletrodo, como a densidade de potência volumétrica (DP_v , em $W\ cm^{-3}$) (ABREVAYA *et al.*, 2015; RABAEY; VERSTRAETE, 2005; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

Com os valores de E e j (ou de E e i), é possível construir uma curva de de polarização (CP) (ABREVAYA *et al.*, 2015), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Exemplo de formato típico da curva de polarização em CCMs



Fonte: elaborado pelo autor

O termo “polarização” se refere à mudança (queda) do potencial de uma CCM (ou de um eletrodo) do seu estado de equilíbrio por ação de um fluxo de corrente (ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). As medições de polarização são realizadas quando o sistema atinge um estado estacionário (EE) ou pseudo-estacionário, que é quando o potencial se torna constante ao longo do tempo. O tempo de operação para que se alcance tal estado varia com as condições do experimento. No caso de uma operação em batelada alimentada, onde a realimentação de substrato ocorre em ciclos, é o estado em que se observa a estabilização do potencial entre ciclos seguidos de realimentação (VILAS BOAS *et al.*, 2022).

A obtenção das CPs é considerada uma metodologia amplamente aceita para caracterizar e eficiência elétrica de células de combustível (KOÓK *et al.*, 2021). Através dessas curvas, é possível identificar as principais perdas de potencial que limitam o sistema, que são as perdas ôhmicas (η_{ohm}), por ativação (η_{ativ}) e as de concentração (η_{conc}) (ABREVAYA *et al.*, 2015; VILAS BOAS *et al.*, 2022). Assim, a tensão de saída real de uma CCM, sob influência de uma R_{ext} , pode ser descrita por (LOGAN *et al.*, 2006; SARMA; TAMULY; KAKATI, 2022),

$$E = E^0 - \eta_{ativ} - \eta_{ohm} - \eta_{conc}, \quad (6)$$

onde o símbolo “ η ” se refere a um sobrepotencial, isso é, uma tensão que é sacrificada (perdida) pelo sistema, com cada um dos sobrepotenciais citados sendo dominante

em uma das três regiões mostradas na Figura 4 (O'HAYRE *et al.*, 2016; RABAEY; VERSTRAETE, 2005).

Sob baixas correntes, há predominância das perdas por ativação, as quais se estabilizam para valores de j maiores. Elas ocorrem devido à energia de ativação necessária para que ocorram as transferências de elétrons entre a superfície dos eletrodos, podendo então serem divididas em sobrepotenciais anódicos ($\eta_{ativ,A}$) e catódicos ($\eta_{ativ,C}$). As reações que ocorrem na superfície dos eletrodos nessa região apresentam lentidão (irreversibilidade), fazendo com que uma parte da tensão seja perdida na condução dessas reações (ABREVAYA *et al.*, 2015; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). Para redução do η_{ativ} , algumas alternativas são o aumento da área superficial dos eletrodos e da temperatura de operação, melhora da catálise do eletrodo e a utilização de eletrodos com biofilmes previamente enriquecidos (LOGAN *et al.*, 2006; SARMA; TAMULY; KAKATI, 2022).

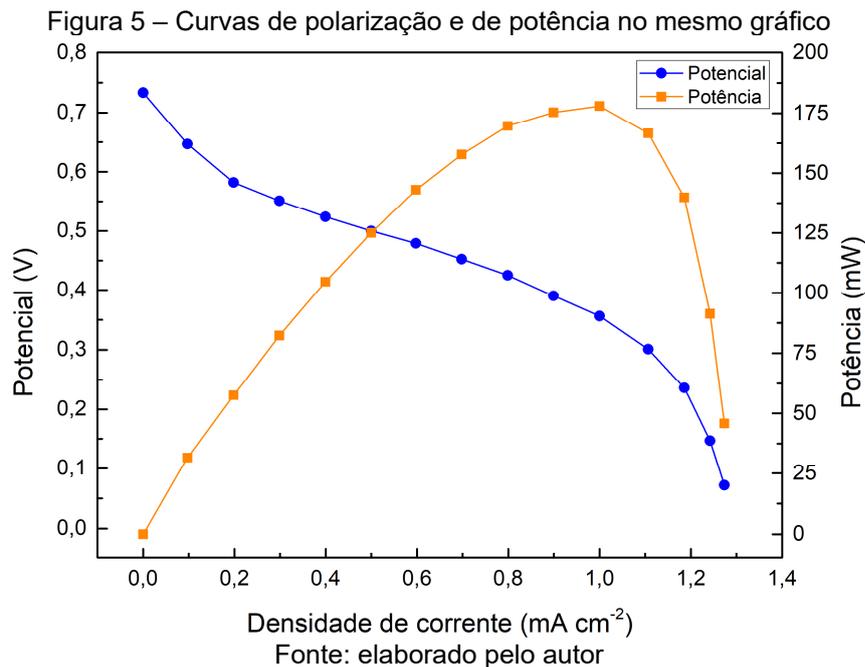
As perdas de potencial ôhmicas são mais significativas em regiões intermediárias de correntes na CP, e são causadas por resistências ao fluxo de elétrons entre eletrodos, biofilmes, instrumentos de medição e interconexões, bem como pela resistência ao fluxo de íons através da membrana eletrolítica (ABREVAYA *et al.*, 2015; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). Tais perdas podem ser minimizadas por meio da diminuição do espaçamento entre eletrodos, utilização de membrana com baixa resistividade, aumento da condutividade das soluções e pela utilização de materiais de eletrodo e interconexões com maiores condutividades (LOGAN *et al.*, 2006; SARMA; TAMULY; KAKATI, 2022).

A última região da CP, onde são registradas as maiores correntes, possui dominância das perdas por concentração, também denominadas como perdas por transporte de massa. Elas ocorrem quando há uma mudança na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos à medida que o substrato é consumido, ocorrendo concentração de reagentes (ou produtos) na interface dessa superfície com a solução eletrolítica. Assim, a taxa de transferência de massa do, ou para, o eletrodo limita a produção de corrente, pois os reagentes não são fornecidos às zonas de reação na taxa necessária para sustentá-la (ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). No caso limite para o transporte de massa, existe um valor máximo teórico para a corrente que pode ser produzida, chamado de "corrente limitante" (I_{lim}), que leva a zero o potencial e a concentração de reagentes na camada catalítica (O'HAYRE *et al.*, 2016). Algumas abordagens que podem ser adotadas para reduzir esse tipo de perda são: melhorar a

mistura e reduzir a resistência à transferência de massa pela indução do fluxo na solução eletrolítica; aplicar métodos de limpeza e anti-incrustação na membrana; e otimizar a estrutura porosa dos eletrodos (YANG *et al.*, 2021).

A CP de uma CCM também pode ser utilizada para calcular a sua resistência interna (R_{int}), que tem forte efeito na limitação da potência máxima que pode ser produzida (ABREVAYA *et al.*, 2015; ZHANG; LIU, 2010). A região de η_{ohm} na CP apresenta uma relação linear entre E e i , de modo que a R_{int} da CCM pode ser calculada como a inclinação desse segmento da CP (KOÓK *et al.*, 2021). Existem ainda técnicas eletroquímicas para investigação da R_{int} de uma CCM, tal como a Voltametria de Varredura Linear (VVL) ou a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (VILAS BOAS *et al.*, 2022; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

É comum também apresentar a CP de uma CCM junto com sua curva de potência elétrica (ABREVAYA *et al.*, 2015), conforme ilustra a Figura 5.



Em condições de circuito aberto, nenhuma corrente flui e nenhuma energia é produzida. Desse ponto em diante, a potência aumenta com a corrente até um Ponto de Máxima Potência (PMP). Além desse ponto, a potência cai devido ao aumento das perdas ôhmicas e dos sobrepotenciais do eletrodo (LOGAN *et al.*, 2006). O PMP obtido em uma CCM é atingido quando a R_{int} é mínima, e ela será mínima quando seu valor for igual à R_{ext} (LOGAN, 2008). Uma estratégia de otimização da potência elétrica

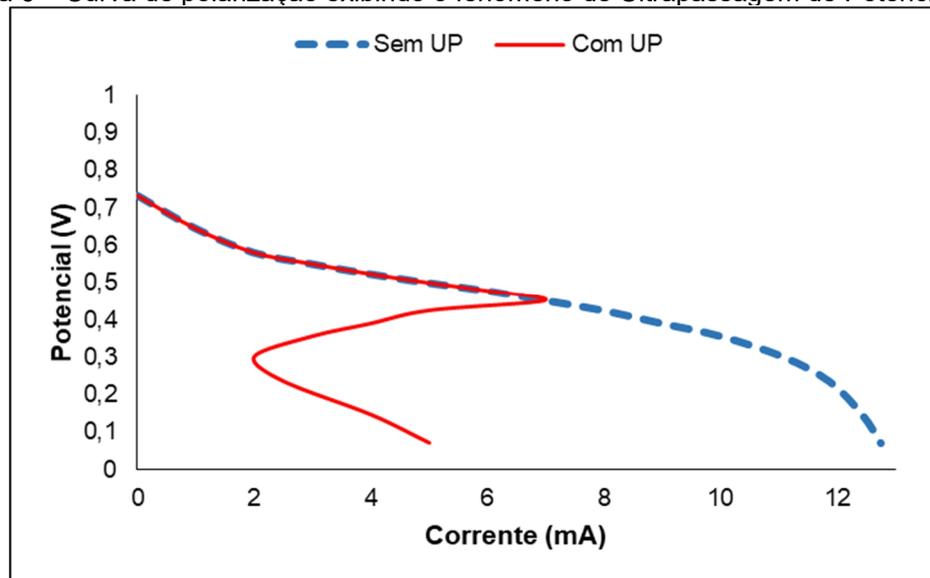
em uma CCM consiste no rastreamento do PMP, isso é, no rastreamento da R_{ext} que fornece o maior valor de potência elétrica em uma CCM, assumindo que nesse ponto essa resistência será igual à R_{int} da CCM (MOLOGNONI *et al.*, 2014).

Pode-se obter uma CP ao se aplicar diferentes resistências externas entre os terminais dos eletrodos e mensurar a tensão em estado estacionário de cada uma (KOÓK *et al.*, 2021). Ela também pode ser obtida com auxílio de instrumentos eletroquímicos de medição, das seguintes maneiras: utilizando VVL, com taxas de varredura lentas; controlando a corrente (descarga galvanostática) e medindo as tensões resultantes; e controlando a tensão (descarga potenciostática) e medindo as correntes resultantes (LOGAN, 2012; VILAS BOAS *et al.*, 2022; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

A técnica mais utilizada para obter CPs é por meio da variação de R_{ext} , havendo dois métodos para isso. Um é o Método de Ciclo Único (MCU) que, após cada troca de R_{ext} , espera-se um tempo até o sistema atingir um estado pseudo-estacionário, normalmente de 20 a 30 minutos, e anota-se a tensão resultante. Outro é o Método de Ciclos Múltiplos (MCM), que consiste em trocar a R_{ext} após um novo ciclo de batelada alimentada, e registrar a tensão máxima sustentável naquele ciclo para a R_{ext} testada (que normalmente é sustentada por um período de 7 a 30 horas). Em ambos os métodos, também costuma-se repetir os ciclos para verificar a consistência dos resultados. Apesar do MCM ser mais demorado e trabalhoso, apresenta resultados mais precisos (LOGAN, 2012; WATSON; LOGAN, 2011).

Uma CP ideal deve possuir um formato semelhante ao da Figura 4, com as três regiões de polarização facilmente identificáveis. Entretanto, em algumas dessas curvas observa-se uma queda brusca na tensão para densidades de corrente maiores, em um fenômeno denominado “Ultrapassagem de Potência” (UP), do inglês *power overshoot*, ilustrado na Figura 6 (KOÓK *et al.*, 2021; WATSON; LOGAN, 2011).

Figura 6 – Curva de polarização exibindo o fenômeno de Ultrapassagem de Potência (UP)



Fonte: elaborado pelo autor

A principal razão para o surgimento de uma ultrapassagem de potência é o desenvolvimento insuficiente de biofilme na superfície do ânodo, limitando a transferência de elétrons através do mesmo, embora outros fatores possam contribuir, como a baixa capacitância dos eletrodos, baixa condutividade dos materiais, baixa disponibilidade de matéria orgânica ou a presença de componentes tóxicos (KOÓK *et al.*, 2021).

Em um estudo de Watson e Logan (2011), foram comparadas CPs obtidas por três métodos diferentes: Método dos Ciclos Únicos (MCU) em intervalos de 20 min.; Voltametria de Varredura Linear (VVL) com taxa de varredura de 1 *mV/s*; e Método dos Ciclos Múltiplos (MCM), com a $E_{máx}$ sustentável do ciclo, por um período de 7 h a 30 h. O único método que não resultou em UPs foi o MCM. A causa provável, de acordo com os autores, é que o MCM proporcionou tempo suficiente para que o biofilme se adaptasse ao novo valor de R_{ext} . Em outro experimento, Hong *et al.* (2011) mostraram que a pré-aclimatação da CCM à mínima R_{ext} que será utilizada nos testes de polarização pode impedir a ocorrência de UP, uma vez que o biofilme terá se adaptado ao valor de R_{ext} que proporciona as maiores correntes elétricas.

Assim como é possível construir uma CP para caracterizar uma CCM, também pode ser obtida a CP de cada eletrodo individualmente, o que pode ser útil para estudar os fatores limitantes no desempenho do sistema, bem como para o estudo de novos materiais. O potencial do ânodo ou do cátodo pode ser obtido com a adição de

um terceiro eletrodo, de referência, na câmara (KOÓK *et al.*, 2021; ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009).

2.1.3.2 Desempenho no tratamento de águas residuárias

Para além dos indicadores de desempenho eletroquímicos, há também indicadores que mensuram o desempenho de uma CCM no tratamento de águas residuais. Um desses indicadores é baseado na demanda química de oxigênio (DQO), que mensura o O₂ necessário para oxidação completa de uma amostra, expresso em mg/L de O₂. A eficiência na remoção de DQO (ϵ_{DQO}) é dada por,

$$\epsilon_{DQO} = \frac{\Delta DQO}{S_0} \times 100, \quad (7)$$

onde: ΔDQO (mgDQO/L) é a diferença entre as concentrações inicial e final de DQO na amostra; e S_0 (mgDQO/L) é a concentração do substrato na amostra (BIRD *et al.*, 2022; SLATE *et al.*, 2019).

Outro indicador comumente para utilizado comparar o desempenho de CCMs é o da eficiência Coulômbica (ϵ_c), que representa a capacidade máxima de conversão de substratos orgânicos em carga elétrica (BIRD *et al.*, 2022). A ϵ_c é definida como a razão entre os elétrons recuperados (como corrente) e aqueles presentes na matéria orgânica inicialmente. Em um sistema em batelada alimentada, ela é calculado por,

$$\epsilon_C = \frac{M \int_0^t I dt}{F \times N \times V_{\text{ând}} \times \Delta DQO}, \quad (8)$$

onde: M é a massa molecular do O₂ (32 g/mol); i (A) é a corrente elétrica; t (s) é o tempo do ciclo ou operação; F é a constante de Faraday (96,485 C/mol e⁻); N é o número de elétrons trocados por mol de O₂ (4 mol e⁻/mol O₂); e $V_{\text{ând}}$ (L) é o volume do compartimento anódico (LOGAN *et al.*, 2006).

2.2 TRATAMENTO DE DAM EM CCMS

Um tratamento de águas contaminadas por drenagem DAM busca elevar o seu pH e remover ferro e outros metais dissolvidos nessas águas. O aumento do pH, combinado com a presença de um agente oxidante, resulta na precipitação desses metais (CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007; PEIRAVI *et al.*, 2017; SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ; MCDONALD, 2019).

Os tratamentos químicos são os mais frequentemente empregados. Tais métodos utilizam agentes neutralizadores e alcalinizantes para elevar o pH da DAM e levar a precipitação de metais. Entretanto, tais tipos de tratamento apresentam limitações econômicas, requerendo equipamentos, instalações e reagentes de alto custo. Outra desvantagem é a geração de grandes volumes de sedimentos. Existem também métodos biológicos, que utilizam a atividade de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) em biorreatores para reduzirem sulfatos a sulfetos, com consequente precipitação de sulfetos metálicos e elevação do pH (ALEXANDRE *et al.*, 2022).

Uma maneira alternativa de se tratar DAM rica em ferro e outros metais pode ser através de CCMS. Os metais presentes na DAM podem ser removidos por meio da redução catódica, fornecendo um excesso de prótons. Os elétrons transferidos do ânodo se combinam com os prótons no cátodo, formando água através da reação de redução do oxigênio, aumentando o pH da DAM no processo (FOUDHAILI *et al.*, 2019; LEFEBVRE *et al.*, 2012).

O sulfato presente na DAM pode ser removido em CCMS com o emprego de BRS. Uma possibilidade é empregar essas bactérias eletroativas como biocátodos em CCMS, devido à capacidade que elas têm de utilizar o sulfato como aceptor final de elétrons, resultando na produção de íons de sulfeto (PENG *et al.*, 2017; RODRIGUES; LEÃO, 2020).

Há ainda poucos estudos na literatura que testaram a utilização de DAM em CCMS. Uma revisão desses estudos, em termos de materiais e configurações, está presente na Tabela 1.

Tabela 1 – Revisão dos materiais e configurações em estudos com CCMs operando com DAM

| Referência | Arquitetura | Volume (mL) | Separador | Ânodo | Cátodo |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|---|
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | Câmara dupla | 630 | Nafion™ 117 | Grânulos de grafite | Igual ao ânodo |
| | | 250 | Ponte salina | | |
| Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) | Câmara única, tipo ar-cátodo | ND | ND | Feltro de Carbono | Tecido de Carbono com Pt |
| Hai <i>et al.</i> (2016) | Colunas acopladas à BRP | ND | Sem | Haste e feltro de carbono | Igual ao ânodo |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | Câmara única, vertical | 1.000 | Nafion™ 117 | Tecido de carvão ativado | Tecido de carbono com PTFE, Pt, e biofilme de BRS |
| Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | Câmara dupla | 650 | MTA AMI™ 7001 | Barras de grafite | Igual ao ânodo |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | Câmara dupla | 64 em cada | Nafion™ 117 | Haste de grafite | Igual ao ânodo |
| Ai <i>et al.</i> (2020) | Câmara dupla | 28 no ânodo.; 15 no ctd. | MTA | Escova de carbono | Tecido de Carbono |

Fonte: elaborado pelo autor

A Tabela 2 apresenta as características operacionais dos estudos na literatura que testaram a utilização de DAM em CCMs. E abaixo, são apresentados e discutidos os estudos.

Tabela 2 – Revisão das características operacionais em estudos com CCMs operando com DAM

| Referência | Operação | Inóculo | Substrato | Resistência (Ω) |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|--|--------------------------|
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | Batelada alimentada | Efluente de outra CCM operada com AR | Acetato | 5 |
| Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) | Batelada alimentada Contínua | Sedimento enriquecido de rio afetado por DAM | Piruvato | 100 |
| Hai <i>et al.</i> (2016) | Contínua | Lodo de ETE municipal | Glicose | 1.000 |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | Batelada alimentada | Lodo enriquecido de ETE municipal | Lodo de ETE | 500 |
| Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | Batelada | Lodo de ETAR e AR bruta | Acetato | 5,8 |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | Batelada | Lodo de ETE | AR municipal | CA 100 |
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | Batelada alimentada | Lodo de ETE municipal | 4 diferentes: Glicose; Acetato; Etanol; Lactato | 10 |

Fonte: elaborado pelo autor

Lefebvre *et al.* (2012) avaliaram o tratamento de DAM rica em ferro em CCMs de duas câmaras. Foram testadas duas CCMs, uma separada por membrana trocadora de prótons (MTP), e outra conectada por uma ponte salina (PS). As câmaras anódicas permaneceram em anaerobiose durante a operação; já as catódicas, receberam DAM sintética e foram continuamente aeradas. Apesar de ter sido demonstrada a possibilidade tratamento de DAM na CCM com PS, seu desempenho foi limitado. O tempo de aclimação na CCM com MTP foi 90 horas menor, e o potencial máximo alcançado foi superior. Porém, foi observada uma queda no desempenho com o tempo, que foi resolvida com a substituição da membrana, indicando um possível dano à MTP devido à precipitação de ferro.

Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) estudaram o potencial de CCMs ar-cátodo para tratamento de DAM sintética através da neutralização do pH, comparando dois modos de operação distintos (contínuo e batelada alimentada). A elevação do pH foi observada em ambos os modos de operação, porém, ela foi maior na operação em

batelada, o que sugere que as condições de fluxo podem afetar a neutralização da DAM. Os resultados do estudo também mostraram que a neutralização do pH foi mediada pela atividade microbiológica, embora ela não esteja associada com a geração de potencial elétrico.

Hai *et al.* (2016) propuseram uma CCM sem membrana, acoplada com um sistema de barreira reativa permeável (BRP), para o tratamento de DAM sintética, utilizando lodo anaeróbio como substrato. As BRPs são alternativas para a remediação *in-situ* de água subterrânea contaminada, já sendo amplamente utilizadas para remoção de contaminantes da DAM. Os resultados mostraram que o sistema pode gerar eletricidade de forma contínua a partir da DAM. Foram testados efluentes com diferentes concentrações de sulfato. Além disso, o sistema também demonstrou potencial para remoção de metais pesados (MPs) da DAM.

Peng *et al.* (2017) investigaram a utilização de uma CCM ar-cátodo para remoção de sulfato e MPs de DAM sintética, em simultâneo com a geração de eletricidade, tendo o uso de lodo anaeróbio como fonte de matéria orgânica (MO), em condições de agitação. Foram testados diferentes espaçamentos entre os eletrodos, o que permitiu os autores concluir que um espaçamento adequado entre os mesmos pode aumentar a atividades das BRS em CCMs. Também foram conduzidas bateladas de experimentos para investigar a influência da concentração de lodo na geração de potência e remoção de sulfato, tendo sido encontrado uma saturação de lodo ótima para as atividades microbianas. Os resultados obtidos pelos autores revelam o potencial do sistema na remoção de sulfatos e MPs da DAM, bem como na degradação da MO presente no lodo para gerar eletricidade.

Foudhaili *et al.* (2019) compararam a eficiência na remediação de DAM rica em ferro por meio de CCMs e por meio da técnica de eletrocoagulação (ECG), no que tange à neutralização do pH e remoção de ferro. A ECG é uma técnica eletroquímica de tratamento baseada reações de oxidação e redução. As câmaras foram separadas por uma membrana de troca de aniônica (MTA), em virtude de sua capacidade para prevenir a transferência de cátions entre duas câmaras com diferentes pHs. A câmara anódica foi mantida em condições de anaerobiose, enquanto a catódica recebeu DAM sintética rica em ferro e foi continuamente aerada. Foram testadas diferentes concentrações de acetato no meio de cultura anódico, tendo sido identificados valores ótimos em termos de neutralização do pH, remoção de ferro e potencial elétrico máximo. Em comparação com a ECG, a eficiência da CCM foi ligeiramente maior na

remoção de ferro, embora tenha sido muito mais lenta e apresentado custos maiores, o que limita a viabilidade de sua aplicação.

Vélez-Pérez *et al.* (2020) avaliaram o desempenho de uma CCM duas câmaras para o tratamento de DAM de origem industrial, em simultâneo com água residuária (AR) de efluentes domésticos. A câmara anódica foi preenchida com uma mistura de AR e lodo de esgoto, enquanto a catódica foi preenchida com DAM. Foram operadas duas CCMs iguais, sendo uma delas conectada a uma resistência externa (R_{ext}) e a outra mantida em circuito aberto (CA). Ao final, ambas as CCMs tiveram os praticamente os mesmo valores de remoção de DQO, indicando que o tratamento de AR não parece ter sido influenciado pela R_{ext} . Em relação à DAM, a neutralização do pH foi ligeiramente superior na CCM em CA. A CCM em circuito fechado (CF) teve uma maior taxa de remoção de sulfato e uma menor de ferro, em comparação com àquela operando em CA. Em ambas foi observada a remoção de MPs e nitratos.

Ai *et al.* (2020) compararam o desempenho de CCMs de câmara dupla, com biofilmes eletroativos previamente enriquecidos com lodo anaeróbio e quatro substratos diferentes (glicose, acetato, etanol e lactato), no tratamento de DAM, desempenho elétrico e na comunidade microbiana desenvolvida. Todos os quatro substratos afetaram a inicialização, potencial máximo (E_{max}), densidade de potência (DP), eficiência coulômbica (ϵ_c) e formação de comunidades microbianas. Os maiores valores de $E_{máx}$, DP e remoção de DQO foram obtidos com acetato. Já o lactato proporcionou os maiores valores de ϵ_c e aumento no pH. Todos os quatro substratos promoveram redução de ferro. Em termos de redução de cobre, somente a glicose não promoveu de forma efetiva.

A Tabela 3 resume os principais resultados encontrados pelos estudos descritos nos parágrafos anteriores.

Tabela 3 – Revisão dos resultados em estudos com CCMs operando com DAM

| Referência | Variação do pH | | Remoções (%) | Desempenho elétrico |
|--------------------------------------|----------------|---------------------------|---|--|
| | Antes | Depois | | |
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 2,5 | 7,9 (MTP) 4,2 (PS) | Fe = 99 (MTP) Fe = 44 (PS) | <i>Com MTP:</i> $E_{m\acute{a}x} = 25 \text{ mV}$ $DP_V = 8,6 \text{ mW/m}^3$ $\epsilon_c = 38\%$ |
| Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) | 3,5 | 7,9 (bat.) 5,8 (cont.) | ND | <i>Em bat.:</i> $DP = 3,8 \text{ mW/m}^2$ $\epsilon_c = 4,6\%$ |
| Hai <i>et al.</i> (2016) | ND | ND | $SO_4^{-2} = 51,2$ MP = 99,5 | $E_{m\acute{a}x} = 230 \text{ mV}$ |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | 6,2 | 6,8 | $SO_4^{-2} = 71,2$ DQO = 51,6 MP = 99,7 | $DP = 51,3 \text{ mW/m}^2$ $E_{m\acute{a}x} = 413 \text{ mV}$ |
| Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 2,5 | 7,8 | Fe > 99 | $E_{m\acute{a}x} = 29,6 \text{ mV}$ $DP_V = 13,2 \text{ W/m}^3$ |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | 2,5 | 4,08 (CF) 4,16 (CA) | <i>Em CF:</i> $SO_4^{-2} = 20$ DQO ≈ 15 Fe = 65 <i>Em CA:</i> $SO_4^{-2} = 8$ DQO ≈ 15 Fe = 71 | $DP_V = 14 \text{ W/m}^3$ $DP = 1,188 \text{ mW/m}^2$ $E_{m\acute{a}x} = 534 \text{ mV (CA)}$ $E_{m\acute{a}x} = 300 \text{ mV (CF)}$ |
| Ai <i>et al.</i> (2020) | 1,8 | ≈ 5 (lactato) | DQO = 82 (acetato) | <i>Com acetato:</i> $DP = 195,07 \text{ mW/m}^2$ $E_{m\acute{a}x} = 212 \text{ mV}$ <i>Com lactato:</i> $\epsilon_c = 33,34\%$ |

Fonte: elaborado pelo autor

Os estudos apresentados nesta seção, em ordem cronológica de publicação, permitem vislumbrar o avanço do estado da arte no que tange às condições operacionais e construtivas em CCMs utilizando DAM. Dentre as características diferentes encontradas, pode-se citar substrato utilizado, arquitetura da CCM, concentrações de matéria orgânica e sulfatos, dentre outras. A compilação e comparação dessas diferentes características e resultados pode se revelar como importante ferramenta para o planejamento de estudos futuros com esse mesmo tipo de aplicação.

2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DE CCMS

As bases de conhecimento que fundamentam a tecnologia das CCMS são multidisciplinares, abrangendo conceitos de diferentes áreas, tais como microbiologia, eletroquímica e ciência dos materiais. Tal complexidade se traduz na presença de diversos parâmetros operacionais, os quais precisam ser otimizados para que essa tecnologia se torne comercialmente viável (OLIVEIRA *et al.*, 2013a; ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016b).

A otimização desses parâmetros, seja de forma independente ou combinada com outros, pode ser uma tarefa complexa em termos experimentais, exigindo elevados custos financeiros e demandando tempo considerável. Nesse contexto, uma alternativa para facilitar e agilizar o processo de otimização dos parâmetros e processos envolvidos em uma CCM é a modelagem matemática (OLIVEIRA *et al.*, 2013a; ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; XIA *et al.*, 2018).

Em termos gerais, um modelo matemático é uma expressão matemática das características essenciais de um sistema ou fenômeno físico. Ele pode ser representado por meio de uma relação funcional entre variáveis dependente e independentes. Usualmente, a variável dependente reflete o comportamento ou estado do sistema, enquanto que as variáveis independentes são dimensões, como tempo e espaço, e parâmetros que descrevem características desse sistema (CHAPRA; CANALE, 2005). Embora os termos "modelo" e "modelagem" possam parecer semelhantes, eles incorporam significados diferentes. Modelo refere-se a um produto que surge como resultado da modelagem, enquanto modelagem se refere a um processo (DUNDAR; GOKKURT; SOYLU, 2012).

Além de ser uma maneira efetiva de otimizar os parâmetros operacionais de uma CCM, o processo de modelagem matemática também pode ser uma excelente ferramenta para visualização de fenômenos que, apenas experimentalmente, seriam de difícil percepção. Assim, a construção de modelos matemáticos é fundamental para o avanço no entendimento do funcionamento das CCMS (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015; XIA *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, foram propostas diferentes metodologias para modelagem matemática de CCMS, seguindo diferentes conceitos, premissas e abordagens (GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; JADHAV *et al.*, 2021; ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*,

2015; XIA *et al.*, 2018). Nesta seção, serão apresentadas e discutidas algumas dessas abordagens, com destaque especial para a modelagem das curvas de polarização, pois um dos objetivos deste trabalho é “*determinar os parâmetros da equação característica da curva de polarização da CCM em estado estacionário, utilizando a estimativa de parâmetros como metodologia de ajuste de dados*”.

2.3.1 Equações

Neste tópico são descritas as principais leis e equações utilizadas na modelagem matemática de CCMs, e suas aplicações na descrição do fenômeno que se deseja estudar.

A Equação de Monod, descreve a relação entre a concentração do substrato limitante no meio (Y) com a velocidade específica de reprodução (μ) de um microrganismo,

$$\mu = \mu_m \frac{Y}{K_s + Y}. \quad (9)$$

Quando o valor da constante de saturação K_s é igual ao de Y , o valor de μ se torna igual à metade da velocidade máxima específica de crescimento (μ_m) desse microrganismo (LOGAN, 2008). Por expressar a dependência que o crescimento bacteriano tem da concentração dos doadores de elétrons, o termo de Monod costuma ser combinado com outras equações para caracterizar um processo relacionado. Entretanto, quando há alta concentração de substrato no meio, tal equação se mostra inadequada para descrever a taxa de crescimento bacteriano, por não considerar o efeito da inibição no crescimento celular sob essa condição (XIA *et al.*, 2018).

Já a Equação de Butler-Volmer, é utilizada para calcular a densidade de corrente (j) gerada pela reação de oxidação do mediador eletroquímico, levando em consideração a concentração das espécies envolvidas na superfície do eletrodo.

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{nF(1-\alpha)\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-nF\alpha\eta}{RT}\right] \right\}. \quad (10)$$

Essa equação pode ser combinada com a de Monod para descrever as reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*,

2015), tal relação será apresentada na seção 2.3.3 (equação (19)). A relação de Butler-Volmer também explica a relação entre o sobrepotencial de ativação (η_{ativ}) e a densidade corrente, podendo ser aplicada em ambas as câmaras (anódica e catódica) (XIA *et al.*, 2018). Na expressão: j_0 é a densidade de corrente de troca; n é o número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo; F é a constante de Faraday; α é o coeficiente de transferência de carga; \bar{R} é a constante universal dos gases ideais; e T é a temperatura.

Para casos em que o η_{ativ} é muito pequeno ou muito grande, a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada para a equação de Tafel,

$$\eta = \frac{\bar{R}T}{\alpha n F} [-\ln(j_0) + \ln(j)]. \quad (11)$$

A equação (11) pode ser expressa graficamente por,

$$\eta = a + b \ln(j), \quad (12)$$

onde b é a inclinação de Tafel, e a é a interceptação no gráfico $j \times \eta$ (O'HAYRE *et al.*, 2016). A equação de Tafel pode ser utilizada para expressar as taxas de reações eletroquímicas nos eletrodos (JADHAV *et al.*, 2021).

A equação de Nernst, descreve como o potencial (E) do eletrodo varia, em relação ao valor padrão E^0 , com o quociente Q dos reagentes e produtos da reação (O'HAYRE *et al.*, 2016),

$$E = E^0 - \frac{\bar{R}T}{nF} \ln(Q). \quad (13)$$

A equação de Nernst pode ser combinada com a de Monod para expressar o metabolismo bacteriano em resposta às reações eletroquímicas nos eletrodos (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015), tal relação será apresentada na seção 2.3.2 (equação (16)).

Os balanços de massa, momento e de cargas para os fluxos de íons, bem como o transporte iônico através da membrana de uma CCM, podem ser explicados através da equação de Nernst-Planck,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left(D \nabla c - uc + \frac{Dz\epsilon}{K_B T} c \nabla \Phi \right), \quad (14)$$

onde: c é a concentração química da espécie; t é o tempo; D é a difusividade da espécie; u é a velocidade do fluido; z é a valência das espécies iônicas; ϵ é a carga elementar; K_B é a constante de Boltzmann; e Φ é o potencial elétrico (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015).

A Lei de Fick é utilizada para calcular o gradiente de concentração (φ) para espécies químicas, em função de sua proporcionalidade com a taxa de difusão (J),

$$J = -D_0 \nabla \varphi, \quad (15)$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão (O'HAYRE *et al.*, 2016; ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015).

Outra lei bastante utilizada é a de Ohm, equação (1) apresentada na seção 2.1.3, que expressa o potencial (E) e a corrente (I) geradas em uma célula de combustível, em função de sua resistência externa (R_{ext}) (LOGAN, 2008).

2.3.2 Abordagens

Ortiz-Martínez *et al.* (2015) classificaram os modelos matemáticos de CCMs, disponíveis na literatura, em dois grupos principais, de acordo com a sua abordagem: os modelos compreensivos, que se propõem a estudar o comportamento das CCMs de forma generalista e abrangente; e os modelos específicos, que se focam em componentes, processos ou variáveis específicas. Dentre os modelos compreensivos, alguns consideram a câmara anódica como fator limitante do sistema (modelos baseados no ânodo), enquanto outros consideram a influência de ambas as câmaras.

Em outro estudo, de Recio-Garrido, Perrier e Tartakovsky (2016b), são identificadas duas abordagens comumente utilizadas em estudos de modelagem matemática de CCMs: a bioeletroquímica, que utiliza conceitos de microbiologia e eletroquímica para descrever o crescimento microbiano e o consumo de fontes de carbono; e a abordagem do circuito elétrico equivalente, cujo objetivo é representar os processos elétricos envolvidos na operação da CCM. Os autores classificam ainda

os modelos matemáticos de sistemas bioeletroquímicos com base em três fatores: a complexidade dos balanços de massa (como mistura ideal ou com presença de biofilme); a complexidade dos fenômenos de transporte envolvidos (como a dimensão espacial do biofilme e transferência de elétrons); e as populações microbianas consideradas pelo modelo (cultura pura ou mista).

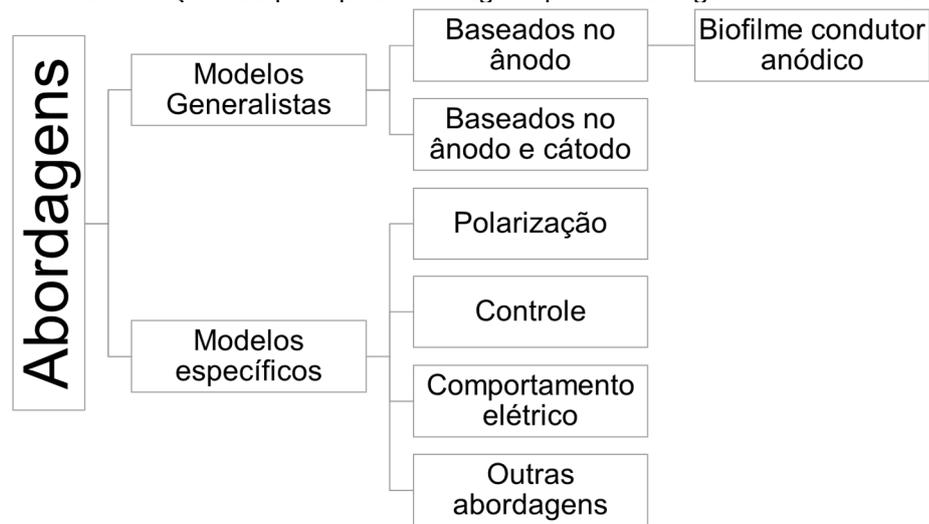
Xia *et al.* (2018) também classificam os modelos matemáticos de CCMs, presentes na literatura, em dois grupos: os baseados nos mecanismos e os baseados nas aplicações. Os modelos baseados em mecanismos têm como foco as principais reações ocorridas na operação da célula, sendo subdivididos de acordo com os diferentes domínios onde as reações bioeletroquímicas ocorrem (líquido anódico, biofilme, características eletroquímicas e modelos especiais). Já os modelos baseados nas aplicações se concentram na modelagem matemática do comportamento elétrico das CCMs, incluindo aspectos de aprendizagem de máquinas e técnicas de controle.

Para além de fatores bioeletroquímicos, outra forma de classificação citada por Gadkari, Gu e Sadhukhan (2018) é a da formulação matemática do modelo. Alguns modelos são baseados em Equação Diferenciais Ordinárias (EDOs), considerando somente a dimensão temporal e desprezando a espacial, ou assumindo que o sistema é unidimensional. Tais modelos são mais simples e demandam menor capacidade computacional, ao contrário de outros modelos que combinam EDOs e Equações Diferenciais Parciais (EDPs), que demandam maior complexidade por envolverem mais dimensões espaciais.

Conforme destacam Jadhav *et al.* (2021), cada conceito e abordagem adotada na modelagem matemática apresenta suas próprias vantagens e limitações, de acordo com os processos biológicos e eletroquímicos considerados. Para aplicações cujo objetivo seja o da ampliação de escala, os sistemas também precisarão ser modelados sob perspectivas de engenharia em termos de otimização das condições operacionais, visando maximizar o desempenho energético.

A Figura 7 apresenta a divisão entre as principais abordagens, encontradas na literatura, e essa divisão será adotada neste trabalho. Dentre os modelos generalistas, estão aqueles que consideram um ou ambos eletrodos como fatores limitantes da CCM. Já entre os modelos específicos, estão classificados os modelos com abordagens cujo foco é algum fator ou aplicação específica da CCM.

Figura 7 – Classificação das principais abordagens para modelagem matemática de CCMs



Fonte: elaborado pelo autor

A Tabela 4 apresenta alguns dos estudos mais significativos das abordagens que consideraram o ânodo como fator limitante da CCM, isto é, que consideraram que a energia produzida em uma CCM é predominantemente dependente da atividade anódica (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015).

Tabela 4 – Modelos de CCMs baseados no ânodo

| Referência | Transferência de elétrons | Populações microbianas | Dimensões | Biofilme |
|--|----------------------------------|---|------------------|-----------------|
| Zhang e Halme (1995) | Mediador externo | Única | Somente temporal | Não considera |
| Picioreanu <i>et al.</i> (2007) | Mediador externo | Múltiplas | 1D, 2D e 3D | Sim |
| Picioreanu <i>et al.</i> (2008) | Mediador externo | Múltiplas | 2D e 3D | Sim |
| Picioreanu <i>et al.</i> (2010b) | Mediador externo | Múltiplas | 2D e 3D | Sim |
| Picioreanu <i>et al.</i> (2010a) | Mediador externo | Única | Somente temporal | Não considera |
| Pinto <i>et al.</i> (2010) | Direta, mediador intracelular | 2 espécies (anodofílicas e metanogênicas) | Somente temporal | Sim |
| Capodaglio, Molognoni e Callegari (2015) | Direta, mediador intracelular | 2 espécies (anodofílicas e metanogênicas) | Somente temporal | Sim |
| Gadkari, Shemfe e Sadhukhan (2019) | Mediador intracelular | 2 espécies (somente uma eletroativa) | Somente temporal | Sim |

Fonte: elaborado pelo autor

Essa consideração se baseia no princípio de que, na teoria, todos os prótons e elétrons gerados no ânodo são consumidos nas reações redução no cátodo. Alguns desses estudos também incorporam a influência da formação e crescimento do biofilme microbiano sobre o ânodo, embora não considerem que haja uma transferência direta de elétrons através desse biofilme. Outros abordam a existência do biofilme como modo de explorar a influência da competição entre microrganismos eletroativos e metanogênicos no desempenho da CCM (ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015).

O conceito de CCMs sem a necessidade de mediadores externos é mais recente, com a transferência podendo ser por contato direto ou por mediadores intracelulares (TORRES *et al.*, 2010). Os modelos baseados no biofilme condutor

anódico se baseiam na transferência direta de elétrons através da presença de um biofilme eletroativo aderido ao eletrodo (RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016b; XIA *et al.*, 2018). A Tabela 5 apresenta alguns dos principais estudos que seguiram essa linha de modelagem matemática.

Tabela 5 – Modelos de CCMs baseados no biofilme condutor anódico

| Referência | Transferência de elétrons | Populações microbianas | Dimensões |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|------------------|
| Marcus, Torres e Rittmann (2007) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies (ativa e inativa) | 1D |
| Merkey e Chopp, (2012) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies (ativa e inativa) | 2D |
| Merkey e Chopp, (2014) | Direta (biofilme condutor), mediada | 2 espécies (ativa e inativa) | 2D |
| Renslow <i>et al.</i> (2013) | Direta (biofilme condutor), mediada | 2 espécies (ativa e inativa) | 1D |
| Sedaqatvand <i>et al.</i> (2013) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies (ativa e inativa) | 1D |
| Jayasinghe <i>et al.</i> (2014) | Direta (biofilme condutor) | 3 espécies (ativa, inativa e respirante) | 2D |
| Teleken <i>et al.</i> (2017) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies (ativa e inativa) | 1D |
| Gadkari, Gu e Sadhukhan (2019) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies (anodofílicas e metanogênicas) | 2D |
| Yang e Yang (2020) | Direta (biofilme condutor), mediada | 2 espécies (anodofílicas e metanogênicas) | 1D |
| Karamzadeh <i>et al.</i> (2020) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies (ativa e inativa) | 1D |

Fonte: elaborado pelo autor

O primeiro estudo a propor essa abordagem (MARCUS; TORRES; RITTMANN, 2007), assumiu o biofilme como sendo uma matriz condutora sólida, por meio do qual ocorre a transferência direta de elétrons do substrato para o ânodo, com ação de microrganismos eletroativos. Os autores concluíram que a condutividade do biofilme é um dos principais fatores limitantes do sistema. Outra contribuição importante do estudo foi a derivação de uma nova equação, de Nernst-Monod, para

descrever a relação entre a oxidação do substrato, sua concentração e o potencial elétrico:

$$I = I_{lim} \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{F}{RT}(E - E_{KA})\right]} \right\}, \quad (16)$$

onde E_{KA} é o potencial para o qual $I = 1/2 I_{lim}$.

Diferente dos modelos que consideram o ânodo como único fator limitante do sistema, há estudos que consideram ambos os eletrodos como influentes no desempenho de uma CCM (GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; ORTIZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2015). A Tabela 6 traz os principais estudos desse tipo, encontrados na literatura, bem como algumas de suas considerações.

Tabela 6 – Modelos de CCMs baseados no ânodo e no cátodo

| Referência | Transferência de elétrons | Populações microbianas | Dimensões | Biofilme |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------|
| Zeng <i>et al.</i> (2010) | Direta | Única | Somente temporal | Não considera |
| Oliveira <i>et al.</i> (2013b) | Direta | Única | 1D | Sim |
| Sirinutsoomboon (2014) | Direta | Única | 1D | Sim |
| Yao <i>et al.</i> (2016) | Direta | Única | 2D | Sim |
| Esfandyari <i>et al.</i> (2017a) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies | Somente temporal | Sim |
| Esfandyari <i>et al.</i> (2017b) | Direta (biofilme condutor) | 2 espécies | Somente temporal | Sim |
| Ismail e Habeeb (2017) | Direta | Múltiplas | 2D | Sim |
| Ou <i>et al.</i> (2016a) | Direta | 2 espécies | 1D, 2D | No cátodo e no ânodo |
| Ou <i>et al.</i> (2016b) | Direta | 2 espécies | 1D | No cátodo e no ânodo |
| Gadkari <i>et al.</i> (2020) | Direta (biofilme condutor) | Única | 2D | Sim |

Fonte: elaborado pelo autor

Já as principais abordagens baseadas em fenômenos e aplicações específicas estão resumidas na Tabela 7. Conforme pode ser observado, algumas referências utilizaram mais de uma abordagem em seus estudos. Em um artigo (SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020), por exemplo, foi desenvolvido um modelo baseado na curva de polarização da CCM, e depois foi apresentado um modelo da equação resultante representada por um circuito elétrico equivalente.

Tabela 7 – Principais abordagens de modelagem matemática baseadas em fenômenos e aplicações específicas

| Abordagem específica | Descrição | Referências |
|-----------------------------|--|--|
| Curva de polarização | Permite modelar o desempenho com base nas perdas de potencial. | Hamelers <i>et al.</i> (2011) Kadivarian e Karamzadeh (2020) Radeef e Ismail (2019) Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) Tsompanas <i>et al.</i> (2019) Wen <i>et al.</i> (2009) Zhao <i>et al.</i> (2014) |
| Controle | Utilização de estratégias de controle para otimização do desempenho. | Abul <i>et al.</i> (2016) Fan, Zhang e Shi (2015) Recio-Garrido e Perrier Tartakovsky (2014) Recio-Garrido e Perrier Tartakovsky (2016a) Yan e Fan (2013) |
| Comportamento elétrico | Representa a CCM através de componentes e circuitos elétricos. | Coronado, Perrier e Tartakovsky (2013) Coronado, Tartakovsky e Perrier (2015) Ha <i>et al.</i> (2010) Park <i>et al.</i> (2017) Recio-Garrido, Perrier e Tartakovsky (2014) Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) |
| Inteligência artificial | Utilização de técnicas de IA para predição do comportamento. | Garg <i>et al.</i> (2014) Kadivarian e Karamzadeh (2020) Lesnik e Liu (2017) Sedaqatvand <i>et al.</i> (2013) Tsompanas <i>et al.</i> (2017) Tsompanas <i>et al.</i> (2019) |

Fonte: elaborado pelo autor

2.3.3 Modelagem matemática da curva de polarização

Nesta seção, serão discutidos os modelos propostos para representar as CPs em CCMs. Um resumo dos estudos encontrados na literatura que seguiram essa abordagem está na Tabela 8, no que se refere às características operacionais e construtivas das CCMs consideradas.

Tabela 8 – Características das CCMs propostas em estudos de modelagem matemática das curvas de polarização

| Referência | Arquitetura | Operação | Membrana | Substrato | Inóculo |
|---|--|----------|--|-------------------------------|---------------------------------------|
| Wen <i>et al.</i> (2009) | Câmara única, tipo ar-cátodo | Contínua | Nafion™ 117 | AR de indústria cervejeira | Consórcio misto isolado de cervejaria |
| Hamelers <i>et al.</i> (2011) | Placas planas conectadas, com canal de fluxo único | Contínua | MTC Fumasep™ FKB | Acetato | Efluente de outra CCM |
| Zhao <i>et al.</i> (2014) | Duas câmaras | Batelada | Nafion™ 117 | Acetato | <i>Geobacter sulfurreducens</i> |
| Radeef e Ismail (2019) | Duas câmaras, tipo horizontal | Contínua | MTC CMI-7000 | AR de indústria de batatas | Lodo de fossa séptica |
| Tsompanas <i>et al.</i> (2019) | Cilíndrica, tipo ar-cátodo | Contínua | Argila terracota e argila marrom e preta | Tripton, levedura e acetato | Urina humana e lodo ativado de esgoto |
| Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) | Câmara única, tipo ar-cátodo | Batelada | Sem | AR artificial e acetato | AR de ETE |
| Kadivarian e Karamzadeh (2020)* | Câmara única Câmara dupla | × | × | AR sintética AR industrial | × |

*Os autores utilizaram estudos da literatura provenientes de CCMs com características diversas
Fonte: elaborado pelo autor

Os estudos apresentados na Tabela 8 foram apresentados em ordem cronológica, de modo que se possa visualizar o avanço temporal no estado da arte quanto aos modelos propostos para representar as CPs em CCMs.

Visando representar a CP de uma CCM ar-cátodo alimentada continuamente com água residuária (AR) de cervejaria, um estudo (WEN *et al.*, 2009) subtraiu os três

termos de sobrepotencial representados na CP; de ativação (η_{ativ}), ôhmicos (η_{ohm}) e de concentração (η_{conc}); do potencial predito termodinamicamente (E^0), para calcular a saída real de tensão (E), conforme a equação (6). Através da forma logarítmica da equação de Tafel, foram representadas as perdas por ativação nos eletrodos. Já o sobrepotencial ôhmico foi pela Lei de Ohm baseada na densidade de corrente (j) e área superficial (S) do eletrodo. As perdas por concentração combinadas foram representadas através de

$$\eta_{conc} = c_e \ln\left(\frac{j_{lim}}{j_{lim}-j}\right) \quad (17)$$

onde: c_e é uma constante empírica e j_{lim} é a densidade de corrente limitante. Devido à complexidade do efluente considerado, o desenvolvimento do modelo foi facilitado pela consideração de que E^0 , na equação (6), é igual ao potencial em circuito aberto (E_{CA}). Assim, os autores chegaram a um modelo final, que foi utilizado para se fazer um ajuste não linear da CP, obtendo-se assim os valores dos parâmetros,

$$E = E_{CA} - jSR_{ohm} - c_e \ln\left(\frac{j_{lim}}{j_{lim}-j}\right) + [(a_A + b_A \ln j) - (a_C + b_C \ln j)], \quad (18)$$

com os subscritos A e C, na equação de Tafel, representando ânodo e cátodo, respectivamente. Para validar o modelo, foi realizada uma Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), que resultou em uma resistência ôhmica interna de 7,160 Ω , que foi próxima do valor obtido pelo ajuste (7,3049 Ω). Por fim, os autores estudaram, de forma independente, o efeito de cada um dos componentes de perda de potencial, concluindo que a cinética da reação e as perdas por transferência de massa, da CCM como um todo, são as que mais influenciam no seu desempenho (WEN *et al.*, 2009).

Em outro estudo, de Hamelers *et al.* (2011), buscou-se explorar a cinética do bioânodo por meio do desenvolvimento de um modelo baseado na representação simples das conversões bioquímicas subjacentes (conforme descrito pela cinética enzimática) e das reações de transferência de elétrons (conforme descrito pela cinética de Butler-Volmer). O modelo obtido pelos autores foi denominado "Butler-Volmer-Monod", para prever a corrente elétrica em uma CP anódica:

$$I = I_{lim} \frac{1 - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{\hat{a}nd}\right)}{K_1 \exp\left[-(1-\alpha)\frac{F}{RT} \eta_{\hat{a}nd}\right] + K_2 \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_{\hat{a}nd}\right) + \left(\frac{K_M}{C_s} + 1\right)}, \quad (19)$$

onde: $\eta_{\hat{a}nd}$ é o sobrepotencial anódico; K_M é a constante de *Michaelis-Menten*, que descreve o efeito do substrato na conversão bioquímica; C_s é a concentração de substrato; e K_1 e K_2 são parâmetros cinéticos. A equação (19) teve sua capacidade preditiva testada para uma série de CPs anódicas, obtidas sob diferentes condições de crescimento de biofilme e materiais utilizados no ânodo. Tais experimentos foram executados em estudo prévio (TER HEIJNE *et al.*, 2008), onde se testou CCMs constituídas de placas planas, alimentadas continuamente com acetato.

Hamelers *et al.* (2011) então compararam a capacidade preditiva da equação de Butler-Volmer-Monod com à da equação de Nernst-Monod, equação (16). Conforme discutido na seção 2.3.2, a equação de Nernst-Monod foi proposta em estudo de Marcus, Torres e Rittmann (2007), em seu modelo de biofilme condutor anódico, para expressar a taxa de oxidação do substrato doador de elétrons. A capacidade da equação de Nernst-Monod, equação (16), para predição das perdas de potencial no ânodo foi validada experimentalmente por Torres *et al.* (2008). A comparação de Hamelers *et al.* (2011) mostrou que o modelo de Butler-Volmer-Monod descreve melhor os dados experimentais das CPs de bioânodos do que o modelo de Nernst-Monod. Além disso, o modelo de Butler-Volmer-Monod foi capaz de prever a condição de equilíbrio, que é quando a corrente e o sobrepotencial são nulos.

Zhao *et al.* (2014) também buscaram modelar as perdas de polarização em uma CCM ar-cátodo, constituída por duas câmaras, inoculadas com cultura pura e alimentada em batelada com acetato. O desenvolvimento do modelo se deu por integração de reações bioquímicas, expressões de Butler-Volmer e balanços de massa e de carga, com foco na descrição de CPs em estado estacionário (EE) e com diferentes níveis de crescimento do biofilme anódico. A tensão real de saída foi calculada por:

$$E = E^0 - \eta_{\hat{a}nd} - \eta_{ctd} - \eta_{ohm}. \quad (20)$$

Zhao *et al.* (2014) assumiram E^0 como sendo igual à E_{CA} . O modelo de Butler-Volmer-Monod, equação (19), de Hamelers *et al.* (2011), foi utilizado para representar η_{and} em função da corrente elétrica. Já η_{ctd} foi relacionado à densidade de corrente a partir do achado de que o oxigênio dissolvido exibe um comportamento que pode ser representado pelo modelo de Monod:

$$i = nFk^0 \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \exp \left[(\beta - 1) \frac{F}{RT} \eta_{\text{ctd}} \right], \quad (21)$$

onde: k^0 é a constante de velocidade da reação catódica sob condições padrão; C_{O_2} é a concentração do O_2 dissolvido no compartimento catódico; K_{O_2} é a constante de taxa de meia velocidade para oxigênio dissolvido; e β é o coeficiente de transferência de cargas da reação catódica.

Por fim, Zhao *et al.* (2014), representaram η_{ohm} através da Lei de Ohm (equação (1)), com o termo de R_{ohm} sendo representado por:

$$R_{\text{ohm}} = \frac{d^m}{k^m} + \frac{d_{\text{CCM}}}{k_{\text{aq}}}, \quad (22)$$

onde: k^m é a condutividade elétrica da membrana; k_{aq} é a condutividade elétrica da solução; d^m a espessura da membrana, e d_{CCM} a distância entre eletrodos na CCM.

Os resultados do modelo tiveram boa correspondência com os dados experimentais. Além disso, promoveram esclarecimentos quanto às limitações nos fenômenos físicos, químicos e eletroquímicos, e seus efeitos no desempenho. Por exemplo, concluiu-se que a densidade de corrente limitante é dependente da espessura do biofilme anódico, e que as perdas no cátodo são dominantes para as várias espessuras de biofilme testadas. Como o sobrepotencial catódico se mostrou dominante nas regiões de baixa e alta densidades de correntes, o desenvolvimento de novas estruturas catódicas pode ser uma das chaves para aperfeiçoar o desempenho alcançado pelas CCMs (ZHAO *et al.*, 2014).

No estudo de Radeef e Ismail (2019), foi desenvolvido um modelo bioeletroquímico para uma CCM de duas câmaras, com a câmara anódica inoculada com lodo anaeróbio e alimentada de forma contínua com água residuária (AR) de

indústria de processamento de batatas. O modelo proposto teve como foco a descrição das reações do eletrodo em função de seu potencial e das concentrações em sua superfície, além da concentração de biomassa e de compostos químicos, os quais foram determinados pelo transporte de massa e pelas reações ocorridas na biomassa e no volume do líquido. O modelo também procurou refletir a influência de vários parâmetros no desempenho da CCM, tais como geometria da célula, materiais e outras condições operacionais.

No cálculo da tensão de saída real da célula, η_{ohm} foi representado pela lei de Ohm (equação (1)) com R_{ohm} igual à equação (22), η_{conc} foi representado pela equação (17) em termos de correntes elétricas, E^0 foi considerado como sendo igual ao E_{CA} , e η_{conc} foi representando em termos das componentes anódica e catódica:

$$E = E_{CA} - \left(\frac{d^m}{k^m} + \frac{d_{CCM}}{k_{aq}} \right) I - c_e \ln \left(\frac{I_{lim}}{I_{lim} - I} \right) - \left\{ \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{r_1(K_S + C_S)}{K_1 C_S X} \right) + \frac{1}{(\beta - 1)} \ln \left(\frac{r_2(K_{O_2} + C_{O_2})}{K_2 C_{O_2}} \right) \right] \right\}, \quad (23)$$

onde: r_1 é a taxa de reação do substrato no ânodo; r_2 é a taxa de reação do O_2 dissolvido no cátodo; e X é a concentração bacteriana no ânodo (RADEEF e ISMAIL, 2019)

A equação (23) foi resolvida em um software de análise numérica, considerando condição de regime permanente para todas as equações utilizadas. Os autores reportaram a diferença entre os valores experimentais e previstos em termos de coeficientes de determinação (R^2). Os valores de R^2 reportados foram 0,99, 0,92 e 0,92 para a corrente, densidade de potência e potencial, respectivamente. Foram observadas diferenças maiores na região de polarização por ativação, as quais foram atribuídas ao fato de que as curvas previstas não levaram em consideração a mudança na atividade bacteriana ao longo do tempo (RADEEF; ISMAIL, 2019).

Utilizando redes neurais artificiais, Tsompanas *et al.* (2019) simularam CPs de CCMs cilíndricas com diferentes tipos de membrana. Para treinar as redes neurais artificiais, foram utilizados dados experimentais de CCMs com dois materiais de membrana e com duas configurações de eletrodos diferentes. Ao todo foram utilizadas 264 amostras (12 CCMs \times 22 valores de R_{ext}). As CCMs foram inoculadas com mistura de urina humana e lodo ativado de esgoto enriquecido com triptona, levedura e acetato. Houve alimentação contínua de urina humana. Os resultados tiveram boa

acurácia, apresentando um R^2 de 0,99662. O modelo também foi capaz de simular com precisão o fenômeno de "ultrapassagem de potência" na CP, que é uma indicação de que o desempenho do sistema está abaixo do ideal, especialmente em faixas de corrente mais altas, podendo ser devido à depleção iônica no ânodo.

O trabalho de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) será discutido de forma mais aprofundada nesta seção, já que ele é muito importante para a metodologia adotada neste trabalho. Os autores desenvolveram um modelo em estado estacionário baseado na polarização de CCMs de câmara única (28 mL), tipo arcátodo, inoculadas Água Residual (AR) de estação de tratamento de esgoto (ETE), e alimentado em batelada com AR artificial rica em acetato. Os experimentos foram divididos em duas etapas e envolveram seis CCMs (CCM1-CCM6). Primeiro, foram testadas duas CCMs, CCM1 e CCM2, durante 200 dias, tendo sido construídas oito CPs no período. As tensões registradas por essas CCMs serviram como referência para cada troca de R_{ext} na segunda etapa (CCM3-CCM6), que durou 150 dias e serviu de base construção de duas CPs. Os autores buscaram também propor um método para que seja possível encontrar um modelo de CCM que possa ser utilizado com algoritmos de rastreamento do Ponto de Máxima Potência (PMP).

De acordo com a estratégia de rastreamento do PMP, a potência máxima é atingida quando as resistências interna (R_{int}) e externa (R_{ext}) são iguais (SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020). Portanto, os algoritmos de rastreamento do PMP visam maximizar continuamente a potência produzida por uma CCM ao combinar os valores R_{int} e R_{ext} . Dentre os benefícios verificados pela aplicação de algoritmos do PMP na operação de uma CCM, destacam-se: a redução o tempo de inicialização; a minimização da R_{int} ; o aumento da atividade eletrogênica, em paralelo com a diminuição da metanogênica; o aumento da eficiência coulômbica (ϵ_c); e a redução de perdas relacionadas às reações de oxidação no ânodo e redução no cátodo (GUL *et al.*, 2021; MOLOGNONI *et al.*, 2014).

Os resultados experimentais de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) foram registrados em curvas de polarização, construídas a partir do Método dos Ciclos Múltiplos (MCM), com cada mudança de resistência tendo sido aplicada na troca de AR artificial, o que garantiu que nenhum ciclo fosse submetido à diferentes resistências. A tensão foi registrada a cada 2 min., por pelo menos 4 h, com cada valor relatado resultando da média das tensões em um período de 1 h. O valor máximo de

tensão por resistor corresponde ao valor máximo encontrado naquele ciclo (SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020). Conforme discutido na seção 2.1.3.1, o MCM fornece, geralmente, resultados mais fidedignos, por permitir que haja tempo suficiente para que o biofilme anódico se adapte ao novo valor de resistência (KOÓK *et al.*, 2021; WATSON; LOGAN, 2011).

Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) utilizaram um software de análise estatística para importar os dados de polarização, em que os autores aplicaram um ajuste linear à CP fornecida pelos dados de polarização. Essa aproximação permitiu estimar a R_{int} da CCM, que corresponde à inclinação da equação de linearização. Os autores então derivaram uma expressão para o EE a partir de cada uma das perdas eletroquímicas, considerando somente a resposta em regime permanente. Cada uma dessas expressões foi substituída em uma expressão com o formato da equação (6), com a tensão teórica máxima sendo representada por E_{CA} :

$$E = E_{CA} - R_{ohm}I - b \ln \left(\frac{I}{b_1} + 1 \right) - c_e \exp(dI), \quad (24)$$

onde: b_1 é um parâmetro que relaciona a corrente da CCM e sua corrente de troca (I_T); e d é um parâmetro relacionado à I_{lim} . A explicação de tais termos e expressões se dará de forma mais aprofundada na seção 3.1.

Na equação (24), as perdas por ativação foram modeladas a partir da equação de Tafel e as perdas ôhmicas, por apresentarem um comportamento linear, foram expressas pela Lei de Ohm (equação (1)). As perdas por concentração foram representadas por uma forma modificada da equação (17), que melhor se ajusta aos dados experimentais (SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020).

Os parâmetros da equação (24) foram estimados através de uma regressão não linear, em um ajuste de mínimos quadrados, com emprego de um software de análise estatística. Os valores de E_{CA} foram mantidos fixos, e o de R_{ohm} foram definidos para que resultem em um valor menor que o estimado de R_{int} na regressão linear. Todos os outros parâmetros foram considerados como sendo positivos. Os dados dos testes de polarização, utilizados no ajuste, foram aqueles correspondentes ao dia 63 de operação, onde as médias dos valores de tensão e corrente forneceram os maiores valor de potência. Para validação da equação obtida, os resultados de polarização do ajuste foram comparados com os dados médios de tensão e corrente

registrados pelas CCMs CCM3-CCM6 nos dias 43 e 96 de operação, tendo sido obtida excelente concordância entre as CPs nas faixas de resistências entre 68 Ω e 500 Ω . O método desenvolvido também foi testado para outras duas CCMs: uma similar, encontrado na literatura; e outra de volume maior (250 mL), mas com mesma geometria e materiais. Tais comparações também forneceram boas concordâncias (SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020).

Por fim, Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) propuseram um modelo de circuito elétrico equivalente para uma CCM genérica, com as mesmas características das estudadas. O circuito equivalente é composto por uma fonte de tensão de 500 mV, conectada em série com uma R_{eq} de 100 Ω . Para uma faixa de resistência entre 68 Ω e 500 Ω , a CP é descrita, com grande precisão por:

$$E = E_{CA} - I R_{eq}. \quad (25)$$

Kadivarian e Karamzadeh (2020) também partiram da equação (6) para proporem o seguinte modelo de CP em CCMs:

$$E = E_{CA} - R_{ohm}I - b \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) - c_e \ln \left(\frac{I_{lim}}{I_{lim}-I} \right). \quad (26)$$

Na equação (21), as perdas por ativação foram representados como a soma das componentes anódicas e catódicas, sendo fornecidas pela equação de Tafel; as perdas ôhmicas pela Lei de Ohm (equação (1)); e as perdas por concentração pela equação (17). Tais substituições resultaram em uma equação que foi utilizada na modelagem matemática da CP, com cinco parâmetros desconhecidos, que foram ajustados através de um algoritmo genético de otimização, utilizando dados experimentais de tensão e corrente. Uma expressão do Erro Quadrático Relativo (EQR) foi utilizada como função objetivo. O processo de ajuste dos parâmetros pelo algoritmo se deu pela minimização da função objetivo. A modelagem matemática do desempenho elétrico da CCM foi realizada em duas partes: investigação da influência de diversos substratos; e investigação do efeito de diferentes parâmetros operacionais no desempenho (KADIVARIAN; KARAMZADEH, 2020).

Na primeira parte, as CPs de 26 CCMs (12 com efluentes sintéticos e 14 com industriais) foram reproduzidas, com os parâmetros tendo sido obtidos pela utilização

de dados experimentais e otimização com algoritmos genéticos. A acurácia do modelo, de acordo com a média dos coeficientes de determinação (R^2) para ambos os efluentes, foi de aproximadamente 0,9. Nesta etapa, também foram modelados os efeitos dos materiais anódicos e da configuração da CCM. Os resultados mostraram que resistência ôhmica em uma CCM de duas câmaras é maior do que àquela em uma de câmara única. Já na segunda parte, apesar de não ser possível investigar, por modelagem eletroquímica, a influência direta dos parâmetros operacionais e construtivos na nas perdas de tensão, os autores propuseram um novo procedimento para examinar o efeito desses parâmetros. Tal procedimento se baseia na relação linear que se verificou entre a temperatura e os valores dos parâmetros de corrente de troca (I_T), resistência ôhmica (R_{ohm}) e corrente limitante (I_{lim}). Assim, os parâmetros do modelo foram ajustados com base na relação dependente da temperatura. Uma das principais vantagens desse novo método foi a possibilidade de redução na quantidade de parâmetros ajustáveis. O erro do modelo foi quantificado como a diferença entre as CPs reproduzidas e os dados experimentais, e ele permaneceu em um nível aceitável, com um R^2 superior a 0,95 (KADIVARIAN; KARAMZADEH, 2020).

Na Tabela 9, estão apresentadas as expressões utilizadas para modelar os sobrepotenciais de ativação, ôhmicos e de concentração nos estudos relatados nesta seção.

Tabela 9 – Termos utilizados para descrever os sobrepotenciais nos estudos de modelagem de CPs em CCMs

| Referência | η_{ativ} | η_{ohm} | η_{conc} |
|---|--|---|--|
| Wen <i>et al.</i> (2009) | $(a_A + b_A \ln j) - (a_C + b_C \ln j)$ | jSR_{ohm} | $c_e \ln \left(\frac{j_{lim}}{j_{lim} - j} \right)$ |
| Zhao <i>et al.</i> (2014) | \times | $\left(\frac{d^m}{k^m} + \frac{d_{CCM}}{k_{aq}} \right) i$ | \times |
| Radeef e Ismail (2019) | $\frac{RT}{F} \left[\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{r_1(K_s + C_s)}{K_1 C_s X} \right) + \frac{1}{(\beta - 1)} \ln \left(\frac{r_2(K_{O_2} + C_{O_2})}{K_2 C_{O_2}} \right) \right]$ | $\left(\frac{d^m}{k^m} + \frac{d_{CCM}}{k_{aq}} \right) I$ | $c_e \ln \left(\frac{i_{lim}}{i_{lim} - I} \right)$ |
| Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) | $b \ln \left(\frac{I}{b_1} + 1 \right)$ | $R_{ohm}I$ | $c_e \exp(dI)$ |
| Kadivarian e Karamzadeh (2020) | $b \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$ | $R_{ohm}I$ | $c_e \ln \left(\frac{I_{lim}}{I_{lim} - I} \right)$ |

Na Tabela 9, podem ser observadas de forma mais clara as diferenças entre as estratégias adotadas. Alguns autores partiram de expressões da eletroquímica (KADIVARIAN; KARAMZADEH, 2020; SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020; WEN *et al.*, 2009), enquanto que outros também incorporaram expressões de cinética química (RADEEF; ISMAIL, 2019; ZHAO *et al.*, 2014). Alguns autores abordaram estratégias diferentes e não foram adicionados nesta tabela comparativa. Hamelers *et al.* (2011) descreveram somente as CPs anódicas, e não da CCM como um todo. Zhao *et al.* (2014) procuraram descrever os sobrepotenciais de concentração e ativação de forma agrupada, em função dos eletrodos, discriminando somente n_{ohm} . Já Tsompanas *et al.* (2019) adotaram uma abordagem diferente (redes neurais artificiais), ao invés de apresentarem um equação específica para descrever as CPs.

2.4 AJUSTE NUMÉRICO DE CURVAS

Apesar de a representação de um sistema por meio de modelos matemáticos ser essencial quando se visa compreender o seu comportamento, o processo de construção de um modelo pode ser extremamente complicado. Portanto, muitas vezes

se faz uso de correlações empíricas para representar um sistema, partindo de dados obtidos experimentalmente. Uma metodologia eficiente para determinar os valores dos parâmetros de um modelo (equação ou função) é o ajuste de curvas (CHARAFEDDINE; OUARDI, 2020; HADI; SABAH, 2014; PENG *et al.*, 2018).

Uma abordagem para o ajuste de curvas é através da regressão por mínimos quadrados, que consiste em aproximar uma função que minimize a soma dos quadrados das diferenças (resíduos) entre os pontos da função aproximada e um conjunto disponível de dados. O exemplo mais simples de aproximação por mínimos quadrados é o da regressão linear, onde uma reta é ajustada para um conjunto de dados (CHAPRA; CANALE, 2005; HADI; SABAH, 2014).

De acordo com Cunha (2000), dada uma tabela com m valores (x_i, y_i) , com $i = 1, 2, \dots, m$, deseja-se determinar a reta que melhor ajusta esses dados, ou seja,

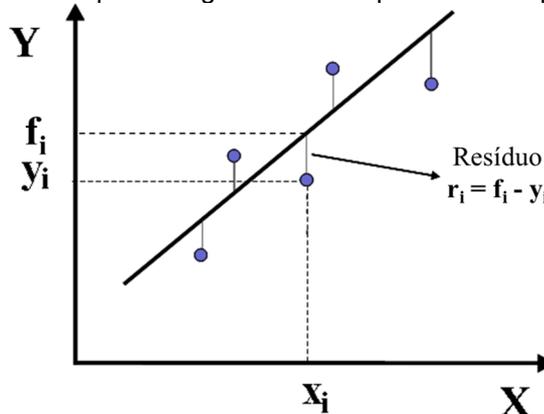
$$f(x) = a_0 + a_1x \quad (27)$$

Assim, pelo métodos dos mínimos quadrados, deve-se determinar os parâmetros a_0 e a_1 que minimizam a função (CUNHA, 2000):

$$\sum_{i=1}^m [y_i - (a_0 + a_1x)]^2. \quad (28)$$

Um exemplo de regressão linear por mínimos quadrados é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Exemplo de regressão linear por mínimos quadrados



Fonte: adaptado de Filho e Saraiva (2021)

Para um conjunto de dados que não pareça ter uma relação linear, uma alternativa para a aplicação da regressão linear é através da linearização de uma função através de manipulações algébricas, transformando-a em uma função linear. Em outros casos, uma curva pode ser mais adequada para o ajuste dos dados do que uma reta, o que pode ser feito através do ajuste de polinômios aos dados, em uma regressão polinomial (CHAPRA; CANALE, 2005; HADI; SABAH, 2014). Nesse caso, a função aproximadora é dada por,

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n, \quad (29)$$

sendo a_0, a_1, \dots, a_n , os parâmetros determinados tais que a equação (29) é a melhor aproximação dos dados (CUNHA, 2000).

Existem ainda modelos que têm uma dependência não linear com seus parâmetros, não sendo possível uma linearização. Nesses casos, o ajuste de curvas é feito por meio de regressão não linear, que também é baseada na minimização da soma dos quadrados dos resíduos (CHAPRA; CANALE, 2005; HADI; SABAH, 2014). Por exemplo, o ajuste de dados obtidos experimentalmente usando (CUNHA, 2000):

$$f(x) = a_0 \exp\left[-\frac{(a_1-x)^2}{a_2}\right]. \quad (30)$$

Neste caso, $f(x)$ é uma função não linear nos parâmetros, com três parâmetros de ajuste, a_0, a_1 e a_2 . Define-se a função que representa a soma dos quadrados dos resíduos (CUNHA, 2000):

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \left\{ y_i - a_0 \exp\left[-\frac{(a_1-x)^2}{a_2}\right] \right\}^2 \quad (31)$$

Assim, o problema de ajuste de dados consiste em determinar a_0, a_1 e a_2 que minimizem a equação (31) (CUNHA, 2000). Como exemplo, no estudo de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020), descrito na seção 2.3.3, foi aplicada uma regressão linear aos dados experimentais de polarização para estimar a resistência interna (R_{int}) da CCM. Tal aplicação se baseou no conceito de rastreamento do Ponto de Máxima Potência (PMP), segundo o qual as resistências interna e externa (R_{ext}) são iguais

quando a potência máxima é atingida. Portanto, os autores estabeleceram um intervalo adequado de resistências para descrever a região ôhmica da curva de polarização (que apresenta perfil linear nessa região, conforme a Figura 4), e ajustaram os dados experimentais desse intervalo a uma reta, cuja inclinação corresponde a uma aproximação da R_{int} .

Novamente dando como exemplo trabalhos descritos na seção 2.3.3, Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) e Wen *et al.* (2009) aplicaram regressões não lineares para obtenção dos valores dos parâmetros desconhecidos da equação em estado estacionário (EE), de modo a se obter uma expressão que descreva o comportamento das curvas de polarização (CPs) experimentais. A aplicação de regressão não linear pelos autores se deve ao fato de as regiões de sobrepotenciais de ativação e concentração, em uma CP, apresentam um comportamento de não linearidade.

Conforme observado até aqui, dentro da revisão efetuada neste trabalho, não foi encontrado na literatura nenhum estudo científico que propôs um modelo ou ajuste matemático de CCM aplicada ao tratamento de DAM, com geração de energia elétrica no processo. Portanto, a proposta deste trabalho, de realizar um ajuste numérico dos parâmetros de um modelo matemático, utilizando dados experimentais provenientes de CCMs operando com DAM, visa também preencher essa lacuna no estado da arte e contribuir para o desenvolvimento de CCMs para esse tipo de aplicação.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Na seção 3.1, serão apresentados o modelo matemático e o ajuste numérico realizado para obtenção dos parâmetros desse modelo. Já nas seções 3.2 e 3.3, apresentar-se-ão as metodologias para obtenção dos dados experimentais utilizados neste trabalho, incluindo as Curvas de Polarização (CPs) empregadas nos ajustes.

3.1 AJUSTE NUMÉRICO

3.1.1 Modelo elétrico de estado estacionário

Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) propuseram um modelo elétrico em estado estacionário que permite a quantificação de cada um dos sobrepotenciais e a identificação de suas contribuições à CP de uma CCM, de modo que sua equação característica possa ser estimada, conforme descrito na seção 2.3.3.

Os sobrepotenciais ôhmicos (η_{ohm}) foram modelados com uma expressão derivada da Lei de Ohm (equação (1)), devido ao comportamento linear que a CP possui nessa região,

$$\eta_{ohm} = R_{ohm}I, \quad (32)$$

onde: I e R_{ohm} são, respectivamente, a corrente elétrica e a resistência interna.

Os sobrepotenciais de ativação (η_{ativ}) foram modelados usando a equação de Tafel,

$$\eta_{ativ} = b \ln \left(\frac{I}{b_1} + 1 \right), \quad (33)$$

onde: b é um parâmetro relacionado com as características da CCM (quanto maior o valor, mais lentas as reações), e b_1 representa a relação entre a corrente em uma CCM e sua corrente de troca. A corrente de troca de uma CCM caracteriza a capacidade catalítica na superfície do seu eletrodo. De acordo com Serra, Espírito-

Santo e Magrinho (2020), tal expressão é válida para densidades de corrente inferiores a 1 mA/cm².

Para calcular os sobrepotenciais de concentração (η_{conc}), utilizou-se,

$$\eta_{conc} = c_e \exp(dI) \quad (34)$$

onde c_e é uma constante empírica que depende da CCM e do seu estado operacional, e o termo d representa um parâmetro dependente da corrente elétrica limitante (I_{lim}) que, por sua vez, é referente ao estado onde o consumo de combustível ocorre a uma taxa igual a sua velocidade máxima de abastecimento. Tal expressão é derivada da equação (17), e foi expressa desta forma pelos autores por ter se ajustado melhor aos dados experimentais.

Por fim, Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) obtiveram uma expressão para o potencial elétrico resultante nos terminais da CCM subtraindo do potencial elétrico teórico (E^0), simplificado pela tensão de circuito aberto (E_{CA}), as contribuições de cada um dos sobrepotenciais,

$$f(I, a) = E_{CA} - R_{ohm}I - b \ln \left(\frac{I}{b_1} + 1 \right) - c_e \exp(dI) \quad (35)$$

em que a utilização da letra a refere-se aos parâmetros E_{CA} , R_{ohm} , b , b_1 , c_e e d , ou conforme a notação apresentada na seção 2.4, os parâmetros a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 e a_5 , respectivamente.

3.1.2 Metodologia de ajuste por mínimos quadrados

Para que seja possível ajustar os dados experimentais a uma função linear, é necessário obter os valores dos parâmetros E_{CA} e R_{ohm} , nos dois primeiros termos da equação (35) ($f(I, a) = E_{CA} - R_{ohm}I$). Já para o ajuste dos dados a uma função não linear, é necessário que se obtenha todos os valores dos parâmetros da equação (35) (E_{CA} , R_{ohm} , b , b_1 , c_e e d). Em ambos os ajustes, a obtenção de parâmetros é dada pelo método dos mínimos quadrados, cujo objetivo é minimizar a função:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m [f(I_i, a) - V_i]^2, \quad (36)$$

em que a diferença $f(I_i, a) - V_i$ refere-se ao resíduo da função a ser minimizada, onde I_i e V_i são os dados experimentais. Um programa computacional escrito na linguagem de programação *Python* foi desenvolvido para ajuste dos parâmetros de curvas de polarização. Foi utilizado o módulo *Scipy*, que contém algoritmos de otimização para resolver o problema de mínimos quadrados não lineares, com possibilidade de restrição nos parâmetros.

Os dados experimentais de polarização (potencial e corrente) foram inseridos no programa. O processo de ajuste se deu por método iterativo, onde se estabeleceu valores iniciais para cada um dos parâmetros (R_{ohm} , b , b_1 , c_e e d), com E_{CA} fixo, e observou-se o efeito deles no ajuste da curva e nos parâmetros fornecidos pelo ajuste. A curva de cada ajuste foi construída ao se substituir cada parâmetro fornecido e o valor experimental de corrente elétrica na Equação 35, obtendo-se assim o potencial em cada ponto experimental.

A cada iteração, houve variação nos valores iniciais de entrada dos parâmetros, com tal processo seguindo até se obter um ajuste da curva. Inicialmente, não foram aplicadas restrições quanto aos valores dos parâmetros fornecidos pelo ajuste, exceto a de que a resistência interna fosse maior que zero.

Para auxiliar na escolha da aproximação inicial dos parâmetros, foram feitas alterações no programa escrito, de modo a serem realizados testes com variações em intervalos. Na análise dos resultados obtidos, foram selecionados para uma nova rodada de testes aqueles que forneceram resistências positivas e resíduos dentro de uma tolerância pequena. A partir desses resultados, buscou-se parâmetros iniciais que resultassem funções diferentes de um ajuste linear.

Em uma segunda etapa, diante do significado físico dos parâmetros, estabeleceu-se a restrição de que todos os parâmetros deveriam ser maiores que zero. Mesmo com a obtenção de ajustes com baixos valores residuais, percebeu-se que alguns valores de resistência ôhmica obtidos pareciam não refletir a realidade dos dados experimentais, por serem muito pequenas ou até mesmo menores que zero. Portanto, em uma terceira etapa, decidiu-se aplicar o conceito do Ponto de Máxima Potência (PMP), limitando superiormente o valor de cada resistência ôhmica gerada ao valor da resistência que forneceu o maior valor de potência elétrica, isso é, a

resistência do ponto de máxima potência (R_{PMP}). De acordo com de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020), a estratégia de rastreamento do PMP utiliza como base o conceito de que a potência máxima é atingida quando as resistências interna (R_{int}) e externa (R_{ext}) são iguais.

É comum representar cada um dos sobrepotenciais decorrentes da operação de uma CCM com uma resistência associada à corrente elétrica. Assim, os sobrepotenciais de ativação anódico e catódico combinados podem ser representados por uma R_{ativ} associada, e os de concentração anódico e catódico combinados podem ser representando por R_{conc} associada. Nesse caso, R_{ativ} e R_{conc} são melhores descritos como impedâncias (ZHAO; SLADE; VARCOE, 2009). A soma dos termos R_{ativ} , R_{ohm} e R_{conc} é definida como a R_{int} da CCM (LITTFINSKI *et al.*, 2021; ZHANG; LIU, 2010):

$$R_{int} = R_{ativ} + R_{ohm} + R_{conc} \quad (37)$$

Se R_{int} e R_{ext} forem iguais no PMP, então o valor da R_{ohm} será no máximo igual ao valor da R_{ext} nesse ponto (R_{PMP}). Por essa razão, decidiu-se limitar superiormente à R_{ohm} ao R_{PMP} . Ao se determinar o valor da R_{ohm} , será possível visualizar a contribuição das perdas de potencial ôhmicas na CCM em relação às de ativação e de concentração.

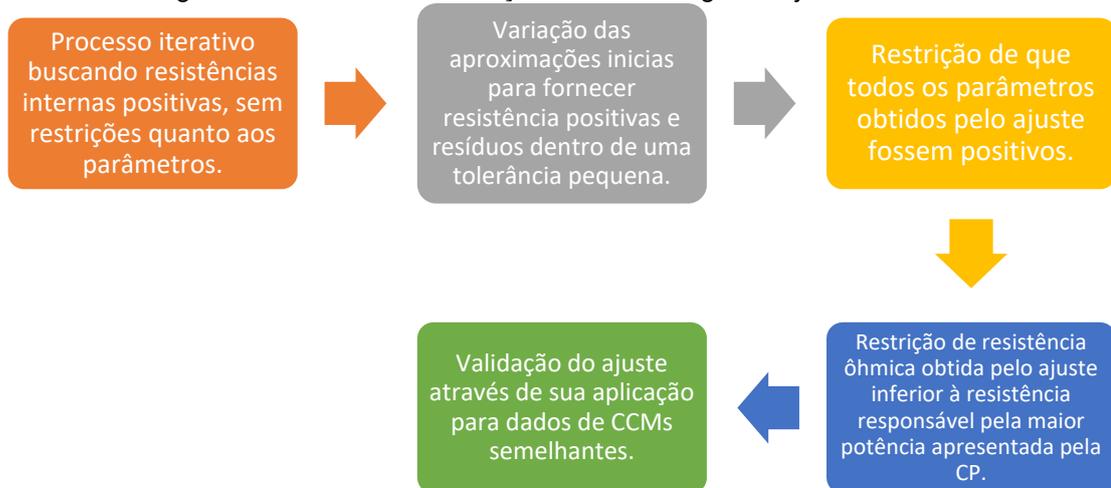
A Tabela 10 resume as considerações dos três casos de ajuste não linear aplicados.

Tabela 10 – Resumo das considerações dos três casos de ajuste não linear aplicados

| Caso | Restrições quanto aos parâmetros |
|-------------|--|
| (a) | Ausência de restrição quanto aos parâmetros |
| (b) | Todos os parâmetros positivos |
| (c) | Todos os parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |

Por fim, como modo de validação, buscou-se aplicar os ajustes numéricos obtidos para os dados experimentais provenientes de duas CCMs iguais, com os mesmos tempos de operação. O esquema da Figura 9 ilustra como foi o processo de evolução envolvido no ajuste de mínimos quadrados.

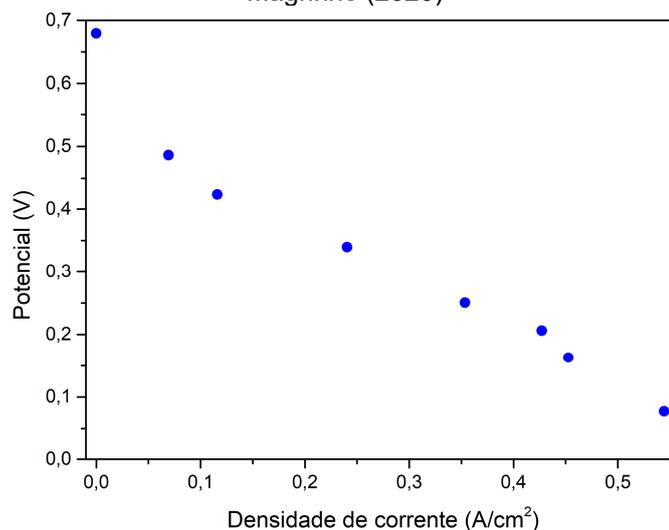
Figura 9 – Processo de evolução da metodologia de ajuste numérico



3.1.3 Aplicação do ajuste para curvas de polarização da literatura

Para testar a metodologia desenvolvida neste trabalho para o ajuste não linear, primeiro foram utilizados os dados experimentais reportados por de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020), apresentados no Anexo A. A partir desses dados, foi obtida a curva de polarização ilustrada na Figura 10.

Figura 10 – Curva de polarização obtida a partir dos dados experimentais de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020)



Fonte: Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020)

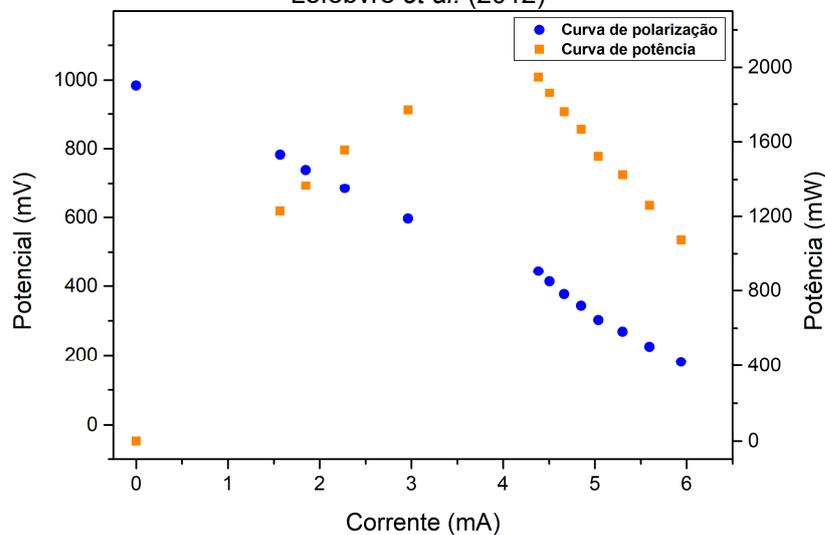
Após isso, a mesma metodologia foi testada para estudos da literatura (LEFEBVRE *et al.*, 2012; FOU DHAILI *et al.*, 2019) que apresentaram curvas de polarização para CCMs operando com DAM em arquitetura de câmara dupla. Em

ambos os casos, foi utilizada a ferramenta computacional online *WebPlotDigitizer* (ROHATGI, 2023) para retirada dos valores dos pontos nas curvas experimentais desses dois trabalhos.

Os dados experimentais obtidos dessa forma, para Lefebvre *et al.* (2012) e Foudhaili *et al.*, (2019) estão apresentados nos Anexos B e C, respectivamente.

A Figura 11 mostra as curvas de polarização e de potência construídas a partir dos dados extraídos das curvas experimentais de Lefebvre *et al.* (2012).

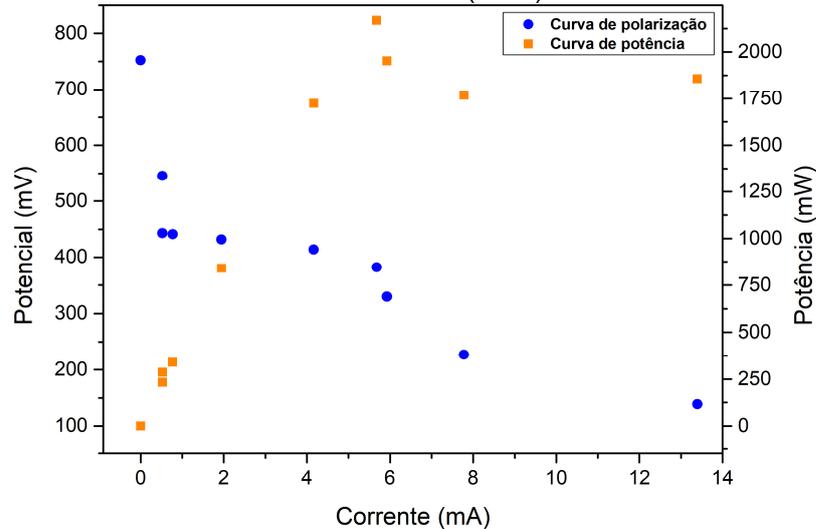
Figura 11 – Curvas de polarização e de potência obtidas a partir dos dados experimentais de Lefebvre *et al.* (2012)



O experimento de Lefebvre *et al.* (2012) consistiu em uma CCM de duas câmaras (630 mL cada), separadas por membrana tipo Nafion™ 117. A câmara anódica foi inoculada com efluente de outra CCM e teve acetato como fonte de carbono. A câmara catódica recebeu DAM sintética rica em ferro. A operação se deu em batelada alimentada, com uma resistência externa de 5 Ω . As câmaras foram preenchidas com grânulos de grafite como eletrodo, e varetas de grafite foram usadas como coletoras de corrente. A CP mostrada na figura foi construída no início de uma batelada, utilizando como método o decréscimo gradual da resistência externa aplicada ao sistema, com registro do potencial em estado pseudoestacionário.

A Figura 12 mostra as curvas de polarização e de potência construídas a partir dos dados extraídos das curvas experimentais de Foudhaili *et al.* (2019).

Figura 12 – Curvas de polarização e de potência obtidas a partir dos dados experimentais de Foudhaili *et al.* (2019)



Os dados de Foudhaili *et al.* (2019) são provenientes de uma CCM de câmara-dupla, cada uma com 650 mL e separadas por uma membrana trocadora de ânions, operada em batelada. Parte das câmaras foram preenchidas com grânulos de grafite, e foram utilizadas barras de grafite como eletrodos, conectadas a fios de cobre para coletar corrente, sob efeito de uma resistência externa de 500 Ω . Na câmara anódica, foi utilizado inóculo enriquecido de lodo anaeróbico, e acetato como substrato na concentração de 1 g/L. A câmara catódica recebeu DAM sintética rica em ferro e foi continuamente aerada. A CP foi obtida ao se variar o valor da resistência externa entre 1.000 Ω e 5,8 Ω até que o potencial em regime permanente fosse registrado para cada resistência.

3.2 OBTENÇÃO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO A PARTIR DE EXPERIMENTOS DO LABORATÓRIO

Visando testar a metodologia de ajuste não linear descrita na seção anterior, foram utilizadas CCMs provenientes de ensaios experimentais prévios, conduzidos pelo Laboratório de Processos Biotecnológicos Inovadores (PROBIOTEC), para obtenção de CPs. Essas CCMs já se encontravam operacionais, conforme descrito por Alexandre (2021), e foram utilizadas neste trabalho para construção das CPs.

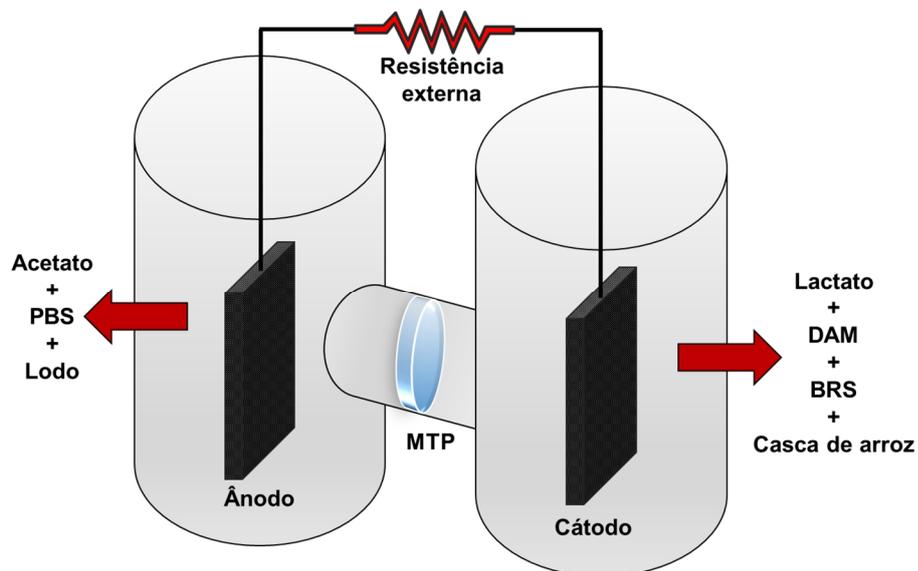
Tais experimentos consistiram em quatro CCMs de câmara dupla, operando em batelada alimentada, construídas a partir de reatores cilíndricos de acrílico, com 33 cm de altura, 8 cm de diâmetro e capacidade para 2 litros. A conexão entre as

câmaras foi realizada através de tubos de PVC, com aderência por meio de resina epóxi. Em cada tubo, utilizou-se membrana trocadora de prótons (MTP), com 5 cm de diâmetro. Para os eletrodos, utilizou-se feltro de carbono em formato retangular, cada um com área de 20 cm² (2×5 cm em duas faces), ligados a uma resistência de 1 kΩ por meio de fio de Titânio.

As câmaras anódicas foram preenchidas com 1,9 litros de solução tampão fosfato-salino (PBS, pH = 7,0), contendo acetato de sódio (1 g/L) como fonte de carbono, e 100 mL de lodo anaeróbio, proveniente de estação de tratamento de efluentes domésticos, situada no município de Criciúma/SC.

As câmaras catódicas foram preenchidas com 1,9 litros de DAM (pH aproximadamente 2,7), lactato de sódio (1 g/L), 100 mL de microbiota enriquecida em Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e 50 g de casca de arroz, mimetizando uma barreira permeável seletiva. A DAM utilizada foi coletada em uma mineradora da cidade de Treviso/SC, e a microbiota foi enriquecida a partir de lodo anaeróbio proveniente de estação de tratamento doméstico, localizada em Criciúma/SC. Um diagrama esquemático das CCMs é apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama esquemático da configuração das CCMs construídas em ensaios prévios no Laboratório PROBIOTEC



Em duas CCMs (CCM-NA 1 e 2), utilizou-se Nafion™ 117 como MTP; em outras duas (CCM-CB 1 e 2), utilizou-se celulose bacteriana (CB) produzida pela espécie *Komagataeibacter hansenii* ATCC 23769. De acordo com Vilela *et al.* (2018), a utilização de CB como MTP em CCMs vem sendo apontada como uma alternativa

promissora em relação às alternativas comerciais existentes, devido às suas propriedades condutoras e mecânicas, e também por apresentar menores custos.

As CCMs foram operadas e monitoradas por 75 dias. Sempre que o potencial registrado de uma CCM fosse inferior a 100 mV, houve substituição integral da solução no cátodo enquanto que, no ânodo, houve adição de glicose (1 g/L) e substituição parcial da solução por PBS para manutenção do pH igual a 7.

Os testes de polarização ocorreram no dia 75 de operação, um dia após a realimentação das CCMs. No momento dos testes, as CCMs estavam mantendo potenciais acima de 400 mV. A construção das CPs foi realizada por meio do Método dos Ciclos Únicos (MCU), com substituição manual dos resistores e monitoramento das tensões resultantes após um período de 20 minutos, utilizando multímetro digital (Bolyfa™ BF117). Foram utilizados um conjunto de seis resistores (1.000, 556, 217, 100, 56 e 22 Ω), tendo sido anotado também o potencial em circuito aberto E_{CA} . Os dados de polarização desses testes estão apresentados no Apêndice A e serão discutidos na seção de *resultados e discussão*.

Foram também realizados testes de polarização dois dias após os descritos no parágrafo anterior, e uma semana após. Os resultados apresentaram o fenômeno da ultrapassagem de potência e não foram incluídos neste trabalho.

3.3 EXPERIMENTOS COM CCMS UTILIZANDO DAM

3.3.1 Construção e operação das CCMs

Das CCMs operadas no ensaios prévios do Laboratório PROBIOTEC, conforme descrito na seção 3.2, foram separadas as duas que receberam Nafion™ 117 como MTP, por já estar adaptada para operar com esse tipo de membrana. Decidiu-se realizar novos experimentos para este trabalho, mantendo os eletrodos de feltro de carbono já colonizados com biofilmes eletroativos, no ânodo e cátodo, de modo que a inicialização da CCM se desse de forma mais rápida. A utilização da mesma estrutura também teve como objetivo promover melhorias nos experimentos anteriores do grupo.

Ambas as CCMs tiveram suas câmaras, anódica e catódica, esvaziadas até a metade do seu conteúdo, e então tiveram suas membranas substituídas por MTPs do tipo Nafion™ 117. Foi mantido parte do conteúdo de cada câmara de modo a ser

utilizado como inóculo da nova operação, junto com os eletrodos já enriquecidos. As novas membranas passaram por um tratamento prévio à utilização. De acordo com Ghasemi *et al.* (2013), o tratamento químico de MTPs utilizadas em CCMs é necessário para que obtenha um incremento nas densidades de potência obtidas. O tratamento seguiu o protocolo descrito por Peng *et al.* (2017), que consiste em ferver as MTPs em H₂O₂ (30% v/v) e água deionizada, mergulhá-las em 0,5 M de H₂SO₄ e, em seguida, e as imergir em água deionizada, com cada processo tendo duração 1 hora.

A solução do anólito foi completada com 1 litro de solução tampão fosfato-salina (PBS, pH = 7) 50 mM contendo acetato de sódio (2 g/L), preparada conforme a Tabela 11 (Ai *et al.*, 2020).

Tabela 11 – Composição da solução tampão fosfato-salino (PBS) 50 mM

| Composição | Quantidade (g/L) |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Acetato de sódio | 2,00 |
| Na ₂ HPO ₄ | 4,56 |
| NaH ₂ PO ₄ | 2,45 |
| NH ₄ Cl | 0,31 |
| KCl | 0,13 |
| CaCl ₂ | 0,02 |

Fonte: Ai *et al.* (2020)

Após o preparo, foi adicionado 1 mL de uma solução contendo elementos traço por litro de PBS. A mistura foi então esterilizada em autoclave antes do seu uso na CCM. Já a solução do católito recebeu 100 mL meio de cultura Postgate C (POSTGATE, 1984) modificado (CHEUNG; GU, 2003), adequado para o crescimento de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), preparado conforme a Tabela 12, com seu pH ajustado em 5,5.

Tabela 12 – Composição do meio Postgate C modificado

| Composição | Quantidade (g/L) |
|---|-----------------------------|
| Lactato de sódio | 1,2 |
| Citrato de sódio | 0,3 |
| KH_2PO_4 | 0,5 |
| NH_4Cl | 0,1 |
| Na_2SO_4 | 4,5 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,06 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 2 |
| Extrato de levedura | 0,1 |
| EDTA | 0,3 |
| Tioglicolato de sódio | 0,5 |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,5 |

Fonte: Cheung e Gu (2003)

A solução do católito foi completada com 900 mL de DAM (pH = 2,71), coletada em uma mineradora da cidade de Criciúma/SC. Um relatório de análises da DAM coletada, contendo a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e os teores de ferro total e sulfatos, bem como as metodologias para obtenção desses resultados, pode ser conferido no anexo D. A Figura 14 apresenta uma das CCMs em operação.

Figura 14 – CCM construída em operação



As duas CCMs operaram em batelada alimentada por 80 dias conectadas a uma resistência de 1 k Ω , e a evolução de seus potenciais foi monitorada com auxílio de multímetro digital. Foram obtidas duas curvas de polarização para a CCM 1 nos

dias 27 e 57 de operação, e uma para CCM 2 no dia 80, pelo Método dos Ciclos Únicos (MCU). Tais dias foram escolhidos em virtude de as CCMs estarem apresentando perfis de potencial mais estáveis e elevados nos mesmos.

A CP construída no dia 27 utilizou um conjunto de sete resistências externas (R_{ext}) (5.600, 1.000, 556, 217, 100, 56 e 22 Ω), enquanto que a construída no dia 57 utilizou um conjunto de nove (10.000, 5.600, 2.700, 1.000, 556, 217, 100, 56 e 22 Ω). O uso de mais resistências na CP construída no dia 57 teve como objetivo observar com mais detalhes o comportamento da curva na região dominada pelos sobrepotenciais de ativação. A CP construída para a CCM 2 no dia 80 utilizou os seguintes valores de R_{ext} : 10.000, 5.600, 2.700, 1.000, 556, 217 e 100 Ω . Os dados de polarização provenientes desses testes estão apresentados no Apêndice B e serão discutidos na seção de *resultados e discussão*.

3.3.2 Avaliação da capacidade de tratamento de DAM e matéria orgânica pelo sistema

3.3.2.1 Determinação do pH das amostras

As medições dos valores de pH do católito foram realizadas antes e ao fim de cada ciclo de operação, utilizando um medidor multiparâmetro AKSO™ AK88. Tais medições buscaram aferir a capacidade do sistema proposto na redução da acidez da DAM.

3.3.2.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO, como medida das concentrações inicial de matéria orgânica na CCM e oxidada no anólito durante a sua operação, foi analisada por meio do método colorimétrico *SMWW 5220 D* (BAIRD; EATON; RICE, 2017). Nesse método, material orgânico é oxidado em uma solução ácida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Com isso, espécies de cromo hexavalente (Cr^{6+}) são reduzidos para trivalente (Cr^{3+}).

A concentração de DQO pode ser então mensurada a partir da absorvância de Cr^{3+} por espectrofotometria ($\lambda = 600$ nm), com a leitura sendo comparada com uma curva padrão para determinação da concentração de matéria orgânica. A curva

padrão foi obtida para concentrações de 0, 25, 50, 100, 150 e 200 mg/L e está presente no Apêndice C. Todas as alíquotas para leituras foram preparadas em duplicata.

3.3.2.3 *Determinação de sulfato*

As concentrações de sulfato na DAM, antes e após sua utilização no católito em ciclo de operação na CCM, foram obtidas através do método turbidimétrico *SMWW 4500-SO₄²⁻ E* (BAIRD; EATON; RICE, 2017), cujo princípio se baseia na precipitação de íon sulfato (SO_4^{2-}) em um meio com ácido acético e dicloreto de bário (BaCl_2), resultando na formação de sulfato de bário (BaSO_4).

A absorvância do BaSO_4 em suspensão pode ser então mensurada por espectrofotometria ($\lambda = 415 \text{ nm}$), com a leitura sendo comparada com uma curva padrão para determinação da concentração de SO_4^{2-} . A curva padrão foi obtida para concentrações de 0, 169, 423, 845, 1.250 e 1.690 mg/L de SO_4^{2-} e está presente no Apêndice D. Todas as alíquotas para leituras foram preparadas em duplicata.

3.3.2.4 *Determinação de ferro*

Amostras de católito das CCMs foram enviadas ao Centro Tecnológico SATC, para determinação das concentrações de íon ferroso (Fe^{2+}) e ferro total. O ferro férrico (Fe^{3+}) foi obtido subtraindo Fe^{2+} do ferro total. Os resultados das análises podem ser vistos nos Anexos E e F.

A determinação de Fe^{2+} se deu pelo método da fenantrolina *SMWW 3500-Fe B* (BAIRD; EATON; RICE, 2017), onde ferro é reduzido ao estado ferroso por ebulição com ácido e hidroxilamina, e tratado com 1,10-fenantrolina. Cada átomo de íon ferroso se liga a três moléculas de fenantrolina, resultando em uma solução vermelho-alaranjada. A absorvância do Fe^{2+} nessa solução pode ser então mensurada por espectrofotometria, com a leitura sendo comparada com uma curva padrão.

Já na determinação de ferro total, foi utilizado o método do plasma indutivamente acoplado *SMWW 3120 B* (BAIRD; EATON; RICE, 2017), que utiliza plasma sob altas temperaturas para provocar a excitação atômica, com liberação de radiações dentro do espectro de emissão dessa espécie atômica. Assim, a

concentração de determinados elementos pode ser identificada de acordo com o espectro emitido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

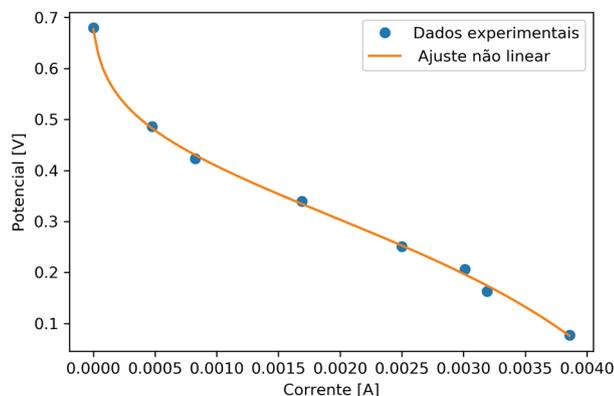
Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados deste trabalho. Nas seções 4.1 e 4.2 são abordados, respectivamente, os resultados dos ajustes obtidos a partir de dados da literatura científica, e a partir dos experimentos anteriores do grupo de pesquisa. Os resultados experimentais das CCMs construídas e operadas neste trabalho (geração de energia, tratamento de DAM e matéria orgânica e as CPs) são apresentados na seção 4.3 Já na seção 4.4, são mostrados os ajustes numéricos das curvas de polarização apresentadas na seção 4.3. Por fim, na seção 4.5, são apresentados os testes de validação adotados para os ajustes numéricos obtidos.

4.1 AJUSTE NUMÉRICO DE CURVAS DE POLARIZAÇÕES EXPERIMENTAIS DISPONÍVEIS NA LITERATURA CIENTÍFICA

4.1.1 Validação do método desenvolvido com aplicação nos dados experimentais de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020)

A Figura 15 apresenta a CP construída a partir dos dados experimentais de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020), referente ao dia em que se atingiu a densidade de potência máxima, e a CP obtida pelo ajuste não linear realizado neste estudo, considerando o caso de restrição positiva aos parâmetros e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$.

Figura 15 – Comparação entre os dados experimentais de polarização relatados no estudo de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) e o obtido pelo ajuste não linear



Os outros dois casos (sem restrições e parâmetros positivos) não foram incluídos na Figura 15, e estão presentes no apêndice E, pois todos os três casos

resultaram em curvas bastante semelhantes. A Tabela 13 apresenta uma comparação entre os parâmetros estimados pelos autores e os estimados neste trabalho.

Tabela 13 – Parâmetros estimados no estudo de Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020) e aqueles estimados pelos ajustes não lineares

| Parâmetro | Reportado* | Sem restrições | Parâmetros positivos | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|---|
| E_{CA} | | | 0,6795 V (fixado) | |
| R_{ohm} | 50,51 Ω | 50,56 Ω | 50,55 Ω | 50,55 Ω |
| b | 0,06365 | 0,06394 | 0,06394 | 0,06394 |
| b_1 | $3,628 \times 10^{-5}$ | $3,672 \times 10^{-5}$ | $3,673 \times 10^{-5}$ | $3,673 \times 10^{-5}$ |
| c_e | 0,002671 | 0,002628 | 0,002629 | 0,002629 |
| d | 967,4 | 968,8 | 968,7 | 968,7 |

*Por Serra, Espírito-Santo e Magrinho (2020)

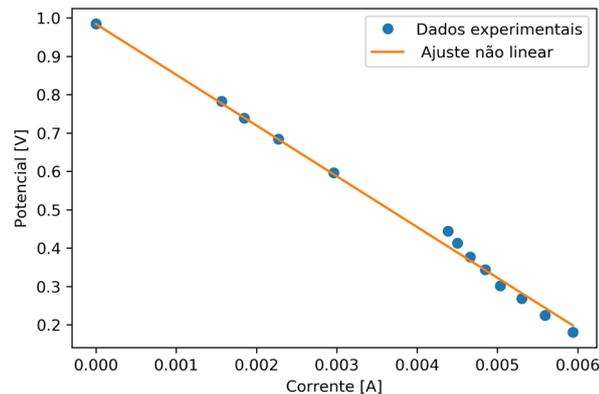
O ajuste não linear apresentou uma boa correlação com o comportamento dos dados experimentais de polarização, e os valores dos parâmetros estimados ficaram muito próximos dos valores relatados pelo autor, com soma dos quadrados das diferenças entre os valores estimados e os dados observados (ou seja, o valor residual) sendo igual a $1,65 \times 10^{-4}$ para os três casos considerados. Nos três casos, a resistência ôhmica obtida pelo ajuste variou entre 50,55 e 50,56 Ω . Tais valores representam aproximadamente metade da resistência externa de 100 Ω , que proporcionou o valor máximo de potência observado na CP. De acordo com a estratégia de rastreamento do Ponto de Máxima Potência (PMP), a potência máxima é atingida quando as resistências interna e externa são iguais, o que não foi observado nos resultados fornecidos pelo ajuste.

4.1.2 Validação do método desenvolvido com aplicação nos dados experimentais de Lefebvre *et al.* (2012)

Conforme discutido na seção 3.1.3, o ajuste numérico foi testado para estudos da literatura que apresentaram curvas de polarização para CCMs com características experimentais semelhantes às construídas neste trabalho (operando com DAM em arquitetura de câmara dupla). Nesta seção, são apresentados os ajustes desenvolvidos para os dados de Lefebvre *et al.* (2012).

Na Figura 16 é mostrado o ajuste não linear executado a partir dos dados experimentais de Lefebvre *et al.* (2012) para o caso de restrição de parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$.

Figura 16 – Comparação entre os dados experimentais de polarização relatados no estudo de Lefebvre *et al.* (2012) e o obtido pelo ajuste não linear



As curvas ajustada para os outros dois casos foram semelhantes ao mostrado na Figura 16 e, portanto, não foram incluídas e estão presentes no apêndice F. Os parâmetros obtidos pelos ajustes podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais de Lefebvre *et al.* (2012)

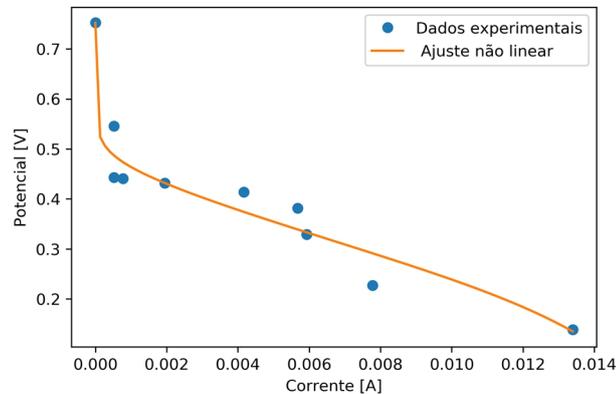
| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|----------------------|----------------------------|---|
| E_{CA} | | 0,9845 V (<i>fixado</i>) | |
| R_{ohm} | 125,7 Ω | 106,7 Ω | 100,0 Ω |
| b | -30,06 | 0,01761 | 1027 |
| b_1 | -20,28 | $3,299 \times 10^{-4}$ | 31,76 |
| c_e | $1,6 \times 10^{-4}$ | 0,0039 | $1,8 \times 10^{-41}$ |
| d | 990,0 | 589,1 | 7,653 |

Gráficamente, a curva se ajustou bem aos pontos nos três casos. Os resíduos encontrados para os casos *a*, *b* e *c* foram $9,99 \times 10^{-4}$, $8,79 \times 10^{-4}$ e $1,77 \times 10^{-3}$, respectivamente. Nos três casos, as resistências ôhmicas obtidas pelo ajuste (125,75, 106,72 e 100 Ω) foram próximas da R_{PMP} (100 Ω), sendo que a resistência encontrada no caso *c* foi igual, indicando uma predominância dos sobrepotenciais ôhmicos. Em todos os três casos, as curvas representaram bem o comportamento predominantemente linear dos pontos na CP.

4.1.3 Validação do método desenvolvido com aplicação nos dados experimentais de Foudhaili *et al.* (2019)

Na Figura 17 é mostrado o ajuste não linear executado a partir dos dados experimentais de Foudhaili *et al.* (2019) para o caso de restrição de parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$. Nos outros dois casos, como seus ajustes ficaram semelhantes em termos gráficos, não foram incluídas na Figura 17 e estão presentes no apêndice G.

Figura 17 – Comparação entre os dados experimentais de polarização obtidos no estudo de Foudhaili *et al.* (2019) e o obtidos pelo ajuste não linear



Os dados deste estudos também foram escolhidos por terem operado CCMs com DAM em arquitetura de câmara dupla. Os parâmetros obtidos pelos ajustes são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicado aos dados experimentais de Foudhaili *et al.* (2019)

| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------|---|
| E_{CA} | | 0,7523 V (fixado) | |
| R_{ohm} | 15,09 Ω | 20,56 Ω | 18,25 Ω |
| b | 0,02167 | 0,02185 | 0,02203 |
| b_1 | $5,46 \times 10^{-9}$ | $5,96 \times 10^{-9}$ | $4,76 \times 10^{-9}$ |
| c_e | 0,0087 | $2,4 \times 10^{-7}$ | $1,3 \times 10^{-4}$ |
| d | 182,93 | 841,02 | 437,62 |

Os resíduos encontrados para os três casos foram semelhantes ($6,85 \times 10^{-3}$, $6,95 \times 10^{-3}$ e $6,98 \times 10^{-3}$, respectivamente), assim como as curvas, que se ajustaram bem à tendência dos dados, inclusive na representação do declive entre o primeiro e

o segundo ponto. As resistências ôhmicas (15,09, 20,56 e 18,25) foram inferiores à R_{PMP} (70 Ω), sendo responsáveis por aproximadamente um quarto do valor da resistência interna.

4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO E AJUSTES OBTIDOS A PARTIR DE EXPERIMENTOS ANTERIORES DO GRUPO DE PESQUISA

Conforme descrito na seção 3.2, foram utilizadas CCMs em operação e acompanhadas por 75 dias, cujas câmaras catódicas estavam alimentadas por DAM (pH 2,7) e mantendo potencial acima de 400 mV, para construção de curvas de polarização. Os dados obtidos dessas curvas também foram utilizados nos ajustes numéricos.

4.2.1 Curvas de polarização

As Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, as curvas de polarização e de potência construídas para as CCMs descritas na seção 3.2, utilizando como membrana celulose bacteriana; (a) CCM-CB 1 e (b) CCM-CB 2; e Nafion™ 117; (c) CCM-NA 1 e (d) CCM-NA 2. Os dados de polarização desses testes estão apresentados no Apêndice A.

Figura 18 – Curvas de polarização construídas utilizando dados de CCMs provenientes de experimentos prévios no laboratório

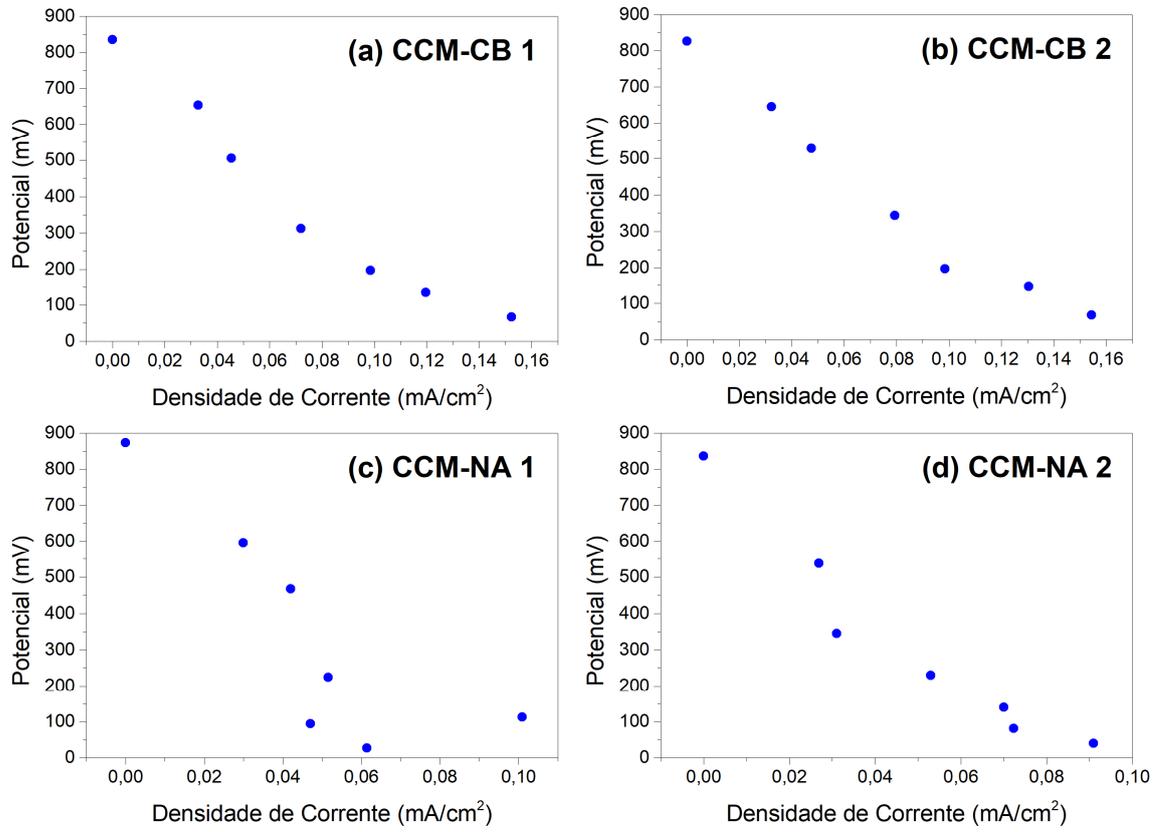
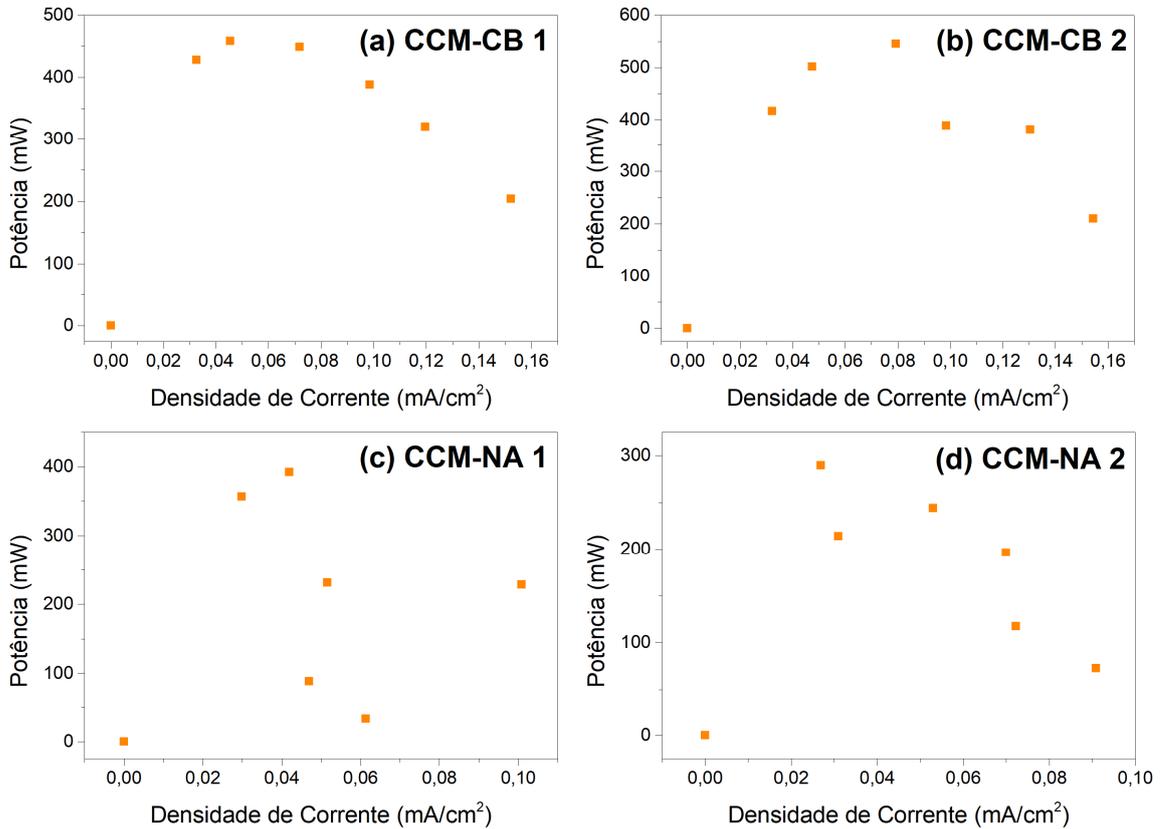


Figura 19 – Curvas de potência construídas utilizando dados de CCMs provenientes de experimentos prévios no laboratório



Nas CPs das células CCM-CB 1, CCM-CB 2 e CCM-NA 2, são distinguíveis as três regiões de polarização, não se verificando a presença de ultrapassagem de potência (UP). O fenômeno de UP foi registrado somente na CCM-NA 1, indicando a possibilidade de que biofilme nessa célula não esteja suficientemente maduro, em comparação com o das outras. Ao se comparar as CPs das CCMs com Nafion™ 117 e CB, pode ser observado que as CCMs com CB apresentaram melhores condições de adaptação. Como pode ser observado na curva de potência da Figura 18(c), o fenômeno da UP faz com que a geração de potência seja representada de forma distorcida. Como o método numérico aqui descrito foi desenvolvido para caracterizar CPs com o formato característico, a CCM-NA 1 não foi incluída no ajuste não linear.

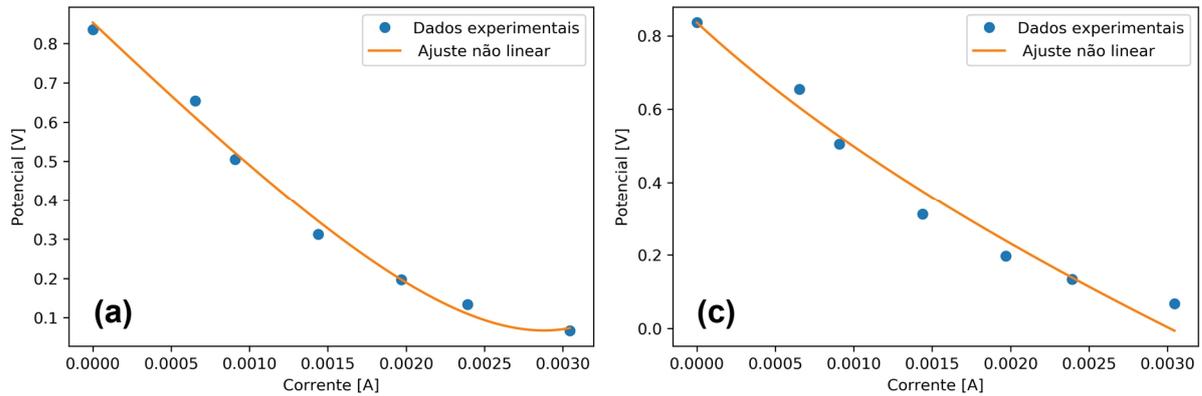
Ao se comparar o desempenho das CCMs com diferentes membranas, para um determinado potencial, as CCMs utilizando celulose bacteriana (CB) apresentaram maiores potências e densidades de corrente do que o Nafion™ 117, o que também foi relatado por Vilela *et al.* (2020), após comparar o desempenho de CCMs câmara única contendo CB e Nafion™ 117. Durante a operação, a densidade de potência máxima ($DP_{máx}$) também foi obtida com uma CCM-CB (60,84 mW/m²), enquanto que a $DP_{máx}$ obtida com CCM-NA foi de 37,45 mW/m².

Como a CB é um material de origem biológica, e considerando que as CCMs são dispositivos onde os microrganismos são responsáveis pela produção de energia, uma hipótese para os melhores resultados obtidos com as CCM-CB é a de que haja mais biocompatibilidade no meio, proporcionando um menor impacto na microbiota e, portanto, maior produção de energia em relação às CCM-NA. Além disso, de acordo com Ko (2015), acredita-se que as propriedades de hidrogel da membrana de CB promovam a transferência de prótons através de uma rede de ligações de hidrogênio nas moléculas de água, o que favorece o mecanismo de condução protônica veicular.

4.2.2 Ajustes numéricos das curvas de polarização experimentais utilizando as membranas Nafion™ e celulose bacteriana

A Figura 20 apresenta o ajuste não linear para os dados de polarização experimentais da CCM-CB 1 para dois casos: (a) sem restrições; e (c) com parâmetros positivos e $R_{ohm} < R_{PMP}$.

Figura 20 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM-CB 1 e os obtidos pelos ajustes não lineares



(a): Sem restrições. (c): Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$

Não foi possível ajustar os dados para a restrição de todos os parâmetros positivos (caso b), sem que não fosse obtida uma função de comportamento linear. Os parâmetros obtidos nos dois ajustes são apresentados na Tabela 16.

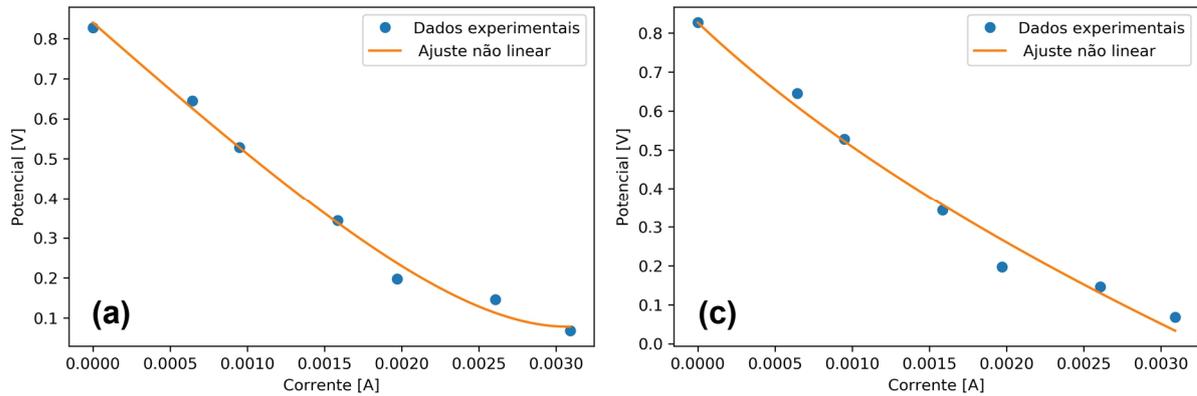
Tabela 16 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais da CCM-CB 1

| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|------------------|---|
| E_{CA} | 0,836 V (fixado) | |
| R_{ohm} | 358,8 Ω | 98,84 Ω |
| B | -201,2 | 0,5696 |
| b_1 | -5,39 | 0,00192 |
| c_e | -0,0173 | $9,48 \times 10^{-13}$ |
| D | 1.064,73 | 1.034,24 |

Nas duas situações, os resíduos foram de $2,10 \times 10^{-3}$ e $7,03 \times 10^{-3}$, respectivamente. Além do resíduo menor, a R_{ohm} do caso sem restrições (358,78 Ω) foi a que mais se aproximou da R_{PMP} (560 Ω), contribuindo para mais da metade do seu valor, contra 98,84 Ω do outro caso. A curva para o caso sem restrições também se ajustou melhor aos pontos experimentais. Entretanto, a subida entre os dois pontos finais da Figura 19(a) está fora da realidade, já que a tendência é o potencial da CP cair.

A Figura 21 apresenta o ajuste não linear para os dados de polarização experimentais da CCM-CB 2 para dois casos: (a) sem restrições; e (c) com parâmetros positivos e $R_{ohm} < R_{PMP}$.

Figura 21 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM-CB 2 e os obtidos pelos ajustes não lineares



(a): Sem restrições. (c): Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$

Também para a CCM-CB 2, não foi possível ajustar os dados para a restrição de todos os parâmetros positivos (caso *b*), sem que não fosse obtida uma função de comportamento linear. Os parâmetros obtidos nos dois ajustes são apresentados na Tabela 17.

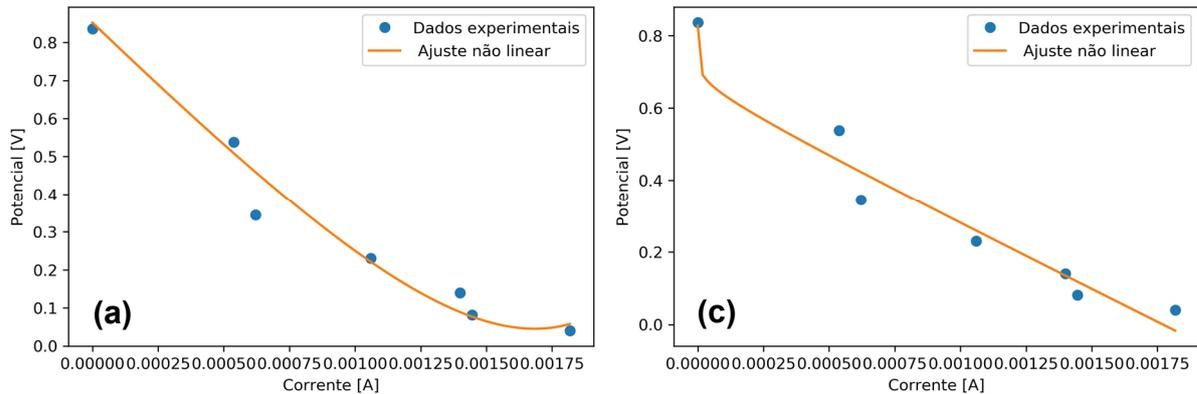
Tabela 17 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais da CCM-CB 2

| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|------------------|---|
| E_{CA} | 0,827 V (fixado) | |
| R_{ohm} | 154,4 Ω | 74,25 Ω |
| b | -104,4 | 0,6063 |
| b_1 | -0,526 | 0,00201 |
| c_e | -0,0133 | $6,03 \times 10^{-13}$ |
| d | 1.052,4 | 1.055,4 |

Assim como ocorreu com a CCM-CB 1, a CCM-CB 2 apresentou, para o caso sem restrições, um resíduo menor ($1,71 \times 10^{-3}$ contra $3,88 \times 10^{-3}$) e uma resistência ôhmica mais próxima à $R_{PMP} = 217 \Omega$ ($153,26 \Omega$ contra $74,25 \Omega$), ou seja, no caso a resistência ôhmica foi quase o dobro da fornecida pelo ajuste no caso *c*. Visualmente, o gráfico gerado pelo caso sem restrições também se ajustou melhor aos dados experimentais.

A CCM-NA 1 não foi incluída no ajuste, pois sua Curva de Polarização (CP) apresentou a ocorrência do fenômeno de ultrapassagem de potência (UP), conforme mostrado na Seção 4.2.1. A Figura 22 apresenta o ajuste não linear para os dados de polarização experimentais da CCM-NA 2 para os casos: (a) sem restrições; e (c) com parâmetros positivos e $R_{ohm} < R_{PMP}$.

Figura 22 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM-NA 2 e os obtidos pelos ajustes não lineares



(a): Sem restrições. (c): Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$

A curva fornecida pelo ajuste do caso *b* (todos os parâmetros positivos) foi semelhante à do caso *c* e, por isso, não foi incluída na Figura 22 e está presente no apêndice H. Os parâmetros dos ajustes para os três casos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicados aos dados experimentais da CCM-NA 2

| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|-----------------|---------------------------|---|
| E_{CA} | | 0,836 V (<i>fixado</i>) | |
| R_{ohm} | 624,05 Ω | 332,42 Ω | 353,64 Ω |
| b | -398,2 | 0,02304 | 0,01581 |
| b_1 | -6,07 | $5,92 \times 10^{-8}$ | $5,35 \times 10^{-9}$ |
| c_e | -0,016 | $2,9 \times 10^{-4}$ | 0,0088 |
| d | 1.860,7 | 0,73170 | 0,37553 |

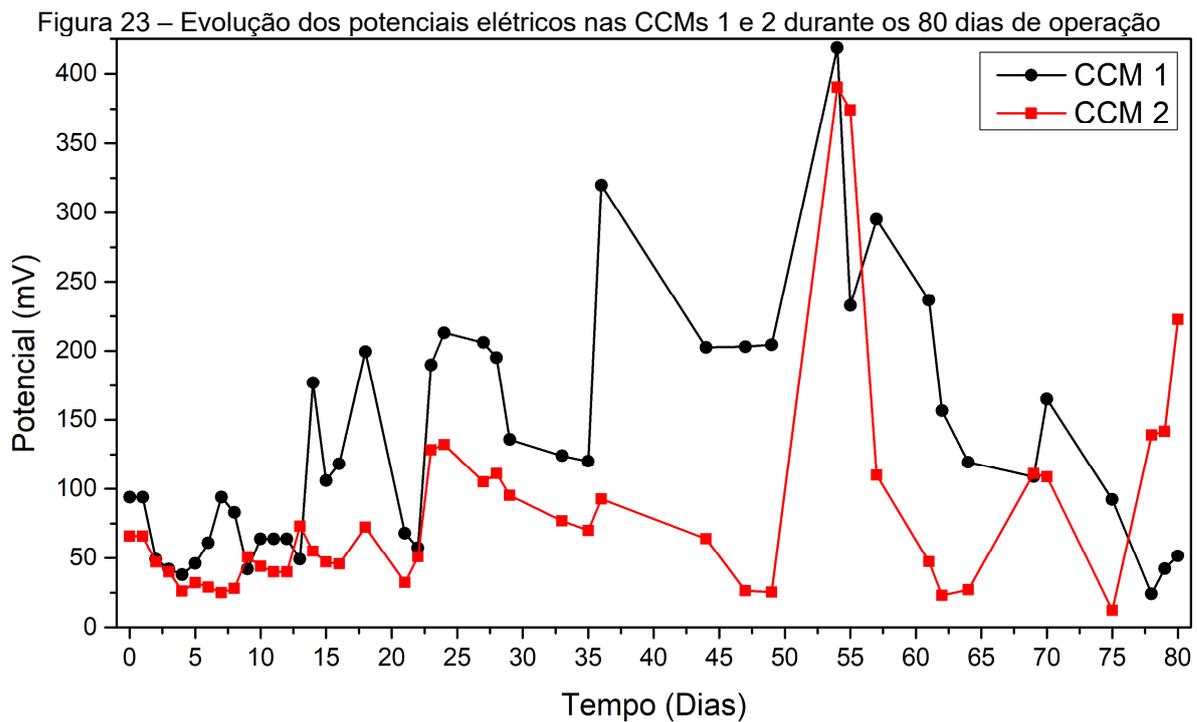
Os resíduos apresentados para os três casos de ajuste não linear da CCM-NA 2 foram $8,56 \times 10^{-3}$, 9×10^{-3} e $9,32 \times 10^{-3}$, respectivamente. A CP da CCM-NA 2 apresentou valor de potência máxima para $R_{ext} = 1.000 \Omega$, cujo valor de R_{ohm} que mais se aproximou foi de 624,05 Ω do caso *a*, contra 332,42 Ω do caso *b* e 353,64 Ω do caso *c*, ou seja, no primeiro caso a resistência ôhmica foi quase o dobro do que nos casos *b* e *c* e contribuiu com mais da metade do valor de resistência interna. Graficamente, o caso *a* também foi o que melhor ajustou os dados experimentais.

4.3 EXPERIMENTOS COM CCMS DERIVADAS DE ENSAIOS PRÉVIOS UTILIZANDO DAM

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos a partir de duas CCMs igualmente construídas e operadas por 80 dias, utilizando eletrodos previamente colonizados, cujas câmaras catódicas foram alimentadas inicialmente com meio adequado ao enriquecimento de biofilme redutor de sulfato (Postgate C modificado), com adição progressiva de DAM, conforme explicado na seção 3.3.

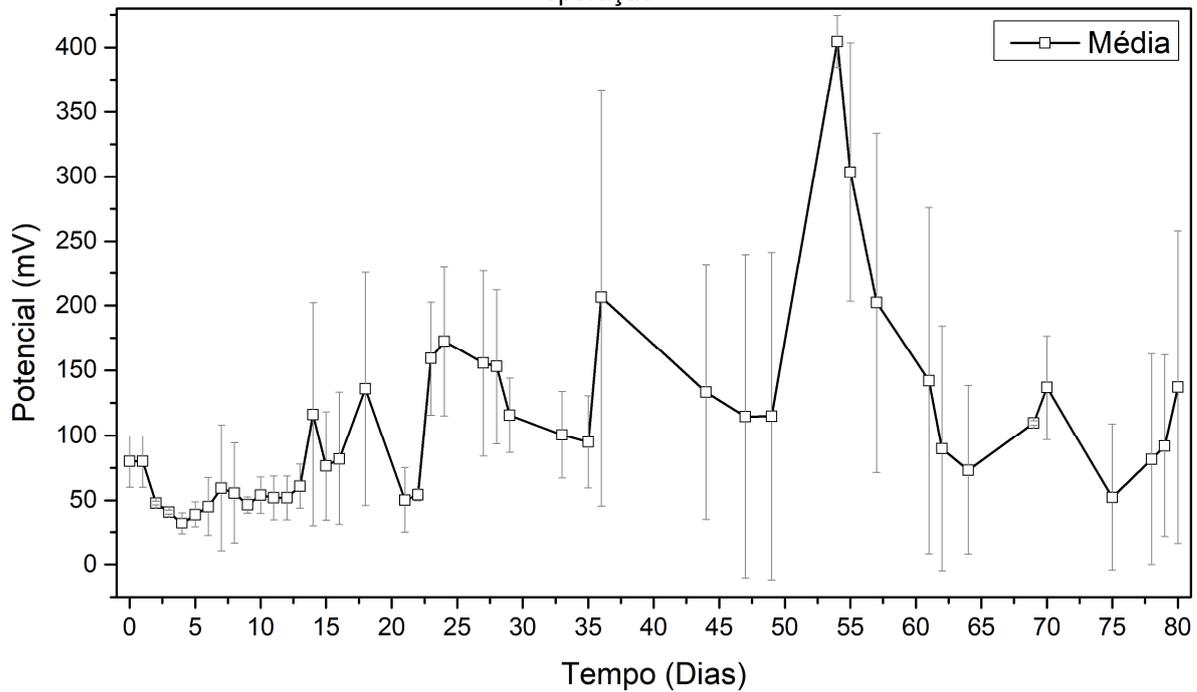
4.3.1 Geração de energia

A Figura 23 apresenta os potenciais elétricos registrados pelas CCMs 1 e 2 durante os 80 dias de operação.



A Figura 24 apresenta o valor médio de potencial entre as duas CCMs, junto com o desvio padrão.

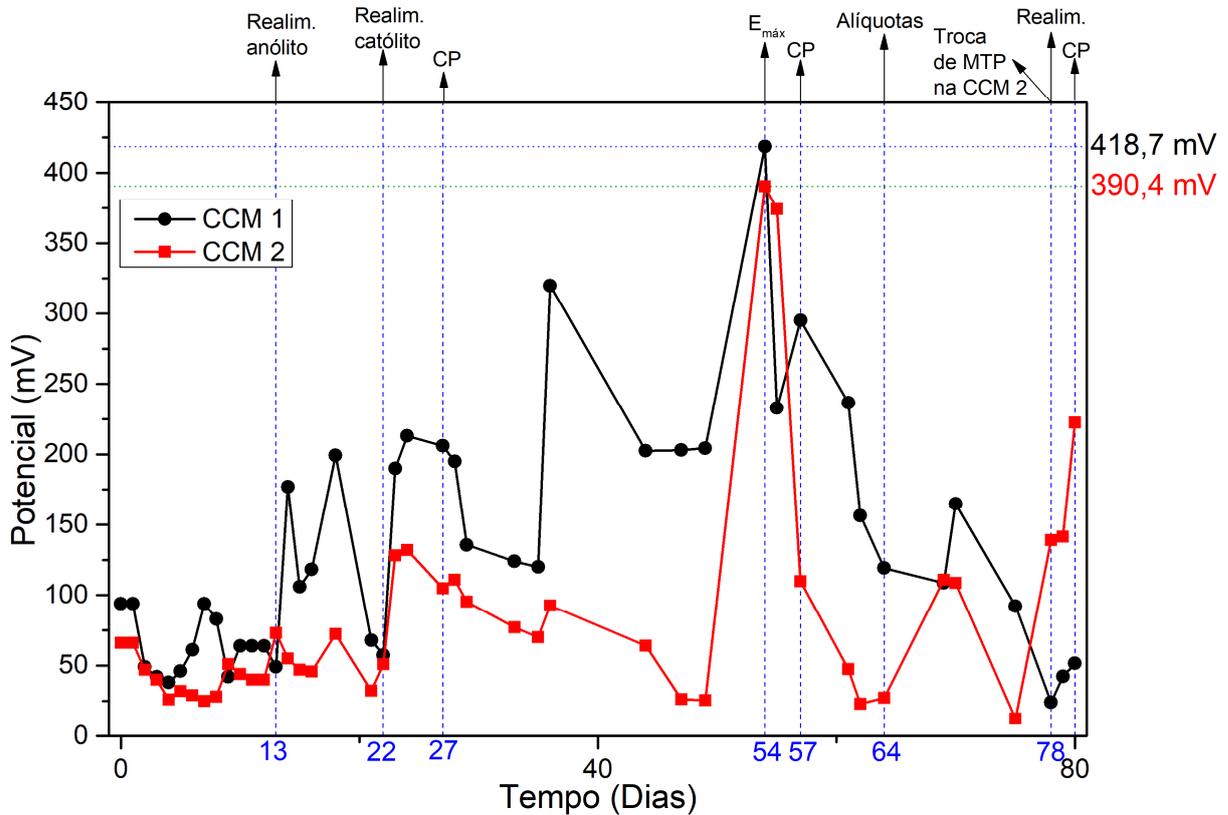
Figura 24 – Média e desvio padrão dos potenciais elétricos nas CCMs 1 e 2 durante os 80 dias de operação



Conforme pode ser observado na Figura 24, os desvios padrões foram mais elevados em alguns dias. Logan (2012) recomenda que se trabalhe com, pelo menos, reatores duplicados, para examinar a variabilidade dos sistemas testados, embora outros autores utilizem reatores em tréplica, pois a aclimatação de um mesmo inóculo no mesmo reator pode produzir diferenças apreciáveis na produção inicial de energia. Há ainda alguns que recomendam que se trabalhe com quatro ou mais réplicas.

Na Figura 25, estão discriminadas os dias em que: houveram realimentações; foram registrados os potenciais máximos; foram feitas as CPs; e foram extraídas alíquotas para análise.

Figura 25 – Evolução dos potenciais elétricos e discriminação dos dias relevantes durante os 80 dias de operação nas CCMs 1 e 2



Durante as quase 2 primeiras semanas de operação, os potenciais das CCMs oscilaram em uma faixa entre 25 mV e 90 mV . No dia 13, metade do anólito de cada CCM foi extraído e substituído por meio PBS contendo acetato de sódio, de modo a aumentar a concentração de acetato para 2 g/L no ânodo. Após isso, a CCM 1 apresentou um aumento em seus valores de potencial, atingindo um valor aproximado de 200 mV no 18º dia, enquanto que a CCM 2 continuou oscilando em uma faixa do potencial entre 30 mV e 70 mV .

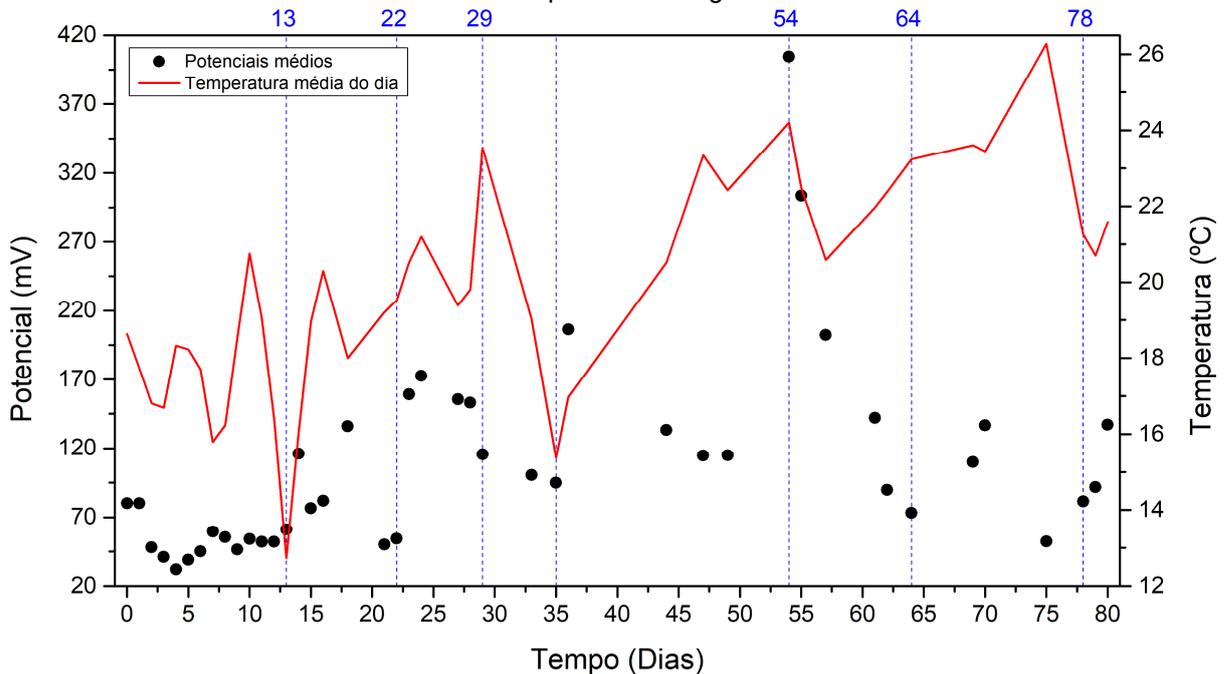
No dia 22, a CCM 1 apresentava tendência de queda, enquanto que a CCM 2 continuava a apresentar potenciais na mesma faixa citada no parágrafo anterior. Diante disso, decidiu-se testar o efeito da substituição de metade de cada católito por DAM. Antes da substituição, foram extraídas alíquotas do católito. Os potenciais de ambas subiram, com a CCM 1 mantendo a superioridade em relação a CCM 2. No 24º dia de operação, foi construída uma CP para a CCM 1.

Entre os dias 24 e 78, ambas as CCMs apresentaram uma grande variação na amplitude dos potenciais atingidos. Como não havia controle da temperatura ambiente, hipotetizou-se que tal variação poderia ter influência da temperatura, pois tal correlação em CCMs já foi reportada em outros estudos (GADKARI *et al.*, 2020).

Em uma faixa entre cerca de 20°C a 30°C, alguns autores descreveram uma variação linear do potencial com a temperatura (FENG *et al.*, 2008; LARROSA-GUERRERO *et al.*, 2010; LIU; CHENG; LOGAN, 2005; MIN; ROMÁN; ANGELIDAKI, 2008). Liu, Cheng e Logan (2005) observaram uma redução de 9% na potência elétrica gerada ao se decrescer a temperatura de 32° para 20°C, principalmente por uma redução no potencial do cátodo. Feng *et al.* (2008) relataram que um decréscimo na temperatura de 30°C para 20°C resultou em uma redução na densidade de potência de 205 mW/m^2 para 170 mW/m^2 . Min, Román e Angelidaki (2008) reportaram um aumento na densidade potência de 43 mW/m^2 para 70 mW/m^2 , variando a temperatura de 22°C para 30°C, com a operação tendo sido prejudicada quando a temperatura foi reduzida para 15°C. De acordo com Li *et al.* (2013), menores temperaturas no operacionais das CCMs resultam em maiores resistências internas e, conseqüentemente, em menores densidades de potência. Patil *et al.* (2010) concluíram que temperaturas mais baixas resultam em menores velocidades na formação de biofilmes eletroativos.

Para confirmar a hipótese da influência da temperatura nos experimentos desta sessão, foram acessados, através do site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2022), os registros da temperatura instantânea em cada hora do dia no município de Araranguá, coletados por meio de estação meteorológica situada no município. A partir de tais registros, foi efetuada uma média diária das temperaturas, sendo a mesma correlacionada com a variação média no potencial elétrico das CCMs. Tal correlação é apresentada na Figura 26.

Figura 26 – Potenciais médios das CCMs 1 e 2 e temperaturas médias diárias registradas no município de Araranguá



No dia 22, houve uma realimentação no católito, e há uma elevação do potencial até o dia 29. Na Figura 26, o decréscimo da temperatura entre os dias 30 e 35, e após o dia 54, parecem vir acompanhados de queda no potencial elétrico. Do mesmo modo, o acréscimo na temperatura dos dias 35 ao 55 parecem ter afetado o aumento nos potenciais, com valores máximos sendo atingidos nos dias 54, de 418,7 mV e 390,4 mV, para as CCMs 1 e 2, respectivamente.

Após esse dia a queda do potencial aparece também acompanhado de quedas na temperatura. Portanto, para estudos futuros, talvez possam ser obtidos potenciais maiores e mais estáveis com controle da temperatura operacional, e com a manutenção de temperaturas mais elevadas durante os experimentos, o que também deverá ser avaliado em termos de custos adicionais.

No 57º dia, foi feita outra CP para a CCM 1, em um total de 30 dias após a primeira curva construída, permitindo uma análise de como a maturidade do biofilme nos eletrodos afetou o comportamento da curva. No dia 64, foram retiradas alíquotas do católito para análise. Entre os dias 64 e 78, os potenciais das CCMs oscilaram entre 27 mV e 164 mV. No dia 78, diante dos baixos valores de potenciais, metade dos ânodos e catódos foram esvaziados, de modo a se testar se uma realimentação em ambas as câmaras auxiliaria na elevação desses valores. Os ânodos foram

preenchidos com meio PBS contendo acetato, e os católitos foram preenchidos com uma solução contendo 500 mL de DAM e 500 mL de meio Postgate contendo lactato.

Além disso, houve uma troca na membrana da CCM 2, em que se buscou verificar se essa troca traria melhores resultados de potencial para a CCM 2, que se mostrou inferior à CCM 1 na maior parte do tempo. Em experimentos de Lefebvre *et al.* (2012) com CCMs utilizando DAM (conforme relatado na seção 2.2), uma queda no desempenho da CCM foi resolvida com a substituição da membrana, indicando um possível dano à mesma devido à precipitação de ferro.

Após as trocas, ambas as CCMs tiveram aumento no potencial, principalmente a CCM 2, cujo crescimento foi superior ao da CCM 1. Portanto, uma incrustação da membrana com ferro e outros metais presentes na DAM pode ter afetado os potenciais gerados por ambas as CCMs. Assim, em futuros estudos com DAM utilizando CCM, pode ser interessante utilizar membranas alternativas ou empregar métodos que aumentam a resistência das membranas eletrolíticas. No 80º dia de operação, foi construída uma CP para a CCM 2.

A Tabela 19 apresenta uma comparação entre os valores máximos em termos de geração de energia encontrados no presente trabalho, com outros da literatura que utilizaram DAM, os quais foram descritos na seção 2.2.

Tabela 19 – Comparação entre os resultados para geração de energia elétrica obtidos neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM

| Referência | $E_{\text{máx}}$ (mV) | $DP_{\text{máx}}$ |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| CCM 1 | 418,7 | DP = 87,65 mW/m² |
| CCM 2 | 390,4 | DP = 76,21 mW/m² |
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 25 | $DP_v = 8,6 \text{ mW/m}^3$ |
| Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) | ND | $DP = 3,8 \text{ mW/m}^2$ |
| Hai <i>et al.</i> (2016) | 230 | |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | 413 | $DP = 51,3 \text{ mW/m}^2$ |
| Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 29,6 | $DP_v = 13,2 \text{ W/m}^3$ |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | 300 | $DP = 1,188 \text{ mW/m}^2$ |
| Ai <i>et al.</i> (2020) | 212 | $DP = 195,07 \text{ mW/m}^2$ |

Em termos de densidades superficiais de potência elétrica (DP), os valores máximos obtidos neste estudo ($87,65 \text{ mW/m}^2$ e $76,21 \text{ mW/m}^2$) somente foram inferiores aos de Ai *et al.* (2020) ($195,07 \text{ mW/m}^2$), que operaram em batelada alimentada uma CCM de câmara dupla, com biofilme eletroativo previamente enriquecido com acetato em ânodo de escova de carbono, e com o católito operando

com DAM sintética com cátodo de tecido de carbono. Dentre as explicações para a DP dos autores ter sido superior, pode-se citar o prévio enriquecimento com acetato, as características da DAM sintética e o fato de o ânodo de escova de carbono proporcionar uma maior área superficial para formação de biofilme.

Peng *et al.* (2017) obteve um valor de $DP_{máx}$ de $51,3 \text{ mW/m}^2$ operando DAM sintética em uma CCM de câmara única. Já Lefebvre *et al.* (2012) e Foudhaili *et al.* (2019) apresentaram seus resultados em termos de densidade de potência volumétrica (DP_v) ($8,6 \text{ W/m}^3$ e $13,2 \text{ W/m}^3$), em virtude da configuração diferente de seus eletrodos (preenchimento das câmaras com material de grafite), o que dificulta a comparação das dos valores de densidades de potência.

4.3.2 Tratamento de DAM e matéria orgânica

4.3.2.1 Variação do pH

A Tabela 20 mostra os valores registrados de pH dos católitos que, no início dos experimentos, foram de 3,08 e 3,02 para as CCMs 1 e 2, respectivamente, enquanto que os ânólitos apresentavam valores de pH de 6,73 e 6,74. Após 23 dias de operação, os pHs das CCMs eram 4,14 e 4,27, isso é, aumentos de 34% e 41% em relação ao valor inicial, ao passo que os ânólitos apresentavam pH neutro. No dia 23, metade do católito foi substituída por DAM, e uma nova medição foi feita no dia 64, resultando em valores de 3,14 e 3,96. Ao final dos experimentos, no dia 80, o pH dos católitos apresentavam valores de 3,21 e 4,14.

Tabela 20 – Variação de pH nos católitos das CCMs 1 e 2 durante a operação

| Dia | pH da CCM 1 | pH da CCM 2 | Média | Desvio padrão |
|------------|--------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| 0 | 3,08 | 3,02 | 3,05 | 0,04 |
| 23 | 4,14 | 4,27 | 4,21 | 0,09 |
| 64 | 3,14 | 3,96 | 3,55 | 0,58 |
| 80 | 3,21 | 4,14 | 3,68 | 0,66 |

A elevação do pH no católito pode ter sido causada pelo causado pela difusão de ânions do ânólito para o católito, através da MTP, onde reagiram com os prótons disponíveis na seção catódica (Ai *et al.*, 2020). Entretanto, de acordo com Ai *et al.* (2020) e Lefebvre *et al.* (2012), a elevação do pH da DAM em uma CCM também pode

ter influência da redução de ferro na mesma, já que o ferro também pode ceder prótons para a reação de redução de oxigênio:



Os elétrons produzidos pelas equações (39), (40) e (41), e os prótons gerados pela equação (42), podem ter sido utilizados para promover a reação de redução de oxigênio no cátodo, descrita pela equação (38) (Ai *et al.*, 2020).



A Tabela 21 apresenta uma comparação entre as variações nos valores pH obtidos neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM.

Tabela 21 – Comparação entre as variações nos valores pH obtidos neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM

| Referência | pH inicial | pH final | Variação | Tempo (h) |
|--------------------------------------|-------------|-------------|------------|------------|
| CCM 1 | 3,08 | 4,14 | 34% | 552 |
| CCM 2 | 3,02 | 4,27 | 41% | 552 |
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 2,5 | 7,9 | 216% | 168 |
| Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) | 3,7 | 7,9 | 114% | 50 |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | 6,2 | 6,8 | 10% | 600 |
| Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 2,5 | 7,8 | 212% | 576 |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | 2,5 | 4,08 | 63% | 120 |
| Ai <i>et al.</i> (2020) | 1,8 | 5 | 178% | 53 |

O aumento do pH neste estudo foi modesto (41% na CCM 2) em relação a outros resultados da literatura, somente maior que o do estudo de Peng *et al.* (2017)

(10%), onde foi utilizado DAM em câmara única, assim como nos experimentos de Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) (114%). Todos os outros estudos citados na Tabela 21 utilizaram DAM sintética, exceto no de Vélez-Pérez *et al.* (2020), que utilizou DAM de origem industrial e obteve um aumento de pH de 63%, valor mais próximo aos obtidos em nossos experimentos. Também houve, nos experimentos do presente trabalho, realimentação com DAM. Outra diferença é que, em todos os estudos citados que trabalharam na configuração em câmara dupla, a DAM foi utilizada de forma pura e em condições abióticas, ao contrário deste trabalho que misturou DAM com inóculo enriquecido em Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e com meio para incentivar o crescimento das mesmas.

Os maiores aumentos de pH foram obtidos nos estudos de Lefebvre *et al.* (2012) e de Foudhaili *et al.* (2019) (216% e 212%), cujas características operacionais foram semelhantes, conforme já discutido nesta dissertação. Ambos os estudos também prepararam a DAM sintética de forma igual, dissolvendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada, ou seja, não havia em seus estudos a influência dos sulfatos e de outros metais na DAM. Aumentos maiores também foram encontrados por Ai *et al.* (2020), de 178%, cuja DAM sintética foi preparada a partir de lixiviado de calcopirita com água ácida. Já nos estudos citados que empregaram a DAM sintética em câmara única, Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) utilizaram sais metálicos na composição, enquanto que Peng *et al.* (2017) preparou sua DAM utilizando sulfatos e metais pesados.

Portanto, diante das diferentes configurações construtivas de CCMs e composições das DAMs, torna-se difícil uma comparação precisa, considerando também que a DAM não sintética, utilizada neste trabalho, torna mais difícil o controle das variações entre as alíquotas extraídas. A utilização de DAM sintética, por outro lado, permite uma maior previsibilidade e controle, uma vez que suas características são pré-determinadas. Porém, a utilização de DAM real proveniente da exploração do carvão mineral tem seu mérito ao permitir a operação das CCMs em condições mais próximas da realidade, o que contribui no avanço da tecnologia das CCMs rumo a sua aplicabilidade.

4.3.2.2 *Redução de sulfato*

A Tabela 22 apresenta as concentrações de sulfato nos católitos das CCMs. No início da operação, as CCMs 1 e 2 apresentavam concentrações de 2070,35 mg/L e 1277,02 mg/L, respectivamente, com um valor médio de 1673,69 mg/L e um desvio padrão de 560,97. O esperado é que, ao início da operação, ambas tivessem concentrações semelhantes. As leituras foram realizadas em duplicatas, e os valores das duplicatas foram semelhantes entre si. Uma possível explicação para a diferença nas concentrações são variações na DAM e na sua agitação antes de ser adicionada à câmara anódica, visto que a mesma era bastante concentrada e tinha tendência à precipitação de particulados quando deixada em repouso.

Tabela 22 – Variação na concentração de sulfato nas CCMs 1 e 2 durante a operação

| Dia | SO ₄ ²⁻ CCM 1 (mg/L) | SO ₄ ²⁻ CCM 2 (mg/L) | Média (mg/L) | Desvio padrão |
|-----|--|--|--------------|---------------|
| 0 | 2.070,35 | 1.277,02 | 1.673,69 | 560,97 |
| 23 | 762,18 | 747,53 | 754,86 | 10,36 |
| 64 | 782,34 | 813,48 | 797,91 | 22,02 |

Em 23 dias, as concentrações tinham sido reduzidas para 762,18 mg/L e 747,53 mg/L ou, em termos percentuais, variações de 63% e 41% nas CCMs 1 e 2. No dia 23, metade do católito foi substituído por DAM, e uma nova medida realizada no dia 64 revelou valores de 782,34 mg/L e 813,48 mg/L nas CCMs.

Tal redução de sulfato pode ter se dado a partir das BRS, que podem converter sulfato em sulfeto utilizando substratos orgânicos como doadores de elétrons (HAI *et al.*, 2016; VÉLEZ-PÉREZ *et al.*, 2020):



Esses sulfetos, em combinação com os metais pesados presentes na DAM, poder dar origem a sulfetos metálicos:



onde ME representa o metal. Assim, as BRS podem desempenhar um papel tanto na redução de sulfato quanto de metais pesados (HAI *et al.*, 2016; VÉLEZ-PÉREZ *et al.*, 2020).

Outro mecanismo que pode ter ocorrido para redução de sulfato é aquele descrito por Hai *et al.* (2016), onde os radicais sulfato também podem servir como aceptores de elétrons no cátodo da CCM, sendo convertidos em sulfetos de hidrogênio ou em íons de enxofre em um biocátodo:



Conforme destaca Vélez-Pérez *et al.* (2020), sabe-se que o sulfato, assim como metais pesados, são aceptores de elétrons. Entretanto, seus potenciais são menores do que o do oxigênio.

As BRS atuaram como um biocátodo nas CCMs. De acordo com Song, Zhu e Li (2019), o uso de biocátodos no lugar de catalisadores comuns, como os de platina, apresentam vantagens em termos de redução de custos e aumento da sustentabilidade das CCMs e, por isso, vêm atraindo cada vez mais atenção.

Sharma *et al.* (2013) desenvolveu um biocátodo a partir de consórcio de BRS em dois diferentes tipos de materiais: carvão ativado e malha de aço inox. Foram comparados os desempenhos em termos de geração de energia em ambos os biocátodos, e um melhor desempenho do biocátodo foi observado com malha de aço inox, com um aumento de aproximadamente cinco vezes na densidade de potência e de três vezes na densidade de corrente (SHARMA *et al.* 2013). No experimento desenvolvido nesta dissertação, o consórcio de BRS se desenvolveu em eletrodo de material carbonáceo. Portanto, uma alternativa interessante para a obtenção de potenciais elétricos mais elevados poderia ser a utilização de eletrodos catódicos constituídos por materiais de aço inox.

A Tabela 23 apresenta uma comparação entre as variações percentuais na concentração de sulfato obtidas neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM.

Tabela 23 – Comparação entre as variações na concentração de sulfato obtidas neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM

| Referência | Redução | Tempo (h) |
|----------------------------------|--------------|------------|
| CCM 1 | 63,0% | 552 |
| CCM 2 | 41,0% | 552 |
| Hai <i>et al.</i> (2016) | 51,2% | 576 |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | 71,2% | 240 |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | 20,0% | 120 |

Nenhum dos estudos citados utilizou biocátodos. O resultado obtido pela CCM 1 (63%) foi somente inferior ao de Peng *et al.* (2017) (71,2%), que trabalhou em câmara única, também utilizou como inóculo um consórcio enriquecido em BRS. Já Hai *et al.* (2016) obtiveram uma redução de sulfato de 51,2% trabalhando com uma CCM de duas colunas separada com barreira reativa permeável, sem MTP. O menor resultado foi o de 20% apresentado por Vélez-Pérez *et al.* (2020), entretanto, seu tempo de experimento também foi o menor (120 h), contra 552 h do experimento desenvolvido no presente trabalho, e das 576 h e 240 h de Hai *et al.* (2016) e Peng *et al.* (2017), respectivamente.

4.3.2.3 Redução de DQO e eficiência coulômbica

Os valores de DQO, como medida da concentração de matéria orgânica solúvel no anólito, estão presentes na Tabela 24.

Tabela 24 – Variação na concentração de DQO nas CCMs 1 e 2 durante a operação

| Dia | CCM 1 (mgDQO/L) | CCM 2 (mgDQO/L) | Média (mgDQO/L) | Desvio padrão |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 0 | 241,67 | 208,33 | 225,00 | 23,57 |
| 64 | 143,33 | 110,00 | 126,67 | 23,57 |

No início dos experimentos, as CCMs 1 e 2 apresentavam, respectivamente, 241,67 mgDQO/L e 208,33 mgDQO/L. No dia 64 de operação, as CCMs 1 e 2 apresentaram leituras de 143,33 mgDQO/L e 110 mgDQO/L. A partir da equação (7), foram calculadas eficiências na remoção de DQO (ϵ_{DQO}), sendo obtidos valores de 40,69% e 47,20% para as CCMs 1 e 2, respectivamente. As Eficiências Coulômbicas (ϵ_c) foram calculadas com a utilização da equação (8), sendo obtidos valores de 32,65% e 17,70% para as referidas CCMs.

Conforme Bird *et al.* (2022), tanto ϵ_{DQO} quanto ϵ_c são utilizadas como indicadores para comparar o desempenho das CCMs. A primeira, por representar a capacidade de tratamento da matéria orgânica presente no presente na câmara anódica; a segunda, como indicador da capacidade máxima da conversão de substratos em energia elétrica.

Portanto, a Tabela 25 apresenta uma comparação entre os valores de ϵ_{DQO} e ϵ_c obtidos neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM.

Tabela 25 – Comparação entre as eficiências de remoção de DQO e Coulômbicas obtidas neste estudo e outras relatadas em artigos que utilizaram DAM

| Referência | ϵ_{DQO} (%) | ϵ_c (%) | Tempo (h) |
|--------------------------------------|----------------------|------------------|--------------|
| CCM 1 | 40,69 | 32,6 | 1.536 |
| CCM 2 | 47,20 | 17,7 | 1.536 |
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | ND | 38,00 | 48 |
| Leiva, Leiva-Aravena e Vargas (2016) | ND | 4,60 | 48 |
| Peng <i>et al.</i> (2017) | 51,6 | ND | 240 |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | 15 | ND | 120 |
| Ai <i>et al.</i> (2020) | 82 | 33,34 | 53 |

Embora a capacidade de tratamento da matéria orgânica na CCM 2 tenha sido superior à da CCM 1, a sua capacidade conversão dessa matéria orgânica em potência elétrica foi inferior à da CCM 1, o que pode ter se refletido nos potenciais que foram menores na maior parte do tempo, conforme pode ser observado na Figura 23.

A maior eficiência na remoção de DQO (82%) foi obtida por Ai *et al.* (2020) utilizando acetato como substrato, assim como no experimento descrito nesta dissertação. No estudo de Ai *et al.* (2020) foram testados diferentes substratos, e o que proporcionou seus melhores valores de eficiência coulômbica (33,34%) foi o lactato. Porém, com acetato, a eficiência coulômbica foi de 12,53%, atrás também do etanol (14,3%). Por outro lado, Lefebvre *et al.* (2012) registrou a maior eficiência coulômbica dentre os trabalhos listados na Tabela 25 (38%) usando também acetato como substrato, com uma concentração de 100 mg/L. Entretanto, a o maior potencial elétrico foi obtido para a CCM foi com 1,6 g/L de acetato, que resultou em uma eficiência coulômbica de 19% em 168 h de operação. Já Peng *et al.* (2017) obteve a segunda maior eficiência na remoção de DQO (51,6%) utilizando lodo de estação de tratamento como substrato, o que pode ser considerado uma aplicação mais próxima da realidade. Porém, ao contrário dos autores citados neste parágrafo, Peng *et al.*

(2017) foi o único que utilizou CCM com tratamento de DAM na configuração de câmara única.

4.3.2.4 Redução de ferro

Na Tabela 26, são mostradas as variações nas concentrações de ferro total, ferro ferroso (Fe^{2+}) e ferro férrico (Fe^{3+}) presentes nas amostras das CCMs 1 e 2 nos dias zero e 23.

Tabela 26 – Variação nas concentrações de ferro presente nas amostras das CCMs 1 e 2 durante a operação

| Dia | Ferro total (mg/mL) | Fe^{2+} (mg/mL) | Fe^{3+} (mg/mL) |
|-----|------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 1.619,730 | 610,811 | 1.008,919 |
| 23 | 1.293,558 | 390,385 | 903,173 |

Como a quantidade de amostra do católito de cada CCM era insuficiente para as análises, foi realizada uma mistura amostras de ambas as CCMs para cada dia, sendo então diluídas com água destilada até o volume de 100 mL. Os resultados mostrados na Tabela 26 foram normalizados para apresentarem quantidades equivalentes.

Conforme discutido na seção 4.3.2.1, na equação (39), a oxidação de Fe^{2+} resulta em Fe^{3+} e elétrons. A reação do Fe^{3+} com H_2O , equação (42), fornece prótons para a reação de redução de oxigênio que ocorre no cátodo. Assim como na equação (39), o ferro também participa de outras reações que fornecem elétrons para a reação de redução, equações (40) e (41). Como resultado, há um aumento do pH no católito. De acordo com Foudhaili *et al.* (2019), um aumento do pH faz com que oxidação do Fe^{2+} ocorra mais rapidamente, melhorando a hidrólise e a precipitação do Fe^{3+} . Ainda de acordo com autores, um aumento nos óxidos de ferro presentes em solução podem contribuir com a diminuição da resistência interna da CCM, aumentando assim a potência elétrica.

A Tabela 27 apresenta uma comparação entre os valores de remoção de ferro total obtidas neste estudo e em outros relatados na literatura para CCMs utilizando DAM.

Tabela 27 – Comparação entre as variações na concentração de ferro total obtidas neste estudo e outros da literatura que utilizaram DAM

| Referência | Redução | Tempo (h) |
|----------------------------------|---------------|------------|
| Este estudo | 20,14% | 552 |
| Lefebvre <i>et al.</i> (2012) | 99% | 168 |
| Foudhaili <i>et al.</i> (2019) | 99% | 576 |
| Vélez-Pérez <i>et al.</i> (2020) | 65% | 120 |

Os resultados obtidos nesse estudo foram baixos em relação aos outros três apresentados na Tabela 27, entretanto, algumas diferenças experimentais citadas nas seções anteriores tornam difícil uma comparação mais precisa, como o fato da DAM utilizada não ser sintética, e também a presença de condições bióticas no católito.

4.3.3 Curvas de polarização

As Figuras 27 e 28 mostram as curvas de polarização (CP) e de potência construídas para a CCM 1 nos dias 27 e 57 de operação, respectivamente. Tais dias foram escolhidos em virtude de as CCMs estarem apresentando bom perfil de potencial nos mesmos.

Figura 27 – Curvas de polarização e de potência construídas para a CCM 1 no dia 27 de operação

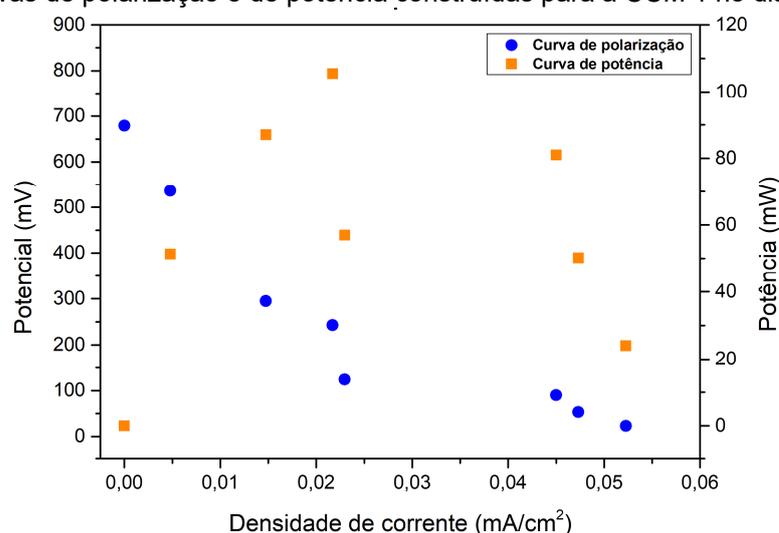
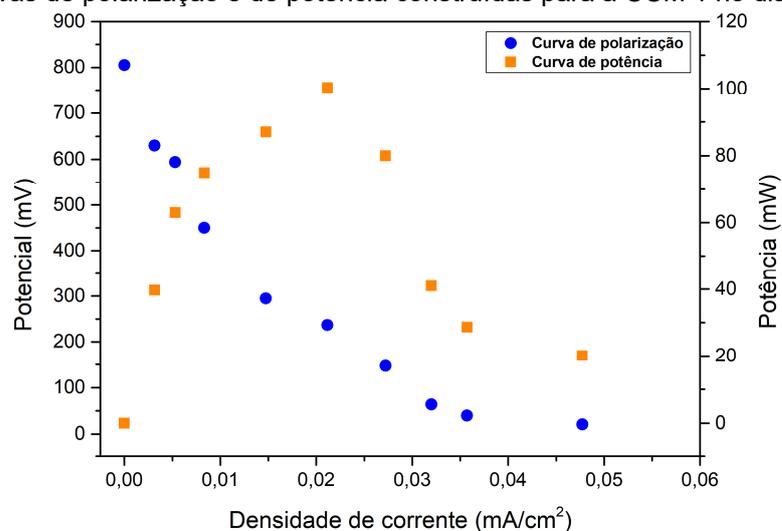


Figura 28 – Curvas de polarização e de potência construídas para a CCM 1 no dia 57 de operação



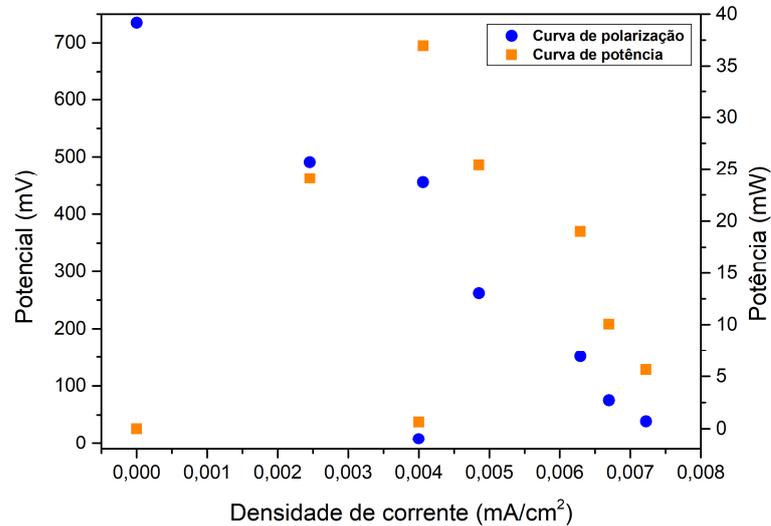
A CP da Figura 27 foi feita utilizando um conjunto de sete resistências externas (5.600, 1.000, 556, 217, 100, 56 e 22 Ω), além de ter sido anotado o potencial em circuito aberto. Nos primeiros quatro pontos, pode ser identificada a região com predominância dos sobrepotenciais de ativação. Entre o quarto e o sexto ponto, a curva assume característica predominantemente linear, por influência dos sobrepotenciais ôhmicos. Nos três últimos pontos, observa-se uma queda no potencial e valores mais elevados de corrente, por influência das perdas por transporte de massa.

Para observar com mais detalhes o comportamento da curva, a CP da Figura 28 foi construída utilizando, além das resistências citadas, resistores nos valores de 10.000 e 2.700 Ω . Os efeitos dos sobrepotenciais por ativação parecem ser presentes entre o primeiro e o quinto ponto. Entre o quarto ponto e o oitavo, podem ser observados os efeitos das perdas de potencial ôhmicas na curva. Por fim, nos três últimos pontos, podem ser notados os efeitos dos sobrepotenciais por transporte de massa. A curva realizada no dia 57 também apresenta esta melhor distribuição dos valores de tensão e corrente em relação àquela feita 30 dias antes, o que pode ser explicado não somente pelo maior número de resistências utilizadas, mas também por uma maior maturidade do biofilme no eletrodo ao se adaptar às maiores exigências de produção de corrente elétrica.

No dia 80, foram construídas as curvas de polarização e de potência para a CCM 2, dois dias após a troca de membrana e realimentação de suas câmaras,

conforme mostrado na Figura 29. A CP foi construída em virtude dos potenciais da CCM 2 voltarem a estar crescentes após os procedimentos citados.

Figura 29 – Curvas de polarização e de potência construídas para a CCM 2 no dia 80 de operação



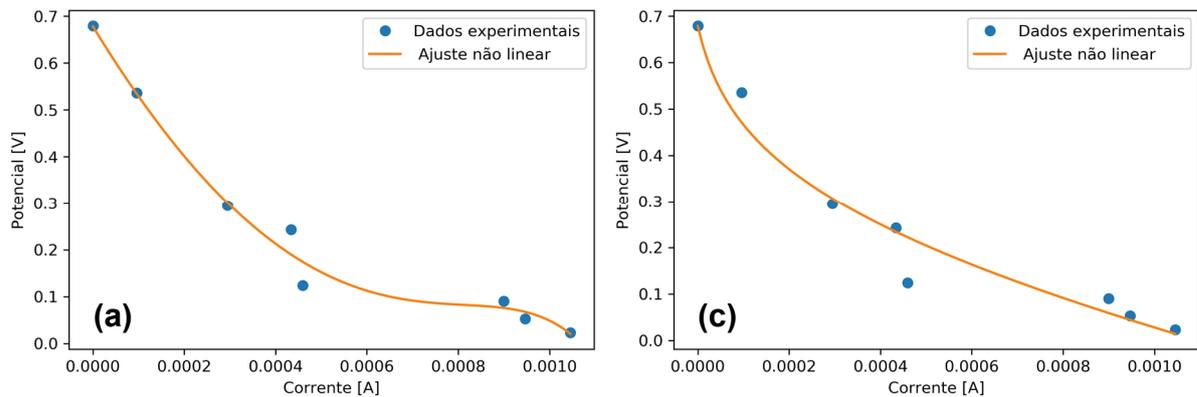
Entre os sétimo e oitavo pontos (270 e 100 Ω), foi observada uma ultrapassagem de potência (UP), com uma queda inesperada nos valores de corrente e potência para uma R_{ext} menor, indicando a possível imaturidade do biofilme eletroativo anódico em prover correntes elétricas mais elevadas. Em virtude da ocorrência de UP, a CP da CCM 2 não foi incluída no ajuste numérico.

Os dados de polarização provenientes desses testes estão apresentados no Apêndice B.

4.4 AJUSTES NUMÉRICOS DOS EXPERIMENTOS

A Figura 30 apresenta os ajustes numéricos realizados para a CCM 1 no dia 27 de operação, para os casos: sem restrições (caso a); e com restrições de parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ (caso c).

Figura 30 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM 1 obtidos na CP do dia 27 e os obtidos pelos ajustes não lineares



(a): Sem restrições. (c): Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$

O ajuste com restrição de todos os parâmetros positivos (caso *b*) apresentou curva bastante semelhante ao do caso *c* e, portanto, não foi apresentado na Figura 30 e sim no apêndice I. Os parâmetros obtidos pelos ajustes nos três casos são apresentados na Tabela 28.

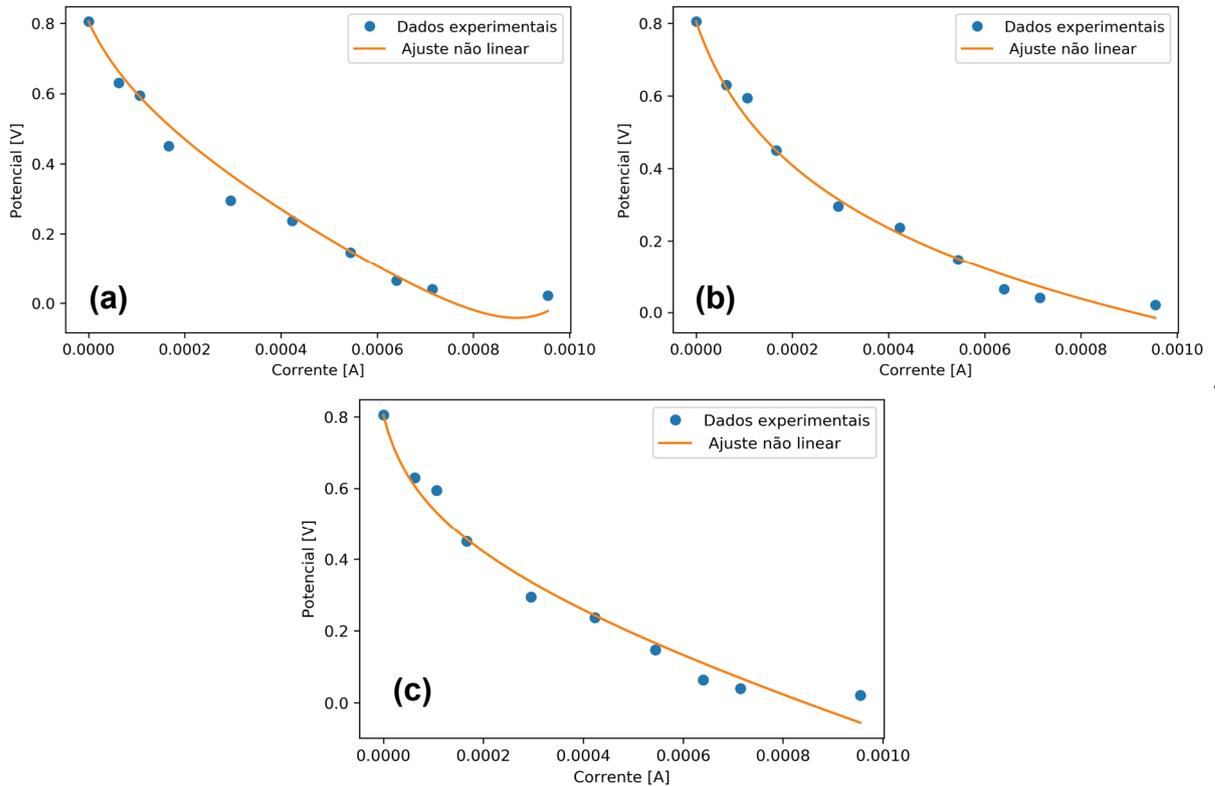
Tabela 28 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicado aos dados experimentais da CCM 1 no dia 27

| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|-----------------|---------------------------|---|
| E_{CA} | | 0,679 V (<i>fixado</i>) | |
| R_{ohm} | 10.593 Ω | 192,18 Ω | 166,25 Ω |
| b | 38,58 | 0,1268 | 0,1408 |
| b_1 | -0,00428 | $2,72 \times 10^{-5}$ | $3,30 \times 10^{-5}$ |
| c_e | 0,0011 | $4,9 \times 10^{-11}$ | $4,3 \times 10^{-12}$ |
| d | 5.583,6 | 240,20 | 409,16 |

Em termos gráficos, o melhor ajuste foi obtido para o primeiro caso (sem restrições), com um resíduo de $2,9 \times 10^{-3}$, contra $8,04 \times 10^{-3}$ (parâmetros positivos) e $7,57 \times 10^{-3}$ (parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$). Entretanto, a R_{ohm} fornecida pelo ajuste do primeiro caso foi bastante elevada (10.593,17 Ω), bem superior à R_{PMP} (560 Ω), parecendo estar fora da realidade. Já os valores de R_{ohm} fornecidas pelos casos *b* e *c* foram 192,18 e 166,25 Ω , respectivamente.

Na Figura 31, são apresentados os ajustes numéricos obtidos para o dia 57 de operação, nos três casos.

Figura 31 – Comparação entre os dados experimentais de polarização da CCM 1 obtidos na CP do dia 57 e os obtidos pelos ajustes não lineares



(a): Sem restrições. (b): Parâmetros positivos. (c): Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$

Os parâmetros obtidos para os três casos são apresentados na Tabela 30.

Tabela 29 – Parâmetros estimados pelos ajustes não lineares aplicado aos dados experimentais da CCM 1 no dia 57

| Parâmetro | Sem restrições | Parâmetros positivos | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ |
|-----------|------------------------|---------------------------|---|
| E_{CA} | | 0,805 V (<i>fixado</i>) | |
| R_{ohm} | 550 Ω | 14,2 Ω | 344 Ω |
| b | 0,1600 | 0,3170 | 0,1484 |
| b_1 | $6,49 \times 10^{-5}$ | $8,13 \times 10^{-5}$ | $2,73 \times 10^{-5}$ |
| c_e | $-9,85 \times 10^{-6}$ | $2,79 \times 10^{-35}$ | $8,08 \times 10^{-11}$ |
| d | 10.000 | 13.023 | 1.345,3 |

Os resíduos para os casos *a*, *b* e *c* foram, respectivamente, $6,26 \times 10^{-3}$, $3,86 \times 10^{-3}$ e $7,66 \times 10^{-3}$. O primeiro caso, sem restrições, apresentou R_{ohm} de 550 Ω , muito próximo ao valor de R_{PMP} (560 Ω), o que indicaria uma reduzida contribuição dos outros sobrepotenciais no valor da resistência interna. Já para os casos *b* e *c*, foram obtidas R_{ohm} nos valores de 14,22 Ω (contribuição reduzida de R_{ohm} na R_{int}), e 344,19 Ω . Em termos gráficos, os casos *b* e *c* apresentaram ajustes melhores. A

subida entre os dois pontos finais da Figura 31(a) está fora da realidade, já que a tendência é o potencial da CP cair.

4.5 VALIDAÇÃO DOS AJUSTES

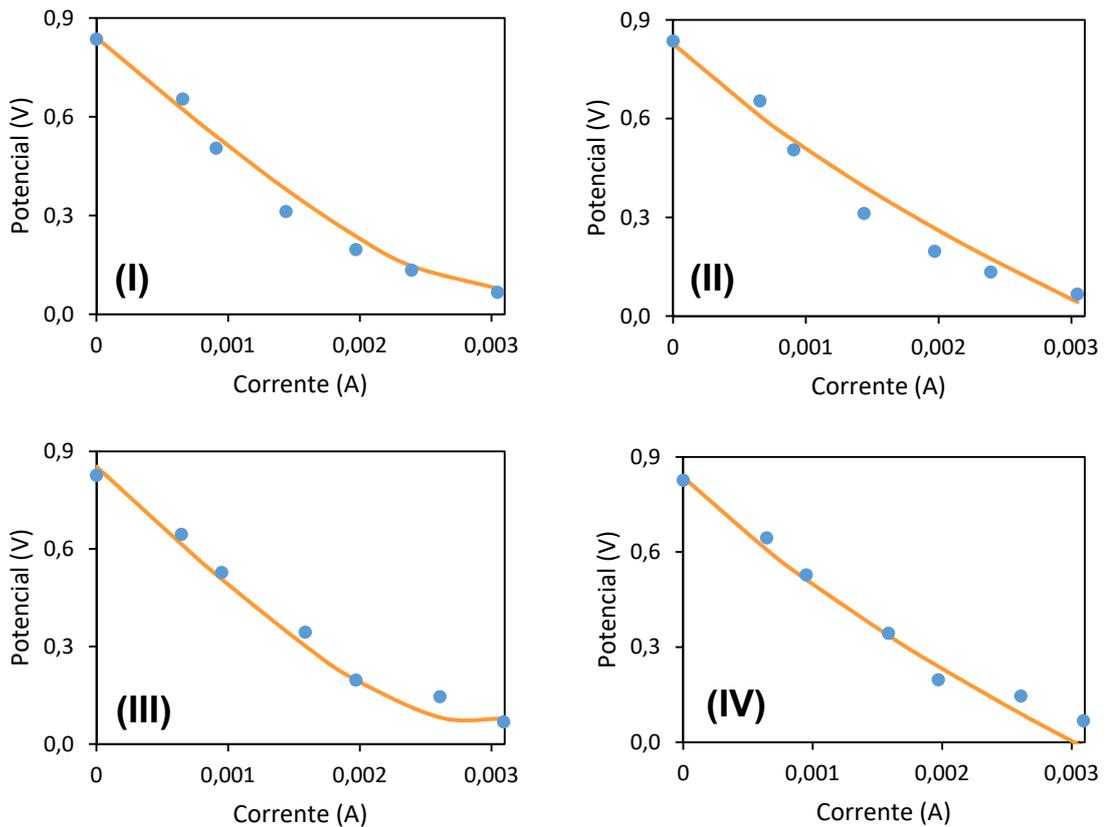
Como método de validação dos ajustes numéricos, foram testados os ajustes obtidos para CPs de CCMs de características e tempos de operação iguais (CB 1 e CB 2). O teste envolveu a utilização da função aproximadora (dada pela Equação 35) formada pelos parâmetros de uma CCM (fornecidos pelo ajuste não linear) utilizando os dados experimentais de outra.

Na Tabela 30, a primeira coluna apresenta os dados experimentais da CCM, a segunda mostra os parâmetros utilizados, a próxima coluna mostra as restrições consideradas, a quarta coluna mostra o resíduo resultante do ajuste, e a última coluna a identificação da curva na Figura 32.

Tabela 30 – Testes para validação do ajuste numérico

| Dados | Parâmetros | Restrições | Resíduo | Fig. 32 |
|--------------|-------------------|--|-----------------------|----------------|
| CCM-CB 1 | CCM-CB 2 | Sem restrições | $4,38 \times 10^{-3}$ | (I) |
| CCM-CB 1 | CCM-CB 2 | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ | $8,40 \times 10^{-3}$ | (II) |
| CCM-CB 2 | CCM-CB 1 | Sem restrições | $4,01 \times 10^{-3}$ | (III) |
| CCM-CB 2 | CCM-CB 1 | Parâmetros positivos e $R_{ohm} \leq R_{PMP}$ | $6,89 \times 10^{-3}$ | (IV) |

Figura 32 – Gráficos resultantes dos testes para validação do ajuste numérico



LEGENDA: ● Dados experimentais; — Ajuste não linear

Todos os 4 testes (I, II, III e IV) resultaram em ajustes com resíduos baixos ($4,38 \times 10^{-3}$, $8,40 \times 10^{-3}$, $4,01 \times 10^{-3}$ e $6,89 \times 10^{-3}$), e com curvas que parecem acompanhar bem a tendência dos pontos experimentais. Entretanto, as curvas para o caso sem restrições parecem ter se ajustado melhor aos dados experimentais, além de apresentarem resíduos menores.

Portanto, conclui-se que tal método possui a capacidade de ajustar dados experimentais de CPs advindas de CCMs com características e tempos de maturação do biofilme similares. Tal capacidade demonstra o potencial dessa metodologia de ajuste para o planejamento de experimentos com características semelhantes. Em se tratando de futuras aplicações práticas, o conhecimento dos perfis de potência elétrica desenvolvidos por uma CCM é fundamental para que se planeje o atendimento de alguma carga elétrica pela mesma.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, buscou-se como objetivos a avaliação experimental do desempenho da CCM em relação à produção de energia e quanto à eficiência no tratamento de DAM e matéria orgânica. Buscou-se ainda a previsão dos parâmetros da equação característica da CP da CCM em estado estacionário utilizando a estimativa de parâmetros como metodologia de ajuste de dados, além da verificação da viabilidade dessa metodologia por meio de sua aplicação a outros dados experimentais de CCMs com diferentes configurações.

Observou-se a capacidade do sistema proposto na geração de energia elétrica, tendo sido obtidas densidades de potência elétrica máximas de $87,65 \text{ mW/m}^2$ e $76,21 \text{ mW/m}^2$. Uma hipótese a ser melhor testada em estudos futuros é a influência da temperatura na evolução dos potenciais registrados, bem como as influências individuais nas realimentações de anólito e católito.

Concomitante com a geração de eletricidade, observou-se a capacidade do sistema no tratamento de matéria orgânica, com eficiências na remoção de DQO entre 40,69% e 47,2%, com eficiências coulômbicas de 32,6% e 17,7%.

Em termos de tratamento de DAM, o sistema também mostrou potencial, tendo sido observados, redução de sulfato (63% e 41%), ferro total (20,14%), e aumento nos valores de pH (de 3,02 para 4,27 na CCM 1 e de 3,08 para 4,14 na CCM 2).

O desempenho na geração de eletricidade na CCM, bem como no tratamento de matéria orgânica, podem ser relacionados com a eficiência no tratamento de DAM, pois os elétrons produzidos participaram das reações de redução no cátodo, contribuindo para a elevação do pH, e redução de sulfatos e ferro na DAM.

Os resultados para geração de energia elétrica, tratamento de matéria orgânica e remediação foram comparados com outras CCMs reportadas em literatura científica que também utilizaram DAM. A partir de tais comparações, foram efetuadas hipóteses para os valores registrados, bem como recomendações para aprimoramentos em estudos futuros.

Outra possibilidade futura é o aperfeiçoamento do modelo matemático, para que ele reflita de forma mais precisa o comportamento da CCM. Uma possibilidade é a adição de um termo representativo da corrente de fuga proveniente das perdas parasitárias, cruzamento de gases e reações indesejadas. Em quase

todos os sistemas de células de combustível, há alguma perda de corrente devido a esses processos parasitários (O'HAYRE *et al.*, 2016). Assim, é possível representar a corrente dos termos de η_{ativ} e η_{conc} ao se somar a corrente de fuga, pois ela afeta a cinética de reação e as concentrações das espécies. A corrente de fuga só não é somada no termo de η_{ohm} , uma vez que só a corrente de operação é conduzida através da CCM (WEN *et al.*, 2009). Entretanto, tal inclusão representaria uma complexidade extra no modelo, pois haveria um termo adicional a ser ajustado.

O ajuste de mínimos quadrados, desenvolvido para determinação dos parâmetros de um modelo matemático para descrever a CP em CCMs, foi testado para três casos de restrições quanto aos parâmetros (sem restrições, restrições positivas e restrições positivas com $R_{ohm} \leq R_{PMP}$). Tais ajustes foram testados para dados experimentais provenientes da literatura, de experimentos prévios do laboratório e dos experimentos executados neste trabalho.

Buscou-se verificar os valores residuais dos ajustes e o valor da R_{ohm} fornecida em relação à R_{int} total (que também é constituída pelas componentes R_{conc} e R_{ativ}), considerando que o valor da R_{int} é igual à resistência que é responsável pela máxima potência (R_{PMP}) na CP, tendo como base o conceito de Ponto de Máxima Potência (PMP), quando R_{int} e R_{ext} devem ser iguais.

Os valores residuais dos ajustes numéricos variaram entre $1,65 \times 10^{-4}$ e $9,32 \times 10^{-3}$, demonstrando boa acurácia do método no ajuste de dados experimentais de CPs. Em estudos futuros para aprimoramento do método, uma alternativa seria a obtenção dos valores reais da R_{int} por métodos eletroquímicos, possibilitando comparações mais precisas no limite máximo de R_{ohm} no ajuste.

Observou-se também a capacidade do método em fornecer parâmetros que possam ser utilizados para ajuste de dados experimentais provenientes de CCMs com características e tempos operacionais iguais. Os valores residuais desses ajustes se situaram entre $4,38 \times 10^{-3}$ e $8,40 \times 10^{-3}$. Tal capacidade demonstra o potencial do método de ajuste como auxiliar no planejamento experimental, de modo que se possam prever a capacidade das CCMs no fornecimento de energia.

Uma possibilidade promissora de aplicação das CCMs são os biosensores, pois já foi demonstrado que existe uma correlação entre o sinal elétrico produzido e a matéria orgânica presente nas águas residuais (VELASQUEZ-ORTA *et al.*, 2017), permitindo um monitoramento da qualidade das águas e do solo em tempo real a um baixo custo (LIU *et al.*, 2020). Para prever com precisão o perfil de potência de uma

CCM para atender um biosensor autossustentável, um modelo do seu comportamento elétrico é fundamental, e uma ferramenta para modelar esse comportamento é a construção das curvas de polarização. Assim, a equação da resposta em estado estacionário pode auxiliar no dimensionamento desse tipo de dispositivo (SERRA; ESPÍRITO-SANTO; MAGRINHO, 2020). Portanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho apresenta potencial no dimensionamento de CCMs para aplicações práticas, como a dos biosensores.

Por fim, ressalta-se que o desenvolvimento deste trabalho visou preencher uma lacuna, visto que não foi encontrado na pesquisa bibliográfica executada, estudo científico que tivesse proposto um modelo ou ajuste matemático de CCM aplicada ao tratamento de DAM, com geração de energia elétrica no processo. Portanto, espera-se esse trabalho impulse pesquisas nesse sentido, buscando fornecer alternativas para o tratamento de DAM e geração de energia elétrica.

6 FOMENTO DAS PESQUISAS E ESTUDOS

Os experimentos citados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Processos Biotecnológicos Inovadores (PROBIOTEC) e contaram com o apoio financeiro da Fundação de Amparo e Inovação à Pesquisa do Estado de Santa Catarina (FAPESC), oriundos dos seguintes projetos:

- a) Edital de chamada pública nº 06/2019 – Valorização do Carvão mineral, coordenado pela Prof.^a Dr.^a Regina Vasconcellos Antônio (UFSC/CTS/FQM);
- b) Edital de chamada pública nº 12/2020 – Programa de pesquisa universal – Termo de outorga nº 2021TR000582, coordenado pela Prof.^a Dr.^a Elise Sommer Watzko (UFSC/CTS/EES).

Durante a pós-graduação, recebi os seguintes suportes financeiros:

- a) Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq) – Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial (DTI-C) entre maio e dezembro de 2021 – Chamada CNPq/MCTI nº 29/2020 – Processo nº 446141/2020-8, coordenado pelo Prof. Dr. Dachamir Hotza (UFSC/CTC);
- b) Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Bolsista do programa de Demanda Social (DS) entre dezembro de 2021 e 28 de fevereiro de 2023 – Processo nº 88887.659004/2021-00.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, L. H. Z. **Avaliação do potencial de geração de bioeletricidade e redução do sulfato com o uso de Células Combustíveis Microbianas (CCM) alimentadas com Drenagem Ácida de Mina (DAM)**. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde, Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/234549>.
- ALEXANDRE, L. H. Z.; PINEDA-VÁSQUEZ, T. G.; WATZKO, E. S.; RECOUVREUX, D. O. S.; ANTÔNIO, R. V. An Evaluation of the Potential Use of Microbial Fuel Cells for Energy Production and Simultaneous Acid Mine Drainage Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 399, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05755-x>.
- ABREVAYA, X. C.; SACCO, N. J.; BONETTO, M. C.; HILDING-OHLSSON, A.; CORTÓN, E. Analytical applications of microbial fuel cells. Part I: Biochemical oxygen demand. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, p. 580–590, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2014.04.034>.
- ABUL, A.; ZHANG, J.; STEIDL, R.; REGUERA, G.; TAN, X. Microbial fuel cells: Control-oriented modeling and experimental validation. *In*: 2016, **American Control Conference (ACC)**. : Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2016. p. 412–417. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/ACC.2016.7524949>.
- ARSHAD, A.; ALI, H. M.; HABIB, A.; BASHIR, M. A.; JABBAL, M.; YAN, Y. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 9, p. 308-321, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.12.008>.
- AI, C.; YAN, Z.; HOU, S.; ZHENG, X.; ZENG, Z.; AMANZE, C.; DAI, Z.; CHAI, L.; QIU, G.; ZENG, W. Effective Treatment of Acid Mine Drainage with Microbial Fuel Cells: An Emphasis on Typical Energy Substrates. **Minerals**, v. 10, n. 5, p. 443, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/MIN10050443>.
- ALEGBE, M. J.; AYANDA, O. S.; NDUNGU, P.; NECHAEV, A.; FATOBA, O. O.; PETRIK, L. F. Physicochemical characteristics of acid mine drainage, simultaneous remediation and use as feedstock for value added products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103097>.
- BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. (org). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 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, n. 131227, 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.131227>.

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. 39, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/S12934-019-1087-Z>.

CAPODAGLIO, A. G.; MOLOGNONI, D.; CALLEGARI, A. Formulation and preliminary application of an integrated model of Microbial Fuel Cell processes. *In*: 2015, **29th European Conference on Modelling and Simulation**. : European Council for Modelling and Simulation, 2015. p. 340–344. Disponível em: <https://doi.org/10.7148/2015-0340>.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Numerical Methods for Engineers**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

CHARAFEDDINE, K.; OUARDI, F. Novel methodology to determine leakage power in standard cell library design. **Heliyon**, v. 6, n. 6, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04168>.

CHENG, S.; DEMPSEY, B. A.; LOGAN, B. E. Electricity generation from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 23, p. 8149–8153, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ES0712221>.

CHEUNG, K. H.; GU, J. D. Reduction of chromate (CrO₄²⁻) by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria. **Chemosphere**, v. 52, n. 9, p. 1523–1529, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00491-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00491-0).

CORONADO, J.; PERRIER, M.; TARTAKOVSKY, B. Pulse-width modulated external resistance increases the microbial fuel cell power output. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 65–70, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.08.00>.

CORONADO, J.; TARTAKOVSKY, B.; PERRIER, M. On-line monitoring of microbial fuel cells operated with pulse-width modulated electrical load. **Journal of Process Control**, v. 35, p. 59–64, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPROCONT.2015.08.004>.

CUNHA, M. C. C. **Métodos numéricos**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2000.

DEB, D.; PATEL, R.; BALAS, V. E. A Review of Control-Oriented Bioelectrochemical Mathematical Models of Microbial Fuel Cells. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 583, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/PR8050583>.

DUNDAR, S.; GOKKURT, B.; SOYLU, Y. Mathematical Modelling at a Glance: A Theoretical Study. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 46, p. 3465-3470, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.06.086>.

DWIVEDI, K. A.; HUANG, S. J.; WANG, C. T. Integration of various technology-based approaches for enhancing the performance of microbial fuel cell technology: A

review. **Chemosphere**, v. 287, n. 132248, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132248>.

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, n. 132446, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132446>.

EPE. **Balanco Energético Nacional (BEN) 2022 - Ano base 2021**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia (MME). Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2022.

ESFANDYARI, M.; FANAIEI, M. A.; GHESHLAGHI, R.; AKHAVAN MAHDAVI, M. Mathematical modeling of two-chamber batch microbial fuel cell with pure culture of *Shewanella*. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 34–42, 2017 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2016.09.016>.

ESFANDYARI, M.; FANAIEI, M. A.; GHESHLAGHI, R.; AKHAVAN MAHDAVI, M. Dynamic modeling of a continuous two-chamber microbial fuel cell with pure culture of *Shewanella*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 33, p. 21198–21202, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.07.042>.

FAN, L.; ZHANG, J.; SHI, X. Performance improvement of a microbial fuel cell based on model predictive control. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 1, p. 737–748, 2015.

FENG, Y.; WANG, X.; LOGAN, B. E.; LEE, H. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 78, n. 5, p. 873–880, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S00253-008-1360-2>.

FILHO, K. de S. O.; SARAIVA, M. de F. O. **Mínimos Quadrados**. 2021. Disponível em: <http://astro.if.ufrgs.br/minq/>. Acesso em: 10 jan. 2023.

FINKELMAN, R. B.; WOLFE, A.; HENDRYX, M. S. The future environmental and health impacts of coal. **Energy Geoscience**, v. 2, n. 2, p. 99–112, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENGEOS.2020.11.001>.

FOUDHAILI, T.; RAKOTONIMARO, T. V.; NECULITA, C. M.; COUDERT, L.; LEFEBVRE, O. Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103149, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103149>.

FREGUIA, S.; VIRDIS, B.; HARNISCH, F.; KELLER, J. Bioelectrochemical systems: Microbial versus enzymatic catalysis. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 165–174, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.03.014>.

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, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124176>.

GADKARI, S.; GU, S.; SADHUKHAN, J. Towards automated design of bioelectrochemical systems: A comprehensive review of mathematical models. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 303–316, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.03.005>.

GADKARI, S.; GU, S.; SADHUKHAN, J. Two-dimensional mathematical model of an air-cathode microbial fuel cell with graphite fiber brush anode. **Journal of Power Sources**, v. 441, n. 227145, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227145>.

GADKARI, S.; SHEMFE, M.; SADHUKHAN, J. Microbial fuel cells: A fast converging dynamic model for assessing system performance based on bioanode kinetics. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15377–15386, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.065>.

GARG, A.; VIJAYARAGHAVAN, V.; MAHAPATRA, S. S.; TAI, K.; WONG, C. H. Performance evaluation of microbial fuel cell by artificial intelligence methods. **Expert Systems with Applications**, v. 41, n. 4, p. 1389–1399, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ESWA.2013.08.038>.

GHASEMI, M.; WAN DAUD, W. R.; ISMAIL, M.; RAHIMNEJAD, M.; ISMAIL, A. F.; LEONG, J. X.; MISKAN, M.; BEN LIEW, K. Effect of pre-treatment and biofouling of proton exchange membrane on microbial fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5480–5484, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.09.148>.

GREENMAN, J.; GAJDA, I.; YOU, J.; MENDIS, B. A.; OBATA, O.; PASTERNAK, G.; IEROPOULOS, I. Microbial fuel cells and their electrified biofilms. **Biofilm**, v. 3, n. 100057, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioflm.2021.100057>.

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, n. 130828, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130828>.

HA, P. T.; MOON, H.; KIM, B. H.; NG, H. Y.; CHANG, I. S. Determination of charge transfer resistance and capacitance of microbial fuel cell through a transient response analysis of cell voltage. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 7, p. 1629–1634, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2009.11.023>.

HADI, I.; SABAH, M. Behavior Formula Extraction for Object Trajectory using Curve Fitting Method. **International Journal of Computer Applications**, v. 104, n. 2, p. 28–37, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5120/18177-9068>.

HAI, T.; WEN-CHENG, P.; CHANG-FENG, C.; JIAN-PING, X.; WEN-JUN, H. Remediation of Acid Mine Drainage Based on a Novel Coupled Membrane-Free Microbial Fuel Cell with Permeable Reactive Barrier System. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 25, n. 1, p. 107–112, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.15244/PJOES/60891>.

HAMELERS, H. V. M.; TER HEIJNE, A.; STEIN, N.; ROZENDAL, R. A.; BUISMAN,

C. J. N. Butler-Volmer-Monod model for describing bio-anode polarization curves. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 381–387, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.06.156>.

HOANG, A. T.; NIŽETIĆ, S.; NG, K. H.; PAPADOPOULOS, A. M.; LE, A. T.; KUMAR, S.; HADIYANTO, H.; PHAM, V. V. Microbial fuel cells for bioelectricity production from waste as sustainable prospect of future energy sector. **Chemosphere**, v. 287, n. 132285, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132285>.

HONG, Y.; CALL, D. F.; WERNER, C. M.; LOGAN, B. E. Adaptation to high current using low external resistances eliminates power overshoot in microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 28, n. 1, p. 71–76, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2011.06.045>.

IEA. **World Energy Outlook 2022**. Paris, França: International Energy Agency (IEA), 2022.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. **Banco de Dados Meteorológicos - Tabela de Dados de Estações - Estação de Araranguá (A867)**. 2022. Disponível em: <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A001>. Acesso em: 19 jan. 2023.

ISMAIL, Z. Z.; HABEEB, A. A. Experimental and modeling study of simultaneous power generation and pharmaceutical wastewater treatment in microbial fuel cell based on mobilized biofilm bearers. **Renewable Energy**, v. 101, p. 1256–1265, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2016.10.008>.

JADHAV, D. A.; CARMONA-MARTÍNEZ, A. A.; CHENDAKE, A. D.; PANDIT, S.; PANT, D. Modeling and optimization strategies towards performance enhancement of microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 320, n. 124256, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.124256>.

JAYASINGHE, N.; FRANKS, A.; NEVIN, K. P.; MAHADEVAN, R. Metabolic modeling of spatial heterogeneity of biofilms in microbial fuel cells reveals substrate limitations in electrical current generation. **Biotechnology Journal**, v. 9, n. 10, p. 1350–1361, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/BIOT.201400068>.

KADIVARIAN, M.; KARAMZADEH, M. Electrochemical modeling of microbial fuel cells performance at different operating and structural conditions. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 43, n. 3, p. 393–401, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S00449-019-02235-1>.

KARAMZADEH, M.; KADIVARIAN, H.; KADIVARIAN, M.; KAZEMI, A. Modeling the influence of substrate concentration, anode electrode surface area and external resistance in a start-up on the performance of microbial fuel cell. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. 100559, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2020.100559>.

KO, Y. H. Use of Bacterial Cellulose from *Gluconacetobacter hansenii* NOK21 as a Proton-permeable Membrane in Microbial Fuel Cells. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 07, n. 03, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000196>.

KOÓK, L.; NEMESTÓTHY, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K.; BAKONYI, P. The influential role of external electrical load in microbial fuel cells and related improvement strategies: A review. **Bioelectrochemistry**, v. 140, n. 107749, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOELECTCHEM.2021.107749>.

LARROSA-GUERRERO, A.; SCOTT, K.; HEAD, I. M.; MATEO, F.; GINESTA, A.; GODINEZ, C. Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3985–3994, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.06.025>.

LEFEBVRE, O.; NECULITA, C. M.; YUE, X.; NG, H. Y. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage dominated with iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 411–417, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.09.062>.

LEIVA, E.; LEIVA-ARAVENA, E.; VARGAS, I. Acid Water Neutralization Using Microbial Fuel Cells: An Alternative for Acid Mine Drainage Treatment. **Water**, v. 8, n. 11, p. 536, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/W8110536>.

LESNIK, K. L.; LIU, H. Predicting Microbial Fuel Cell Biofilm Communities and Bioreactor Performance using Artificial Neural Networks. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 18, p. 10881–10892, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01413>.

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. **Environmental Technology**, v. 34, n. 13–14, p. 1929–1934, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.828101>.

LITTFINSKI, T.; NETTMANN, E.; GEHRING, T.; KRIMMLER, S.; HEINRICHMEIER, J.; MURNLEITNER, E.; LÜBKEN, M.; PANT, D.; WICHERN, M; A comparative study of different electrochemical methods to determine cell internal parameters of microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 495, n. 229707, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229707>.

LIU, H.; CHENG, S.; LOGAN, B. E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 14, p. 5488–5493, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es050316c>.

LIU, L.; LU, Y.; ZHONG, W.; MENG, L.; DENG, H. On-line monitoring of repeated copper pollutions using sediment microbial fuel cell based sensors in the field environment. **Science of The Total Environment**, v. 748, n. 141544, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141544>.

LOGAN, B. E. **Microbial Fuel Cells**. Hoboken, New Jersey, EUA: Wiley, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470258590>.

LOGAN, B. E. Essential Data and Techniques for Conducting Microbial Fuel Cell and other Types of Bioelectrochemical System Experiments. **ChemSusChem**, v. 5, n. 6, p. 988–994, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100604>.

LOGAN, B. E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRÖDER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; WILLY VERSTRAETE, A.; RABAEY, K. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5181–5192, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ES0605016>.

MARCUS, A. K.; TORRES, C. I.; RITTMANN, B. E. Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 98, n. 6, p. 1171–1182, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/BIT.21533>.

MASINDI, V.; CHATZISYMEON, E.; KORTIDIS, I.; FOTEINIS, S. Assessing the sustainability of acid mine drainage (AMD) treatment in South Africa. **Science of The Total Environment**, v. 635, p. 793–802, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.04.108>.

MERKEY, B. V.; CHOPP, D. L. The Performance of a Microbial Fuel Cell Depends Strongly on Anode Geometry: A Multidimensional Modeling Study. **Bulletin of Mathematical Biology**, v. 74, p. 834–857, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11538-011-9690-0>.

MERKEY, B. V.; CHOPP, D. L. Modeling the Impact of Interspecies Competition on Performance of a Microbial Fuel Cell. **Bulletin of Mathematical Biology**, v. 76, p. 1429–1453, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11538-014-9968-0>.

MIN, B.; ROMÁN, Ó. B.; ANGELIDAKI, I. Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance. **Biotechnology Letters**, v. 30, n. 7, p. 1213–1218, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10529-008-9687-4>.

MOHYUDIN, S.; FAROOQ, R.; JUBEEN, F.; RASHEED, T.; FATIMA, M.; SHER, F. Microbial fuel cells a state-of-the-art technology for wastewater treatment and bioelectricity generation. **Environmental Research**, v. 204, n. 112387, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.112387>.

MOLOGNONI, D.; PUIG, S.; BALAGUER, M. D.; LIBERALE, A.; CAPODAGLIO, A. G.; CALLEGARI, A.; COLPRIM, J. Reducing start-up time and minimizing energy losses of Microbial Fuel Cells using Maximum Power Point Tracking strategy. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 403–411, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.07.033>.

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, n. 142429, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142429>.

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, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.03.039>.

O'HAYRE, R.; CHA, S.-W.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. **Fuel Cell Fundamentals**. 3. ed. Hoboken, New Jersey, EUA: Wiley, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/9781119191766>.

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, n. 107003, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2021.107003>.

OLIVEIRA, V. B.; SIMÕES, M.; MELO, L. F.; PINTO, A. M. F. R. Overview on the developments of microbial fuel cells. **Biochemical Engineering Journal**, v. 73, p. 53–64, 2013 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2013.01.012>.

OLIVEIRA, V. B.; SIMÕES, M.; MELO, L. F.; PINTO, A. M. F. R. A 1D mathematical model for a microbial fuel cell. **Energy**, v. 61, p. 463–471, 2013 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2013.08.055>.

ORTIZ-MARTÍNEZ, V. M.; SALAR-GARCÍA, M. J.; DE LOS RÍOS, A. P.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F. J.; EGEA, J. A.; LOZANO, L. J. Developments in microbial fuel cell modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 50–60, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.02.076>.

OU, S.; KASHIMA, H.; AARON, D. S.; REGAN, J. M.; MENCH, M. M. Multi-variable mathematical models for the air-cathode microbial fuel cell system. **Journal of Power Sources**, v. 314, p. 49–57, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.02.064>.

OU, S.; ZHAO, Y.; AARON, D. S.; REGAN, J. M.; MENCH, M. M. Modeling and validation of single-chamber microbial fuel cell cathode biofilm growth and response to oxidant gas composition. **Journal of Power Sources**, v. 328, p. 385–396, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.08.007>.

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

PARK, J. Do; ROANE, T. M.; REN, Z. J.; ALARAJ, M. Dynamic modeling of a microbial fuel cell considering anodic electron flow and electrical charge storage. **Applied Energy**, v. 193, p. 507–514, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.02.055>.

PATIL, S. A.; HARNISCH, F.; KAPADNIS, B.; SCHRÖDER, U. Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems: The role of temperature for biofilm formation and performance. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 2, p. 803–808, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2010.06.019>.

PEIRAVI, M.; MOTE, S. R.; MOHANTY, M. K.; LIU, J. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage (AMD) from an abandoned coal mine under aerobic condition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 329–338, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.03.045>.

PENG, M.; NGUYEN, A. V.; WANG, J.; MILLER, R. A critical review of the model

fitting quality and parameter stability of equilibrium adsorption models. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 262, p. 50–68, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2018.10.001>.

PENG, X.; TANG, T.; ZHU, X.; JIA, G.; DING, Y.; CHEN, Y.; YANG, Y.; TANG, W. Remediation of acid mine drainage using microbial fuel cell based on sludge anaerobic fermentation. **Environmental Technology**, v. 38, n. 19, p. 2400–2409, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1262462>.

PICIOREANU, C.; HEAD, I. M.; KATURI, K. P.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; SCOTT, K. A computational model for biofilm-based microbial fuel cells. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2921–2940, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.04.009>.

PICIOREANU, C.; KATURI, K. P.; HEAD, I. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; SCOTT, K. Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 7, p. 965–971, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/WST.2008.095>.

PICIOREANU, C.; KATURI, K. P.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEAD, I. M.; SCOTT, K. Modelling microbial fuel cells with suspended cells and added electron transfer mediator. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 151, 2010 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S10800-009-9991-2>.

PICIOREANU, C.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; CURTIS, T. P.; SCOTT, K. Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance. **Bioelectrochemistry**, v. 78, n. 1, p. 8–24, 2010 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.04.009>.

PINTO, R. P.; SRINIVASAN, B.; MANUEL, M. F.; TARTAKOVSKY, B. A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5256–5265, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.01.122>.

POSTGATE, J. R. **The Sulphate-Reducing Bacteria**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.

PRATHIBA, S.; KUMAR, P. S.; VO, D. V. N. Recent advancements in microbial fuel cells: A review on its electron transfer mechanisms, microbial community, types of substrates and design for bio-electrochemical treatment. **Chemosphere**, v. 286, n. 131856, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131856>.

QURESHI, A.; MAURICE, C.; ÖHLANDER, B. Potential of coal mine waste rock for generating acid mine drainage. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 160, p. 44–54, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2015.10.014>.

RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 291–298, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.TIBTECH.2005.04.008>.

RADEEF, A. Y.; ISMAIL, Z. Z. Polarization model of microbial fuel cell for treatment

of actual potato chips processing wastewater associated with power generation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 836, p. 176–181, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.02.001>.

RAMYA, M.; KUMAR, P. S. A review on recent advancements in bioenergy production using microbial fuel cells. **Chemosphere**, v. 288, n. 132512, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132512>.

RECIO-GARRIDO, D.; PERRIER, M.; TARTAKOVSKY, B. Parameter estimation of a microbial fuel cell process control-oriented model. *In*: 2014, **22nd Mediterranean Conference on Control and Automation**. : Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2014. p. 918–923. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/MED.2014.6961491>.

RECIO-GARRIDO, D.; PERRIER, M.; TARTAKOVSKY, B. Combined bioelectrochemical-electrical model of a microbial fuel cell. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 39, p. 267–276, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S00449-015-1510-8/>.

RECIO-GARRIDO, D.; PERRIER, M.; TARTAKOVSKY, B. Modeling, optimization and control of bioelectrochemical systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 180–190, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.112>.

RENSLOW, R.; BABAUTA, J.; KUPRAT, A.; SCHENK, J.; IVORY, C.; FREDRICKSON, J.; BEYENAL, H. Modeling biofilms with dual extracellular electron transfer mechanisms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 44, p. 19262–19283, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CP53759E>.

RODRIGUES, I. C. B.; LEÃO, V. A. Producing electrical energy in microbial fuel cells based on sulphate reduction: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 36075–36084, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11356-020-09728-7>.

ROHATGI, A. **WebPlotDigitizer - Web Based Plot Digitizer**. Disponível em: <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>. Acesso em: 13 jul. 2023.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.03.109>.

SARMA, R.; TAMULY, A.; KAKATI, B. K. Recent developments in electricity generation by Microbial Fuel Cell using different substrates. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 457–463, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.02.522>.

SEDAQATVAND, R.; NASR ESFAHANY, M.; BEHZAD, T.; MOHSENI, M.; MARDANPOUR, M. M. Parameter estimation and characterization of a single-chamber microbial fuel cell for dairy wastewater treatment. **Bioresour Technol**, v. 146, p. 247–253, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.07.054>.

SELVASEMBIAN, R.; MAL, J.; RANI, R.; SINHA, R.; AGRAHARI, R.; JOSHUA, I.;

SANTHIAGU, A.; PRADHAN, N. Recent progress in microbial fuel cells for industrial effluent treatment and energy generation: Fundamentals to scale-up application and challenges. **Bioresource Technology**, v. 346, n. 126462, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126462>.

SERRA, P. M. D.; ESPÍRITO-SANTO, A.; MAGRINHO, M. A steady-state electrical model of a microbial fuel cell through multiple-cycle polarization curves. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 117, n. 109439, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109439>.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>.

SHARIF, H. M. A.; FAROOQ, M.; HUSSAIN, I.; ALI, M.; MUJTABA, M. A.; SULTAN, M.; YANG, B. Recent innovations for scaling up microbial fuel cell systems: Significance of physicochemical factors for electrodes and membranes materials. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 129, p. 207–226, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2021.09.001>.

SHARMA, M.; JAIN, P.; VARANASI, J. L.; LAL, B.; RODRÍGUEZ, J.; LEMA, J. M.; SARMA, P. M. Enhanced performance of sulfate reducing bacteria based biocathode using stainless steel mesh on activated carbon fabric electrode. **Bioresource Technology**, v. 150, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.069>.

SILVA, L. F. O.; VALLEJUELO, S. F.; MARTINEZ-ARKARAZO, I.; CASTRO, K.; OLIVEIRA, M. L. S.; SAMPAIO, C. H.; DE BRUM, I. A. S.; DE LEÃO, F. B.; TAFFAREL, S. R.; MADARIAGA, J. M. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. **Science of The Total Environment**, v. 447, p. 169–178, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.12.013>.

SIRINUTSOMBOON, B. Modeling of a membraneless single-chamber microbial fuel cell with molasses as an energy source. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 5, n. 2–3, p. 1–9, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S40095-014-0093-5>.

SKOUSEN, J. G.; ZIEMKIEWICZ, P. F.; MCDONALD, L. M. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. **The Extractive Industries and Society**, v. 6, n. 1, p. 241–249, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.EXIS.2018.09.008>.

SLATE, A. J.; WHITEHEAD, K. A.; BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. Microbial fuel cells: An overview of current technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 60–81, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.09.044>.

SONG, H.; ZHU, Y.; LI, J. Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2236–2243, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.008>.

SOUZA, L.; ANTÔNIO, R.; HOTZA, D.; CARMINATTI, C.; PINEDA-VÁSQUEZ, T., WATZKO, E.; PEZZIN, A. P.; DUARTE, D.; RECOUVREUX, D. Lignin-incorporated bacterial nanocellulose for proton exchange membranes in microbial fuel cells.

Materials Chemistry and Physics, v. 293, n. 126963, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126963>.

SRIVASTAVA, R. K.; BODDULA, R.; POTHU, R. Microbial fuel cells: Technologically advanced devices and approach for sustainable/renewable energy development.

Energy Conversion and Management: X, v. 13, n. 100160, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2021.100160>.

TELEKEN, J. T.; DE SÁ SILVA, J.; FRAGA, M. F.; OGRODOWSKI, C. S.; SANTANA, F. B.; CARCIOFI, B. A. M. Mathematical modeling of the electric current generation in a microbial fuel cell inoculated with marine sediment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 211–225, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170341S20150377>.

TER HEIJNE, A.; HAMELERS, H. V. M.; SAAKES, M.; BUISMAN, C. J. N. Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 18, p. 5697–5703, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.03.032>.

TORRES, C. I.; MARCUS, A. K.; LEE, H. S.; PARAMESWARAN, P.; KRAJMALNIK-BROWN, R.; RITTMANN, B. E. A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 34, n. 1, p. 3–17, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2009.00191.x>.

TORRES, C. I.; MARCUS, A. K.; PARAMESWARAN, P.; RITTMANN, B. E. Kinetic experiments for evaluating the nernst-monod model for anode-respiring bacteria (ARB) in a biofilm anode. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 17, p. 6593–6597, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ES800970W>.

TSOMPANAS, M. A.; ADAMATZKY, A.; IEROPOULOS, I.; PHILLIPS, N.; SIRAKOULIS, G. C.; GREENMAN, J. Cellular non-linear network model of microbial fuel cell. **Biosystems**, v. 156–157, p. 53–62, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMS.2017.04.003>.

TSOMPANAS, M. A.; YOU, J.; WALLIS, L.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. Artificial neural network simulating microbial fuel cells with different membrane materials and electrode configurations. **Journal of Power Sources**, v. 436, p. 226832, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.226832>.

VELASQUEZ-ORTA, S. B.; WERNER, D.; VARIA, J. C. MGANA, S. Microbial fuel cells for inexpensive continuous in-situ monitoring of groundwater quality. **Water Research**, v. 117, p. 9-17, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.040>.

VÉLEZ-PÉREZ, L. S.; RAMIREZ-NAVA, J.; HERNÁNDEZ-FLORES, G.; TALAVERA-MENDOZA, O.; ESCAMILLA-ALVARADO, C.; POGGI-VARALDO, H. M.; SOLORZA-FERIA, O.; LÓPEZ-DÍAZ, J. A. Industrial acid mine drainage and municipal

wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 26, p. 13757–13766, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.12.037>.

VERMA, P.; DAVEREY, A.; KUMAR, A.; ARUNACHALAM, K. Microbial Fuel Cell – A Sustainable Approach for Simultaneous Wastewater Treatment and Energy Recovery. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, n. 101768, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101768>.

VILAS BOAS, J.; 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, n. 114525, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114525>.

VILELA, C.; CORDEIRO, D. M.; VILAS BOAS, J.; BARBOSA, P.; NOLASCO, M.; VAZ, P. D.; RUDIĆ, S.; RIBEIRO-CLARO, P.; SILVESTRE, A. J. D.; OLIVEIRA, V. B.; PINTO, A. M. F. R.; FIGUEIREDO, F. M. L.; FREIRE, C. S. R. Poly(4-styrene sulfonic acid)/bacterial cellulose membranes: Electrochemical performance in a single-chamber microbial fuel cell. **Bioresource Technology Reports**, v. 9, n. 100376, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2019.100376>.

VILELA, C.; MARTINS, A. P. C.; SOUSA, N.; SILVESTRE, A. J. D.; FIGUEIREDO, F. M. L.; FREIRE, C. S. R. Poly(bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate)/Bacterial Cellulose Nanocomposites: Preparation, Characterization and Application as Polymer Electrolyte Membranes. **Applied Sciences**, v. 8, n. 7, p. 1145, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/APP8071145>.

WATSON, V. J.; LOGAN, B. E. Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 54–56, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2010.11.011>.

WEN, Q.; WU, Y.; CAO, D.; ZHAO, L.; SUN, Q. Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 18, p. 4171–4175, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.02.058>.

XIA, C.; ZHANG, D.; PEDRYCZ, W.; ZHU, Y.; GUO, Y. Models for Microbial Fuel Cells: A critical review. **Journal of Power Sources**, v. 373, p. 119–131, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.11.001>.

YAN, M.; FAN, L. Constant voltage output in two-chamber microbial fuel cell under fuzzy PID control. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 3, p. 3321–3332, 2013.

YANG, W.; LI, J.; FU, Q.; ZHANG, L.; WEI, Z.; LIAO, Q.; ZHU, X. Minimizing mass transfer losses in microbial fuel cells: Theories, progresses and prospectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 136, n. 110460, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110460>.

YANG, Z.; YANG, A. Modelling the impact of operating mode and electron transfer mechanism in microbial fuel cells with two-species anodic biofilm. **Biochemical Engineering Journal**, v. 158, p. 107560, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2020.107560>.

YAO, S.; HE, Y. L.; SONG, B. Y.; LI, X. Y. A two-dimensional, two-phase mass transport model for microbial fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 201–211, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.06.167>.

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, n. 145904, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145904>.

ZENG, Y.; CHOO, Y. F.; KIM, B. H.; WU, P. Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 1, p. 79–89, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.06.101>.

ZHANG, P. Y.; LIU, Z. L. Experimental study of the microbial fuel cell internal resistance. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 24, p. 8013–8018, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.06.062>.

ZHANG, X.-C.; HALME, A. Modelling of a microbial fuel cell process. **Biotechnology Letters**, v. 17, n. 8, p. 809–814, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00129009>.

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, p. 1926–1939, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B819866G>.

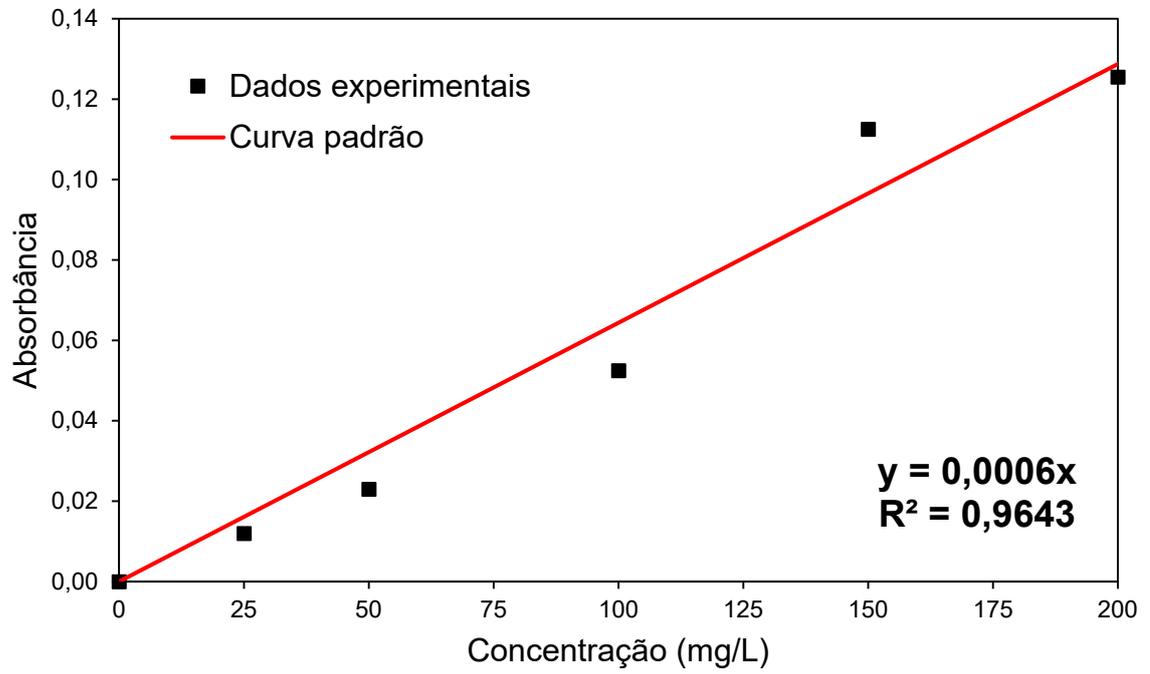
ZHAO, L.; NAVIAUX, J.; BROUWER, J.; HOCHBAUM, A. Modeling of polarization losses of a microbial fuel cell. *In*: 2014, Boston, Massachusetts, EUA. **ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology**. Boston, Massachusetts, EUA: Web Portal ASME (American Society of Mechanical Engineers), 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/FUELCELL2014-6388>.

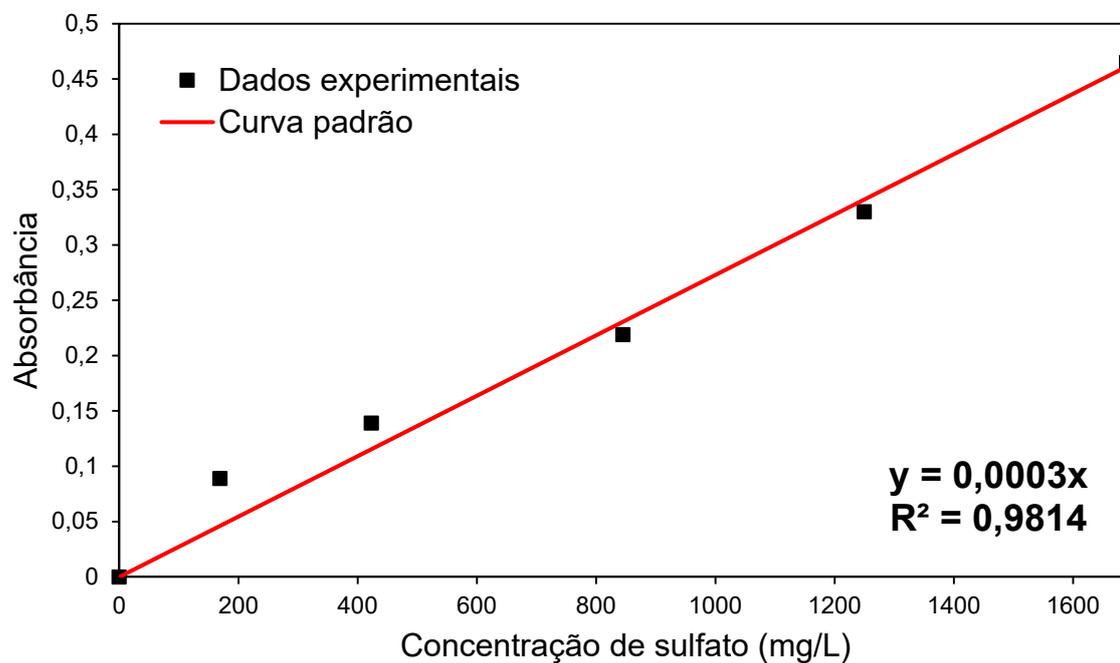
**APÊNDICE A – DADOS DE POLARIZAÇÃO OBTIDOS A PARTIR DE
EXPERIMENTOS DO LABORATÓRIO**

| CCM-CB 1 | | CCM-CB 2 | | CCM-NA 1 | | CCM-NA 2 | |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| E (mV) | I (mA) |
| 836 | 0 | 827 | 0 | 873 | 0 | 836 | 0 |
| 654 | 0,65 | 645 | 0,65 | 597 | 0,60 | 538 | 0,54 |
| 505 | 0,91 | 528 | 0,95 | 467 | 0,84 | 345 | 0,62 |
| 312 | 1,44 | 344 | 1,59 | 224 | 1,03 | 230 | 1,06 |
| 197 | 1,97 | 197 | 1,97 | 94 | 0,94 | 140 | 1,40 |
| 134 | 2,39 | 146 | 2,61 | 113 | 2,02 | 81 | 1,45 |
| 67 | 3,05 | 68 | 3,09 | 27 | 1,23 | 40 | 1,82 |

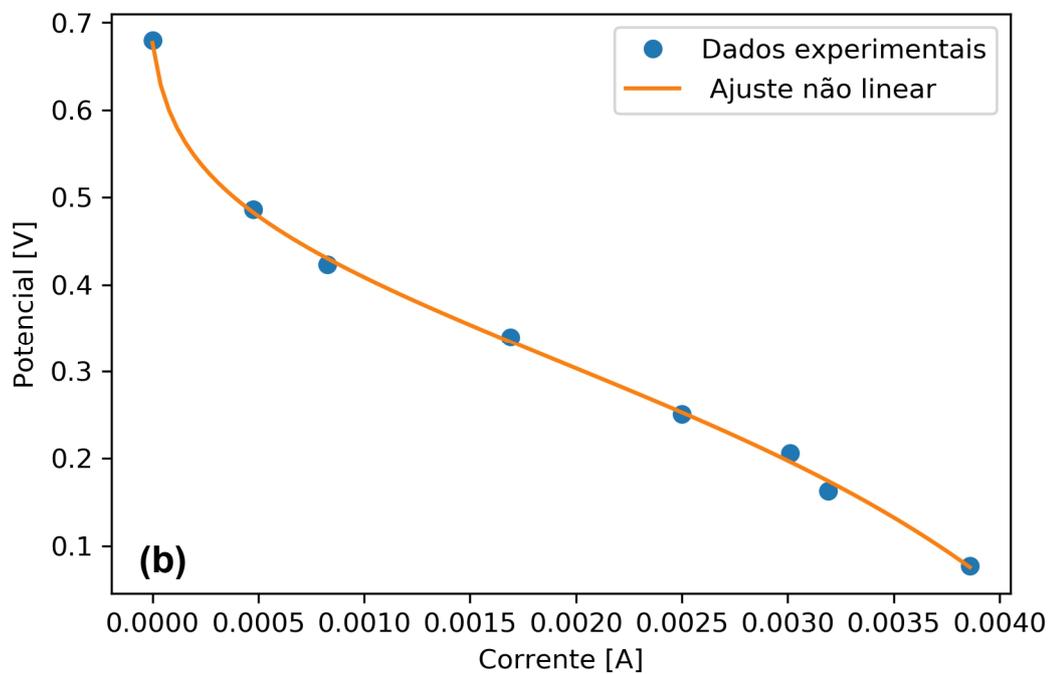
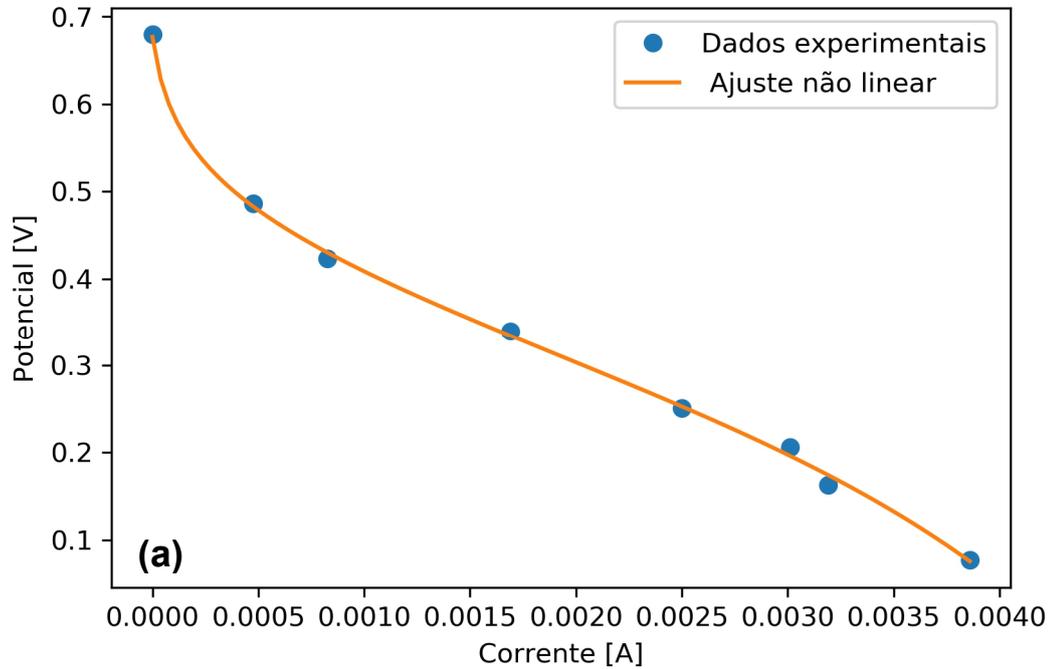
**APÊNDICE B – DADOS DE POLARIZAÇÃO OBTIDOS A PARTIR DE
EXPERIMENTOS COM CCMS UTILIZANDO DAM**

| CCM 1 dia 27 | | CCM 1 dia 57 | | CCM 2 dia 80 | |
|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| E (mV) | I (mA) | E (mV) | I (mA) | E (mV) | I (mA) |
| 679 | 0 | 805 | 0 | 735 | 0 |
| 536 | 0,096 | 630 | 0,0630 | 491 | 0,0491 |
| 295 | 0,295 | 594 | 0,1061 | 455 | 0,0813 |
| 243 | 0,434 | 450 | 0,1667 | 262 | 0,0970 |
| 124 | 0,459 | 295 | 0,2950 | 151 | 0,1258 |
| 90 | 0,900 | 237 | 0,4232 | 75 | 0,1339 |
| 53 | 0,946 | 147 | 0,5444 | 39 | 0,1444 |
| 23 | 1,045 | 64 | 0,6400 | 8 | 0,0800 |
| | | 40 | 0,7143 | | |
| | | 21 | 0,9545 | | |

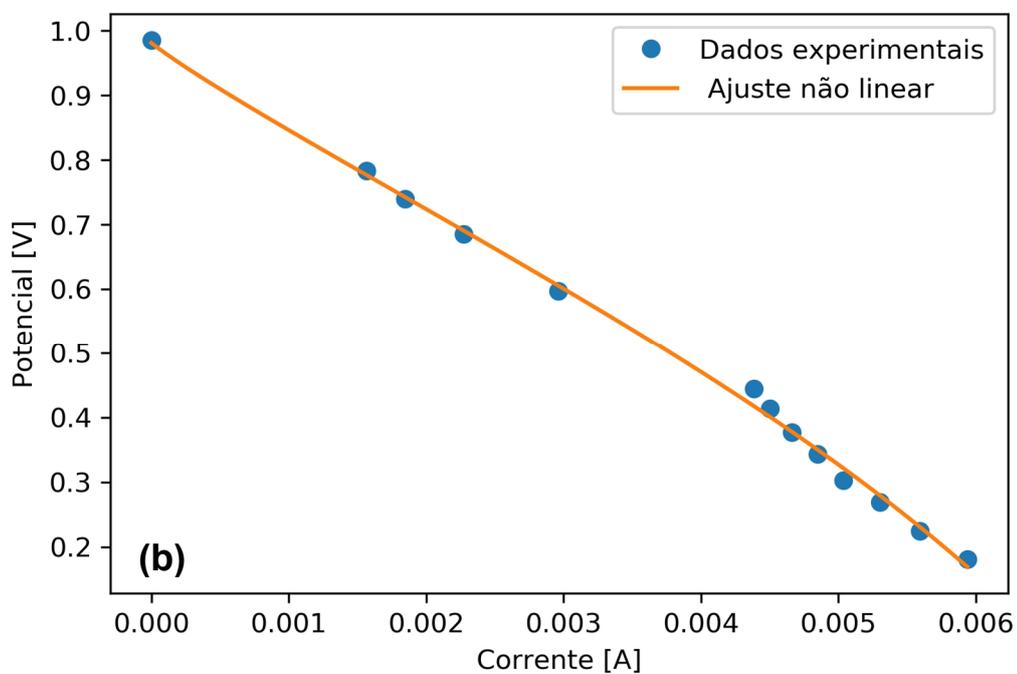
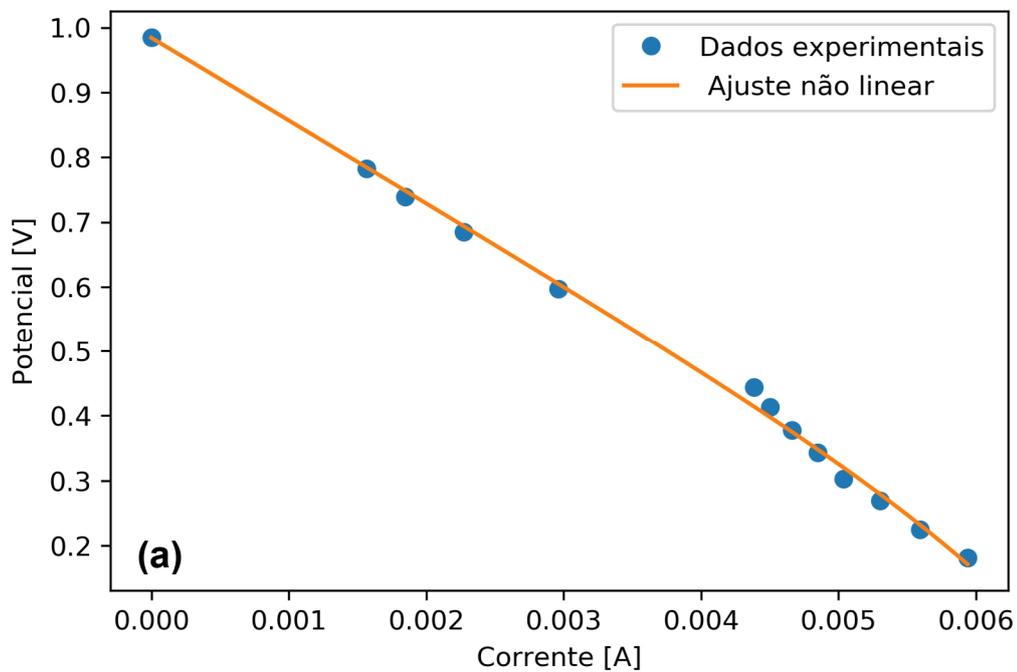
APÊNDICE C – CURVA PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE DQO

APÊNDICE D – CURVA PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE SULFATO

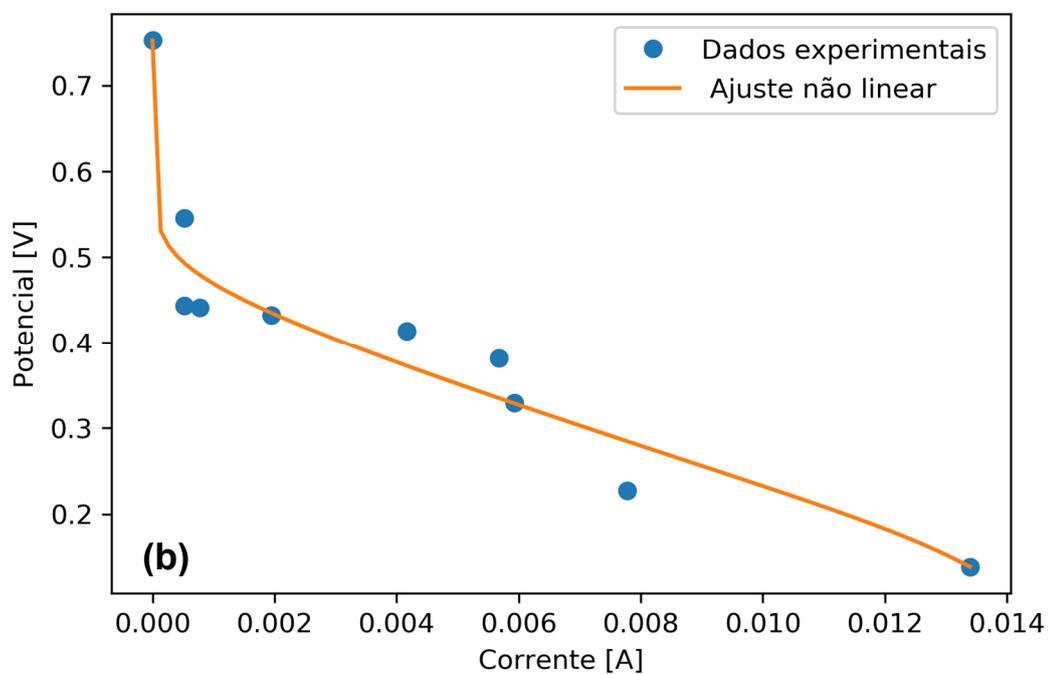
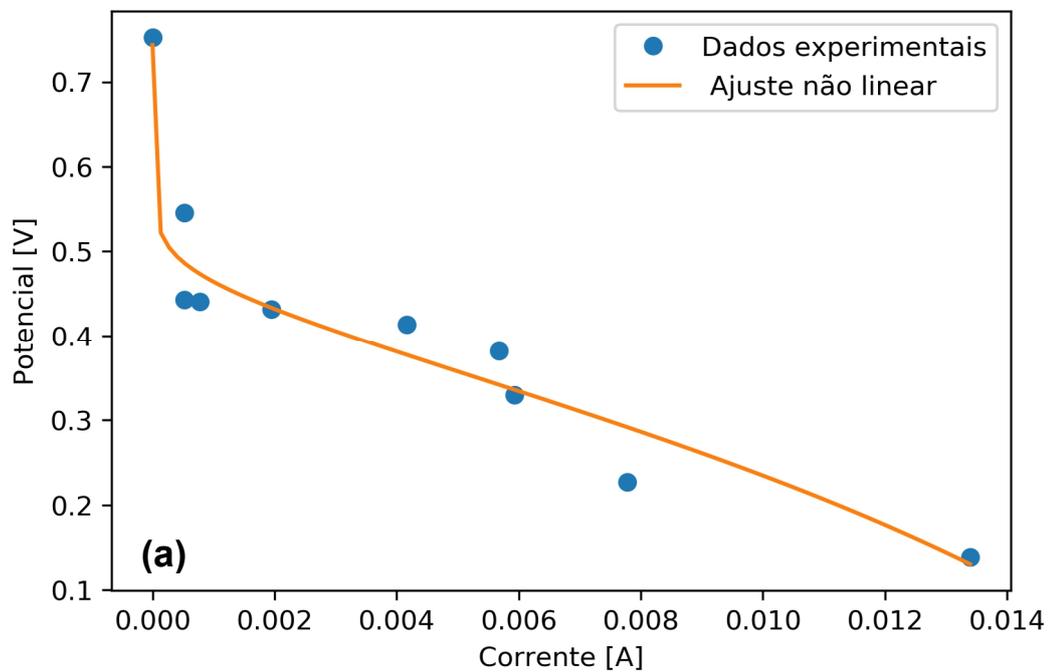
APÊNDICE E – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DE SERRA, ESPÍRITO-SANTO E MAGRINHO (2020) PARA OS CASOS A E B



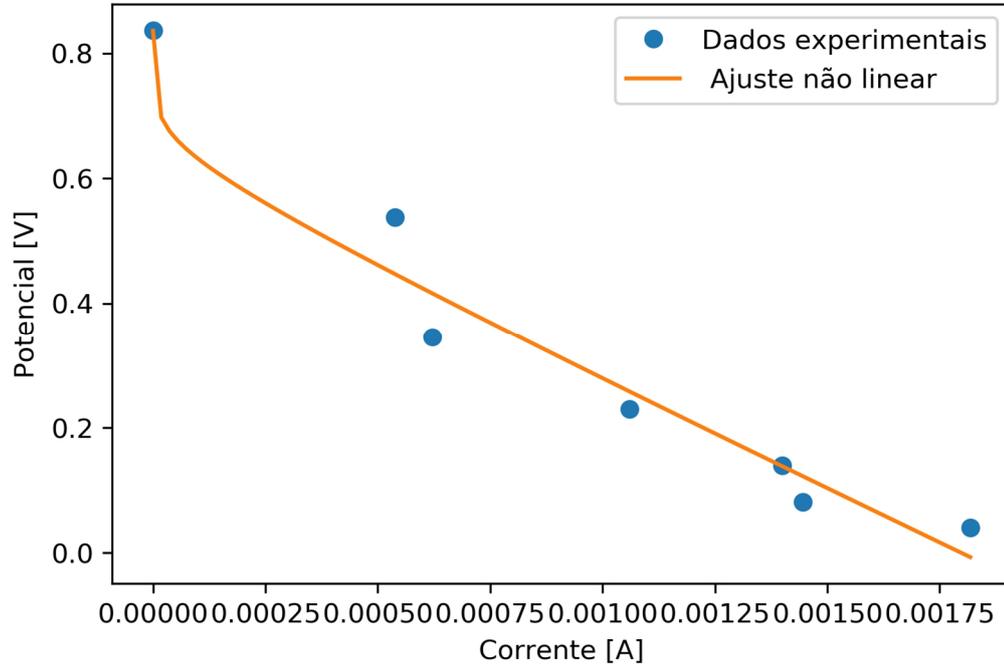
**APÊNDICE F – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DE LEFEBVRE *ET AL.*
(2012) PARA OS CASOS A E B**



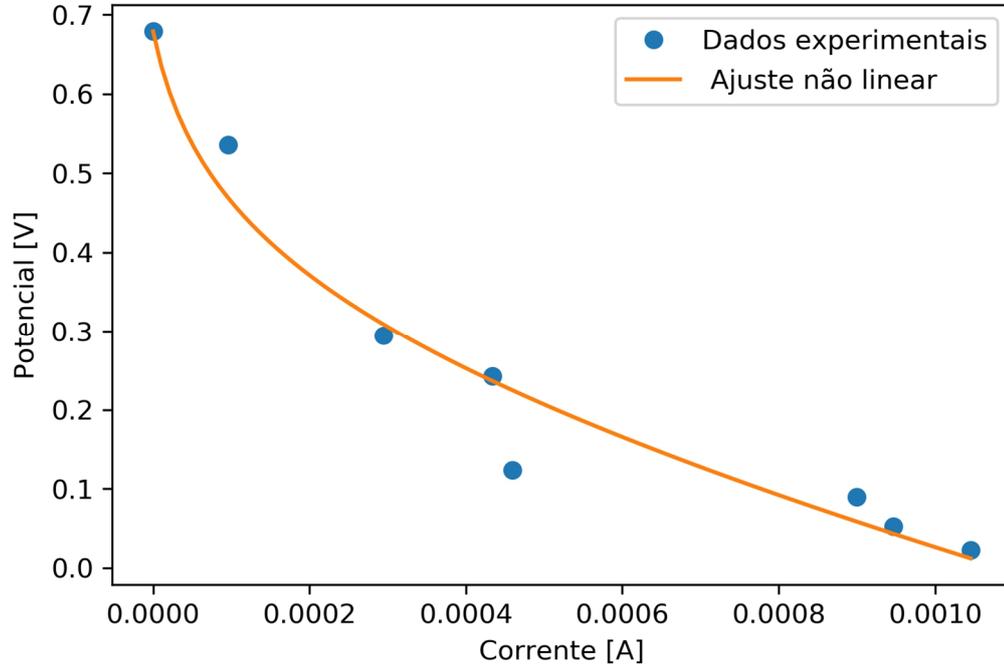
**APÊNDICE G – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DE FOU DHAILI ET AL.
(2019) PARA OS CASOS A E B**



APÊNDICE H – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DA CCM-NA 2 PARA O CASO B



**APÊNDICE I – AJUSTE NÃO LINEAR DOS DADOS DA CCM 1 (DIA 27) PARA O
CASO B**



**ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO DE SERRA,
ESPÍRITO-SANTO E MAGRINHO (2020)**

| Corrente (mA) | Potencial (mV) |
|----------------------|-----------------------|
| 0 | 679,5 |
| 0,475 | 486,2 |
| 0,827 | 423,0 |
| 1,69 | 339,8 |
| 2,50 | 250,8 |
| 3,01 | 206,2 |
| 3,19 | 162,9 |
| 3,86 | 77,15 |

**ANEXO B – DADOS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO EXTRAÍDOS DAS
CURVAS FORNECIDAS POR LEFEBVRE *ET AL.* (2012)**

| Corrente (mA) | Potencial (mV) |
|----------------------|-----------------------|
| 0 | 984,50 |
| 1,568 | 782,95 |
| 1,847 | 739,02 |
| 2,272 | 684,75 |
| 2,963 | 596,90 |
| 4,385 | 444,44 |
| 4,505 | 413,44 |
| 4,664 | 377,26 |
| 4,850 | 343,67 |
| 5,037 | 302,33 |
| 5,302 | 268,73 |
| 5,595 | 224,81 |
| 5,940 | 180,88 |

**ANEXO C – DADOS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO EXTRAÍDOS DAS
CURVAS FORNECIDAS POR FOUHAILI *ET AL.* (2019)**

| Corrente (mA) | Potencial (mV) |
|----------------------|-----------------------|
| 0 | 752,27 |
| 0,5247 | 545,45 |
| 0,5247 | 443,18 |
| 0,7716 | 440,91 |
| 1,944 | 431,82 |
| 4,167 | 413,64 |
| 5,679 | 381,82 |
| 5,926 | 329,55 |
| 7,778 | 227,27 |
| 13,40 | 138,64 |

ANEXO D – RELATÓRIO DE ANÁLISES DA DAM UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DESTE TRABALHO

RELATÓRIO DE ANÁLISES Nº 09920/2022



1. CLIENTE

REGINA VASCONCELLOS ANTONIO
CPF: [REDACTED]
Rodovia SC-447, 3201 - Jardim das Avenidas - Araranguá - SC

2. CONTRATANTE

REGINA VASCONCELLOS ANTONIO
CPF: [REDACTED]

3. IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Descrição da Amostra: DAM
Coordenadas: -
Periodicidade da Amostragem: Única
Tipo de Matriz: Água Residual
Data de Recebimento: 27/07/2022
Horário de Recebimento: 15:30

Local / Ponto da Amostragem: -
Data da Amostragem: 27/07/2022
Horário da Amostragem: 00:00
Condições Climáticas na Amostragem: -
Responsável pela Amostragem: Cliente
Plano de Amostragem:
Metodologia de Amostragem: -

4. RESULTADOS

| Águas e Efluentes | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------|---|-----------|---------|----------------------|--------|
| Análise | Local de Execução | Metodologia | Resultado | Unidade | Data/Hora de Análise | LQ |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 5220 D / PO-262 | 414,74 | mg/L | 28/07/2022 | 7,743 |
| Ferro Total | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B / PO-248 | 2.280,000 | mg/L | 03/08/2022 | 0,100 |
| pH (22,1°C) | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 4500- H+ B / PO-079 | 2,71 | -- | 27/07/2022 15:40 | 2 a 12 |
| Sulfatos | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 4500-SO4 2- E / PO-100 | 9.760,00 | mg/L | 28/07/2022 | 9,461 |

Considerações / Adições e Alterações:

(#) Análise executada por provedor externo.
(-) Análise não contemplada pela legislação.
LQ - Limite de Quantificação.
(RE) - resultado disponível no portal do cliente # Relatório Externo.

5. OBSERVAÇÕES

5.1 Os resultados contidos neste relatório tem significado restrito à amostra analisada/ensaada.
5.2 Este documento só poderá ser reproduzido de forma integral e sem alteração do seu conteúdo original.
5.3 Quando a amostragem não for realizada pelos colaboradores do LABSATC, as informações fornecidas referente a esta atividade são de responsabilidade do cliente/contratante.


 FLAVIA MENDES DE RESENDES
 Signatário Autorizado


 JOSIANE DA ROCHA SILVANO DAS NEVES
 Responsável Técnico
 CRO 13.303687 - 13ª Região

Documento emitido às: 16:36:31 do dia 03/08/2022 (hora e data de Brasília).
Código de controle do documento: e89f.a2a6.8716.5bda
Autenticidade poderá ser confirmada na página da instituição SATC na Internet, no endereço validade.satc.edu.br.

ANEXO E – RELATÓRIO DE ANÁLISES DOS TEORES DE FERRO CONTIDOS NAS AMOSTRAS DO DIA ZERO

RELATÓRIO DE ANÁLISES Nº 06622/2023



1. CLIENTE

REGINA VASCONCELLOS ANTONIO

CPF: [REDACTED]

Rodovia SC-447, 3201 - Jardim das Avenidas - Araranguá - SC

2. CONTRATANTE

REGINA VASCONCELLOS ANTONIO

CPF: [REDACTED]

3. IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Descrição da Amostra: Dia 0
Coordenadas: -
Periodicidade da Amostragem: Única
Tipo de Matriz: Água Bruta
Data de Recebimento: 05/04/2023
Horário de Recebimento: 13:57

Local / Ponto da Amostragem: Células de combustível microbianas contendo DAM
Data da Amostragem: 05/04/2023
Horário da Amostragem: 00:00
Condições Climáticas na Amostragem: -
Responsável pela Amostragem: Cliente
Plano de Amostragem: -
Metodologia de Amostragem: -

4. RESULTADOS

| Águas e Efluentes | | | | | | |
|--------------------|-------------------|---|-----------|---------|----------------------|-------|
| Análise | Local de Execução | Metodologia | Resultado | Unidade | Data/Hora de Análise | LQ |
| Ferro Ferroso (II) | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 3500-Fe B / PO-582 | 113,000 | mg/L | 05/04/2023 | 0,126 |
| Ferro Total | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B / PO-248 | 299,650 | mg/L | 14/04/2023 | 0,100 |

Considerações / Adições e Alterações:

(#) Análise executada por provedor externo.

(-) Análise não contemplada pela legislação.

LQ - Limite de Quantificação.

(RE) - resultado disponível no portal do cliente # Relatório Externo.

5. OBSERVAÇÕES

5.1 Os resultados contidos neste relatório tem significado restrito à amostra analisada/ensaada.

5.2 Este documento só poderá ser reproduzido de forma integral e sem alteração do seu conteúdo original.

5.3 Quando a amostragem não for realizada pelos colaboradores do LABSATC, as informações fornecidas referente a esta atividade são de responsabilidade do cliente/contratante.

TATIANI MALCHUCHE BROLESI
Signatária Autorizada

JOSIANE DA ROCHA SILVANO DAS NEVES
Responsável Técnico
CRO 13.303687 - 13ª Região

Documento emitido às: 11:27:16 do dia 17/04/2023 (hora e data de Brasília).
Código de controle do documento: 237f.126f.6476.c13a
Autenticidade poderá ser confirmada na página da instituição SATC na Internet, no endereço validade.satc.edu.br.

ANEXO F – RELATÓRIO DE ANÁLISES DOS TEORES DE FERRO CONTIDOS NAS AMOSTRAS DO DIA 23

RELATÓRIO DE ANÁLISES Nº 06623/2023



1. CLIENTE

REGINA VASCONCELLOS ANTONIO
CPF: [REDACTED]
Rodovia SC-447, 3201 - Jardim das Avenidas - Araranguá - SC

2. CONTRATANTE

REGINA VASCONCELLOS ANTONIO
CPF: [REDACTED]

3. IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Descrição da Amostra: Dia 23
Coordenadas: -
Periodicidade da Amostragem: Única
Tipo de Matriz: Água Bruta
Data de Recebimento: 05/04/2023
Horário de Recebimento: 13:57

Local / Ponto da Amostragem: Células de combustível microbianas
contendo DAM
Data da Amostragem: 05/04/2023
Horário da Amostragem: 00:00
Condições Climáticas na Amostragem: -
Responsável pela Amostragem: Cliente
Plano de Amostragem: -
Metodologia de Amostragem: -

4. RESULTADOS

| Águas e Efluentes | | | | | | |
|--------------------|-------------------|---|-----------|---------|----------------------|-------|
| Análise | Local de Execução | Metodologia | Resultado | Unidade | Data/Hora de Análise | LQ |
| Ferro Ferroso (II) | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 3500-Fe B / PO-582 | 101,500 | mg/L | 05/04/2023 | 0,126 |
| Ferro Total | Laboratório | SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B / PO-248 | 336,325 | mg/L | 14/04/2023 | 0,100 |

Considerações / Adições e Alterações:

(#) Análise executada por provedor externo.
(-) Análise não contemplada pela legislação.
LQ - Limite de Quantificação.
(RE) - resultado disponível no portal do cliente # Relatório Externo.

5. OBSERVAÇÕES

5.1 Os resultados contidos neste relatório tem significado restrito à amostra analisada/ensaiada.
5.2 Este documento só poderá ser reproduzido de forma integral e sem alteração do seu conteúdo original.
5.3 Quando a amostragem não for realizada pelos colaboradores do LABSATC, as informações fornecidas referente a esta atividade são de responsabilidade do cliente/contratante.

TATIANI MALDONADO BROLESKI
Signatária Autorizada

JOSIANE DA ROCHA SILVANO DAS NEVES
Responsável Técnico
CRQ 13.303887 - 1ª Região

Documento emitido às: 11:27:40 do dia 17/04/2023 (hora e data de Brasília).
Código de controle do documento: 68e6.ca83.ce25.ba48
Autenticidade poderá ser confirmada na página da instituição SATC na Internet, no endereço validade.satc.edu.br.