



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

YASMIN SANTOS DE AZEVEDO

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE CERVEJARIA POR CÉLULA DE ELETRÓLISE
MICROBIANA-MEC**

FLORIANÓPOLIS-SC

2026

Yasmin Santos de Azevedo

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE CERVEJARIA POR CÉLULA DE ELETRÓLISE
MICROBIANA-MEC**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestra em Engenharia química.

Orientador(a): Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Coorientador(a): Dr. Rayane Kunert Langbehn

Florianópolis

2026

Azevedo, Yasmin Santos

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE CERVEJARIA POR CÉLULA DE ELETRÓLISE
MICROBIANA-MEC / Yasmin Santos Azevedo ; orientador, Hugo
Moreira Soares, coorientadora, Rayane Kunert Langbehn,
2026.

110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. biotecnologia . 3.
Hidrogênio. 4. eletrolise microbiana. 5. Efluente de
cervejaria. I. Soares, Hugo Moreira . II. Langbehn, Rayane
Kunert . III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

Yasmin Santos de Azevedo

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE CERVEJARIA POR CÉLULA DE ELETRÓLISE
MICROBIANA-MEC**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 25 de fevereiro de 2026, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Elise Sommer Watzko, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/PPGES)

Prof.(a) Camila Michels, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/PósENQ)

Prof. Cristiano José de Andrade
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/PósENQ)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo programa de pós-graduação em Engenharia Química.



Documento assinado digitalmente
Agenor Furigo Junior
Data: 31/03/2026 15:28:25-0300
CPF: ***.789.438-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
HUGO MOREIRA SOARES
Data: 31/03/2026 15:18:53-0300
CPF: ***.582.497-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Hugo Moreira, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2026.

Àqueles que acreditaram nos meus sonhos
antes mesmo de eu conseguir realizá-los.
Dedico esta caminhada à minha família, pelo
suporte nos dias de incerteza e pela alegria nas
vitórias.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e por guiar meus passos em cada desafio desta jornada, permitindo a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, meus maiores incentivadores. Agradeço pelo esforço incansável e pelos sacrifícios que fizeram para que eu tivesse acesso a uma educação de qualidade, ensinando-me a acreditar nos meus sonhos, por mais distantes que parecessem. Sei o quanto a distância pesou e a saudade doeu, mas foi o amor de vocês que me manteve firme.

À minha avó (em memória), que mesmo sem acesso à educação formal, sempre compreendeu o valor do estudo e nunca me deixou desanimar.

À minha irmã, minha melhor amiga e porto seguro. Um parágrafo é pouco para quem merece um livro de gratidão por todo o apoio e amor. Obrigada por acreditar em mim e por me ver como a pessoa mais inteligente do mundo mesmo nos meus momentos de incerteza.

Ao meu companheiro, meu alicerce em terras distantes. Obrigada por me ajudar em tudo desde a minha chegada a Florianópolis, tornando a adaptação possível. Sua escuta, paciência e cuidado foram fundamentais para que eu mantivesse a força nesta caminhada.

Aos meus familiares e amigos, tanto os que dividiram o dia a dia quanto os que, mesmo de longe, torceram por mim e celebraram cada passo dado. Vocês foram essenciais para o meu equilíbrio e motivação.

Aos meus orientadores e colegas de laboratório, pelo voto de confiança, pelos ensinamentos valiosos e pelo ambiente de cooperação que tornou a rotina de pesquisa mais gratificante.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC (PósENQ) e aos laboratórios parceiros e seus colaboradores, pelo apoio técnico e infraestrutura fundamentais para a realização das análises desta pesquisa.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP), pela concessão da bolsa e pelo investimento na minha qualificação. O suporte financeiro e o ambiente focado em inovação foram diferenciais decisivos na minha trajetória.

RESUMO

As células de eletrólise microbiana (MECs) têm se consolidado como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes com recuperação energética, possibilitando a produção de hidrogênio (H_2) a partir da conversão eletroquímica da matéria orgânica. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de duas MECs operadas em batelada no tratamento de efluente de cervejaria, denominadas MEC1 e MEC2, sob diferentes condições de carregamento orgânico (Organic Loading Rate – OLR). O monitoramento do processo incluiu análises físico-químicas, como pH e demanda química de oxigênio (DQO), além do acompanhamento contínuo de parâmetros eletroquímicos, como tensão, corrente e potência. A caracterização eletroquímica foi complementada por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), permitindo analisar a atividade eletroativa, os mecanismos de transferência de carga e a resistência interna do sistema ao longo do tempo operacional. Adicionalmente, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos eletrodos e na membrana, visando verificar alterações morfológicas e indícios de formação de biofilme e incrustações. Os resultados evidenciaram que as condições de carga orgânica influenciaram a remoção de matéria orgânica e o desempenho eletroquímico, com impactos na estabilidade do processo e na eficiência de recuperação de hidrogênio. A comparação entre MEC1 e MEC2 demonstrou diferenças no comportamento operacional, associadas às particularidades de configuração e materiais eletroquímicos, refletindo variações nas respostas de CV e EIE e no desempenho global do sistema. Assim, este estudo contribui para o entendimento da aplicação de MECs no tratamento de efluentes reais com elevada carga orgânica, reforçando seu potencial como tecnologia sustentável para mitigação ambiental e valorização energética.

Palavras-chave: MEC. Efluente de cervejaria. Biohidrogênio.

ABSTRACT

Microbial electrolysis cells (MECs) have emerged as a promising alternative for wastewater treatment with energy recovery, enabling hydrogen production (H_2) through the electrochemical conversion of organic matter. This study evaluated the performance of two batch-operated MECs, designated as MEC1 and MEC2, in treating brewery wastewater under different organic loading rates (OLR). Process monitoring included physicochemical analyses, such as pH and chemical oxygen demand (COD), alongside the continuous tracking of electrochemical parameters, including voltage, current, and power. The electrochemical characterization was complemented by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), allowing for the analysis of electroactive activity, charge transfer mechanisms, and the system's internal resistance throughout the operational period. Additionally, scanning electron microscopy (SEM) was performed on the electrodes and the membrane to verify morphological changes and evidence of biofilm formation and fouling. The results showed that organic loading conditions influenced organic matter removal and electrochemical performance, impacting process stability and hydrogen recovery efficiency. The comparison between MEC1 and MEC2 revealed differences in operational behavior associated with specific configurations and electrochemical materials, reflecting variations in CV and EIS responses and overall system performance. Thus, this study contributes to the understanding of MEC applications in treating real effluents with high organic loads, reinforcing their potential as a sustainable technology for environmental mitigation and energy recovery.

Keywords: MEC. Brewery wastewater. Biohydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da célula de eletrólise microbiana (MEC).....	22
Figura 2	Configuração esquemática das MECs.....	48
Figura 3	Representação esquemática do sistema experimental utilizado.....	49
Figura 4	Eletrodos anódicos e catódico.....	50
Figura 5	Remoção de DQO e eficiência de remoção na MFC 1.....	70
Figura 6	Remoção de DQO e eficiência de remoção na MFC 2.....	71
Figura 7	Monitoramento do pH nas MFCs.....	71
Figura 8	Monitoramento da condutividade iônica nas MFCs.....	72
Figura 9	Perfil de tensão ao longo do tempo operacional nas MFCs.....	72
Figura 10	Remoção de DQO nas MECs.....	75
Figura 11	Variação do pH ao longo do tempo operacional nas MECs.....	77
Figura 12	Condutividade ao longo do tempo operacional nas MECs.....	77
Figura 13	Eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%) nas MECs.....	78
Figura 14	Concentração de DQO ao longo de ciclos de 24h da MEC 1.....	81
Figura 15	Concentração de DQO ao longo de ciclos de 24h da MEC 2.....	81
Figura 16	Produção volumétrica de H_2 nas MECs.....	85
Figura 17	Perfil de tensão nas MECs.....	94
Figura 18	Diagramas de Nyquist obtidos por EIE nas MECs (Ânodo e Sistema Completo) - OLR 0,50/ 1,00/ 2,00 $\text{g.L}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$	96
Figura 19	Voltamogramas cíclicos obtidos no ânodo das MECs sob diferentes cargas orgânicas aplicadas.....	97
Figura 20	Composição integrada de MEV (Ânodo, Cátodo e Membrana).....	100

LISTA DE TABELA

Tabela 1	Principais características desejáveis de materiais anódicos em MEC.....	26
Tabela 2	Tipos de catalisadores e materiais utilizados no cátodo da MEC para a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER).....	27
Tabela 3	Estratégias de inibição de microrganismos metanogênicos em MFCs e MECs.....	34
Tabela 4	Orientação dos eletrodos sobre o desempenho eletroquímico de MFCs e MECs.....	40
Tabela 5	Comparação entre MECs e outras tecnologias de produção de hidrogênio.....	43
Tabela 6	Caracterização físico-química típica de efluentes brutos de cervejaria.....	45
Tabela 7	Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados.....	53
Tabela 8	Composição do meio sintético.....	54
Tabela 9	Caracterização do inóculo.....	55
Tabela 10	Tempos de retenção hidráulica (TRH) para diferentes cargas orgânicas.....	57
Tabela 11	Caracterização físico-química do efluente de cervejaria utilizado como substrato.....	66
Tabela 12	Caracterização físico-química do inóculo (lodo ativado) utilizado no enriquecimento do biofilme eletroativo.....	68
Tabela 13	Performance de remoção de DQO nas diferentes fases operacionais.....	75
Tabela 14	A média do pH por carga orgânica.....	78
Tabela 15	A média da condutividade por carga orgânica.....	79
Tabela 16	Parâmetros cinéticos por carga orgânica.....	83
Tabela 17	Produção média e total de H ₂ por fase operacional.....	88
Tabela 18	Resumo das médias de eficiência e produção por fase operacional para MEC 1 e MEC 2.....	91
Tabela 19	Parâmetros eletroquímicos médios das MECs por carga orgânica aplicada.....	93

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Reação de redução.....	30
Equação 2	Eficiência de remoção de DQO.....	58
Equação 3	Eficiência de conversão de amônia.....	58
Equação 4	Concentração de DQO ao longo do tempo: Modelo de primeira ordem.....	59
Equação 5	Modelo de primeira ordem (solução analítica).....	59
Equação 6	Modelo de ordem zero.....	59
Equação 7	Modelo de segunda ordem.....	59
Equação 8	Corrente elétrica (I).....	60
Equação 9	Potência elétrica (P).....	60
Equação 10	Densidades de corrente.....	60
Equação 11	Densidades de potência.....	60
Equação 12	Produção total de hidrogênio	62
Equação 13	Rendimento Coulômbico (Coulombic Efficiency – CE).....	62
Equação 14	Eficiência de Conversão de Hidrogênio.....	63
Equação 15	Eficiência global de conversão.....	63
Equação 16	Rendimento energético.....	63
Equação 17	Energia recuperada como hidrogênio.....	64
Equação 18	Energia elétrica aplicada.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
ASVs	Amplicon Sequence Variants
AVT	Ácidos Voláteis Totais
BEAMR	Bioelectrochemically Assisted Microbial Reactor
BES	Inibidor usado em sistemas bioeletroquímicos
CE	Coulombic Efficiency (Rendimento Coulômbico)
CEM	Membrana de Troca Catiônica
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CSV	Formato de arquivo de valores separados por vírgulas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E-Biotech	Laboratório de Biotecnologia Ambiental
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EMEC	Tensão registrada nas MECs (montagem experimental)
EPS	Substâncias Exopoliméricas
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HPR	Hydrogen Production Rate
IEA	International Energy Agency
IDE	Ambiente de Desenvolvimento Integrado
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MEC	Célula de Eletrólise Microbiana
MFC	Célula a Combustível Microbiana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OTUs	Operational Taxonomic Units
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TEE	Transferência Extracelular de Elétrons
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV-Vis	Espectrofotometria Ultravioleta-Visível
VC	Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

B	Número de elétrons transferidos por mol de substrato
C_0	Concentração inicial de DQO (mg.L^{-1})
C_f	Concentração final de DQO (mg.L^{-1})
C_t	Concentração de DQO no tempo t (mg.L^{-1})
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
ΔDQO	Remoção de demanda química de oxigênio ($\text{g O}_2.\text{L}^{-1}$)
E	Energia ou potencial elétrico, conforme o contexto
E_{H_2}	Energia associada ao hidrogênio produzido (J)
E_{input}	Energia elétrica total fornecida ao sistema (J)
E_{pa}	Potencial de pico anódico (V)
E_{pc}	Potencial de pico catódico (V)
ΔE_p	Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (V)
F	Constante de Faraday ($96\,485\text{ C.mol}^{-1}$)
I	Corrente elétrica (A)
$I(t)$	Corrente elétrica em função do tempo (A)
I_{pa}	Corrente de pico anódico (μA)
I_{pc}	Corrente de pico catódico (μA)
J	Densidade de corrente
K_0	Constante cinética de ordem zero
K_1	Constante cinética de primeira ordem
K_2	Constante cinética de segunda ordem
η_{H_2}	Número de mols de hidrogênio produzidos
P	Potência elétrica (W)
P	Densidade de potência
P_0	Pressão padrão (1 atm)
P_v	Pressão de vapor da água (atm)
R	Resistência externa do circuito (Ω)
R^2	Coefficiente de determinação
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
R_{Ω}	Resistência ôhmica do sistema
T	Tempo
T	Temperatura absoluta (K)
T_0	Temperatura padrão (273,15 K)
V	Tensão elétrica aplicada (V)
$V(t)$	Tensão elétrica em função do tempo (V)
V^R	Volume útil do reator (L)
V_{H_2}	Volume de hidrogênio produzido (mL)
$V_{H_2,CNTP}$	Volume de hidrogênio corrigido para CNTP (mL)

Z'	Componente real da impedância eletroquímica (Ω)
$-Z''$	Componente imaginária da impedância eletroquímica (Ω)
η_{cat}	Eficiência catódica (%)
η_{CE}	Eficiência coulômbica (%)
η_{E}	Rendimento energético (%)
η_{overall}	Eficiência global de conversão do sistema (%)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVO GERAL.....	20
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
3.1	CÉLULA DE ELETRÓLISE MICROBIANA (MEC).....	21
3.1.1	História e evolução das MECs.....	22
3.1.2	Componentes principais da MEC	24
3.1.2.1	<i>Ânodo.....</i>	25
3.1.2.2	<i>Cátodo</i>	26
3.1.2.3	<i>Membrana</i>	27
3.1.2.4	<i>Fonte de alimentação e circuito elétrico</i>	28
3.2	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MECs.....	29
3.2.1	Transferência de elétrons e formação de hidrogênio.....	30
3.2.2	Fatores influentes na produção de hidrogênio.....	31
3.3	MICRORGANISMOS ELETROGÊNICO.....	31
3.3.1	Principais Espécies.....	31
3.3.2	Biofilmes Microbianos em MECs.....	33
3.3.3	Competição Microbiana e Formação de Biofilme.....	34
3.3.4	Impacto da Composição do Efluente na Comunidade Microbiana....	35
3.4	FATORES OPERACIONAIS QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEC.....	36
3.4.1	Composição do Substrato e Carga Orgânica (DQO).....	37
3.4.2	Tempo de Retenção Hidráulica (TRH).....	37
3.4.3	Potencial Elétrico Aplicado.....	38
3.4.4	Parâmetros Ambientais do Sistema.....	38
3.4.4.1	<i>Temperatura</i>	38
3.4.4.2	<i>Condutividade elétrica</i>	39
3.4.4.3	<i>pH.....</i>	39
3.4.5	Geometria da Célula e Configuração dos Eletrodos.....	40
3.5	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO CONTEXTO DA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA.....	41
3.5.1	Importância do hidrogênio como vetor estratégico.....	41

3.5.2	Vantagens da produção de hidrogênio na MEC comparada a outros processos.....	41
3.6	PERFIL TECNOLÓGICO DOS EFLUENTES DE CERVEJARIA.....	44
3.7	VIABILIDADE ECONÔMICA.....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1	PROJETO E CONFIGURAÇÃO DA MEC.....	48
4.1.1	Eletrodos.....	49
4.1.2	Membrana	51
4.1.3	Fonte de Alimentação e Circuito Elétrico.....	51
4.2	SUBSTRATOS E MEIO DE CULTIVO.....	52
4.2.1	Efluente de Cervejaria.....	52
<i>4.2.1.1</i>	<i>Análises de caracterização</i>	<i>52</i>
4.2.2	Composição do Meio Sintético.....	54
4.3	INÓCULOS E COMUNIDADE MICROBIANA.....	54
4.3.1	Fonte do Inóculo.....	54
4.3.2	Enriquecimento do biofilme eletroativo.....	55
4.4	OPERAÇÃO DAS MECs.....	56
4.5	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DAS MECs.....	58
4.5.1	Avaliação Físico-Química.....	58
4.5.2	Ensaio Cinéticos.....	59
4.5.3	Avaliação Eletroquímica.....	60
<i>4.5.3.1</i>	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....</i>	<i>61</i>
<i>4.5.3.2</i>	<i>Voltametria cíclica (VC).....</i>	<i>61</i>
4.5.4	Rendimento de Conversão de Hidrogênio.....	62
<i>4.5.4.1</i>	<i>Produção Total de Hidrogênio.....</i>	<i>62</i>
<i>4.5.4.2</i>	<i>Rendimento Coulômbico (Coulombic Efficiency – CE).....</i>	<i>62</i>
<i>4.5.4.3</i>	<i>Eficiência de Conversão de Hidrogênio.....</i>	<i>63</i>
<i>4.5.4.4</i>	<i>Rendimento Energético.....</i>	<i>64</i>
4.6	CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	65
4.6.1	Morfologia	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
5.1	CONDIÇÕES INICIAIS DO PROCESSO.....	66

5.1.1	Caracterização do efluente de cervejaria.....	66
5.1.2	Caracterização do inóculo.....	68
5.1.3	Dinâmica de Aclimação e Enriquecimento do Biofilme (MFC).....	69
5.2	DESEMPENHO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES NAS MECs...	75
5.2.1	Desempenho de Remoção de DQO nas MECs.....	75
5.2.2	Comportamento de pH, condutividade e remoção de N–NH ₄ ⁺ nas MECs.....	77
5.2.3	Cinética de Remoção de DQO nas MECs.....	81
5.3	PRODUÇÃO DE H ₂	85
5.3.1	Produção volumétrica e taxa de geração de H ₂	85
5.3.2	Eficiências de conversão e recuperação de H ₂ (CE, η_{cat} , $\eta_{overall}$ e η_E).....	89
5.4	CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	92
5.4.1	Monitoramento Elétrico e Densidades de Corrente/Potência.....	92
5.4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	95
5.4.3	Voltametria Cíclica (CV).....	97
5.5	CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	99
5.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	99
6	CONCLUSÃO.....	103
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	105
	REFERÊNCIAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética global, aliado à necessidade de mitigação dos impactos ambientais associados ao uso intensivo de combustíveis fósseis, tem impulsionado a busca por fontes de energia renováveis, sustentáveis e ambientalmente responsáveis (IEA, 2023; Dincer; Acar, 2015). Nesse contexto, o hidrogênio (H_2) destaca-se como um vetor energético promissor, em razão de seu elevado poder calorífico e da possibilidade de utilização em processos de conversão energética com baixas ou nulas emissões de poluentes atmosféricos (Turner *et al.*, 2008; Ball; Weeda, 2015). Entretanto, os métodos convencionais de produção de hidrogênio, como a reforma a vapor do metano, ainda dependem majoritariamente de fontes fósseis, o que compromete os benefícios ambientais associados a esse vetor energético e reforça a necessidade de rotas alternativas mais sustentáveis (Nikolaidis; Poullikkas, 2017).

Paralelamente aos desafios energéticos, o tratamento de efluentes industriais permanece como uma questão ambiental relevante especialmente em setores caracterizados pelo elevado consumo de água e pela geração de resíduos com alta carga orgânica, como a indústria cervejeira (Fillaudeau; Blanpain-Avet; Daufin, 2006). Os efluentes de cervejaria apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica biodegradável, expressas principalmente por altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), além de nutrientes e sólidos em suspensão, o que representa um desafio para os sistemas convencionais de tratamento. Por outro lado, essas características conferem a esse tipo de efluente um elevado potencial para a recuperação de energia a partir de processos biotecnológicos (Olajire, 2020).

Nesse cenário, as tecnologias bioeletroquímicas emergem como alternativas inovadoras capazes de integrar o tratamento de efluentes à geração de energia ou de produtos de valor agregado (Logan *et al.*, 2006; Pant *et al.*, 2010). Dentre essas tecnologias, as MECs têm se destacado por possibilitarem a conversão direta da matéria orgânica presente nos efluentes em hidrogênio molecular, a partir da atividade metabólica de microrganismos eletroativos associados a sistemas eletroquímicos (Logan; Regan, 2006; Rozendal *et al.*, 2008). Nas MECs, a oxidação da matéria orgânica ocorre no compartimento anódico, com a liberação de elétrons e prótons, sendo necessária a aplicação de um potencial elétrico externo relativamente baixo para viabilizar a reação de redução dos prótons no cátodo e a consequente formação de hidrogênio (Call; Logan, 2008; Kadier *et al.*, 2016).

Apesar do crescente interesse científico pelas MECs, diversos fatores ainda limitam sua aplicação em escala prática, incluindo a eficiência de produção de hidrogênio, a taxa de

remoção de poluentes, a resistência interna do sistema e a estabilidade da comunidade microbiana ao longo do tempo (Logan *et al.*, 2015; Santoro *et al.*, 2017). Adicionalmente, parâmetros operacionais como a carga orgânica aplicada, o potencial elétrico externo, os materiais dos eletrodos e as condições eletroquímicas exercem influência direta sobre o desempenho das MECs, tornando necessária a realização de estudos experimentais que avaliem de forma integrada esses aspectos (Escapa *et al.*, 2016; Sleutels *et al.*, 2012).

Dentre os efluentes, surge o de cervejaria, cujo potencial ainda inexplorado chama atenção para a recuperação energética, haja vista que ainda são escassos os estudos que investigam de maneira sistemática a aplicação de MECs para o tratamento desse tipo de efluente, associando simultaneamente a remoção de poluentes, a produção de hidrogênio e a caracterização eletroquímica e microbiológica do sistema.

Efluentes de cervejaria apresentam elevada carga orgânica biodegradável, o que os torna passíveis de tratamento por tecnologias biológicas avançadas. Nesse contexto, as células de eletrólise microbiana (MECs) destacam-se por possibilitarem simultaneamente a remoção de poluentes e a produção de hidrogênio. O desempenho eletroquímico do sistema e a eficiência da conversão bioeletroquímica são fortemente influenciados pelas condições operacionais, as quais modulam a estrutura e a atividade da comunidade microbiana eletroativa. Desta forma, esta pesquisa tem o intuito de compreender como diferentes condições operacionais influenciam o desempenho das MECs, bem como o comportamento da comunidade microbiana responsável pela conversão da matéria orgânica presente nesses efluentes.

Este estudo está alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente ao ODS 6, que visa assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e do saneamento, e ao ODS 7, que promove o acesso a fontes de energia limpa e renovável. Ao integrar o tratamento de efluentes industriais à geração de bio-hidrogênio, a pesquisa contribui para a mitigação de impactos ambientais e para o avanço de tecnologias voltadas à economia circular e à transição energética sustentável.

A pesquisa também se insere na linha de investigação do laboratório E-biotech voltada ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes e sistemas bioeletroquímicos aplicados à valorização de resíduos. Dessa forma, o trabalho contribui para o fortalecimento das pesquisas em bioenergia, engenharia ambiental e processos eletroquímicos sustentáveis, ampliando o conhecimento científico acerca da interação entre parâmetros operacionais, desempenho eletroquímico e dinâmico microbiana em MECs. Assim, este trabalho se dedica a compreender como as condições operacionais influenciam o desempenho das MECs, bem

como o comportamento da comunidade microbiana responsável pela conversão bioeletroquímica da matéria orgânica presente nesses efluentes.

2 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência das condições operacionais no desempenho de MECs aplicadas ao tratamento de efluentes de cervejaria.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar a eficiência de remoção de poluentes no tratamento de efluentes de cervejaria utilizando MECs.
- b) Quantificar a produção de hidrogênio ao longo da operação das MECs.
- c) Identificar a carga orgânica ideal para maximizar a geração de hidrogênio.
- d) Avaliar os efeitos do potencial elétrico aplicado sobre o desempenho do sistema e os parâmetros operacionais.
- e) Caracterizar as MECs quanto à resistência interna e à máxima densidade de corrente alcançada.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CÉLULA DE ELETRÓLISE MICROBIANA (MEC)

Conceituam-se MECs como dispositivos bioeletroquímicos capazes de converter a energia química de compostos orgânicos em gás hidrogênio (H_2) ou outros produtos de valor agregado. Esse processo ocorre mediante a aplicação de uma sobretensão externa, necessária para superar barreiras termodinâmicas (Logan *et al.*, 2008).

A conversão de matéria orgânica em hidrogênio ocorre sob condições anaeróbicas controladas, nas quais microrganismos degradam compostos orgânicos e promovem reações redox acopladas à geração de energia (Rozendal *et al.*, 2006). Assim, as MECs representam uma tecnologia promissora para a produção sustentável de hidrogênio a partir de águas residuais industriais e domésticas, configurando uma alternativa ambientalmente favorável em comparação à eletrólise convencional da água (Heidrich; Curtis; Dolfig, 2011).

O funcionamento das MECs depende diretamente da atividade biológica dos microrganismos no ânodo, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica. A eficiência da célula está relacionada à capacidade do biofilme eletroativo de transferir elétrons para o eletrodo e, posteriormente, para o circuito externo, completando o ciclo eletroquímico necessário à produção de hidrogênio (Heidrich *et al.*, 2014).

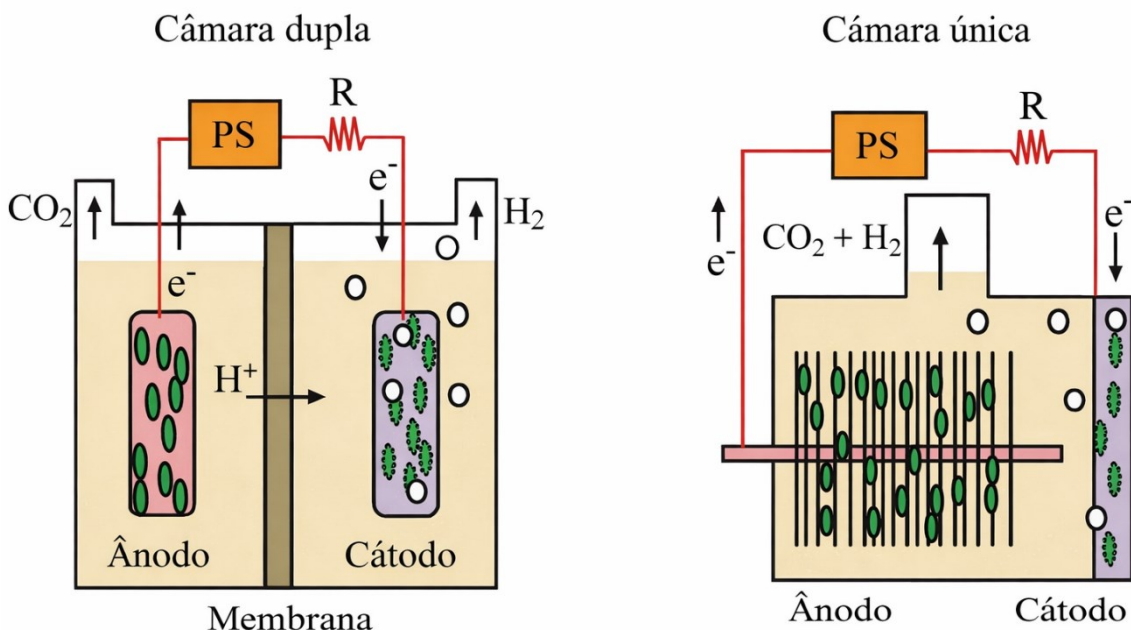
O desempenho das MECs pode ser influenciado por diversos fatores operacionais, como o tipo de substrato empregado, a configuração do reator, o material dos eletrodos e as propriedades do biofilme microbiano (Logan; Rabaey, 2012). Quando otimizados, esses fatores aumentam a eficiência da transferência de elétrons e maximizam a taxa de produção de hidrogênio.

A literatura apresenta a aplicação das MECs no tratamento de efluentes industriais, demonstrando redução significativa da carga orgânica ao mesmo tempo em que se gera biocombustíveis (Escapa *et al.*, 2016). Por tais motivos, a integração das MECs com outras tecnologias bioeletroquímicas, como células a combustível microbianas (MFCs) e sistemas de biofotólise, demonstra potencial para ampliar a eficiência energética e consolidar a produção de hidrogênio de forma sustentável (Kadier *et al.*, 2016).

A Figura 1 ilustra células de eletrólise em configurações de câmara dupla e câmara única. O processo baseia-se na oxidação da matéria orgânica no anodo por microrganismos eletrogênicos, liberando elétrons e prótons. Os elétrons gerados no anodo migram para o catodo através de um fio condutor, que poderá conter uma resistência externa (R) e, com o auxílio de uma fonte externa de tensão (PS), transferirá elétrons suficientes para gerar o gás

hidrogênio (H_2) no catodo. No caso da câmara dupla, os eletrodos são separados por uma membrana catiônica, permitindo a migração dos prótons do anodo para o catodo. Já no caso da câmara simples os prótons estão disponíveis para migração para o catodo no mesmo meio reacional.

Figura 1 – Representação da célula de eletrólise microbiana (MEC).



Fonte: Adaptado (Logan *et al.* 2008).

3.1.1 História e evolução das MECs

O início da bioeletroquímica tem origem em meados do século XX, cujo conceito primário de utilizar microrganismos para gerar energia remonta a Potter (1911), que demonstrou a produção de eletricidade por meio de culturas de *Saccharomyces cerevisiae*. Em seus experimentos, ele demonstrou a capacidade de microrganismos em transportar elétrons extracelularmente durante a degradação de orgânicos, fenômeno que posteriormente viria a ser compreendido dentro do conceito de Transferência Extracelular de Elétrons (TEE). Segundo o autor, a desintegração de compostos orgânicos por microrganismos é acompanhada pela liberação de energia elétrica, sendo este um marco pioneiro para o desenvolvimento das atuais tecnologias bioeletroquímicas. Em seus experimentos, Potter utilizou *Saccharomyces cerevisiae* como modelo microbiano, platina como eletrodo e glicose como substrato, obtendo uma tensão máxima entre 0,3 e 0,5 V (Logan, 2009; Lovley, 2006).

Em 1931, Cohen ampliou esses achados ao investigar diferenças de potencial elétrico entre culturas microbianas e meios estéreis, construindo uma bateria bacteriana capaz de produzir corrente elétrica por curto período de tempo. Essa configuração é considerada a

primeira célula a combustível microbiana (*microbial fuel cell* – MFC), com potenciais de 0,5 a 1 V em culturas bacterianas em crescimento vigoroso (Cohen, 1931). O avanço despertou interesse no uso de MFCs para geração de energia, especialmente a partir da década de 1960, em um contexto de crescente interesse tecnológico e industrial. Na década de 1960, surgiram os primeiros registros de interesse industrial associados às células a combustível microbianas mediadas externamente, especialmente em aplicações voltadas à oxidação de compostos orgânicos complexos, incluindo hidrocarbonetos (Rabaey; Verstraete, 2005; Logan, 2008).

Após um período de estagnação (ou letargia), as pesquisas em MFC ressurgiram com grande intensidade no final dos anos 1990 e início dos anos 2000. Essa nova fase foi impulsionada por avanços drásticos no desempenho eletroquímico: a densidade de potência, que não ultrapassava 0,001–0,01 mW m⁻² em 1999, evoluiu de valores inferiores a 0,01 mW m⁻² no final da década de 1990 para valores superiores a 1000 mW m⁻² nos anos seguintes, refletindo avanços expressivos na eficiência eletroquímica dos sistemas (Ringeisen; Henderson; Pietron, 2006; Logan, 2008). Este período marcou também a ascensão de Bruce E. Logan como um dos principais líderes mundiais na área. Logan consolidou conceitos fundamentais de transferência extracelular de elétrons, estabeleceu parâmetros de operação de MFCs e apresentou métodos para aumentar a densidade de potência, sendo amplamente reconhecido como um dos pioneiros na modernização e na aplicação prática dessas tecnologias (Logan; Regan, 2006; Logan, 2008).

Em 2005, pesquisadores liderados por Bruce Logan demonstraram que, ao fornecer uma pequena voltagem externa a uma MFC modificada, era possível produzir hidrogênio no cátodo em vez de eletricidade, introduzindo a Célula de Eletrólise Microbiana (Microbial Electrolysis Cell – MEC) (Liu; Grot; Logan, 2005; Logan *et al.*, 2008). Quase simultaneamente a outros pesquisadores, Logan comprovou que a aplicação de um potencial elétrico externo, combinado à oxidação microbiana da matéria orgânica, poderia impulsionar a produção de hidrogênio em níveis superiores aos alcançados por fermentação escura. Inicialmente, o processo foi denominado “reator microbiano assistido eletroquimicamente” (*bioelectrochemically assisted microbial reactor* – BEAMR), evoluindo para “eletrólise biocatalisada” e, finalmente, “eletrólise microbiana” (Call; Logan, 2008; Call; Merrill; Logan, 2009).

Nos anos seguintes, descobriu-se a capacidade das MECs de promover a conversão eletroquímica de CO₂ em metano, originando o conceito de eletrometanogênese (Cheng *et al.*, 2009). Posteriormente, estudos ampliaram as aplicações das MECs para processos de eletro-

hidrogenação e sistemas sem membrana, promovendo ganhos de eficiência na produção de H_2 e CH_4 (Logan; Rabaey, 2012; Kadier et al., 2016).

Em 2009, foram introduzidos reatores de câmara única voltados para eletrometanogênese, bem como sistemas acoplados MEC–MFC, que possibilitaram maior recuperação energética (Cheng *et al.*, 2009).

3.1.2 Componentes principais da MEC

As MECs representam uma tecnologia inovadora no campo da bioeletroquímica, com a proposta de gerar hidrogênio de forma sustentável a partir de resíduos orgânicos. Essa conversão depende diretamente da interação eficiente entre os componentes principais do sistema. São compostas por três elementos estruturais essenciais: o ânodo, o cátodo e a membrana separadora, que formam a base operacional do sistema e permitem a condução das reações eletroquímicas responsáveis pela geração de hidrogênio a partir do material orgânico (Kadier *et al.*, 2016).

A eficiência das MECs está diretamente relacionada aos materiais empregados em sua configuração, sendo a seleção adequada dos componentes um fator determinante para o desempenho do sistema (Logan *et al.*, 2006). Os microrganismos exoeletrogênicos atuam no ânodo promovendo a oxidação da matéria orgânica e a transferência de elétrons, os quais são conduzidos ao cátodo sob a aplicação de uma tensão externa para a produção de hidrogênio (Logan *et al.*, 2008). Os materiais dos eletrodos e da membrana influenciam a eficiência energética da célula, destacando-se a necessidade de propriedades como condutividade elétrica, estabilidade química e biocompatibilidade (Rozendal *et al.*, 2008). Por sua vez, a membrana seletiva desempenha papel fundamental na separação das câmaras anódica e catódica, prevenindo a permeação de gases e garantindo o funcionamento adequado do sistema (Kadier *et al.*, 2016).

A geometria do reator e os parâmetros operacionais também exercem influência direta sobre a performance da MEC. Fatores como a distância entre os eletrodos, taxas de fluxo do efluente, controle de temperatura (Escapa *et al.*, 2016), área superficial disponível para adesão microbiana (Heidrich *et al.*, 2011), devem ser maximizados garantindo maior densidade de corrente e rendimento do sistema.

Em síntese, o sucesso da MEC está em promover uma integração eficiente entre o meio biológico e o sistema eletroquímico, exigindo uma compreensão holística da microbiologia, dos materiais e da engenharia envolvida, exigindo uma análise estratégica e

individualizada de cada componente (ânodo, cátodo e membrana) (Ieropoulos *et al.*, 2010; Cusick *et al.* 2011).

3.1.2.1 Ânodo

A câmara anódica é a região da MEC onde microrganismos eletroativos utilizam a matéria orgânica como fonte de energia, promovendo sua oxidação e liberando elétrons e prótons. Os elétrons gerados nesse processo são transferidos para o eletrodo anódico, sendo conduzidos por um circuito externo até o cátodo. Simultaneamente, os prótons migram através da membrana separadora até a câmara catódica, onde participam das reações de redução (Logan *et al.*, 2006; Rozendal *et al.*, 2008).

A eficiência do processo anódico nas MECs é intrinsecamente governada pelos mecanismos de TEE, os quais descrevem as rotas pelas quais os microrganismos eletroativos conduzem elétrons até a superfície do ânodo. No interior dessas comunidades microbianas, são descritos três principais caminhos de TEE: a transferência direta (D-TEE), baseada no contato íntimo entre as células e o eletrodo mediado por c-citocromos de membrana; a transferência indireta (I-TEE), que envolve o uso de moléculas solúveis atuando como mediadores redox; e a transferência por condutores, realizada por estruturas filamentosas eletricamente condutoras, como os *nanowires* (Logan *et al.*, 2006; Torres *et al.*, 2010).

Materiais à base de carbono, como feltro de carbono, grafite, carvão ativado e tecidos de fibra, são amplamente empregados como ânodos devido à sua elevada condutividade elétrica, resistência à corrosão e capacidade de favorecer a aderência celular e a formação de biofilmes eletroativos (Liu *et al.*, 2005). Embora materiais metálicos apresentem condutividade elétrica superior, a interface microrganismo-eletrodo em MECs é mediada por uma matriz de substâncias exopoliméricas (EPS), composta predominantemente por compostos orgânicos, que tende a se comportar como um material semiconductor, modificando a dinâmica da condução elétrica e a cinética de transferência de elétrons para o ânodo (Torres *et al.*, 2010).

Para cumprir essas funções de maneira eficiente, o material anódico deve apresentar características específicas, que são determinantes para o desempenho do reator (Logan; Regan, 2006). Tais critérios incluem: (a) alta condutividade elétrica com baixa resistência; (b) elevada biocompatibilidade para o desenvolvimento microbiano; (c) ampla área superficial para promover maior colonização bacteriana; (d) estabilidade química e resistência à corrosão; e (e) baixo custo. De acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características desejáveis de materiais anódicos em MECs

	Característica	Importância na MEC	Materiais Comuns
a	Alta condutividade elétrica	Reduz perdas e facilita o fluxo de elétrons.	Grafite, feltro/tecido de carbono
b	Biocompatibilidade	Favorece adesão e crescimento do biofilme eletroativo.	Materiais à base de carbono
c	Grande área superficial	Aumenta o contato com o biofilme e a geração de corrente.	Feltro poroso, malhas, nanotubos de carbono
d	Estabilidade química/mecânica	Resiste à corrosão em meios ácido/alcalino e altas pressões	Carbono vitrificado, aço inox
e	Baixo custo	Facilita escala industrial e implantação real.	Feltro e resíduos de carbono

Fonte: Logan; Regan (2006); Liu *et al.* (2005); Rozendal *et al.* (2008).

3.1.2.2 Cátodo

A câmara catódica é responsável por receber os elétrons e prótons provenientes da oxidação de matéria orgânica realizada por microrganismos na câmara anódica. Esses elétrons são conduzidos por um circuito externo até o cátodo, onde reações de redução ocorrem. Nessa etapa, há a conversão de prótons (H^+), transportados através de uma membrana (geralmente do tipo de Membrana de Troca de Prótons- PEM ou Membrana de Troca Catiônica- CEM), em hidrogênio gasoso (H_2), por meio da reação de evolução de hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*) (Logan *et al.*, 2008; Rozendal *et al.*, 2008).

A eficiência da MEC depende do fechamento adequado do circuito elétrico, que garante o fluxo contínuo de elétrons entre ânodo e cátodo. Esse processo é influenciado pelas características físico-químicas do eletrodo catódico e pelo tipo de aceitador de elétrons, sendo o próton (H^+) o mais comum, pois ao receber elétrons forma hidrogênio gasoso, produto de alto valor energético (Kadier *et al.*, 2016)

Para garantir elevada eficiência na produção de H_2 , o cátodo deve apresentar características análogas às da região anódica (Tabela 1). No entanto, esses materiais ainda apresentam limitações para a reação de evolução de hidrogênio (HER), em virtude da resistência ao fluxo de elétrons e da baixa eficiência catalítica, necessitando de catalisadores

para otimizar a transferência de elétrons (Wang *et al.*, 2011). Os principais materiais e suas características são sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Tipos de catalisadores e materiais utilizados no cátodo da MEC para a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER).

Ref.	Material	Categoria	Vantagens
1	Feltro de carbono, grafite, carvão ativado	Não catalisados	Baixo custo, boa condutividade, favorecem formação de biofilme
2	Platina (Pt)	Metal nobre	Excelente desempenho catalítico e baixa sobretensão para HER
3	Níquel, cobalto, molibdênio, ferro, cobre, manganês, vanádio e óxidos	Metais de transição	Abundantes, boa atividade catalítica e adequados para MECs
4	Liga NiMo	Liga metálica de transição	Desempenho próximo ao da Pt e alta estabilidade em meios alcalinos
5	CoP-NF (fosfeto de cobalto/espuma de níquel)	Nanomaterial catalítico	Alta área superficial e excelente atividade eletrocatalítica
6	Eletrodos porosos ou estruturados em camadas	Estrutura otimizada de eletrodo	Maior área reativa, porosidade/arquitetura 3D e melhor transferência de elétrons/prótons
7	Grafeno, espuma de carbono, dopados com não-metais, bimetálicos	Novas gerações de catalisadores	Alta condutividade, área superficial e potencial para escala industrial

Fonte: (1) – Tang *et al.* (2021); (2) – Selembo; Merrill; Logan (2010); (3) – Wang *et al.* (2011); (4)- Wang *et al.* (2011); (5) – Liang *et al.* (2020); (6) – Santoro *et al.* (2017); (7) – Tang *et al.* (2021).

3.1.2.3 Membrana

As membranas desempenham papel fundamental no funcionamento das MECs, são responsáveis por separar fisicamente os compartimentos anódico e catódico, permitindo ao mesmo tempo a transferência seletiva de íons essenciais para o equilíbrio elétrico do sistema. Essa separação evita a mistura direta entre os produtos das reações de oxidação e redução, o que poderia comprometer a eficiência e a estabilidade do processo eletroquímico (Cheng; Logan, 2007).

Dentre os diversos tipos de membranas utilizadas em MECs, as membranas de troca de íons (como PEM ou CEM) são amplamente utilizadas devido à sua capacidade de permitir a passagem seletiva de prótons (H^+) do ânodo ao cátodo, o que é essencial para manter o equilíbrio elétrico e viabilizar a reação de evolução de hidrogênio (HER) na câmara catódica (Logan et al., 2008; Rozendal et al., 2006).

As membranas catiônicas são geralmente fabricadas a partir de polímeros sulfonados, como o Nafion®, que se destacam por sua elevada condutividade protônica, estabilidade química e resistência à corrosão. Contudo, o custo elevado desse material e a susceptibilidade à incrustação e ao fouling são desafios que podem impactar a operação em longo prazo (Liu *et al.*, 2021).

A importância das membranas na MEC vai além da separação física. Elas previnem a difusão de oxigênio do cátodo para o ânodo, que poderia inibir a atividade dos microrganismos eletroativos, além de minimizar a contaminação cruzada entre os compartimentos. Isso garante maior eficiência coulômbica e estabilidade do biofilme, fatores decisivos para o desempenho do sistema (Logan; Regan, 2006).

Além das membranas catiônicas, também existem as membranas de troca aniônica (AEMs), que permitem a passagem de ânions, sendo indicadas para sistemas alcalinos. Entretanto, estas apresentam menor durabilidade e resistência química, limitando seu uso prático em MECs convencionais (Rossi; Logan, 2021). Membranas bipolares e diafragmas porosos são alternativas que têm sido exploradas, mas ainda não são amplamente aplicadas devido a limitações operacionais e de seletividade (Lu *et al.*, 2016).

3.1.2.4 Fonte de alimentação e circuito elétrico

As MECs são um sistema que requer uma fonte externa de energia elétrica para impulsionar a reação de produção de hidrogênio (H_2), a qual não ocorre espontaneamente. Diferentemente das MFCs, nas quais a energia química dos substratos orgânicos é diretamente convertida em energia elétrica, as MECs necessitam de uma tensão adicional, geralmente entre 0,2 e 1,0 V, para superar o potencial termodinâmico da reação catódica de redução de prótons (Logan *et al.*, 2008).

Essa fonte de alimentação deve fornecer corrente contínua (DC) estável e precisa, geralmente proveniente de fontes laboratoriais programáveis ou sistemas autônomos, como painéis solares fotovoltaicos, especialmente em aplicações descentralizadas ou sustentáveis (Kadier *et al.*, 2016). O circuito elétrico da MEC é composto por um fio condutor externo que conecta o ânodo ao cátodo, permitindo o fluxo dos elétrons gerados pela oxidação microbiana

da matéria orgânica no compartimento anódico. Ao mesmo tempo, há a migração de prótons através de uma membrana de troca de prótons ou ponte salina, assegurando o fechamento do circuito e o equilíbrio eletroquímico entre as câmaras (Rozendal *et al.*, 2006).

Para monitoramento e controle em tempo real, o circuito elétrico pode ser acoplado a microcontroladores, como Arduino Uno ou Mega, possibilitando a leitura de variáveis elétricas (tensão, corrente e potência). Esse sistema pode ser conectado via USB a um computador, onde os dados são processados e registrados com o auxílio de softwares de aquisição e análise de dados.

3.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MECs

Em sistemas MECs, os microrganismos eletroativos presentes na câmara anódica oxidam matéria orgânica, liberando elétrons e prótons. Os elétrons são conduzidos por um circuito externo até o cátodo, enquanto os prótons migram através de uma membrana seletiva, onde ocorre a reação de evolução do hidrogênio, convertendo resíduos orgânicos em combustível limpo (Logan *et al.*, 2008).

A oxidação da matéria orgânica por microrganismos eletrogênicos no ânodo é uma etapa para na geração de elétrons nas MECs, que visa a produção de hidrogênio no cátodo. Bactérias dos gêneros *Geobacter* e *Shewanella* destacam-se pela capacidade de oxidar diferentes substratos orgânicos e transferir elétrons ao eletrodo por mecanismos diretos ou mediados (Logan; Regan, 2006). O desempenho desse processo está relacionado à composição do substrato, à diversidade microbiana e às características do eletrodo, conferindo às MECs potencial para a remoção de carga orgânica e o tratamento de efluentes residuais (Logan *et al.*, 2008). A literatura também indica que a disponibilidade de nutrientes e a estabilidade dos parâmetros operacionais influenciam a atividade microbiana e a manutenção do biofilme eletroativo (Logan *et al.*, 2008; Rozendal *et al.*, 2006).

3.2.1 Transferência de elétrons e formação de hidrogênio

A transferência de elétrons é o processo fundamental na conversão da energia química contida na matéria orgânica em energia elétrica e, posteriormente, em hidrogênio molecular nas MECs. Nesse contexto, a oxidação da matéria orgânica ocorre no compartimento anódico, promovida por comunidades microbianas eletroativas que utilizam o eletrodo comoceptor final de elétrons, liberando elétrons e prótons como produtos metabólicos (Rozendal *et al.*, 2006; Logan, 2009).

Os elétrons gerados durante a oxidação microbiana são transferidos ao ânodo e conduzidos por meio de um circuito externo até o cátodo, estabelecendo um fluxo de corrente elétrica mensurável. Esse fluxo é essencial para o acionamento das reações eletroquímicas no compartimento catódico e está diretamente relacionado à atividade metabólica do biofilme e às características elétricas do sistema, como resistência interna e potencial aplicado (Rozendal *et al.*, 2006; Torres *et al.*, 2010).

Paralelamente ao transporte de elétrons, os prótons (H^+) formados no ânodo migram através do eletrólito ou de uma membrana seletiva em direção ao cátodo, garantindo o equilíbrio de cargas do sistema. A eficiência dessa migração influencia diretamente o pH dos compartimentos e o desempenho eletroquímico global da MEC, podendo limitar a taxa de produção de hidrogênio quando ocorrem gradientes excessivos de concentração (Harnisch; Schröder, 2010).

No cátodo, os elétrons provenientes do circuito externo participam das reações de redução, combinando-se com os prótons disponíveis para a formação de hidrogênio molecular, conforme a Equação 1 a seguir:



A cinética dessa reação é dependente do potencial elétrico aplicado ao sistema, das propriedades do material catódico e das condições operacionais, como pH, temperatura e condutividade do meio, sendo a integração eficiente entre os processos biológicos de oxidação no ânodo e as reações eletroquímicas no cátodo, fator determinante para maximizar o rendimento energético e a eficiência de conversão de hidrogênio nas MECs (Call; Logan, 2008; Pant *et al.*, 2012).

3.2.2 Fatores influentes na produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio em MECs é influenciada por diversos fatores que afetam tanto a atividade microbiana quanto às reações eletroquímicas envolvidas. Dentre os parâmetros operacionais, destacam-se a temperatura, pH, potencial aplicado, composição do substrato, tipo e material dos eletrodos, e taxa de alimentação (Kadier *et al.*, 2016).

A temperatura desempenha um papel crucial no metabolismo de microrganismos eletrogênicos, sendo que a faixa mesofílica, geralmente entre 20 e 40 °C, é amplamente utilizada em sistemas bioeletroquímicos. Embora a atividade metabólica seja frequentemente associada a temperaturas próximas de 30 a 35 °C, diversos estudos indicam que consórcios microbianos eletroativos podem manter desempenho operacional estável em condições

ambientais próximas à temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Logan *et al.*, 2008; Torres et al., 2010). Temperaturas fora dessa faixa tendem a reduzir a atividade microbiana e, consequentemente, a eficiência de produção de hidrogênio. Por sua vez, o pH do sistema deve ser mantido próximo à neutralidade ($\approx 6\text{--}8$), uma vez que valores excessivamente ácidos ou alcalinos podem inibir a atividade microbiana, alterar a condutividade do meio eletrolítico e comprometer a estabilidade dos eletrodos, refletindo negativamente no desempenho eletroquímico global da MEC (Rozendal et al., 2006; Pant et al., 2012).

O potencial aplicado é outro fator crítico e deve ser suficiente para superar a sobrepotencial da reação de evolução de hidrogênio, mas sem causar danos aos microrganismos ou ao sistema. O ajuste fino do potencial permite otimizar a produção de hidrogênio e a eficiência energética global do processo (Logan *et al.*, 2008). Associado a esse, a composição do substrato também afeta a produção, já que diferentes resíduos orgânicos possuem concentrações e tipos variados de compostos orgânicos, influenciando a taxa de oxidação e a geração de elétrons. Substratos ricos em carboidratos, por exemplo, tendem a favorecer maior produção de hidrogênio via MECs (Escapa *et al.*, 2016).

3.3 MICRORGANISMOS ELETROGÊNICOS

3.3.1 Principais Espécies

Os microrganismos eletrogênicos convertem a energia química da matéria orgânica em energia elétrica ou produtos de valor agregado, como o hidrogênio, por meio da TEE. Nesse processo, os elétrons resultantes da oxidação de compostos orgânicos são conduzidos ao ânodo via mecanismos diretos ou indiretos (Logan *et al.*, 2008; Lovley, 2006).

A transferência direta ocorre pelo contato físico entre a célula microbiana e o eletrodo, utilizando estruturas condutivas como *pili* e proteínas redox de membrana, especialmente citocromos do tipo c (Lovley, 2006). Esse mecanismo é característico de bactérias do gênero *Geobacter*, em particular *Geobacter sulfurreducens*, reconhecida pela elevada eficiência na condução de elétrons (Lovley, 2006; Torres et al., 2010).

Na via indireta, os elétrons são transportados por mediadores redox solúveis, produzidos endogenamente ou adicionados ao sistema. Espécies como *Shewanella oneidensis* utilizam flavinas como mediadores naturais, o que permite o transporte eletrônico sem contato direto com o eletrodo (Lovley, 2008). Em determinadas condições, alguns microrganismos podem alternar ou combinar ambos os mecanismos, conferindo maior flexibilidade metabólica ao sistema (Pant *et al.*, 2012).

A eficiência dos processos bioeletroquímicos está diretamente relacionada à composição e à atividade da comunidade eletrogênica no biofilme anódico (Torres et al., 2010). Diversas bactérias apresentam capacidade eletrogênica, com destaque para os gêneros *Geobacter*, *Shewanella*, *Desulfuromonas*, *Clostridium* e *Pseudomonas* (Rabaey et al., 2004; Logan et al., 2008). Tais espécies diferenciam-se pelos mecanismos empregados na TEE (Lovley, 2008).

O gênero *Geobacter* destaca-se na via direta, utilizando nanofios bacterianos e citocromos c da membrana externa para estabelecer conexão elétrica com o ânodo (Lovley; Walker, 2019). Além disso, *G. sulfurreducens* é capaz de formar biofilmes densos e altamente condutores, favorecendo o aumento da densidade de corrente (Malvankar; Tuominen; Lovley, 2012).

Espécies de *Desulfuromonas* também exibem TEE direta, com estratégias similares às de *Geobacter* (Lovley, 2006). Paralelamente, *Pseudomonas aeruginosa* e *Aeromonas hydrophila* destacam-se pela produção de fenazinas, que facilitam a transferência de elétrons (Luo et al., 2016). Por fim, o gênero *Clostridium*, conhecido pela capacidade fermentativa e produção de hidrogênio, pode participar da geração de corrente em consórcios microbianos através de mecanismos indiretos ou híbridos (Pant et al., 2010; Park et al., 2001; Jenol et al., 2019).

3.3.2 Biofilmes Microbianos em MECs

Os biofilmes microbianos exercem papel central no desempenho das MECs, especialmente no ânodo, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica e a TEE para o eletrodo (Logan et al., 2006; Lovley, 2008). A formação, a estrutura e a composição desses biofilmes estão diretamente relacionadas à eficiência da remoção da carga orgânica e à produção de hidrogênio (Santoro et al., 2017).

Este processo de formação ocorre de maneira progressiva, envolvendo a adesão inicial de microrganismos à superfície do eletrodo, a formação de microcolônias, a maturação com produção de matriz extracelular polimérica (EPS) e, eventualmente, a dispersão celular (Flemming; Wingender, 2010). O EPS confere estabilidade estrutural ao biofilme, favorece a interação celular e contribui para a organização e funcionalidade das comunidades microbianas eletroativas (Flemming; Wingender, 2010).

A arquitetura do biofilme é heterogênea, apresentando gradientes de pH, potencial redox e disponibilidade de substratos que influenciam as taxas de TEE e o desempenho eletroquímico das MECs (Malvankar; Lovley, 2014; Malvankar et al., 2012). Biofilmes

excessivamente espessos podem impor limitações difusionais ao transporte de substratos, reduzindo a eficiência, enquanto estruturas mais finas e eletricamente conectadas tendem a apresentar menor resistência interna e maior densidade de corrente (Zhu *et al.*, 2014).

No cátodo, embora a reação de evolução de hidrogênio (HER) geralmente seja abiótica, a formação de biofilmes por arqueias metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato pode ocorrer. Isso resulta na competição por elétrons e no desvio do fluxo eletrônico para a produção de metano ou outros subprodutos (Cheng *et al.*, 2009; Call; Logan, 2008).

Fatores operacionais como o material do eletrodo, a composição do efluente, o potencial aplicado e as condições hidrodinâmicas impactam diretamente a condutividade dos biofilmes e a densidade de corrente gerada (Malvankar; Lovley, 2014; Liu *et al.*, 2015). Nesse contexto, estratégias de engenharia de biofilmes têm sido investigadas para otimizar a formação de comunidades eletroativas estáveis e maximizar o desempenho global das MECs (Malvankar; Lovley, 2014; Liu *et al.*, 2015).

3.3.3 Competição Microbiana e Formação de Biofilme

A eficiência das MFCs e das MECs depende da dinâmica da comunidade microbiana no ânodo, sendo moldada pela competição e pela seleção de linhagens eletroativas. O reator atua como um ecossistema onde diferentes grupos metabólicos disputam substratos e aceptores de elétrons. A predominância de vias específicas, modulada por parâmetros como o potencial aplicado e o tipo de substrato, define se os elétrons serão direcionados ao eletrodo ou desviados para rotas metabólicas alternativas (Logan; Regan, 2006; Lovley, 2006).

Um dos principais desafios operacionais é a mitigação da metanogênese. Microrganismos metanogênicos utilizam acetato e hidrogênio para produzir metano (CH_4), o que reduz a fração de elétrons recuperada na forma de corrente elétrica ou hidrogênio gasoso. Para limitar essa rota, utilizam-se estratégias como o ajuste do potencial aplicado, o controle do pH e a redução do TRH, visando favorecer a atividade eletrogênica em detrimento dos competidores (Call; Logan, 2008; Cheng *et al.*, 2009; Logan *et al.*, 2008).

A Tabela 3 apresenta estratégias reportadas na literatura para controle de microrganismos metanogênicos em sistemas bioeletroquímicos.

Tabela 3 – Estratégias de inibição de microrganismos metanogênicos em MFCs e MECs

Estratégia	Mecanismo principal	Efeito esperado
Potencial anódico controlado	Desfavorece termodinamicamente a metanogênese	Aumento da eficiência coulômbica
Aplicação de tensão externa (MEC)	Favorece vias metabólicas eletrogênicas	Redução da produção de CH ₄
pH levemente ácido	Sensibilidade dos microrganismos metanogênicos ao Ph	Supressão do crescimento metanogênico
Uso de inibidores (ex.: BES)	Bloqueio metabólico seletivo	Eliminação temporária da metanogênese
Baixo tempo de retenção hidráulica (TRH)	Menor tempo disponível para microrganismos de crescimento lento	Seleção de microrganismos de crescimento rápido

Fonte: Adaptado de Logan e Regan (2006); Call e Logan (2008); Cheng *et al.* (2009).

A seleção da comunidade eletrogênica em sistemas bioeletroquímicos ocorre gradualmente e é condicionada por parâmetros como o tipo de substrato, o material do eletrodo, o potencial aplicado e o regime de operação.

A predominância dessas linhagens no biofilme anódico favorece a organização de uma matriz eletroativa estável, o que otimiza a condução eletrônica e a estabilidade operacional. Como resultado, observa-se o aumento da densidade de corrente, melhor recuperação de elétrons e ganho de produtividade ao longo do tempo (Lovley, 2006; Torres *et al.*, 2010).

A seleção e o desempenho da comunidade microbiana em sistemas bioeletroquímicos são condicionados por uma rede interdependente de fatores operacionais e estruturais (Rabaey *et al.*, 2004; Logan *et al.*, 2008). O tipo de substrato, por exemplo, define as vias metabólicas predominantes e a disponibilidade de elétrons; contudo, enquanto substratos simples podem elevar a densidade de corrente, moléculas complexas podem limitar a cinética global ou favorecer a produção de subprodutos inibitórios (Pant *et al.*, 2010). Da mesma forma, as propriedades do material do ânodo e o potencial aplicado atuam sinergicamente na interface eletrodo-biofilme: o material influencia a aderência inicial e a transferência eletrônica (Liu *et*

al., 2015), enquanto o potencial fornece a força motriz termodinâmica necessária para selecionar microrganismos eletrogênicos de alta eficiência (Torres et al., 2010; Logan et al., 2008).

É fundamental destacar que os impactos desses fatores na produtividade são sistêmicos e interconectados. A redução da resistência interna, por exemplo, não é um evento isolado, mas uma consequência da maturação do biofilme ao longo do tempo de operação, o que simultaneamente reflete em maiores eficiências coulômbicas e densidades de corrente (Rozendal et al., 2008). Assim, a otimização desses parâmetros visa mitigar a competição microbiana, garantindo que o fluxo de elétrons seja direcionado prioritariamente para a produção de hidrogênio em detrimento de vias competitivas, como a metanogênese, maximizando a conversão energética global do sistema (Logan et al., 2008; Kadier et al., 2014).

3.3.4 Impacto da Composição do Efluente na Comunidade Microbiana

A composição do efluente é um fator determinante para a estrutura da comunidade microbiana, a formação de biofilmes e o desempenho bioeletroquímico das MECs. A natureza e a concentração de compostos orgânicos, nutrientes, sais e inibidores influenciam a seletividade microbiana e a eficiência na produção de bioenergia (Logan *et al.*, 2006; Lovley, 2012). Efluentes de cervejaria, por exemplo, podem ser considerados candidatos promissores para aplicação em sistemas bioeletroquímicos em razão da elevada carga orgânica composta por carboidratos, proteínas e subprodutos fermentativos, além do baixo teor de metais pesados ou compostos tóxicos, características frequentemente associadas a substratos adequados em BES (Escapa et al., 2016). Embora a aplicação direta em MECs ainda seja limitada na literatura, as propriedades físico-químicas desses efluentes são análogas às de substratos orgânicos já reportados para produção de bio-hidrogênio (Pant et al., 2010; Kadier et al., 2014).

Variações na carga orgânica, no pH e na relação carbono/nitrogênio (C/N) alteram o equilíbrio entre microrganismos fermentativos, acetogênicos, metanogênicos e eletrogênicos, impactando a transferência de elétrons e a produção de hidrogênio (Santoro *et al.*, 2017). Efluentes ricos em carboidratos estimulam microrganismos fermentativos que convertem açúcares em ácidos orgânicos e hidrogênio, fornecendo substratos intermediários essenciais para as espécies eletrogênicas (Logan; Regan, 2006; Pant et al., 2010). Por outro lado, o excesso de compostos nitrogenados pode favorecer microrganismos desnitrificantes, que competem pelos elétrons disponíveis e reduzem a eficiência coulômbica do sistema,

desviando o fluxo eletrônico para rotas metabólicas alternativas. Assim, o ajuste entre carbono e nutrientes é fundamental para selecionar comunidades eletroativas eficientes (Call; Logan, 2008).

As comunidades microbianas em sistemas bioeletroquímicos demonstram elevada capacidade de adaptação a variações operacionais e de composição do substrato, reorganizando sua estrutura metabólica conforme as condições ambientais (Lovley, 2008; Pant et al., 2010). Em MECs, essa robustez está associada à modulação de mecanismos de transferência extracelular de elétrons, incluindo a expressão de citocromos do tipo *c* e estruturas condutoras extracelulares, como nanofios bacterianos. Esse processo de seleção favorece microrganismos com maior eficiência metabólica e tolerância a inibidores, refletindo em aprimoramento progressivo do desempenho eletroquímico do sistema ao longo do tempo (Logan et al., 2008; Rozendal et al., 2006).

3.4 FATORES OPERACIONAIS QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM MEC

O desempenho das MECs na produção de hidrogênio é condicionado por fatores operacionais interdependentes que influenciam a atividade microbiana e os processos eletroquímicos. Parâmetros como a composição e carga orgânica do substrato, o tempo de retenção hidráulica (TRH), o potencial elétrico aplicado e as condições ambientais (temperatura, pH e condutividade) atuam de forma multifatorial, afetando desde a oxidação da matéria orgânica até a eficiência catódica e a estabilidade do sistema (Call; Logan, 2008; Escapa et al., 2016). Alterações nesses parâmetros modificam o equilíbrio termodinâmico e cinético das reações, impactando diretamente a formação e a atividade dos biofilmes eletroativos (Escapa *et al.*, 2016).

3.4.1 Composição do Substrato e Carga Orgânica

O substrato, proveniente de efluentes industriais, domésticos ou agrícolas, fornece o material orgânico necessário para a oxidação e transferência de elétrons ao ânodo (Kadier *et al.*, 2014). Compostos facilmente biodegradáveis, como acetato e açúcares simples, favorecem uma produção de hidrogênio estável, enquanto substâncias tóxicas ou recalcitrantes podem inibir a atividade microbiana (Pant et al., 2012).

A disponibilidade de matéria orgânica, expressa pela concentração de DQO, deve ser equilibrada: concentrações baixas limitam o metabolismo eletrogênico, enquanto concentrações excessivas ou cargas orgânicas volumétricas elevadas podem causar a

acidificação do meio e favorecer competidores, como as arqueias metanogênicas, reduzindo a seletividade para o hidrogênio (Santoro et al., 2017; Escapa et al., 2016). Estratégias como a diluição do substrato, o uso de co-substratos e pré-tratamentos visam otimizar essa biodisponibilidade, sendo o monitoramento contínuo da DQO uma tendência para a viabilização comercial das MECs (Escapa et al., 2016).

3.4.2 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

O TRH corresponde ao tempo de permanência do efluente no reator, definido pela razão entre o volume útil do sistema e a vazão de alimentação. Esse parâmetro regula a interação entre os substratos orgânicos e os biofilmes microbianos aderidos ao ânodo, influenciando a transferência de elétrons e a conversão da matéria orgânica em energia (Escapa et al., 2016).

O controle adequado do TRH é essencial para evitar tanto a sobrecarga orgânica quanto a ociosidade da capacidade volumétrica do reator, sendo necessário ajustá-lo em função da degradabilidade do substrato e da carga aplicada (Escapa *et al.*, 2016). TRHs muito curtos podem comprometer a degradação de substratos complexos e a estabilidade do biofilme devido ao arraste de biomassa (*washout*), enquanto tempos excessivamente longos reduzem a produtividade do sistema e podem resultar em acidificação do meio, autólise celular e acúmulo de subprodutos metabólicos indesejáveis (Rozendal *et al.*, 2008).

Em sistemas contínuos, o TRH assume papel central no dimensionamento e na viabilidade operacional das MECs, influenciando diretamente a eficiência energética e os custos operacionais. A otimização desse parâmetro contribui para a estabilidade do processo e para a aplicação da tecnologia em escala real (Escapa *et al.*, 2016).

3.4.3 Potencial Elétrico Aplicado

O potencial aplicado fornece a energia necessária para superar as barreiras termodinâmicas da reação catódica de redução da água, que não ocorre espontaneamente em condições ambientais. A eficiência desse processo está associada à redução do sobrepotencial catódico e das resistências internas do sistema, fatores que influenciam diretamente a produção de hidrogênio (Call; Logan, 2008; Rozendal et al., 2008). Para mitigar essas perdas, utilizam-se eletrodos de alta área superficial e catalisadores alternativos como materiais à base de níquel e cobalto (Selembo; Merrill; Logan, 2010).

Embora a tensão aplicada controle a densidade de corrente, potenciais excessivos podem aumentar as perdas energéticas e favorecer reações competitivas, reduzindo a eficiência coulômbica do sistema. Dessa forma, a maximização da produção de hidrogênio requer o ajuste integrado do potencial com o tempo de retenção hidráulica e a carga orgânica aplicada, buscando o equilíbrio entre a atividade microbiana e a transferência de elétrons no reator (Escapa et al., 2016; Rozendal et al., 2008).

3.4.4 Parâmetros Ambientais do Sistema

Os parâmetros ambientais condicionam o desempenho e a estabilidade das MECs. Variáveis como temperatura, condutividade elétrica e pH influenciam a atividade metabólica dos microrganismos eletroativos, a eficiência das reações eletroquímicas e a integridade do biofilme, refletindo-se na produção de hidrogênio e na eficiência global do sistema (Escapa et al., 2016).

3.4.4.1 Temperatura

A temperatura regula tanto a atividade microbiana quanto a cinética eletroquímica. A maioria das espécies eletroativas apresenta desempenho otimizado entre 30 e 40 °C (Logan *et al.*, 2006). Em temperaturas menores (20 a 25 °C), a produção de hidrogênio persiste, mas com redução na densidade de corrente devido à menor velocidade enzimática (Logan *et al.*, 2006; Santoro *et al.*, 2017). Além dos efeitos biológicos, o frio eleva a resistência interna do sistema, reduzindo a eficiência energética (Torres *et al.*, 2009). Embora microrganismos possam realizar ajustes fisiológicos e genéticos para se adaptar a flutuações térmicas, o controle térmico estável é preferível para manter a constância operacional (Kadier *et al.*, 2016).

3.4.4.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica do eletrólito define a facilidade de migração iônica entre os eletrodos, completando o circuito interno necessário para a transferência de carga. Uma condutividade elevada minimiza a resistência ôhmica, uma das principais fontes de perda energética, impactando diretamente a eficiência do sistema (Torres *et al.*, 2010).

A resistência interna total do sistema compreende componentes ôhmicos, de transferência de massa e de ativação. A parcela ôhmica está relacionada à condutividade do meio, à geometria do reator e à distância intereletródica; logo, a otimização dessas variáveis é

essencial para maximizar a densidade de corrente (Call; Logan, 2008). Estratégias voltadas à redução das perdas ôhmicas incluem o aumento da condutividade do eletrólito e a diminuição da distância entre os eletrodos, fatores amplamente associados à melhoria da condução iônica e ao desempenho eletroquímico do sistema (Rozendal et al., 2008). Ressalta-se que a resistência ôhmica é dinâmica, podendo variar conforme a morfologia do biofilme e as alterações nas propriedades superficiais dos eletrodos, o que reforça a necessidade de monitoramento contínuo (Malvankar; Lovley, 2012).

3.4.4.3 pH

O pH influencia a atividade metabólica dos microrganismos e a integridade do biofilme anódico, sendo geralmente observada melhor performance em condições próximas à neutralidade, para a maioria das comunidades eletrogênicas, resultando em maiores taxas de transferência de elétrons (Logan et al., 2008). Desvios significativos dessa condição tendem a comprometer o desempenho do sistema: ambientes mais ácidos podem reduzir a atividade microbiana, enquanto meios mais alcalinos favorecem a precipitação de sais, como carbonatos e fosfatos, sobre a superfície dos eletrodos, provocando estresse osmótico e instabilidade operacional.

Durante a operação das MECs, é comum ocorrer acidificação local no ânodo, devido à liberação de prótons, e alcalinização no cátodo, pela redução da água. Se não controlado, esse gradiente altera o equilíbrio metabólico e favorece competidores metanogênicos que consomem o hidrogênio produzido (Call; Logan, 2008). Assim, a manutenção do pH próximo à neutralidade é vital para a estabilidade do processo, exigindo práticas de controle rigorosas frente à variabilidade natural dos efluentes.

3.4.5 Geometria da Célula e Configuração dos Eletrodos

A geometria da célula e a configuração dos eletrodos influenciam diretamente o desempenho de sistemas bioeletroquímicos, pois determinam os trajetos de elétrons e íons no interior do reator. Configurações inadequadas podem intensificar perdas ôhmicas, gerar gradientes de concentração e impor limitações difusionais, comprometendo a eficiência eletroquímica do sistema (Rozendal et al., 2008; Santoro et al., 2017).

Nesse contexto, a distância entre os eletrodos constitui um parâmetro crítico, uma vez que o aumento do espaçamento eleva a resistência iônica do eletrólito e reduz a densidade de corrente. Por outro lado, distâncias excessivamente reduzidas podem comprometer a separação funcional entre compartimentos ou favorecer interferências operacionais em sistemas sem membrana. Assim, o desempenho do reator depende do equilíbrio entre a

minimização da resistência interna e a manutenção da estabilidade estrutural e hidráulica do sistema (Call; Logan, 2008; Rozendal et al., 2008).

A orientação e o arranjo espacial dos eletrodos também exercem influência sobre a hidrodinâmica interna e a distribuição do biofilme anódico. Configurações que favorecem o desprendimento e a remoção de bolhas gasosas tendem a reduzir resistências associadas à transferência de massa, enquanto disposições que promovem o acúmulo de gases na superfície do eletrodo podem atuar como barreiras difusionais, limitando o desempenho eletroquímico e a produção de hidrogênio em MECs (Call; Logan, 2008; Santoro et al., 2017).

A otimização desses aspectos estruturais, associada à seleção de materiais com elevada área superficial efetiva, contribui para o aprimoramento da transferência de elétrons, o aumento da densidade de corrente e a melhoria da produtividade energética do sistema, reforçando a viabilidade técnica de aplicações voltadas ao tratamento de efluentes e à geração de energia renovável (Santoro et al., 2017; Escapa et al., 2016).

Tabela 4 – Orientação dos eletrodos sobre o desempenho eletroquímico de MFCs e MECs

Parâmetro	Métrica de Referência	Efeito observado
Distância elevada	> 2 cm	Alta resistência ôhmica devido ao trajeto iônico no eletrólito e membrana.
Distância reduzida	< 1cm	Minimização das perdas de voltagem; ideal para alta densidade de corrente.
Orientação vertical	-	Favorece a ascensão de bolhas (H ₂ no cátodo), reduzindo a resistência por gás.

Fonte: Adaptado de Call e Logan (2008); Rozendal *et al.* (2008); Santoro et al. (2017).

3.5 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO CONTEXTO DA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA

3.5.1 Importância do hidrogênio como vetor estratégico

O hidrogênio tem sido amplamente reconhecido como um vetor energético estratégico no processo de descarbonização das matrizes energéticas globais, sobretudo por possibilitar a substituição gradual de combustíveis fósseis em diferentes setores produtivos. Quando utilizado em células a combustível, o hidrogênio apresenta como principal subproduto o vapor d'água, reduzindo significativamente as emissões de gases de efeito estufa associadas à geração convencional de energia (IEA, 2023; Dincer; Acar, 2015). Nesse cenário, a produção de hidrogênio por meio de MECs destaca-se por associar a geração de energia à valorização

de resíduos orgânicos, promovendo simultaneamente benefícios ambientais e econômicos alinhados aos princípios da economia circular.

Além de sua aplicação direta como combustível, o hidrogênio possui elevada versatilidade energética, podendo ser armazenado por longos períodos e transportado a diferentes escalas, o que o torna um elemento fundamental para a integração de fontes renováveis intermitentes, como a energia solar e eólica. Essa característica contribui para a estabilidade e a segurança do sistema elétrico, especialmente em cenários de alta penetração de energias renováveis (Irena, 2020; Staffell *et al.*, 2019).

No âmbito industrial, o hidrogênio apresenta papel consolidado na síntese de amônia, na produção de metanol e em processos de hidrogenação, com potencial de substituição de rotas baseadas em gás natural, reduzindo a pegada de carbono de cadeias produtivas estratégicas. Adicionalmente, no setor de transportes e na geração distribuída de energia, o uso de células a combustível movidas a hidrogênio tem se mostrado uma alternativa promissora para veículos, sistemas estacionários e aplicações portáteis, contribuindo para a diversificação da matriz energética e para a mitigação de impactos ambientais (Dincer; Acar, 2015; Staffell *et al.*, 2019).

Nesse contexto, a produção descentralizada de hidrogênio a partir de resíduos orgânicos, como proposto pelas MECs, apresenta potencial adicional ao reduzir custos logísticos, promover o tratamento de efluentes e estimular o desenvolvimento regional sustentável. Assim, o hidrogênio consolida-se não apenas como um combustível alternativo, mas como um elemento estruturante de sistemas energéticos resilientes e de baixo carbono.

3.5.2 Vantagens da produção de hidrogênio na MEC comparada a outros processos

As MECs apresentam vantagens em relação a tecnologias convencionais de produção de hidrogênio, como a reforma a vapor do gás natural, a eletrólise da água e os processos fermentativos. Diferentemente desses métodos, as MECs possibilitam a utilização direta de resíduos orgânicos e efluentes como fonte de energia, associando simultaneamente a geração de hidrogênio ao tratamento de resíduos e à redução de impactos ambientais (Logan *et al.*, 2008; Santoro *et al.*, 2017). Além disso, o processo ocorre, em geral, em condições próximas à temperatura e pressão ambiente, o que contribui para a redução do consumo energético e dos riscos operacionais associados a processos industriais de alta temperatura e pressão (Dincer; Acar, 2015).

Outro diferencial das MECs reside na possibilidade de operação com tensões aplicadas inferiores às requeridas na eletrólise convencional da água, uma vez que parte da energia necessária à oxidação do substrato é fornecida pelo metabolismo microbiano. Em termos teóricos, o potencial mínimo requerido para a geração de hidrogênio a partir do acetato é reduzido; entretanto, valores práticos mais elevados são normalmente necessários para superar perdas ôhmicas e limitações cinéticas do sistema (Rozendal et al., 2008; Cheng; Logan, 2007). Dessa forma, o desempenho energético das MECs pode tornar-se competitivo em condições operacionais específicas, especialmente quando associado ao tratamento de efluentes orgânicos.

A possibilidade de utilização de diferentes substratos orgânicos, incluindo resíduos agroindustriais e domésticos, confere elevada flexibilidade operacional à tecnologia (Santoro et al., 2017). Adicionalmente, a configuração modular dos reatores favorece a implementação de unidades descentralizadas de produção de hidrogênio, promovendo o aproveitamento local de resíduos e a integração com estratégias de geração distribuída de energia. Essas características reforçam o potencial das MECs como alternativa promissora no contexto de tecnologias emergentes para produção sustentável de hidrogênio (Tabela 5).

Tabela 5 – Comparação entre MECs e outras tecnologias de produção de hidrogênio

Ref.	Parâmetros	Célula de Eletrólise Microbiana (MEC)	Eletrólise Convencional da Água	Reforma a Vapor do Gás Natural (SMR)	Fermentação Escura
1	Fonte de energia	Resíduos orgânicos e efluentes+ energia elétrica	Água + energia elétrica	Gás natural (CH ₄)	Resíduos orgânicos e açúcares
2	Condições de operação	Temperatura e pressão ambiente (~25–35 °C, 1 atm)	Temperatura mesofílica (30–40 °C)	Alta temperatura (700–1000 °C) e pressão elevada	Temperatura mesofílica (30–40 °C)
3	Faixa de tensão aplicada (V)	0,8–1,5	1,8–2,0	-	-
4	Eficiência energética (%)	70–85	60–70	65–75	30–50
5	Custo energético estimado (kWh/Nm ³ H ₂)	0,5–1,0	3,5–4,5	2,5–3,0	~2,0
6	Escalabilidade	Modular, descentralizada	Alta, mas centralizada	Alta, industrial	Limitada

Fonte: (1) – Logan et al. (2008); Santoro *et al.* (2024); (2) – Logan *et al.* (2008); Dincer e Acar (2015); IEA (2019); (3) – Rozendal et al. (2008); Cheng e Logan (2007); (4) – Kadier et al. (2016); Santoro et al. (2017); (5) – Logan et al. (2008); Kadier et al. (2016); (6) – Santoro et al. (2017); Logan et al. (2008).

3.6 PERFIL TECNOLÓGICO DOS EFLUENTES DE CERVEJARIA

Os efluentes provenientes da indústria cervejeira caracterizam-se por elevada carga orgânica, grande volume gerado e composição favorável ao tratamento biológico, o que os torna amplamente estudados em sistemas de remoção de matéria orgânica e recuperação energética. Trata-se de um efluente complexo e heterogêneo, cuja composição varia de acordo com a etapa do processo produtivo, tipo de matéria-prima empregada e práticas de limpeza industrial (Fillaudeau; Blanpain-Avet; Daufin, 2006; Olajire, 2012).

As principais fontes de geração de efluentes em cervejarias estão associadas às etapas de brassagem, fermentação, filtração e higienização de equipamentos, contribuindo para a presença de açúcares residuais, leveduras, álcoois, detergentes e compostos ácidos ou alcalinos. Essa diversidade resulta em variações significativas nos parâmetros físico-químicos e microbiológicos do efluente ao longo do ciclo produtivo (Fillaudeau; Blanpain-Avet; Daufin, 2006; Simate et al., 2011).

De modo geral, esses efluentes apresentam concentrações expressivas de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, pH variando de levemente ácido a neutro e temperaturas moderadas, condições que tendem a favorecer o crescimento microbiano. Os valores de sólidos suspensos totais podem ultrapassar 1.000 mg L^{-1} , enquanto a presença de carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos reforça o potencial biodegradável do substrato em processos biológicos e bioeletroquímicos (Olajire, 2012; Simate et al., 2011).

A variabilidade composicional desses efluentes impõe desafios operacionais, exigindo monitoramento constante de parâmetros como pH, temperatura, condutividade elétrica e concentração de matéria orgânica, a fim de assegurar estabilidade microbiológica e eficiência no tratamento. Diferenças sazonais, alterações na formulação da bebida e variações no regime de limpeza podem impactar diretamente o desempenho de sistemas biológicos de tratamento (Olajire, 2012).

Os teores de matéria orgânica são comumente expressos por meio da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que frequentemente apresentam valores elevados em efluentes brutos de cervejaria, com DQO variando tipicamente entre 2.000 e 6.000 mg L^{-1} e DBO acima de 1.000 mg L^{-1} , evidenciando alta biodegradabilidade e potencial para processos de conversão biológica de energia

(Fillaudeau; Blanpain-Avet; Daufin, 2006; Simate et al., 2011). Essa complexidade é evidenciada nos dados da Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização físico-química típica de efluentes brutos de cervejaria

Ref.	Parâmetro Físico-Químico	Faixa	Implicação para a MEC
1	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2.000 a 6.000 mg/L	Alta carga de substrato (doadores de elétrons) para a produção de H ₂
2	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	1.000 a 3.600 mg/L	Alta biodegradabilidade da matéria orgânica, favorecendo os microrganismos eletrogênicos
3	Sólidos Suspensos Totais (SST)	200 a 1.500 mg/L	O excesso pode dificultar a transferência de massa e a estabilidade do reator
4	Nitrogênio Total (N)	20 a 100 mg/L	Nutriente essencial para o crescimento e manutenção do biofilme eletroativo
5	Fósforo Total (P)	5 a 25 mg/L	Nutriente essencial para o crescimento e manutenção do biofilme eletroativo
6	pH	4,0 a 7,5	Tende a ser ligeiramente ácido; requer monitoramento e controle para otimizar o desempenho da MEC (ideal neutro)
7	Temperatura	18 a 40°C	A temperatura elevada pode ser aproveitada, mas precisa de controle para evitar desnaturação enzimática

Fonte: Adaptado e consolidado de Simate et al. (2011); Olajire (2012); Fillaudeau, Blanpain-Avet e Daufin (2006).

A literatura destaca a elevada biodegradabilidade de efluentes agroindustriais como uma característica fundamental para sua aplicação em processos biológicos e bioeletroquímicos, uma vez que a presença de compostos orgânicos facilmente assimiláveis favorece a atividade de microrganismos eletroativos e a eficiência da conversão bioeletroquímica (Pant et al., 2010; Kadier et al., 2016).

Essa característica está associada à composição típica desses efluentes, geralmente rica em açúcares residuais, etanol, proteínas e ácidos orgânicos oriundos das etapas produtivas e de limpeza industrial, resultando em uma matriz orgânica complexa, porém altamente degradável. Embora a aplicação direta de efluentes de cervejaria em MECs ainda seja pouco explorada na literatura, suas propriedades físico-químicas assemelham-se a substratos já avaliados experimentalmente em sistemas de produção de hidrogênio, como glicose, acetato e

efluentes vinícolas ou de destilarias, o que indica potencial de aplicação (Escapa et al., 2016; Rozendal et al., 2008).

Estudos experimentais demonstram que MECs apresentam desempenho variável quando alimentadas com diferentes tipos de efluentes reais, incluindo resíduos vinícolas, águas residuais domésticas e efluentes agroindustriais. De modo geral, observa-se que a complexidade do substrato influencia diretamente a taxa de produção de hidrogênio, a eficiência coulômbica e a estabilidade do biofilme eletroativo. Trabalhos conduzidos em escala laboratorial e piloto indicam que efluentes ricos em ácidos graxos voláteis e açúcares simples tendem a favorecer maiores taxas de eletro-hidrogênese, enquanto matrizes mais complexas exigem maior tempo de adaptação microbiana e controle operacional mais rigoroso (Cheng; Logan, 2007; Call; Logan, 2008; Cusick et al., 2011).

Vale destacar que a elevada variabilidade na composição de efluentes agroindustriais demanda estratégias robustas de adaptação microbiana e controle operacional, uma vez que compostos potencialmente inibidores, como fenóis e álcoois em altas concentrações, podem comprometer a atividade eletrogênica (Pant et al., 2010; Kadier et al., 2016). Além disso, a estabilidade do biofilme eletroativo e a eficiência de transferência de elétrons ao longo do tempo permanecem como pontos críticos que necessitam de investigação contínua (Escapa et al., 2016).

Nesse cenário, inovações como o desenvolvimento de sistemas de controle automatizado e monitoramento remoto baseados em microcontroladores e sistemas computacionais integrados representam caminhos promissores para ampliar a confiabilidade operacional e a eficiência das MECs. Paralelamente, políticas ambientais mais rigorosas e o crescente interesse industrial têm intensificado o incentivo à adoção dessas tecnologias (IEA, 2023).

3.7 VIABILIDADE ECONÔMICA

O potencial de comercialização das MECs depende da viabilidade econômica em escalas piloto e industrial. Embora resultados laboratoriais apresentem altas taxas de conversão de hidrogênio e remoção de DQO, a replicação desse desempenho em grandes volumes permanece desafiadora (Logan, 2008). A escalabilidade exige reatores de geometria otimizada, materiais de baixo custo e padronização de projetos para atrair investimentos (Rozendal et al., 2008).

Os custos concentram-se em eletrodos, membranas e na demanda energética para a tensão externa. Contudo, o uso de resíduos como substrato reduz gastos operacionais em

comparação aos métodos convencionais de produção de hidrogênio (Santoro et al., 2017; Rozendal et al., 2008). Paralelamente, a tecnologia favorece a economia circular ao integrar o tratamento de efluentes à geração de energia limpa (Santoro *et al.*, 2017).

A superação das limitações técnicas, aliada à avaliação econômica e ambiental integrada, é fundamental para a implementação em larga escala, especialmente no setor de efluentes cervejeiros (Logan, 2008; Rozendal et al., 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

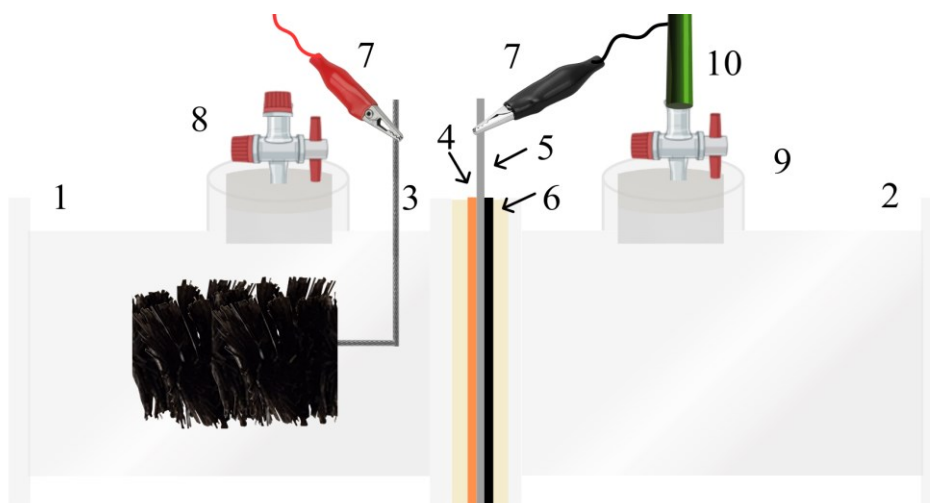
4.1 PROJETO E CONFIGURAÇÃO DA MEC

As MECs foram configuradas para o tratamento de efluentes de cervejaria, adotando a remoção de matéria orgânica e a produção de hidrogênio como indicadores centrais de desempenho. O protocolo experimental permitiu correlacionar a carga orgânica aplicada à eficiência global do sistema e à geração de biogás.

Os experimentos foram conduzidos utilizando duas MECs de configuração de câmara dupla, representadas na Figura 2. Cada câmara possui um volume útil de 140 mL por compartimento, totalizando um volume operacional de 280 mL. A separação física entre os compartimentos anódico e catódico é realizada por uma membrana de troca catiônica (modelo CMI-7000S, Membranes International), responsável pela migração seletiva de cátions e manutenção do gradiente eletroquímico. Ambos os canais são preenchidos com eletrodos de material condutor, estruturados para a fixação do biofilme microbiano e a facilitação da transferência de elétrons.

A instrumentação do sistema compreende o uso de gasômetros para a coleta e medição do hidrogênio gerado, permitindo o monitoramento contínuo da produção gasosa. Os reatores foram integrados a um sistema automatizado de aquisição de dados, que será detalhado no item 4.1.3.

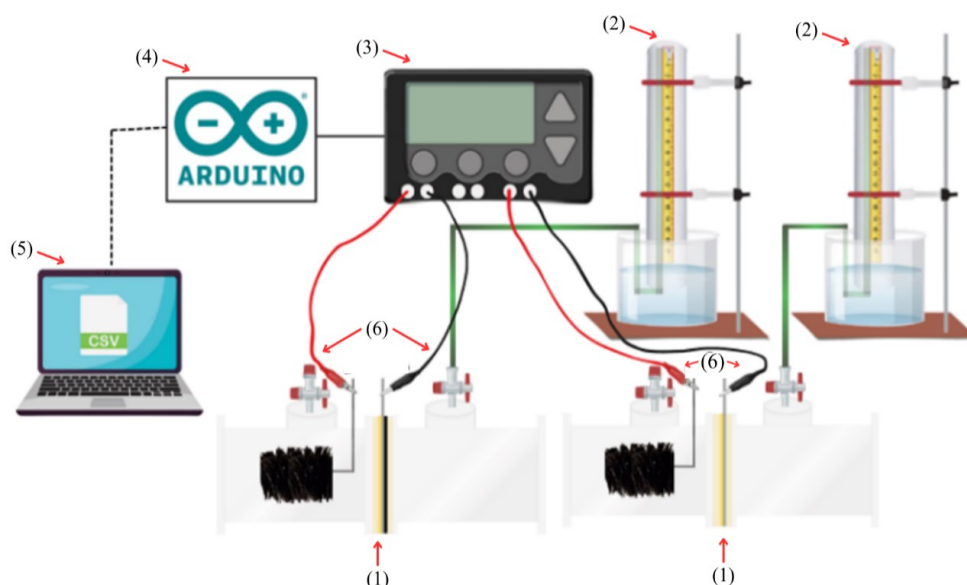
Figura 2 - Configuração esquemática das MECs utilizadas neste trabalho



Fonte: Autor (2026). (1) – Câmara anódica, (2) – Câmara catódica, (3) – Eletrodo anódico, (4) – Membrana de troca iônica, (5) – Coletor de corrente, (6) – Eletrodo catódico, (7) – Jacarés para conexão do circuito elétrico, (8) – Entrada e saída do compartimento anódico, (9) – Saída do compartimento catódico, (10) – Mangueira de gás conectada ao gasômetro.

A representação do aparato experimental utilizado neste estudo está apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática do sistema experimental utilizado.



Fonte: Autor (2026). (1) - Biocélulas combustíveis; (2) - Gasômetro; (3) - Fonte de alimentação; (4)-Microcontrolador Arduino Uno®; (5) – Notebook; (6) - Circuito elétrico.

4.1.1 Eletrodos

Foram desenvolvidos diferentes tipos de eletrodos para o compartimento anódico e catódico das MECs, visando a eficiência do sistema bioeletroquímico. No compartimento anódico, foram confeccionadas duas escovas de fibra de carbono, uma para cada reator. Cada escova foi montada utilizando dois segmentos de 15 cm de arame de aço inox (SS 304, diâmetro 1,2 mm) (Telas Rocha LTDA, Brasil) e 1,5 metros de fibra de carbono (24K-TEX 1600), que foram cortados em pedaços de 4 cm.

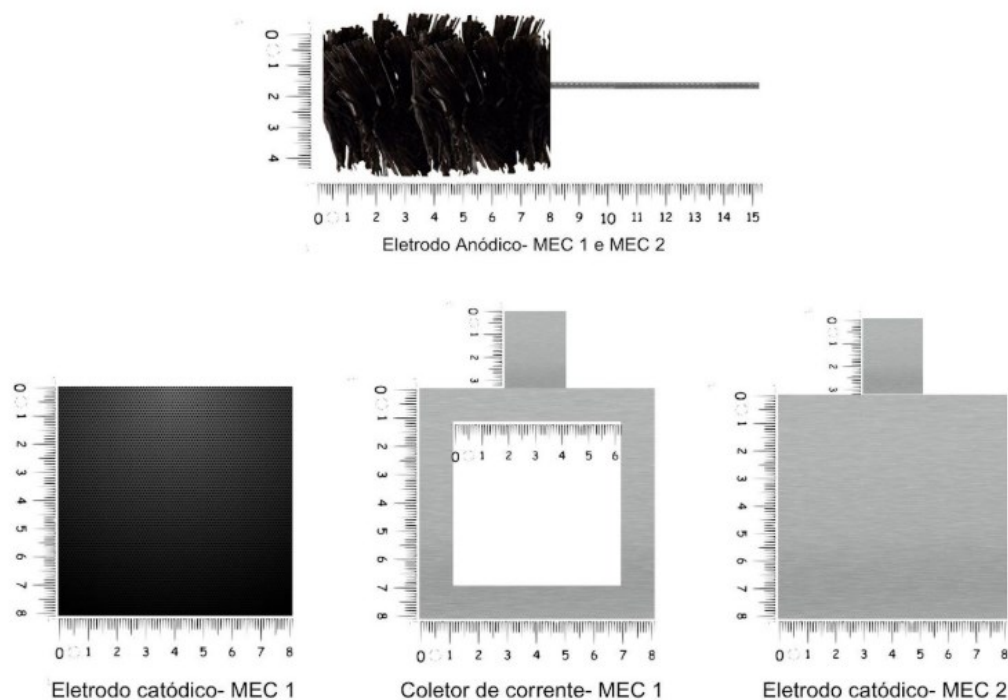
Para melhorar o desempenho eletroquímico, os eletrodos anódicos passaram por um pré-tratamento envolvendo limpeza com solvente orgânico e tratamento térmico em mufla, visando o aumento da área superficial ativa e a melhor adesão do biofilme microbiano. Inicialmente, foram imersos em acetona para remoção de impurezas superficiais e, posteriormente, aquecidos em mufla a 500 °C durante 30 minutos, de acordo com o procedimento descrito por Feng et al. (2010).

No compartimento catódico, foram utilizados materiais distintos para cada MEC. Em um dos reatores, denominado MEC1, o eletrodo catódico foi confeccionado com tecido de carbono recoberto com platina (0,4 mgPt/cm²). O tecido de carbono utilizado possui como base o carbono Vulcan XC-72R (d50 60,0 nm), enquanto a platina aplicada segue o padrão

NVC (d50 3,0 nm). Além disso, o difusor de gás empregado foi o modelo ELAT1400W, com espessura de 360 μm , fornecido pela DE NORA North America - USA. Para otimizar a condução elétrica e garantir uma conexão com o circuito externo, foi adicionada uma moldura de aço inoxidável ao eletrodo, atuando como coletor de corrente e promovendo maior estabilidade no contato elétrico.

No segundo reator (MEC2), o eletrodo catódico foi fabricado a partir de uma tela metálica de aço inoxidável SS 304 mesh 200 (Telas Rocha LTDA, Brasil), uma alternativa mais econômica e amplamente disponível. Além de servir como eletrodo, a tela metálica também desempenhou a função de coletor de corrente, permitindo uma distribuição uniforme da corrente elétrica. Ambos os eletrodos catódicos foram recortados com dimensões detalhadas na Figura 4.

Figura 4 - Eletrodos anódicos e catódico (medida em centímetros)



Fonte: Autor (2026).

4.1.2 Membrana

Os compartimentos anódico e catódico de cada MEC foram separados por uma membrana de troca catiônica (CMI-7000S, Membranes International) com dimensões de 8,0 cm x 8,0 cm. Conforme as especificações do fabricante, a membrana é constituída por uma matriz de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, funcionalizada com grupos sulfônicos,

que promovem a condução seletiva de cátions entre os compartimentos anódico e catódico, assegurando a manutenção do fluxo iônico e a continuidade do circuito eletroquímico.

Antes da instalação nos reatores, as membranas passaram por um processo de ativação com o objetivo de assegurar seu adequado desempenho durante a operação das MECs. Esse procedimento consistiu na imersão das membranas em solução de NaCl a 5% por 12 horas, etapa adotada para estabilização iônica inicial e redução da resistência interna do sistema durante a fase de partida.

4.1.3 Fonte de Alimentação e Circuito Elétrico

A operação da MEC exige o fornecimento externo de energia para potencializar as reações eletroquímicas e viabilizar a produção de hidrogênio no cátodo. Para isso, foi utilizada uma fonte de alimentação ajustada inicialmente para fornecer uma tensão constante de 1,0 V, a qual foi posteriormente elevada para 1,5 V ao longo da operação, de modo a avaliar o comportamento do sistema sob diferentes níveis de energia aplicada. Além disso, com o objetivo de analisar a tendência do desempenho eletroquímico ao longo do tempo operacional e identificar possíveis padrões de variação, foi realizada uma regressão dos valores de tensão (1,25V; 1V e 0,75V) monitorados durante a operação, permitindo uma interpretação quantitativa do comportamento do sistema em cada condição operacional.

O monitoramento dos parâmetros eletroquímicos da MEC foi realizado com o auxílio de uma placa Arduino Uno (Arduino, Itália) acoplada a um protoboard interligados a um notebook. A interface com o notebook ocorreu por meio de conexão serial USB, sendo a aquisição dos dados programada no ambiente de desenvolvimento integrado do Arduino (IDE), utilizando a linguagem C. Além disso, foi empregada uma resistência externa de 10 Ω para o cálculo da corrente elétrica gerada nos reatores.

O protocolo de gerenciamento de dados consiste no armazenamento automático das informações em arquivos de formato CSV, visando a integridade e a rastreabilidade das variáveis. O sistema foi configurado para monitorar a tensão, a corrente, a potência elétrica e a temperatura em intervalos regulares de um minuto, garantindo a continuidade do monitoramento. Ao final, estes dados foram processados e analisados para avaliar o desempenho eletroquímico das MECs.

4.2 SUBSTRATOS E MEIO DE CULTIVO

4.2.1 Efluente de Cervejaria

O efluente industrial utilizado como substrato foi obtido junto à Cervejaria Santa Catarina, localizada em Forquilha, Santa Catarina. A amostragem ocorreu em 17 de dezembro de 2024, empregando-se em bombonas de polietileno com capacidade de 10 L. Os recipientes foram devidamente vedados para assegurar a estanqueidade e a preservação das características físico-químicas da matriz durante o transporte em temperatura ambiente até o laboratório, onde o armazenamento definitivo foram iniciadas imediatamente após a chegada.

O protocolo de pré-processamento consistiu na peneiração de 10 L de efluente bruto para a remoção de frações sólidas grosseiras e detritos provenientes do processo fabril. Visando a padronização do substrato e a estabilidade das condições de carga orgânica aplicadas ao sistema bioeletroquímico, o volume total foi fracionado em duas condições de armazenamento.

Uma parcela de 5 L foi mantida sob refrigeração a 4 °C para caracterização analítica imediata e alimentação inicial dos reatores, enquanto o volume remanescente foi submetido ao congelamento a -20 °C, garantindo a integridade da composição orgânica para etapas posteriores do experimento. Este procedimento de estabilização térmica e física precedeu a introdução do efluente nas MECs, permitindo o monitoramento preciso da carga orgânica inicial e do desempenho do tratamento.

4.2.1.1 Análises de caracterização

A caracterização físico-química do efluente de cervejaria foi conduzida no Laboratório de Biotecnologia Ambiental (e-biotech), pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A Tabela 7 resume os parâmetros analisados, os métodos de referência empregados e os instrumentos ou técnicas aplicadas para cada determinação.

Tabela 7- Parâmetros físico-químicos e métodos utilizados.

Parâmetro	Método de Referência	Procedimento / Equipamento
pH	APHA, 2017- Método 4500-H ⁺ B	Medição com pHmetro de bancada Quimis Q-402M
Condutividade elétrica	APHA, 2017- Método 2510 B	Medição com pHmetro/condutivímetro de bancada Quimis Q402M
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	APHA, 2005	Colorimetria com refluxo fechado e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Nitrato (NO ₃ ⁻)	Cataldo <i>et al.</i> , 1975	Método do ácido salicílico com leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	Jeong, 2013	Determinação espectrofotométrica em espectrofotômetro Hach DR5000
Ácidos voláteis totais (AVT)	APHA, 2017	Titulação ácido-base com vidrarias volumétricas
Sólidos totais (ST), voláteis (STV) e fixos (STF)	APHA, 1995	Secagem em estufa Quimis Q-317M33 (105 °C) e calcinação em mufla Quimis Q-318M24 (550 °C)

Fonte: Autor (2026).

Todos os parâmetros foram analisados em duplicata e os valores foram registrados em planilhas eletrônicas para posterior tratamento estatístico e avaliação da adequação do efluente como substrato eletroativo.

4.2.2 Composição do Meio Sintético

O meio sintético foi utilizado exclusivamente na etapa de partida e aclimatização do sistema em modo MFC, visando favorecer o crescimento de comunidades microbianas eletroativas e garantir condições padronizadas para a formação do biofilme anódico (Logan et al., 2006). Essa formulação forneceu fontes adequadas de carbono, nitrogênio, fósforo, tamponante e micronutrientes essenciais ao metabolismo microbiano inicial. De acordo com a Tabela 8 a seguir:

Tabela 8 - Composição do meio sintético.

Nutriente	Função no Meio	Concentração (g·L ⁻¹)
NaHCO ₃	Tamponante	2
NaCH ₃ COO	Fonte de carbono e elétrons	1,68
(NH ₄) ₂ SO ₄	Fonte de nitrogênio	0,24
NaH ₂ PO ₄	Tamponante	5,87
Na ₂ HPO ₄	Fonte de fósforo	1,18
Extrato de levedura	Vitaminas e oligoelementos	0,05
	Micronutriente / cofator	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	enzimático	0,1
KCl	Micronutriente	0,1
	Micronutriente / manutenção de	
NaCl	íons	0,1
	Micronutriente / cofator	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	enzimático	0,1
	Micronutriente / cofator	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	enzimático	0,1
	Micronutriente / cofator	
MnCl ₂ ·4H ₂ O	enzimático	0,005
	Micronutriente / cofator	
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	enzimático	0,001

Fonte: Adaptado de Langbehn, (2023).

4.3 INÓCULOS E COMUNIDADE MICROBIANA

4.3.1 Fonte do Inóculo

A fonte do inóculo para o experimento foi lodo ativado proveniente de uma estação de tratamento de esgoto sanitário (CASAN, Florianópolis-SC), utilizado devido à sua diversidade microbiana. O lodo foi peneirado para remover partículas maiores e, em seguida, submetido a agitação mecânica para garantir uma distribuição homogênea dos microrganismos, o qual seguiu para a caracterização de acordo com os parâmetros e métodos a seguir (Tabela 9).

Tabela 9 - Caracterização do inóculo

Análise	Método
pH	APHA (2017) – Método 4500-H ⁺ B
Condutividade	APHA (2017) – Método 2510 B
Série de Sólidos	APHA (1995)
DQO solúvel	APHA, 2005
DQO Total	APHA, 2005

Fonte: Autor (2026)

4.3.2 Enriquecimento do biofilme eletroativo

Para favorecer a adaptação dos micro-organismos ao meio de cultivo proveniente do efluente de cervejaria, inicialmente foi preparada uma mistura contendo 20% de lodo ativado e 80% de meio sintético relacionado ao volume do reator. Essa solução foi utilizada como inóculo em uma MFC de câmara única.

A MFC consistia em um único compartimento, equipado com eletrodos de escova de carbono no ânodo e aço inox no cátodo, separados por uma membrana de troca iônica. O cátodo permanecia exposto ao ar ambiente, atuando como acceptor final de elétrons. O sistema foi operado em modo batelada, com volume útil de 500 mL, temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e TRH de 48 h.

Durante a operação, a tensão gerada pela célula foi monitorada continuamente por meio de um circuito eletrônico acoplado a um microcontrolador Arduino. Paralelamente, realizaram-se análises físico-químicas a cada dois dias, incluindo pH, condutividade elétrica e DQO. As determinações dessas análises seguiram as metodologias e equipamentos detalhados anteriormente na Tabela 8.

A formação e estabilização do biofilme no ânodo foi conduzida por meio de aclimação gradual. Nos quatro primeiros dias, o sistema recebeu alimentação diária com meio sintético, favorecendo a adesão microbiana aos eletrodos e o estabelecimento inicial da comunidade. Em seguida, adotou-se um regime de renovação parcial do líquido a cada quatro dias, substituindo-se 250 mL por meio sintético fresco, sem descarte inicial do lodo suspenso.

Após cerca de 24 d dessa fase preliminar, iniciou-se a introdução do efluente de cervejaria. A primeira substituição consistiu em uma mistura contendo 10% de efluente e 90% de meio sintético. Nessa etapa, o lodo em suspensão permaneceu no sistema, e posteriormente passou-se a descartar o excesso de biomassa em suspensão iniciado no 34º dia de operação. A

proporção de efluente aumentou gradualmente, acompanhando a adaptação do consórcio microbiano.

A fase de transição e adaptação ao efluente de cervejaria foi mantida de forma progressiva ao longo do período de enriquecimento, sendo observada por 39 d. Ao término desse processo, os microrganismos estavam totalmente aclimatados ao meio real, permitindo a continuidade dos ensaios e a operação das MECs.

4.4 OPERAÇÃO DAS MECs

A operação das MECs teve início após a formação do biofilme microbiano na MFC usada como etapa preparatória. Os eletrodos previamente inoculados foram transferidos para as MECs, permitindo que o sistema já fosse iniciado com microrganismos aclimatados.

Na fase de *start-up*, cada MEC foi operada em modo de batelada, utilizando um volume total de 140 mL no compartimento anódico. Esse volume era composto por 20 mL de efluente de cervejaria e 120 mL de água destilada, resultando em uma concentração inicial de DQO de 1 g/L. No cátodo, empregou-se uma solução tampão fosfato 50 mM, ajustada para pH 7, garantindo condições adequadas de operação, conforme descrito por Call; Logan, (2008).

Durante os primeiros oito dias de operação, a carga orgânica inicial de 1 g DQO/L·dia possibilitou a remoção de aproximadamente 80% da DQO. Apenas após atingir esse patamar, os reatores passaram a operar de forma contínua, recebendo uma carga reduzida de 0,5 g DQO/L·dia. Essa redução foi realizada pela adição gradual de efluente de cervejaria sem diluição, considerando que a DQO média do efluente bruto era de 12,480 g/L. O TRH foi fixado em 25 d, adotando-se alimentação manual diária, com retirada e reposição de 5,6 mL de líquido por dia para manter o volume e a homogeneidade do conteúdo.

Após o período inicial com 0,5 g DQO/L·dia, a operação seguiu com a aplicação progressiva de cargas maiores de matéria orgânica. Os reatores foram alimentados com Cargas orgânicas volumétricas crescentes de 0,75; 1,0; 1,5 e 2,0 g DQO/L·dia, sempre que a remoção observada fosse superior a 80%. A metodologia de alimentação permaneceu consistente entre as etapas, ajustando-se apenas o volume de efluente necessário para atingir a carga desejada.

Os tempos de retenção hidráulica correspondentes a cada concentração aplicada, calculados a partir da DQO do efluente de 12,480 g/L, estão apresentados na Tabela 10, a seguir:

Tabela 10 – Tempos de retenção hidráulica (TRH) para diferentes cargas orgânicas.

Carga Orgânica (g/L.d)	TRH (d)	Volume adicionado (mL/d)
0,5	25	5,6
0,75	17	8,24
1	12	11,67
1,5	8	17,5
2	6	23,33

Fonte: Autor (2026).

O potencial elétrico aplicado aos reatores foi definido em 1,0 V na condição de 0,5 g/L·d e posteriormente elevado para 1,5 V. Esse valor está de acordo com estudos que indicam a faixa entre 0,6 e 1,5 V como adequada para a maximização da evolução de hidrogênio em MECs (Cheng; Logan, 2007; Rozendal et al., 2008; Kadier et al., 2016).

O experimento foi conduzido em temperatura ambiente variando em torno de 25 ± 2 °C. O pH do efluente foi ajustado para 7,0 com bicarbonato de sódio, assegurando condições favoráveis ao consórcio microbiano e à estabilidade operacional (Logan et al., 2008; Rozendal et al., 2008).

O monitoramento experimental incluiu medições de DQO consumida, amônia, pH, condutividade elétrica, produção de hidrogênio no cátodo e geração de corrente elétrica. A alimentação diária foi ajustada conforme a carga orgânica aplicada em cada fase, visando manter a estabilidade operacional e favorecer a adaptação gradual do biofilme às diferentes concentrações de matéria orgânica.

4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DAS MECs

4.5.1 Avaliação Físico-Química

O desempenho do tratamento biológico nas MECs foi avaliado por meio do monitoramento da matéria orgânica, expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO), bem como das concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), pH e condutividade elétrica. Esses parâmetros físico-químicos foram acompanhados com o objetivo de compreender as variações do ambiente anódico e sua relação com o desempenho eletroquímico do sistema.

As determinações analíticas seguiram os métodos padronizados descritos anteriormente na Tabela 7, contemplando procedimentos colorimétricos e eletroquímicos reconhecidos na literatura para análises de águas residuárias. As medições de DQO e nitrogênio amoniacal foram realizadas exclusivamente no compartimento anódico, enquanto pH e condutividade elétrica foram monitorados in situ ao longo da operação dos reatores.

As coletas e análises foram realizadas três vezes por semana durante todo o período experimental, possibilitando o acompanhamento contínuo da estabilidade operacional das MECs. A partir dos dados obtidos, foram calculadas as eficiências de remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal, utilizadas como indicadores complementares ao desempenho eletroquímico.

A eficiência de remoção de DQO foi calculada segundo a Equação 2, a seguir:

$$DQO_{\varepsilon}(\%) = \frac{DQO_I - DQO_f}{DQO_I} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

em que:

- DQO_I = concentração inicial de DQO no compartimento anódico ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
- DQO_f = concentração final de DQO no compartimento anódico ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

De forma análoga, a eficiência de conversão de amônia foi obtida pela Equação 3, a seguir:

$$N - NH_4^+(\%) = \left(\frac{N - NH_{4,i}^+ - N - NH_{4,f}^+}{N - NH_{4,i}^+} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (3),}$$

em que:

- $N - NH_{4,i}^+$ = concentração inicial de nitrogênio na forma amoniacal ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
- $N - NH_{4,f}^+$ = concentração final de nitrogênio na forma amoniacal ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

4.5.2 Ensaios Cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de compreender o perfil de remoção da matéria orgânica nas MECs, determinar as velocidades de degradação do substrato e avaliar se diferentes condições de carga orgânica influenciam essas variáveis.

As cinéticas foram conduzidas a cada troca de carga orgânica, após estabilização do sistema. Cada ensaio teve duração equivalente a um ciclo operacional, durante o qual foram coletadas amostras em intervalos regulares para a determinação da DQO, de acordo com o método padrão (APHA, 2012).

Os dados de concentração de DQO ao longo do tempo foram ajustados a três modelos cinéticos distintos: ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. O modelo de primeira ordem foi representado pela Equação 4, a seguir:

$$\frac{dC}{dt} = K_1 C \quad \text{Eq. (4),}$$

cuja solução analítica é:

$$\ln \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = K_1 t \quad \text{Eq. (5),}$$

em que:

- C_0 é a concentração inicial de DQO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),
- C_t a concentração em um tempo t (d) e
- K_1 a constante de velocidade de primeira ordem (d^{-1}).

O modelo de ordem zero foi descrito por:

$$C_t = C_0 - K_0 t \quad \text{Eq. (6),}$$

onde:

- K_0 representa a taxa de remoção constante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

Já o modelo de segunda ordem foi expresso como:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + K_2 t \quad \text{Eq. (7),}$$

sendo:

- K_2 a constante cinética de segunda ordem ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

Os parâmetros cinéticos (K_0 , K_1 e K_2) foram estimados por regressão linear simples, utilizando o coeficiente de determinação (R^2) como critério de qualidade do ajuste. O modelo de primeira ordem tende a representar de forma mais consistente os processos em MECs durante fases de estabilização do biofilme eletroativo, aspecto considerado nas análises dos resultados.

4.5.3 Avaliação Eletroquímica

O desempenho eletroquímico das MECs foi monitorado a partir da medição contínua da tensão elétrica (EMEC, V) entre os eletrodos, parâmetro considerado um dos principais indicadores da atividade bioeletroquímica.

A partir dos valores de tensão, foram calculados os seguintes parâmetros:

- a) Corrente elétrica (I):

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Eq. (8),}$$

em que:

- V é a tensão (mV) entre os eletrodos e
- R a resistência externa (Ω).

- b) Potência elétrica (P):

$$P = V \cdot I \quad \text{Eq. (9),}$$

a potência foi expressa em miliwatts (mW).

- c) Densidades de corrente (Equação 10) e de potência (Equação 11):

$$j = \frac{I}{V \cdot R} \quad \text{Eq. (10),}$$

$$p = \frac{P}{V \cdot R} \quad \text{Eq. (11),}$$

em que:

- j é a densidade de corrente ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-3}$),
- p a densidade de potência ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-3}$) e
- V^R é o volume útil do compartimento anódico.

4.5.3.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para caracterizar o comportamento eletroquímico global do sistema e avaliar qualitativamente a resistência interna das células. Os ensaios foram realizados em potenciostato portátil (PalmSens4), no modo potenciostático, aplicando varredura de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz com amplitude de 5 mV.

Os espectros de Nyquist obtidos foram analisados de forma qualitativa, a partir da interpretação do formato das curvas e da extensão dos arcos semicirculares, permitindo inferir tendências relacionadas à resistência ôhmica e aos processos de transferência de carga.

4.5.3.2 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) foi aplicada com o objetivo de investigar o comportamento eletroativo do biofilme presente nos eletrodos. Os ensaios foram conduzidos em potenciostato no modo de varredura entre -0,7 V e +0,3 V (vs. Ag/AgCl), com taxa de varredura de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

As curvas voltamétricas obtidas possibilitaram identificar picos de oxidação e redução relacionados às reações redox microbianas e à atividade de mediadores eletrogênicos.

4.5.4 Rendimento de Conversão de Hidrogênio

A avaliação da eficiência de conversão de hidrogênio nas MECs é essencial para compreender a viabilidade técnica e energética do processo, uma vez que permite correlacionar o desempenho eletroquímico com a efetiva produção de gás. Para este estudo, a determinação do rendimento foi realizada com base em parâmetros eletroquímicos monitorados continuamente e nos volumes de gás produzidos em cada ciclo operacional, seguindo metodologias propostas por Logan *et al.* (2008)

4.5.4.1 Produção Total de Hidrogênio

A produção de hidrogênio foi monitorada experimentalmente por meio de um gasômetro de deslocamento de água acoplado ao reator, possibilitando a quantificação do

volume de gás acumulado (mL). Os valores obtidos foram corrigidos para condições normais de temperatura e pressão (CNTP), de acordo com a Equação 12, a seguir:

$$V_{H_2,CNTP} = V_{H_2} \times \left(\frac{P-P_v}{P_0} \right) \times \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad \text{Eq. (12),}$$

em que:

- $V_{H_2,CNTP}$ corresponde ao volume de hidrogênio em CNTP (mL);
- V_{H_2} é o volume medido no gasômetro (mL);
- P é a pressão atmosférica local (atm);
- P_v é a pressão de vapor da água na temperatura da medição (atm);
- T é a temperatura absoluta (K);
- $P_0 = 1 \text{ atm}$
- e $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

4.5.4.2 Rendimento Coulômbico (Coulombic Efficiency – CE)

O rendimento coulômbico (CE) representa a fração da carga elétrica total, proveniente da oxidação da matéria orgânica no ânodo, que é efetivamente recuperada como corrente elétrica no circuito. Essa eficiência foi calculada segundo a Equação 13, a seguir:

$$CE(\%) = \frac{\int I(t)dt}{F \cdot b \cdot \Delta DQO \cdot V_R} \times 100 \quad \text{Eq. (13),}$$

onde:

- $I(t)$ é a corrente em função do tempo (A);
- F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- b é o número de elétrons transferidos por mol de substrato (por exemplo, 4 mol e^- /mol de acetato);
- ΔDQO corresponde à remoção de DQO ($\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$);
- e V_R é o volume útil do reator (L).

4.5.4.3 Eficiência de Conversão de Hidrogênio

A eficiência de recuperação de hidrogênio foi analisada em dois aspectos complementares: a eficiência catódica (η_{Cat}) e a eficiência global de conversão ($\eta_{Overall}$)

A eficiência catódica expressa a fração da carga elétrica transferida ao cátodo que resultou efetivamente na formação de hidrogênio, conforme a Equação 14, a seguir:

$$\eta_{cat} = \frac{2.F.nH_2}{\int I(t)dt} \times 100 \quad \text{Eq. (14),}$$

em que:

- nH_2 corresponde ao número de mols de H_2 produzidos,
- F é a constante de Faraday (96485 C.mol^{-1})
- $\int I(t)dt$ representa a carga elétrica total transferida ao sistema, expressa em coulombs (C).

A eficiência global de conversão, por sua vez, considera simultaneamente a eficiência catódica e o rendimento coulômbico (CE), refletindo a eficiência global do sistema na conversão da matéria orgânica em hidrogênio. Esse parâmetro foi calculado conforme a Equação 15 a seguir:

$$\eta_{Overall} = CE. \eta_{cat} \quad \text{Eq. (15).}$$

4.5.4.4 Rendimento Energético

O rendimento energético (η_E) representa a fração da energia elétrica aplicada ao sistema que foi efetivamente convertida em energia química na forma de hidrogênio (H_2). Esse parâmetro é fundamental para avaliar o desempenho global das células de eletrólise microbiana, pois relaciona diretamente o consumo energético com a produção de gás combustível.

O rendimento energético foi determinado com base no poder calorífico inferior (PCI) do hidrogênio, conforme a Equação 16, a seguir:

$$\eta_E = \frac{E_{H_2}}{E_{input}} \times 100 \quad \text{Eq. (16),}$$

em que:

- E_{H_2} corresponde à energia associada ao hidrogênio produzido (J);
- E_{input} corresponde à energia elétrica total fornecida ao sistema (J).

A energia recuperada na forma de hidrogênio foi calculada a partir do número de mols produzidos durante o ciclo experimental (n_{H_2}) e do poder calorífico inferior do gás, conforme:

$$E_{H_2} = n_{H_2} \cdot PCI_{H_2} \quad \text{Eq. (17),}$$

sendo:

- PCI_{H_2} o poder calorífico inferior do hidrogênio, adotado como aproximadamente como $PCI_{H_2} \approx 237 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A energia elétrica aplicada ao sistema E (*input*) foi obtida pela integração do produto entre tensão e corrente ao longo do tempo operacional, conforme:

$$E_{input} = \int V(t) \cdot I(t) dt \quad \text{Eq. (18),}$$

Em que:

- $V(t)$ é a tensão aplicada ao sistema ao longo do tempo (V);
- $I(t)$ é a corrente elétrica medida durante a operação (A);
- t corresponde ao tempo de operação (s).

Dessa forma, o valor de ηE foi expresso em percentual, permitindo quantificar a eficiência de aproveitamento da energia elétrica fornecida para produção de hidrogênio nas MECs avaliadas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

As comunidades microbianas presentes nas MECs foram avaliadas quanto à sua morfologia e composição, com o objetivo de investigar possíveis modificações na comunidade microbiana associadas às condições operacionais do sistema. Para a realização das análises, amostras de cada reator foram coletadas ao final do experimento, quando as MECs estavam operando sob carga orgânica de 2 g/L·d. As amostras foram preparadas de acordo com os requisitos específicos de cada técnica analítica, conforme descrito a seguir.

4.6.1 Morfologia

A morfologia das comunidades microbianas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio eletrônico TESCAN VEGA

(filamento de tungstênio), disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC).

O preparo das amostras seguiu a metodologia descrita por Ferreti (2009), baseada no procedimento inicialmente proposto por Nation (1983) e adaptado por Varesche *et al.* (1997). Inicialmente, as amostras foram centrifugadas a 7.500 rpm por 15 min, visando a obtenção de um pellet homogêneo. Após o descarte do sobrenadante, foi adicionada uma solução contendo tampão fosfato $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 7,3) e glutaraldeído, na proporção de 97,5:2,5 (v/v), em volume entre cinco e oito vezes superior ao volume do pellet.

Em seguida, as amostras foram acondicionadas a $4,0^\circ\text{C}$ por 12 h, permitindo a fixação das células. Posteriormente, foram realizadas lavagens com tampão fosfato $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 7,3), mantendo as amostras em contato com a solução por 30 min, procedimento repetido por três vezes.

Na sequência, foi realizada a etapa de desidratação gradual, com adição sucessiva de etanol nas concentrações de 50%, 70%, 80%, 90% e 95%, permanecendo em cada concentração por 10 min. Ao final, foi adicionado etanol 100% por 10 min, repetindo-se esse procedimento três vezes, garantindo a completa desidratação do material.

Após essa etapa, realizou-se uma segunda fixação utilizando fita de carbono dupla face, com adição de hexametildisilazano (HMDS) sobre a amostra fixada. Em seguida, as amostras foram secas a 30°C por 2 h e recobertas com ouro para posterior análise no microscópio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONDIÇÕES INICIAIS DO PROCESSO

5.1.1 Caracterização do efluente de cervejaria

Os resultados da caracterização físico-química encontram-se sintetizados na Tabela 11, evidenciando um meio rico em matéria orgânica e nutriente, com características favoráveis à aplicação em células de eletrólise microbiana.

Tabela 11 – Caracterização físico-química do efluente de cervejaria utilizado como substrato

Parâmetro	Valores obtidos	Unidade
pH	5,57	–
Condutividade elétrica	537	$\mu\text{S/cm}$
Sólidos Totais (ST)	1,79	g/kg
Sólidos Totais Fixos (STF)	0,23	g/kg
Sólidos Totais Voláteis (STV)	1,56	g/kg
Demanda Química Oxigênio Solúvel (DQOS)	12.480	mg/L
Demanda Química Oxigênio Total (DQOT)	14.896	mg/L
N-Nitrato	9,92	mg/L
N-amoniacal	52,92	mg/L
Ácidos voláteis totais (AVT)	480	mg/L

Fonte: Autor (2026).

Conforme registrado na Tabela 11, o efluente de cervejaria apresentou pH ácido (5,57) e baixa condutividade elétrica (537 $\mu\text{S/cm}$). Essa baixa condutividade indica um meio composto predominantemente por espécies fracamente ionizadas, como açúcares residuais e ácidos orgânicos provenientes do processo fermentativo. Essas condições impõem um ambiente desfavorável às bactérias eletroativas, submetendo-as a condições de estresse metabólico. Em síntese, a baixa força iônica e a reduzida alcalinidade do efluente limitam a mobilidade de cargas no meio líquido, resultando no aumento da resistência ôhmica do sistema. Vale destacar que, em sistemas bioeletroquímicos, a combinação de pH ácido e baixa condutividade, segundo Logan (2008), pode comprometer tanto a estabilidade do gradiente eletroquímico quanto a eficiência do transporte iônico entre os eletrodos.

É interessante destacar que a neutralidade do pH é amplamente recomendada na literatura para favorecer o equilíbrio microbiológico em sistemas bioeletroquímicos, sendo aplicada neste trabalho por meio da adição de bicarbonato de sódio. Essa relação também é discutida por Logan (2008) como fundamental para a manutenção da atividade eletrogênica e para a estabilidade operacional de sistemas bioeletroquímicos. A adição de bicarbonato demonstrou elevação da condutividade de 537 $\mu\text{S/cm}$ para valores superiores a 4000 $\mu\text{S/cm}$, conforme monitoramento experimental.

A elevada DQOT (14.896 mg/L), associada ao fato de a fração solúvel representar a maior parte da composição (84%), indica que a matéria orgânica encontra-se

predominantemente na forma de compostos fragmentados, de baixa massa molar e elevada biodisponibilidade. Sob a ótica físico-química, essa característica favorece a transferência de massa por difusão, devido à maior área de contato entre a superfície do biofilme anódico e os fragmentos orgânicos presentes no meio, potencializando a taxa de oxidação eletrogênica (Logan et al., 2006). Vale destacar que a elevada carga orgânica observada é consistente com descrições da literatura que classificam efluentes cervejeiros como matrizes altamente biodegradáveis e com elevado potencial de recuperação energética em sistemas bioeletroquímicos (Fillaudeau; Blanpain-Avet; Daufin, 2006; Olajire, 2012).

A análise dos sólidos revelou domínio dos STV (1,56 g/kg), enquanto a STF foi de 0,23 g/kg, indicando que a matéria particulada observada é majoritariamente orgânica e, portanto, suscetível à degradação biológica, o que converge com os valores elevados de DQO solúvel (12.480 mg/L) e reforça sua aptidão para processos de conversão bioeletroquímica. Associado a isso, a presença de AVT (480 mg/L) confirma a existência de intermediários metabólicos parcialmente oxidados, como acetato e propionato, os quais apresentam potencial redox favorável à oxidação anódica e são amplamente reconhecidos como substratos preferenciais de microrganismos eletroativos em sistemas bioeletroquímicos (Cheng; Logan, 2007; Rozendal et al., 2008).

No que se refere aos nutrientes, as concentrações de nitrogênio amoniacal (52,92 mg/L) e nitrato (9,92 mg/L) indicam disponibilidade adequada de nitrogênio para a manutenção do metabolismo microbiano. No contexto avaliado, a baixa concentração de nitrato é particularmente relevante, uma vez que esse íon pode atuar como aceptor alternativo de elétrons, desviando o fluxo eletrônico do ânodo e reduzindo a eficiência coulômbica do sistema (Rabaey; Verstraete, 2005; Logan et al., 2006).

5.1.2 Caracterização do inóculo

A caracterização físico-química do lodo ativado foi realizada previamente à etapa de enriquecimento do biofilme, considerando parâmetros essenciais para interpretação do desempenho inicial do sistema, tais como pH, condutividade elétrica e série de sólidos (ST, STF e STV). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12, a seguir:

Tabela 12 – Caracterização físico-química do inóculo (lodo ativado) utilizado no enriquecimento do biofilme eletroativo.

Parâmetro	Valor	Unidade
pH	7,8	–
Condutividade elétrica	2439	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Sólidos Totais (ST)	2,72	g/L
Sólidos Totais Fixos (STF)	0,68	g/L
Sólidos Totais Voláteis (STV)	2,04	g/L
Fração volátil (STV/ST)	75	%

Fonte: Autor (2026).

O pH registrado do inóculo, foi de 7,8, esse valor indica um meio levemente alcalino, condição que favorece a estabilidade das comunidades microbianas eletroativas e heterotróficas envolvidas na oxidação anódica. É relevante salientar que valores próximos à neutralidade é um grande aliado na manutenção e desenvolvimento dos organismos eletrogênicos, pois minimizam gradientes excessivos de prótons no interior do biofilme, reduzindo limitações difusionais e evitando a acidificação localizada da interface biofilme–eletrodo. A literatura estabelece que o equilíbrio ácido-base do microambiente é determinante para a adesão celular e a organização estrutural do biofilme nas fases iniciais de colonização (Logan; Regan, 2006; Logan, 2008; Logan; Rabaey, 2012). Nesse sentido, variações abruptas para faixas de pH mais ácidas podem induzir uma acidificação localizada no biofilme, promovendo estresse fisiológico e reduzindo a atividade eletrogênica (Torres et al., 2008).

A condutividade elétrica mostrou valores elevados, do inóculo de 2439 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o qual representa uma significativa concentração de íons dissolvidos, característica típica de lodos ativados. Sob essa perspectiva, de acordo com Logan, (2008) a condutividade observada é favorável para um acoplamento mais eficiente entre as reações bioquímicas de oxidação e os processos eletroquímicos no ânodo, em síntese, resultando em melhores condições iniciais de desempenho do sistema, haja vista que em sistemas bioeletroquímicos, essa propriedade está diretamente associada à redução da resistência ôhmica do eletrólito e a manutenção do fluxo eletrônico no circuito externo.

Quanto à série de sólidos, o inóculo apresentou concentração ST de 2,76 g/L , sendo 2,04 g/L correspondentes aos STV e 0,68 g/L aos STF. A predominância da fração volátil (75%) indica uma elevada proporção de biomassa orgânica potencialmente ativa no inóculo, o que é desejável para processos de enriquecimento de biofilme, pois favorece o

estabelecimento e colonização inicial da superfície do eletrodo anódico, fator determinante para a formação de biofilmes robustos, capazes de sustentar a oxidação da matéria orgânica e a transferência de elétrons ao eletrodo ao longo do tempo. A fração fixa, embora minoritária, contribui para a estabilidade física do lodo e para a retenção de biomassa no sistema, atuando como suporte inerte para agregação microbiana (Rabaey *et al.*, 2004; Logan, 2008; Torres *et al.*, 2008).

5.1.3 Dinâmica de Aclimação e Enriquecimento do Biofilme (MFC)

A evolução da remoção de matéria orgânica e o enriquecimento do biofilme anódico foram monitorados através do perfil da DQO e da eficiência de remoção (Figuras 5 e 6), correspondentes às MFCs 1 e 2, respectivamente. Nas etapas iniciais do processo observa-se uma fase de adaptação provável de fase lag, durante os primeiros 20 dias seguidos de operação observou-se uma nova fase de transição caracterizada por oscilações na eficiência de remoção, que variou em torno de 40% a 60%. Esse comportamento sugere uma fase de sucessão ecológica no ânodo, onde microrganismos fermentativos e respiratórios estão competindo pelo substrato disponível. Segundo Logan *et al.*, 2006, isto resulta em uma instabilidade inicial, e reflete a adaptação de possíveis consórcios microbianos ao regime de TEE, processo em que o ânodo passa a atuar como o acceptor final de elétrons predominante.

Nesse contexto, é importante salientar que o período de *start-up* foi conduzido em modo MFC, configuração utilizada para promover a seleção natural e a aclimatização das bactérias eletroativas (BEA) antes da aplicação de potencial externo. Durante essa fase, as BEA devem desenvolver mecanismos de contato direto (via citocromos de membrana externa) ou indireto (via mediadores ou nanofios) com a superfície sólida do eletrodo para utilizar o ânodo como receptor final de elétrons. Somente após a estabilização da geração de corrente em modo MFC é que o sistema é transicionado para o modo MEC, garantindo que o biofilme esteja maduro o suficiente para responder aos incrementos de tensão aplicada.

Na Figura 6 (MFC 2), nota-se uma redução mais acentuada da DQO de saída logo após o 5º dia. Esse fato deve-se, provavelmente, a uma colonização anódica mais célere quando comparada à MFC 1. Entre os dias 10 e 20, as flutuações observadas são coerentes com as variações na DQO de entrada, indicando que o biofilme ainda não possuía robustez suficiente para suportar variações bruscas de carga orgânica.

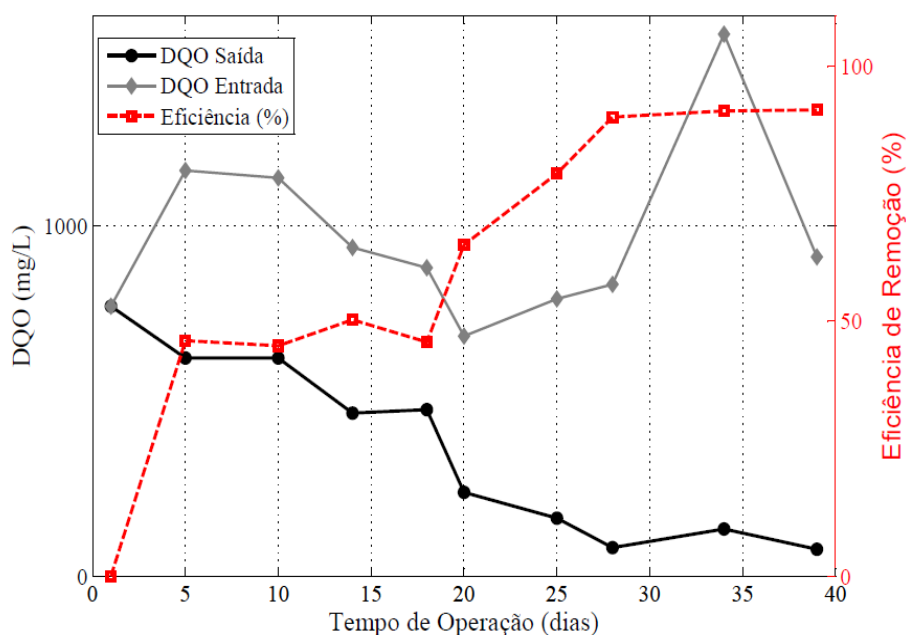
A partir do 25º dia, verifica-se uma mudança de regime cinético promissora. As curvas de eficiência, que atingiram patamares superiores a 85% em ambos os reatores, indicam a consolidação de um biofilme maduro. A Figura 5, destaca-se devido a certa robustez da MFC

1 no dia 34. mesmo diante de um aumento expressivo na DQO de entrada (>1500 mg/L), a DQO de saída permaneceu estável em valores reduzidos, resultando em uma eficiência próxima a 92%. Esses comportamentos são compatíveis com a literatura que descreve a maturação de biofilmes anódicos consolidando a oxidação da matéria orgânica e estabilizando o desempenho do sistema (Logan et al., 2006; Santoro et al., 2017).

Nesse sentido, é válido destacar que a maturação do biofilme promove estabilidade mecânica e favorecem o estabelecimento de microambientes condutivos no interior da matriz biológica (Flemming; Wingender, 2010). Outro ponto observado no decorrer do dia 34 foi o descarte do excesso de biomassa em suspensão, o que pode ter contribuído para a mitigação de perdas por rotas metabólicas paralelas, como a metanogênese e a fermentação não eletrogênica. Esse comportamento é coerente com a literatura que indica que a redução da biomassa suspensa tende a diminuir a competição por substrato e direcionar o fluxo de carbono para vias metabólicas associadas ao ânodo, favorecendo a recuperação de elétrons e a estabilidade operacional do sistema (Logan, 2008).

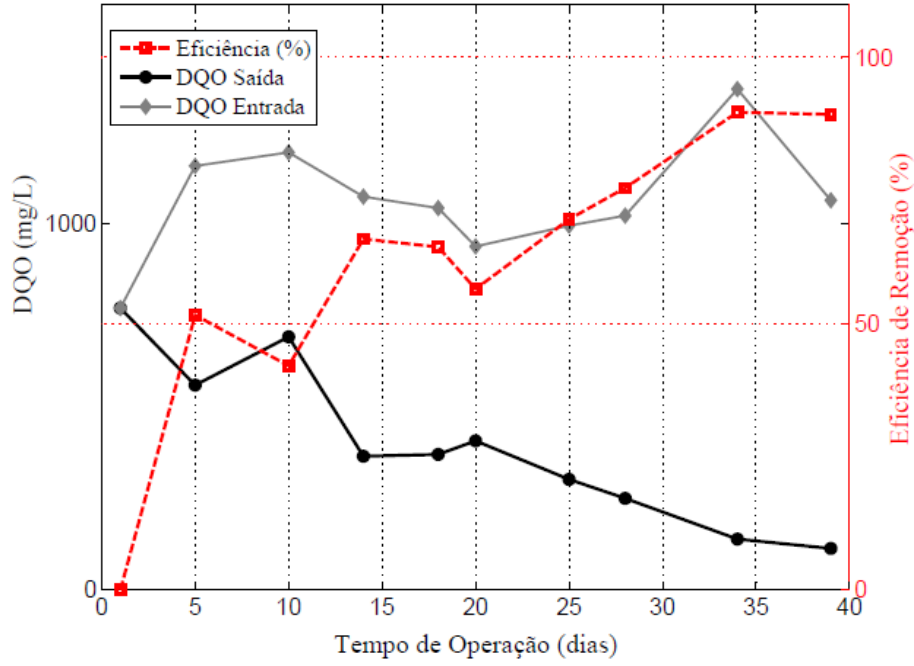
Nas Figuras 5 e 6, no dia 39, a sinergia das eficiências para níveis elevados (aprox. 90% para MFC 1 e 88% para MFC 2) sugere que as condições operacionais foram eficazes para o desenvolvimento de um consórcio microbiano.

Figura 5 - Remoção de DQO e eficiência de remoção na MFC 1



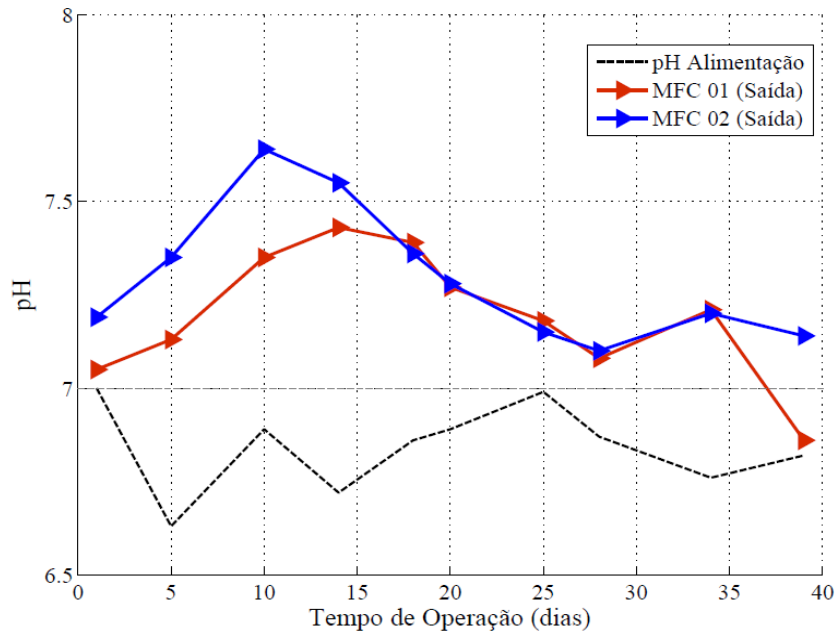
Fonte: Autor (2026).

Figura 6 - Remoção de DQO e eficiência de remoção na MFC 2

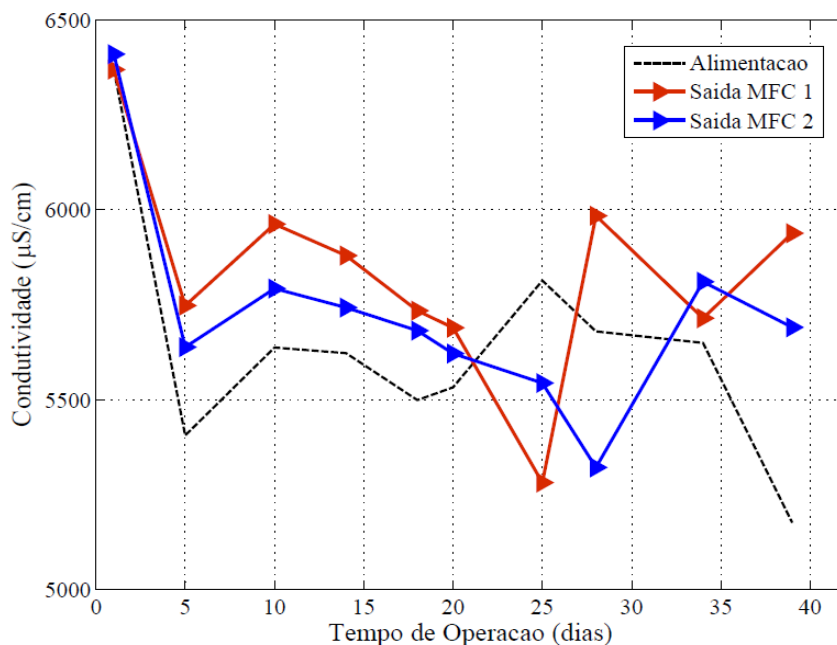


Fonte: Autor (2026).

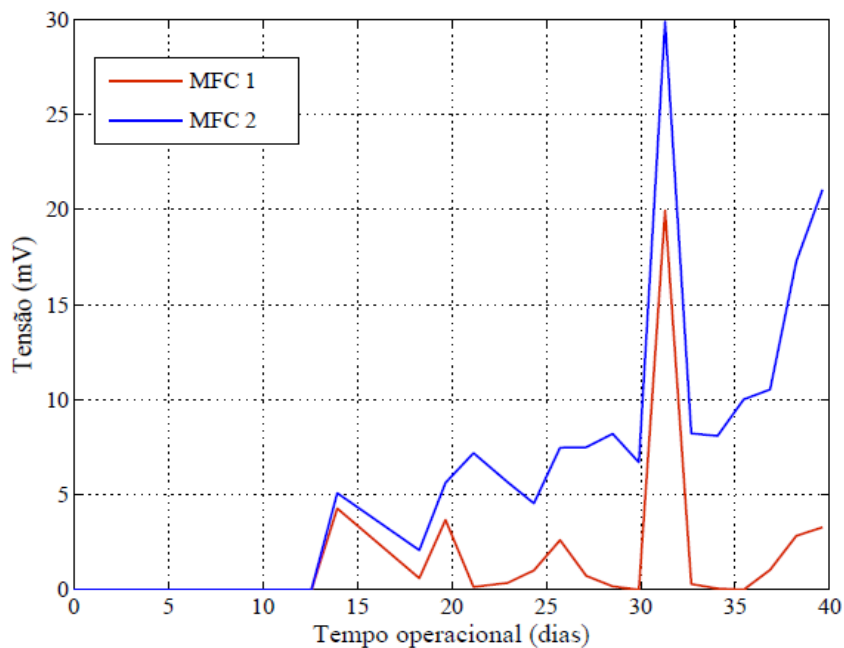
Figura 7 - Monitoramento do pH nas MFCs



Fonte: Autor (2026).

Figura 8 - Monitoramento da condutividade iônica nas MFCs

Fonte: Autor (2026).

Figura 9 - Perfil de tensão ao longo do tempo operacional nas MFCs

Fonte: Autor (2026).

Por sua vez, o monitoramento do pH ao longo dos 40 dias de operação revelou um perfil relativamente estável em parcela significativa do período experimental, conforme ilustrado na Figura 7. Observou-se que os efluentes das MFCs 01 e 02 mantiveram-se predominantemente na faixa de 7,1 a 7,6, situando-se consistentemente acima dos valores

registrados na alimentação, que oscilaram entre 6,6 e 7,0. Esse fenômeno de alcalinização relativa do efluente sugere que o sistema operou com capacidade de tamponamento eficaz, uma vez que a oxidação anaeróbica de substratos orgânicos no ânodo resulta na liberação contínua de elétrons e prótons (H^+). O acúmulo local desses prótons na interface biofilme–eletrodo pode gerar gradientes de pH que elevam a resistência interna do sistema e limitam a cinética das reações eletroquímicas, fenômeno amplamente discutido em sistemas bioeletroquímicos (Rozendal et al., 2008).

Entre o 5º e o 15º dia, houve uma variação nos valores de pH de saída, com picos de 7,6 na MFC 02. De acordo com Logan et al. (2006), este período representa a fase de aclimatização e seleção do biofilme, na qual a flutuação de parâmetros físico-químicos reflete a competição por substrato e a organização da comunidade microbiana antes de atingir o estado estacionário de geração de corrente.

A partir do dia 25, observa-se a tendência de convergência e estabilização do pH em torno de 7 - 7,3. Esta estabilidade demonstra indícios da maturação do biofilme, haja vista que um biofilme estruturado tende a estabelecer um equilíbrio entre a produção metabólica de prótons e sua difusão para o eletrólito. Ao final do monitoramento, a leve redução no pH da MFC 1 (dia 39), em comparação à MFC 2, correlaciona-se com a elevada remoção de matéria orgânica atingida pelo reator, a qual foi superior a 90%.

Por sua vez, a condutividade Figura 8 manteve-se na faixa de 5500 a 6000 $\mu S/cm$, valores superiores aos registrados na alimentação após o 5º dia de operação. Este acréscimo na condutividade do efluente em relação ao afluente é indicativo da mineralização da matéria orgânica e da liberação de espécies iônicas durante o metabolismo microbiano no ânodo. Dessa forma, a manutenção de uma condutividade elevada é importante para reduzir as perdas por resistência interna. Como discutido por Logan (2008), valores de condutividade adequados são determinantes para a eficiência de conversão eletroquímica, garantindo que o transporte iônico não se torne o fator limitante da densidade de corrente.

A estabilidade observada na condutividade, associada à manutenção do pH próximo à neutralidade (Figura 7), é um indicativo de um ambiente favorável para o desenvolvimento do biofilme eletroativo. Mesmo diante de oscilações na condutividade da alimentação especialmente as quedas abruptas registradas nos dias 25 e 39, as MFCs demonstraram capacidade de tamponamento iônico, mantendo níveis que favorecem a redução da resistência ôhmica global.

No que se refere à tensão (Figura 9), durante os primeiros 13 dias o sinal elétrico permaneceu em níveis inexpressivos, refletindo a fase de adesão e colonização primária, na qual o metabolismo microbiano ainda não se encontra efetivamente acoplado ao eletrodo. Segundo Logan (2008), esse período de latência é fundamental para que a comunidade microbiana passe por uma seleção funcional, favorecendo microrganismos eletroativos capazes de realizar a transferência extracelular de elétrons em detrimento de rotas fermentativas ou metanogênicas puras.

A partir do dia 13, o surgimento de sinal elétrico mensurável indicou a formação de uma interface bioeletroquímica funcional entre o biofilme e o ânodo, processo associado ao crescimento de microrganismos aderidos e à estabilização do consórcio. A MFC 2 apresentou um desenvolvimento eletrogênico mais acentuado que a MFC 1, atingindo picos de tensão próximos a 30 mV no 31º dia. Esse incremento máximo de tensão coincidiu com a estabilização do pH e da condutividade (Figuras 7 e 8), indicando que a homogeneidade das condições físico-químicas no interior do reator favoreceu o processo. Em sistemas operados com efluentes complexos, Rozendal et al. (2008) destacam que a estabilidade operacional ao longo do tempo constitui um indicativo de resiliência do biofilme eletroativo frente a variações do meio.

De acordo com Santoro et al. (2017), o desempenho do biofilme previamente condicionado é fator determinante para a eficiência de conversão energética em sistemas bioeletroquímicos. Assim, os resultados indicam que o enriquecimento de 40 dias foi efetivo para consolidar um biofilme estável, refletido pelas elevadas eficiências de remoção de DQO e pela manutenção de condições físico-químicas adequadas ao longo do período.

5.2 DESEMPENHO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES NAS MECs

5.2.1 Desempenho de Remoção de DQO nas MECs

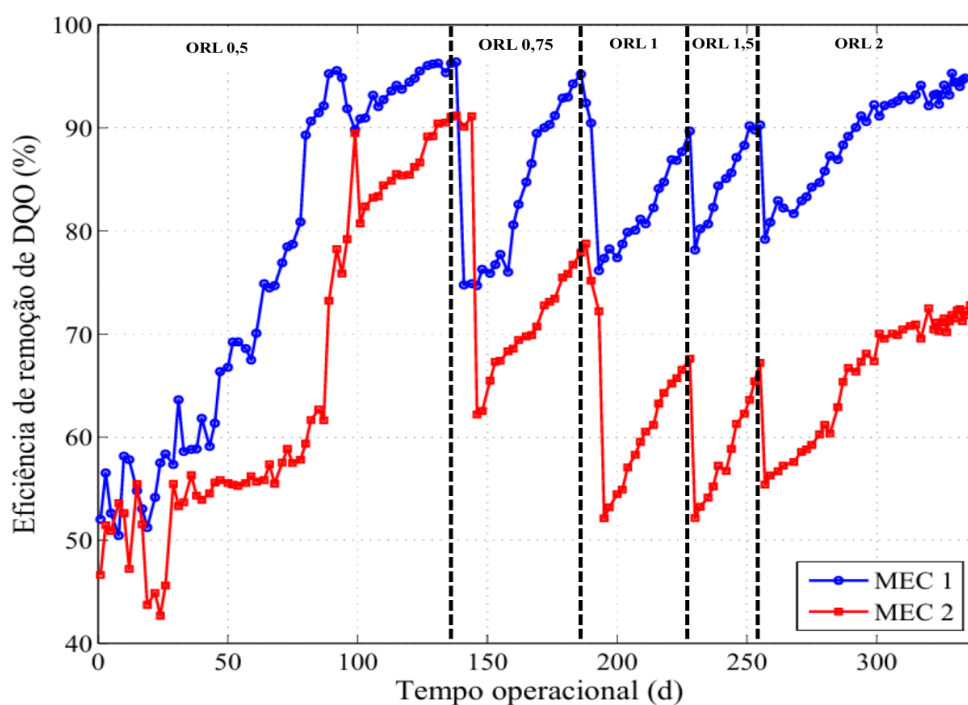
O desempenho das MECs no tratamento do efluente de cervejaria ao longo dos 336 dias de operação revelou uma complexidade do efluente de cervejaria com variações na Carga Orgânica Aplicada (OLR) e na tensão aplicada. A transição pelas nove fases operacionais permitiu mapear não apenas a eficiência de remoção, mas a resiliência do sistema frente a variações estequiométricas e energéticas, conforme consolidado na Tabela 13.

Tabela 13 – Performance de remoção de DQO nas diferentes fases operacionais

Fase	Dias	Tensão (V)	OLR (g/L·d)	Remoção MEC 1 (%)	Remoção MEC 2 (%)
1	1–132	1,00	0,50	73,8 ± 16,6	64,1 ± 14,9
2	133–144	1,50	0,50	96,1 ± 0,4	90,8 ± 0,5
3	145–188	1,50	0,75	83,3 ± 7,3	70,8 ± 4,8
4	189–224	1,50	1,00	82,6 ± 5,8	61,1 ± 6,7
5	225–253	1,50	1,50	84,8 ± 3,5	59,5 ± 5,3
6	254–312	1,50	2,00	87,1 ± 4,1	63,4 ± 5,2
7	313–317	1,25	2,00	92,18 ± 0,3	70,4 ± 0,8
8	318–324	1,00	2,00	93,2 ± 0,8	71,1 ± 1,0
9	325–336	0,75	2,00	93,9 ± 0,8	71,7 ± 0,7

Fonte: Autor (2026).

A evolução temporal dessas eficiências, correlacionada às mudanças de fase, pode ser visualizada na Figura 10, que destaca a divergência progressiva de desempenho entre as unidades à medida que a carga orgânica foi incrementada e o potencial aplicado ajustado.

Figura 10 – Remoção de DQO nas MECs

Fonte: Autor (2026).

Nas fases iniciais de operação (Fases 1 e 2), observou-se um período de adaptação microbiológica caracterizado por maior variabilidade dos dados, refletido nos desvios padrão elevados, especialmente na Fase 1. Embora as médias de remoção tenham sido de 73,8% e 64,1% para MEC 1 e MEC 2, respectivamente, a dispersão indica instabilidade típica de

sistemas bioeletroquímicos em fase de aclimação. O aumento da tensão para 1,50 V na Fase 2, mantendo a OLR em $0,50 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, contribuiu para a consolidação do biofilme eletroativo, elevando as médias para 96,1% na MEC 1 e 90,8% na MEC 2. Conforme discutido por Logan (2008), a aplicação inicial de sobretensão adequada favorece microrganismos exoeletrogênicos em detrimento de vias metanogênicas competitivas, o que explica a rápida estabilização observada.

Com o avanço para as Fases 3, 4 e 5, o escalonamento da OLR de 0,75 para $1,50 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ sob 1,50 V revelou comportamentos distintos entre os reatores. A MEC 1 manteve remoções médias superiores a 82%, indicando maturação do biofilme e capacidade de processar incrementos de carga sem saturação eletroativa. Já a MEC 2 apresentou reduções graduais, com médias entre 70,8% e 59,5%, sugerindo limitação associada à resistência interna e ao material catódico. Pant et al. (2010) relatam que aumentos abruptos de carga podem gerar instabilidade por acidificação; entretanto, no presente estudo, a diversidade microbiológica do efluente cervejeiro pode ter contribuído para amortecer tais efeitos por meio da conversão de substratos complexos em ácidos graxos voláteis prontamente oxidáveis.

Na Fase 6 (OLR $2,00 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), observou-se o melhor equilíbrio entre carga aplicada e potencial, com remoções médias de 87,1% na MEC 1 e 63,4% na MEC 2. Embora o gráfico apresente picos superiores a 90% na MEC 1, a comparação entre as médias evidencia desempenho consistente e mais representativo do comportamento global do sistema. Esses valores permanecem superiores ou comparáveis aos reportados para efluentes agroindustriais na literatura, frequentemente situados entre 60% e 75% (Santoro et al., 2017; Kadier et al., 2014). A diferença entre as unidades reforça o papel do material catódico e das resistências interfaciais, conforme discutido por Rozendal et al. (2008).

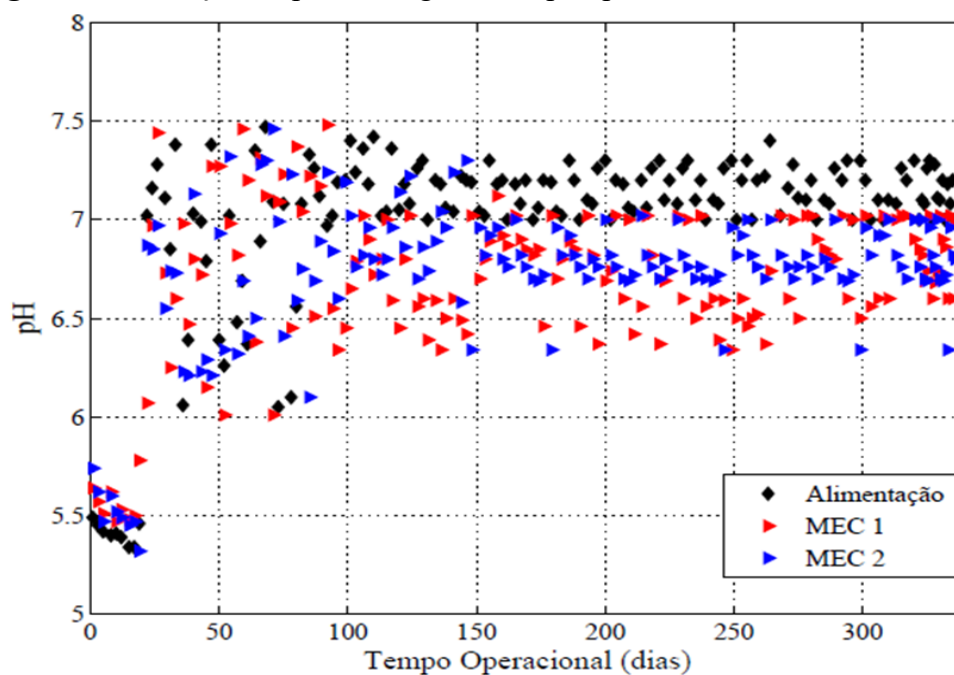
Por fim, nas Fases 7, 8 e 9, caracterizadas pela redução gradual da tensão sob OLR constante de $2,00 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, observou-se maior sensibilidade da MEC 2, que apresentou médias entre 70% e 72%, enquanto a MEC 1 manteve desempenho elevado, com remoções superiores a 92%. Conforme Logan (2008), a combinação de baixa tensão e alta carga pode indicar limitação energética do sistema; contudo, a estabilidade observada na MEC 1 sugere menor resistência interna e biofilme mais robusto, capaz de sustentar elevadas eficiências mesmo em condições menos favoráveis.

5.2.2 Comportamento de pH, condutividade e remoção de N-NH_4^+ nas MECs

O monitoramento dos parâmetros físico-químicos ao longo dos 336 dias de operação revelou padrões de adaptação e estabilização das MECs. Na fase inicial (dias 0 a 22), o

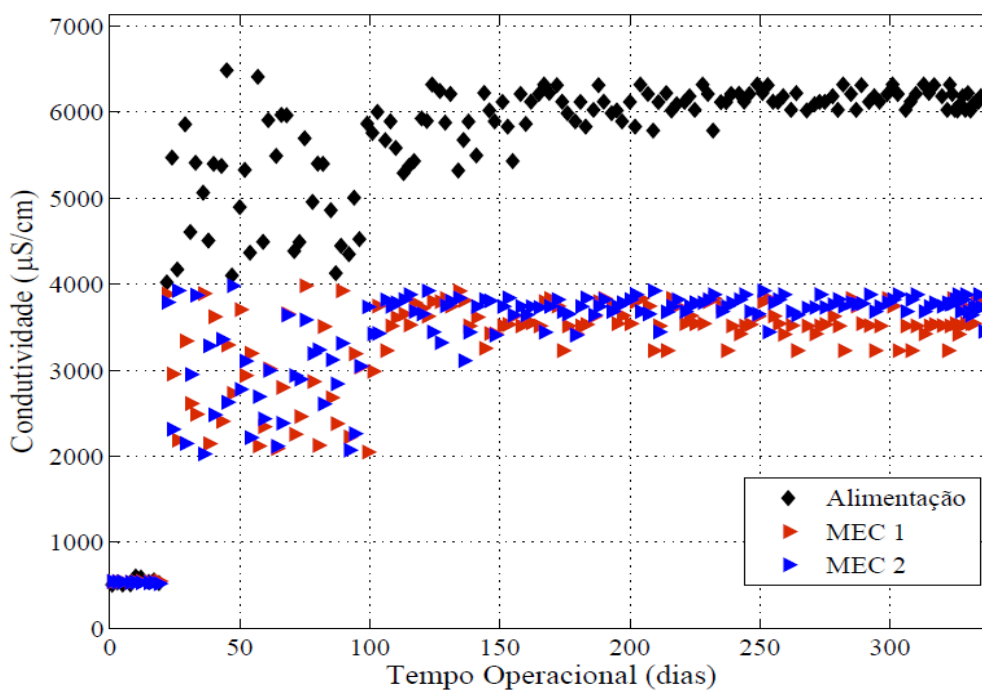
efluente de cervejaria apresentou sua característica acidogênica natural, com pH próximo a 5,4 (Figura 11). Para mitigar possíveis efeitos inibitórios, foi realizado o ajuste do pH do afluente por meio da adição de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), estratégia amplamente utilizada para incremento da alcalinidade e tamponamento do meio.

Figura 11- Variação do pH ao longo do tempo operacional nas MECs

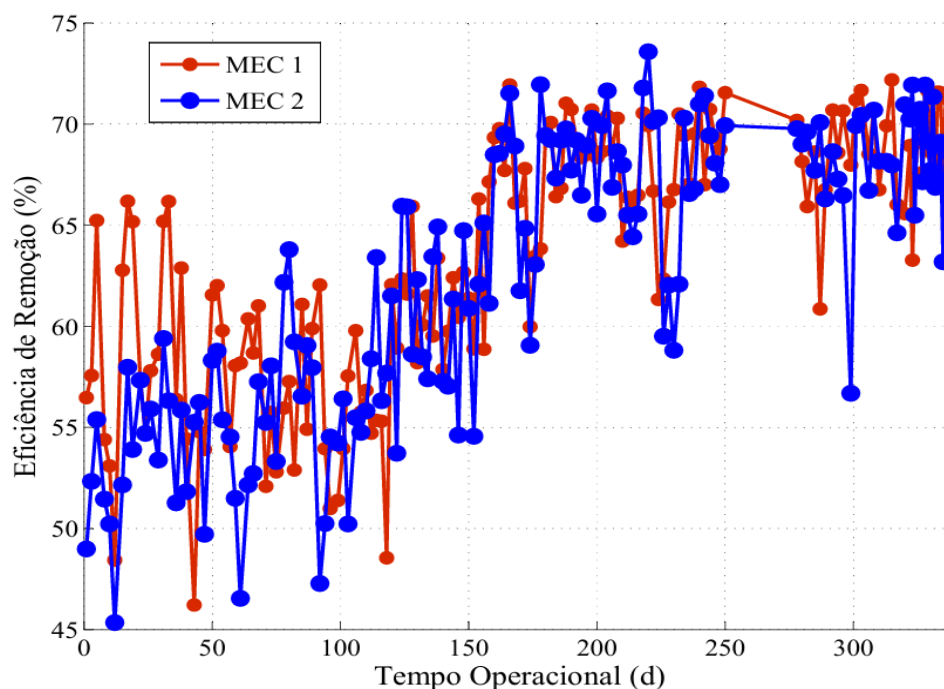


Fonte: Autor (2026).

Figura 12 - Condutividade ao longo do tempo operacional nas MECs



Fonte: Autor (2026).

Figura 13 - Eficiência de remoção de N-NH_4^+ (%) nas MECs.

Fonte: Autor (2026).

Esse ajuste operacional reflete-se na Figura 11, na qual se observa que o pH da alimentação passou a se manter em valores próximos à neutralidade ao longo das fases subsequentes. Conforme apresentado na Tabela 14, a variabilidade do pH do afluente foi reduzida progressivamente, com desvios padrão inferiores a $\pm 0,15$ nas cargas mais elevadas. Essa estabilidade do substrato contribuiu para reduzir interferências externas sobre o desempenho biológico, permitindo que as variações observadas na remoção de DQO estivessem majoritariamente associadas às mudanças de carga orgânica e potencial aplicado.

Tabela 14 – A média do pH por carga orgânica

Carga orgânica aplicada ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	pH afluente (entrada)	pH efluente MEC 1	pH efluente MEC 2
0,50	$6,83 \pm 0,67$	$6,69 \pm 0,54$	$6,66 \pm 0,51$
0,75	$7,13 \pm 0,11$	$6,83 \pm 0,21$	$6,79 \pm 0,18$
1,00	$7,14 \pm 0,09$	$6,73 \pm 0,23$	$6,76 \pm 0,11$
1,50	$7,16 \pm 0,10$	$6,63 \pm 0,23$	$6,78 \pm 0,18$
2,00	$7,16 \pm 0,11$	$6,75 \pm 0,19$	$6,82 \pm 0,18$

Fonte: Autor (2026).

Comparando os reatores, a MEC 2 apresentou médias de pH ligeiramente superiores e mais próximas ao afluente nas fases de maior carga, enquanto a MEC 1 demonstrou variações

discretamente maiores. Embora numericamente sutis, essas diferenças indicam comportamentos distintos de equilíbrio ácido-base entre os sistemas. De acordo com Torres et al. (2009), a manutenção do pH próximo à neutralidade é essencial para evitar sobrepotenciais de ativação e perdas de eficiência eletroquímica. O fato de ambos os reatores apresentarem desvios padrão reduzidos confirma que o tamponamento promovido pelo bicarbonato foi suficiente para evitar acidificação, mesmo sob elevadas demandas metabólicas (Logan; Rabaey, 2012).

Concomitantemente ao ajuste de pH, a condutividade elétrica apresentou incremento expressivo, conforme ilustrado na Figura 12. Esse aumento está associado tanto à composição iônica do efluente quanto à adição de NaHCO_3 , que elevou a concentração de espécies iônicas no meio. Observa-se que a condutividade do afluente atingiu patamares próximos de 6100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nas fases de maior carga orgânica, enquanto os valores medidos nos reatores permaneceram sistematicamente inferiores. Essa diferença sugere consumo ou redistribuição iônica interna durante o processo bioeletroquímico, fenômeno já descrito na literatura como típico de sistemas que operam com tamponamento alcalino (Rabaey; Rozendal, 2010).

Tabela 15 – A média da condutividade por carga orgânica

Carga orgânica aplicada ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	Condutividade afluente (entrada)	Condutividade efluente MEC 1	Condutividade efluente MEC 2
0,50	5268 ± 1694	3059 ± 812	3220 ± 915
0,75	6060 ± 263	3560 ± 225	3690 ± 171
1,00	6040 ± 160	3643 ± 206	3745 ± 185
1,50	6205 ± 168	3595 ± 263	3820 ± 186
2,00	6161 ± 163	3496 ± 204	3778 ± 190

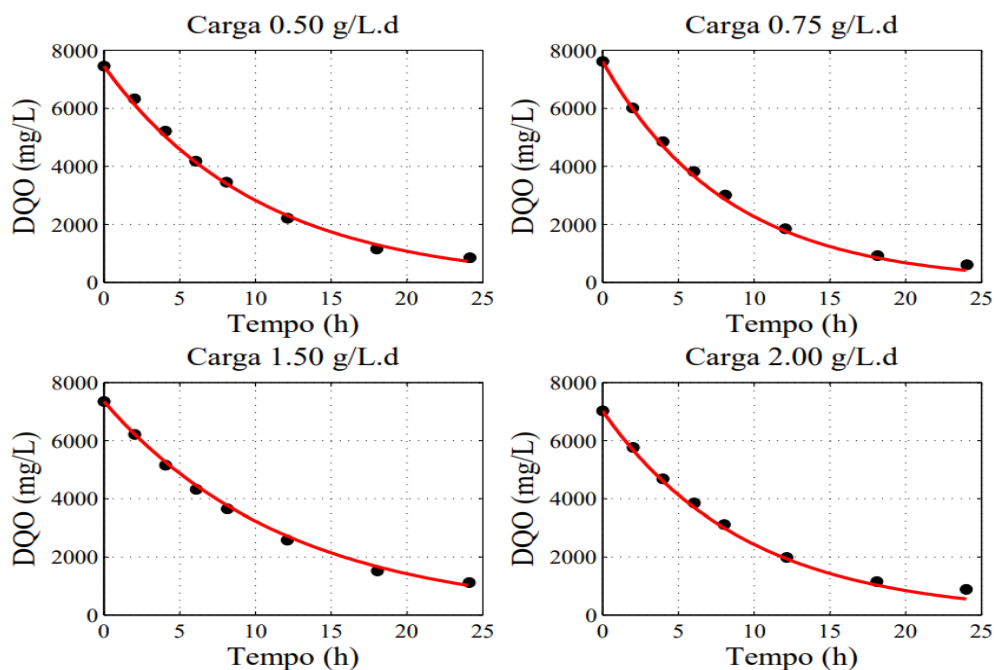
Fonte: Autores (2026).

No que se refere à remoção de nitrogênio amoniacal (Figura 13), ambas as MECs apresentaram tendência de aumento gradual da eficiência ao longo do tempo operacional, com valores médios finais situando-se na faixa de aproximadamente 65–72%, variando conforme a fase e as condições operacionais. Embora a MEC 1 tenha apresentado, em determinados períodos, remoções ligeiramente superiores, a diferença entre os reatores não indica necessariamente um mecanismo eletroquímico específico isolado, uma vez que a concentração de amônio pode ser influenciada por múltiplos processos simultâneos, incluindo assimilação microbiana, nitrificação parcial, volatilização de amônia e equilíbrio ácido-base do meio.

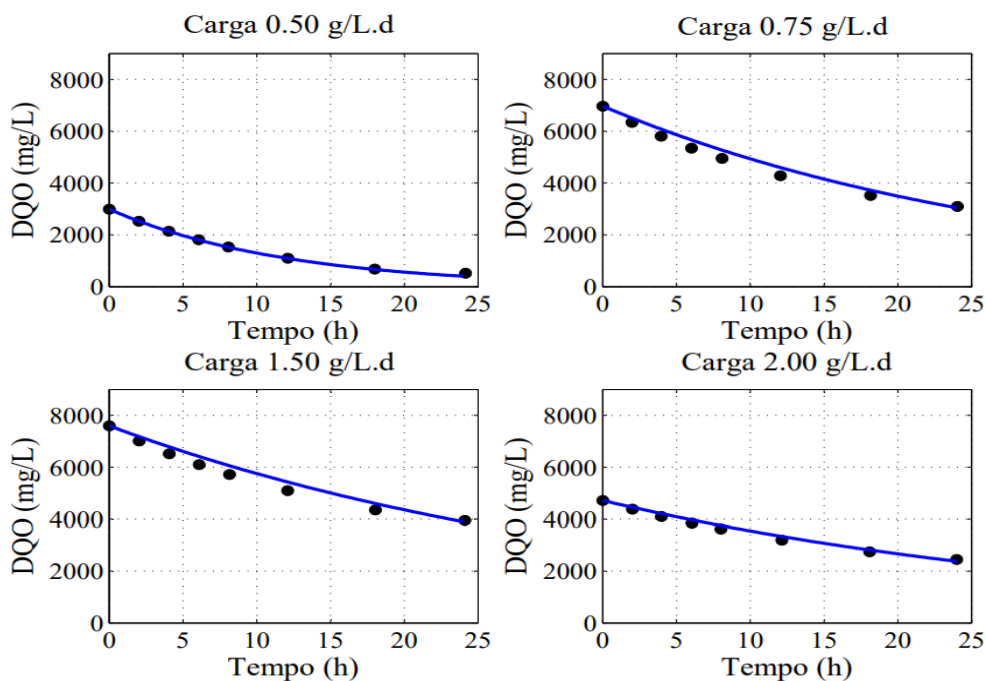
Dessa forma, os resultados indicam que o controle de pH e o aumento da condutividade contribuíram para a estabilidade operacional das MECs, favorecendo condições adequadas para o desempenho bioeletroquímico. Entretanto, não é possível atribuir de forma direta a remoção de N-NH_4^+ exclusivamente ao fluxo de elétrons ou à migração eletroforética de cátions, uma vez que não foram realizadas análises específicas do compartimento catódico ou balanços iônicos detalhados. Assim, os dados sugerem correlação operacional, mas não permitem inferir mecanismos eletroquímicos isolados.

5.2.3 Cinética de Remoção de DQO nas MECs

A análise cinética revelou que a velocidade de degradação da matéria orgânica nas MECs é fortemente influenciada pela OLR e pela maturidade do biofilme eletroativo. As curvas de decaimento, permitem identificar se o sistema opera sob controle biológico ou se sofre limitações de transporte de massa e resistência interna. As Figuras 14 e 15 ilustram o decaimento da concentração de DQO ao longo de ciclos de 24 horas. Nota-se que, para ambas as unidades, a inclinação das curvas é mais acentuada nas primeiras 10 horas (Figura 14 e 15), sugerindo uma elevada afinidade do biofilme pelos subprodutos gerados *in situ* através da fermentação ácida do efluente de cervejaria. Segundo Logan (2008), em sistemas bioeletroquímicos alimentados com substratos complexos, a comunidade microbiana atua de forma sintrófica, onde bactérias fermentativas degradam a matéria orgânica original em ácidos graxos voláteis, predominantemente o acetato, que serve como o doador de elétrons preferencial para as espécies eletrogênicas no ânodo. Estes metabólitos intermediários são prontamente oxidados, o que justifica a rápida cinética de remoção de DQO observada no início dos ciclos operacionais.

Figura 14- Concentração de DQO ao longo de ciclos de 24 h da MEC 1

Fonte: Autor (2026)

Figura 15- Concentração de DQO ao longo de ciclos de 24 h da MEC 2

Fonte: Autor (2026).

A análise dos parâmetros compilados na Tabela 16 revela uma distinção clara na robustez dos reatores conforme a carga orgânica aumenta. A MEC 1 apresentou melhor ajuste ao modelo de primeira ordem (R^2 entre 0,982 e 0,997) em todas as condições testadas. Isso

indica que, na MEC 1, a taxa de oxidação é limitada primariamente pela disponibilidade de substrato no meio.

Na carga de $0,75 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, o sistema atingiu o maior desempenho cinético, com $k_1 = 0,1212 \text{ h}^{-1}$. Esse valor é superior aos coeficientes usualmente reportados para MECs tratando efluentes domésticos ($0,05\text{--}0,08 \text{ h}^{-1}$); Logan, (2008), indicando elevada eficiência da MEC 1 no processamento de efluentes mais complexos. O aumento de k_1 em relação à carga inicial ($0,50 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) sugere estímulo à atividade metabólica sem limitação por saturação dos eletrodos. Em contraste, a MEC 2 apresentou maior instabilidade, com melhor ajuste ao modelo de segunda ordem nas cargas de $1,50$ e $2,00 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0,929$ e $0,904$).

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos por carga orgânica volumétrica aplicada

Carga Orgânica (gDQO·L⁻¹·d⁻¹)	Reator	n (Pontos)	t final (h)	C0 DQO (mg/L)	Cf DQO (mg/L)	k1 (h⁻¹)	R² (Orde m 1)	k² (L/mg·h)	R² (Ordem 2)	Melhor Ordem	k (melhor)	R² (melhor)
0,50	MEC 1	10	25,02	3176,4	276,1	0,0970	0,982	3,11.10 ⁻⁴	0,976	1	0,0970	0,982
0,50	MEC 2	10	25,02	2992,7	321,2	0,0835	0,983	2,68.10 ⁻⁴	0,975	1	0,0835	0,983
0,75	MEC 1	7	18,00	7024,0	2451,4	0,1212	0,984	2,26.10 ⁻⁵	0,969	1	0,1212	0,984
0,75	MEC 2	7	18,00	6969,7	2907,1	0,1053	0,924	1,51.10 ⁻⁵	0,944	2	1,51.10 ⁻⁵	0,944
1,50	MEC 1	10	25,03	7394,9	890,0	0,0822	0,997	8,64.10 ⁻⁵	0,985	1	0,0822	0,997
1,50	MEC 2	10	25,03	7597,4	1849,4	0,0579	0,853	9,40.10 ⁻⁶	0,929	2	9,40.10 ⁻⁶	0,929
2,00	MEC 1	10	25,03	5635,0	391,2	0,1061	0,991	1,95.10 ⁻⁴	0,985	1	0,1061	0,991
2,00	MEC 2	10	25,03	4717,3	779,0	0,0740	0,872	1,08.10 ⁻⁵	0,904	2	1,08.10 ⁻⁵	0,904

Fonte: Autor (2026).

De acordo com Rabaey e Rozendal (2010), alterações no regime cinético em sistemas bioeletroquímicos podem sinalizar que a remoção passou a ser dificultada por fatores intrínsecos ao reator, como o acúmulo de subprodutos metabólicos ou limitações de transferência de massa no interior do biofilme anódico. Na carga máxima de $2,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, enquanto a MEC 1 manteve uma constante de primeira ordem robusta ($k_1 = 0,1061 \text{ h}^{-1}$), a MEC 2 apresentou sua menor constante relativa, indicando que o sistema atingiu uma zona de saturação ou inibição metabólica.

Esta correlação com a carga orgânica é fundamental: o aumento da OLR eleva o fluxo potencial de elétrons, mas também pode gerar gradientes de pH excessivos no microambiente anódico. A superioridade cinética da MEC 1, mesmo sob estresse orgânico elevado, sugere que o seu biofilme desenvolveu uma estrutura mais eficiente ou uma conectividade elétrica superior, permitindo que a oxidação ocorresse de forma proporcional à carga aplicada sem as limitações ôhmicas que afetaram a MEC 2.

Comparando com os achados de Pant *et al.* (2010), que destacam que a eficiência de remoção em BES é frequentemente limitada pela resistência do biofilme em altas cargas, a MEC 1 provou ser capaz de sustentar altas taxas de degradação sem perda de linearidade. Por outro lado, a MEC 2, ao apresentar redução no coeficiente de determinação (R^2) e mudança na ordem da reação, sinaliza que o potencial do ânodo ou a resistência do biofilme começaram a exercer maior controle sobre o processo do que a própria concentração de substrato. Portanto, os dados cinéticos consolidam a MEC 1 como a unidade de maior eficiência e previsibilidade para o tratamento de efluentes de cervejaria.

5.3 PRODUÇÃO DE H_2

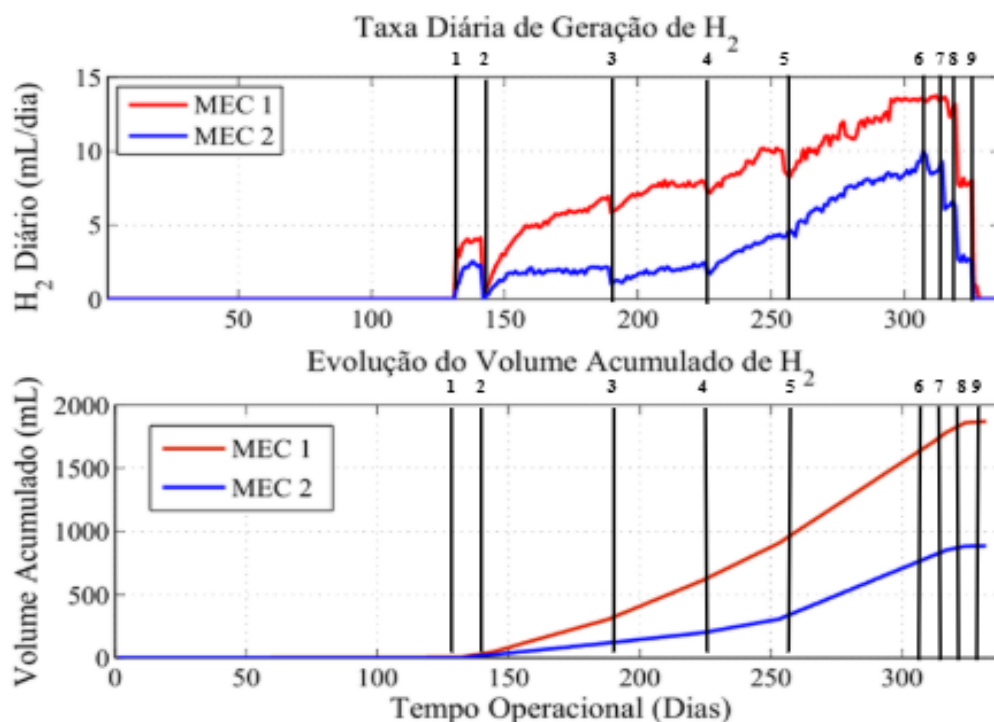
5.3.1 Produção volumétrica e taxa de geração de H_2

A produção de bio-hidrogênio nas MECs apresentou uma dinâmica fortemente vinculada às transições de fase operacional, caracterizada por um período inicial de latência seguido de um incremento progressivo conforme a otimização do potencial aplicado e da OLR. Os volumes gerados foram corrigidos para condições de gás seco (1 atm, 25°C), permitindo uma análise precisa da capacidade de recuperação de recursos do sistema.

Conforme observado na Figura 16, a geração de gás foi praticamente nula durante a fase 1 (dias 1 a 132), operada com 1,0 V e $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Esse comportamento é compatível com o período de aclimação do consórcio microbiano. Em MECs, a produção de hidrogênio no cátodo é estritamente dependente do fluxo de elétrons proveniente do ânodo; se o biofilme

anódico ainda não atingiu maturidade eletrogênica, a densidade de corrente é insuficiente para superar os sobrepotenciais do cátodo, resultando em produção desprezível (Logan, 2008). Além disso, a presença de potenciais receptores de elétrons alternativos (como oxigênio residual ou sulfatos) e a atividade de arqueias metanogênicas podem consumir os prótons e elétrons disponíveis antes da formação de H_2 .

Figura 16 - Produção volumétrica de H_2 nas MECs



Fonte: Autor (2026).

A transição para a Fase 2, com a elevação do potencial para 1,5 V, marcou o estabelecimento de um regime produtivo estável. Houve um salto imediato na produção diária média para $3,48 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ na MEC 1 e $1,87 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ na MEC 2. Termodinamicamente, a oxidação do acetato no ânodo e a redução de prótons no cátodo exigem uma tensão teórica mínima de 0,14 V. No entanto, devido às perdas por resistência ôhmica e aos sobrepotenciais de ativação, tensões próximas a 1,0 V frequentemente não são suficientes para garantir taxas de reação operacionalmente viáveis. O incremento para 1,5 V forneceu a força motriz necessária para acelerar a HER, superando as barreiras cinéticas do sistema (Rabaey; Rozendal, 2010).

A análise da Tabela 17 revela que, após a estabilização da tensão em 1,5 V, o aumento escalonado da carga orgânica atuou como o principal indutor da geração de H_2 . Na Fase 6 ($2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), a MEC 1 atingiu $13,60 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$, enquanto a MEC 2 alcançou $8,56 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$. Esse

aumento proporcional à OLR indica que o sistema não estava limitado pela área superficial dos eletrodos, mas pela taxa de processamento do substrato.

A disparidade de desempenho entre os reatores (MEC 1 com Pt vs. MEC 2 com inox) tornou-se mais evidente nas fases de alta carga. A platina, como catalisador nobre, possui propriedades de superfície superiores que facilitam a combinação dos íons de hidrogênio e a rápida liberação das bolhas de gás. Isso permite que a produção de hidrogênio ocorra com um gasto energético muito menor quando comparada a outros metais. Em contraste, o aço inoxidável apresenta uma superfície menos ativa, oferecendo maior resistência ao processo. Na fase 6, a MEC 2 produziu cerca de 37% menos H_2 acumulado que a MEC 1. Segundo Rozendal et al. (2008), materiais metálicos comuns, como aço inoxidável e ligas à base de ferro e níquel, apresentam maiores sobrepotenciais para a reação de evolução de hidrogênio quando comparados à platina, podendo sofrer processos de passivação superficial e exigir maiores densidades de corrente para manter taxas equivalentes de produção gasosa.

Por fim, as Fases 7 a 9 confirmaram a dependência do sistema em relação à tensão externa. Ao reduzir o potencial de 1,25 V para 0,75 V, mesmo mantendo a carga máxima de $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, a produção na MEC 1 caiu de $15,21 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ para $1,42 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$. Esses resultados demonstram que, embora a matéria orgânica atue como combustível, a tensão aplicada funciona como o elemento de controle do processo. Sem aporte energético adequado, o sistema entra em colapso produtivo, indicando que, para o efluente de cervejaria estudado, o ponto de operação otimizado situa-se entre 1,25 V e 1,5 V.

Tabela 17 – Produção média e total de H₂ por fase operacional

Fase	Dias	n (d)	Tensão (V)	Carga (g·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	MEC 1 média (mL/d)	MEC 1 total (mL)	MEC 2 média (mL/d)	MEC 2 total (mL)
1	1–132	132	1,00	0,50	0,03	3,88	0,01	0,97
2	133–144	12	1,50	0,50	3,48	41,77	1,87	22,48
3	145–188	44	1,50	0,75	5,87	258,24	2,12	93,27
4	189–224	36	1,50	1,00	8,56	308,23	2,24	80,78
5	225–253	29	1,50	1,50	10,14	294,18	3,70	107,39
6	254–312	59	1,50	2,00	13,60	802,62	8,56	504,75
7	313–317	5	1,25	2,00	15,21	76,07	8,43	42,15
8	318–324	7	1,00	2,00	10,65	74,52	4,31	30,14
9	325–336	12	0,75	2,00	1,42	11,34	0,36	2,91

Fonte: Autor (2026).

5.3.2 Eficiências de conversão e recuperação de H_2 (CE, η_{cat} , $\eta_{overall}$ e η_E)

Conforme apresentado na Tabela 18, a Fase 1 (dias 1 a 132) foi caracterizada por um período de adaptação microbiológica sob 1,0 V, no qual, apesar de ocorrer remoção de DQO, as eficiências de conversão e recuperação energética permaneceram praticamente nulas em ambas as unidades ($\eta_{CE} \approx 0,01\%$; η_{cat} , η_E e $\eta_{overall} \approx 0\%$). Esse comportamento é compatível com o estágio inicial de formação do biofilme eletroativo, no qual parte significativa dos elétrons liberados pela oxidação da matéria orgânica é direcionada à síntese de biomassa e à organização estrutural da comunidade microbiana aderida ao eletrodo, fenômeno amplamente descrito por Logan (2008). Em sistemas alimentados com efluentes reais, essa fase tende a ser mais longa quando comparada a substratos sintéticos simples, devido à maior complexidade molecular e à competição entre populações microbianas eletrogênicas e não eletrogênicas.

A transição para a Fase 2, com o aumento da tensão aplicada para 1,5 V e manutenção da carga orgânica em $0,50 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, marcou o início da resposta eletroquímica mensurável. Nessa etapa, observaram-se valores médios de η_{CE} de aproximadamente 6% em ambas as MECs, enquanto a eficiência catódica e o rendimento energético ainda permaneceram em patamares reduzidos ($\eta_{cat} < 3\%$ e $\eta_E < 3\%$). A baixa $\eta_{overall}$ média ($< 0,2\%$) indica que, embora o fluxo eletrônico já estivesse estabelecido, grande parte dos elétrons ainda não era efetivamente convertida em hidrogênio molecular, possivelmente em razão de rotas metabólicas paralelas e limitações cinéticas na reação catódica.

Nas Fases 3 a 5, com o incremento gradual da OLR de 0,75 para $1,50 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ sob 1,5 V, observou-se uma evolução progressiva das eficiências, especialmente na MEC 1. A η_{cat} média aumentou de cerca de 3% para valores próximos de 6%, enquanto o rendimento energético acompanhou essa tendência, atingindo médias entre 3% e 5%. Ainda que a $\eta_{overall}$ permanecesse inferior a 1%, a estabilidade dos desvios padrão e o aumento consistente das médias sugerem que o sistema entrou em uma fase de maturação funcional do biofilme, na qual a transferência extracelular de elétrons passou a ocorrer de forma mais eficiente. Esse comportamento está alinhado com relatos de Escapa et al. (2012), que destacam a necessidade de períodos prolongados de aclimação quando se utilizam efluentes reais em vez de substratos sintéticos.

A Fase 6 (dias 254 a 312), operada com a maior carga orgânica ($2,0 \text{ g DQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) e tensão de 1,5 V, representou o ponto de melhor desempenho médio global do sistema. A MEC 1 apresentou η_{cat} média superior a 8% e η_E em torno de 7%, enquanto a MEC 2 atingiu

aproximadamente 5% e 4%, respectivamente. Embora os valores médios de η_{CE} tenham se mantido entre 6% e 8%, o aumento simultâneo de η_{cat} e η_E indica que uma fração maior da carga elétrica gerada passou a ser convertida em hidrogênio útil. A $\eta_{overall}$ média, ainda inferior a 1%, evidencia que a recuperação energética em MECs alimentadas com efluentes complexos permanece limitada por perdas biológicas e eletroquímicas, porém demonstra tendência de melhoria com o aumento controlado da carga orgânica.

Nas Fases 7 e 8, caracterizadas pela redução gradual da tensão aplicada (1,25 V e 1,0 V) sob carga máxima constante, observou-se manutenção de valores relativamente elevados de η_{cat} e η_E na MEC 1, ainda que com aumento da variabilidade estatística devido ao menor número de amostras (n reduzido). Esse comportamento sugere que, uma vez estabelecida a comunidade eletroativa, o sistema é capaz de sustentar a produção de hidrogênio mesmo com menor potencial externo, embora com maior sensibilidade a flutuações operacionais.

Por fim, a Fase 9 (0,75 V) evidenciou queda acentuada das eficiências médias em ambas as unidades, especialmente para η_{cat} e η_E , cujos valores se aproximaram de zero na MEC 2 e apresentaram elevada dispersão na MEC 1. Esse resultado indica que a redução excessiva do potencial aplicado compromete a cinética de evolução de hidrogênio e favorece rotas metabólicas concorrentes, limitando a recuperação energética do sistema.

Tabela 18- Resumo das médias de eficiência e produção por fase operacional para MEC 1 e MEC 2.

Fase	Dias	Tensão (V)	OLR (g DQO/L·d)	n	η_{CE} MEC1 (%)	η_{CE} MEC2 (%)	η_{cat} MEC1 (%)	η_{cat} MEC2 (%)	η_E MEC1 (%)	η_E MEC2 (%)	$\eta_{overall}$ MEC1 (%)	$\eta_{overall}$ MEC2 (%)
1	1–132	1,00	0,50	57	$0,01 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
2	133–144	1,50	0,50	5	$6,13 \pm 0,48$	$6,03 \pm 0,49$	$2,36 \pm 0,94$	$1,39 \pm 0,66$	$2,07 \pm 0,82$	$1,22 \pm 0,58$	$0,14 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,04$
3	145–188	1,50	0,75	19	$7,34 \pm 1,48$	$8,07 \pm 1,50$	$3,31 \pm 0,89$	$1,25 \pm 0,23$	$2,91 \pm 0,78$	$1,10 \pm 0,20$	$0,23 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$
4	189–224	1,50	1,00	15	$7,16 \pm 1,19$	$9,10 \pm 1,72$	$5,02 \pm 1,18$	$1,51 \pm 1,16$	$4,42 \pm 1,04$	$1,33 \pm 1,02$	$0,36 \pm 0,11$	$0,14 \pm 0,10$
5	225–253	1,50	1,50	13	$7,24 \pm 0,82$	$9,69 \pm 1,28$	$5,97 \pm 0,68$	$2,36 \pm 0,58$	$5,25 \pm 0,60$	$2,08 \pm 0,51$	$0,43 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,04$
6	254–312	1,50	2,00	24	$6,52 \pm 1,08$	$8,42 \pm 1,44$	$8,13 \pm 1,31$	$5,48 \pm 1,27$	$7,15 \pm 1,15$	$4,81 \pm 1,11$	$0,53 \pm 0,12$	$0,46 \pm 0,11$
7	313–317	1,25	2,00	3	$6,12 \pm 1,58$	$7,60 \pm 1,98$	$9,54 \pm 0,51$	$5,45 \pm 1,16$	$10,07 \pm 0,54$	$5,75 \pm 1,23$	$0,58 \pm 0,14$	$0,42 \pm 0,17$
8	318–324	1,00	2,00	4	$6,41 \pm 0,80$	$7,90 \pm 0,92$	$5,72 \pm 0,17$	$2,11 \pm 0,14$	$7,54 \pm 0,23$	$2,78 \pm 0,18$	$0,37 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,02$
9	325–336	0,75	2,00	12	$5,29 \pm 1,56$	$6,53 \pm 1,93$	$0,60 \pm 1,67$	$0,16 \pm 0,57$	$1,58 \pm 3,55$	$0,43 \pm 1,22$	$0,04 \pm 0,11$	$0,01 \pm 0,05$

Fonte: Autor (2026).

De forma geral, a comparação entre as unidades demonstra que a MEC 1 apresentou desempenho médio superior ao longo das fases, particularmente em η_{cat} e η_E , sugerindo uma interface bioeletroquímica mais favorável à redução de prótons. Entretanto, a análise das médias e dos desvios padrão indica que a eficiência global do processo permanece sensível às condições operacionais e à natureza do material catódico, corroborando a literatura que aponta a resistência de transferência de carga e as sobretensões de ativação como fatores limitantes em MECs (Logan e Rabaey, 2012).

5.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

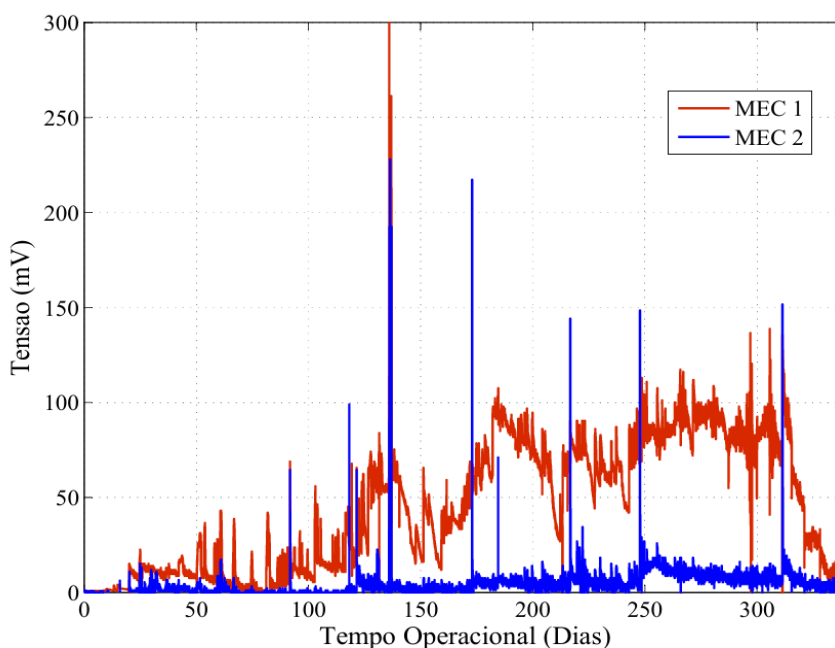
5.4.1 Monitoramento Elétrico e Densidades de Corrente/Potência

A análise dos parâmetros elétricos normalizados, consolidados na Tabela 19 e visualizados no perfil temporal da Figura 17, revela que as MECs operaram sob regimes distintos. Enquanto a MEC 1 demonstrou uma resposta robusta e sensível ao incremento da carga orgânica, a MEC 2 apresentou uma limitação cinética persistente.

Tabela 19 - Parâmetros eletroquímicos médios das MECs por carga orgânica aplicada

Carga (g·L⁻¹·d⁻¹)	E_{app} (V)	Dias	Reator	Tensão (mV)	Corrente (mA)	Dens. Pot. (mW/m³)
0,5	1	1–132	MEC 1	10,09±8,80	0,47±0,39	58,4±106,1
			MEC 2	0,64±2,03	0,03±0,09	0,00±0,02
0,5	1,5	133–144	MEC 1	46,75±17,67	2,12±0,80	810,9±525,9
			MEC 2	5,99±4,47	0,27±0,20	0,02±0,03
0,75	1,5	145–188	MEC 1	46,71±20,58	2,12±0,94	846,0±1060,9
			MEC 2	3,81±11,18	0,17±0,51	0,04±0,50
1	1,5	189–224	MEC 1	73,53±17,14	3,34±0,78	1850,6±739,9
			MEC 2	5,19±3,94	0,24±0,18	0,01±0,11
1,5	1,5	225–253	MEC 1	66,58±10,82	3,03±0,49	1477,0±464,6
			MEC 2	6,09±4,97	0,28±0,23	0,02±0,13
2	1,5	254–312	MEC 1	87,12±8,38	3,96±0,38	2487,2±505,7
			MEC 2	10,09±4,32	0,46±0,20	0,04±0,11
2	1,25	313–317	MEC 1	56,06±8,54	2,55±0,39	1043,9±347,0
			MEC 2	7,17±1,57	0,33±0,07	0,01±0,01
2	1	318–324	MEC 1	28,66±4,10	1,30±0,19	272,1±92,3
			MEC 2	4,01±0,97	0,18±0,04	0,01±0,00
2	0,75	325–336	MEC 1	13,14±5,42	0,60±0,25	65,8±61,6
			MEC 2	2,63±0,83	0,12±0,04	0,00±0,00

Fonte: Autor (2026). Média ± Desvio Padrão; n = número de dias; Volume útil = 140 mL

Figura 17 - Perfil de tensão nas MECs

Fonte: Autor (2026).

A análise conjunta da Tabela 19 e o Figura 17 permite uma compreensão da cinética de resposta das MECs. O dado mais contundente é a correlação direta entre o aumento da carga orgânica e a resposta de tensão na MEC 1, que saltou de uma média de $13,60 \pm 13,70$ mV na fase inicial para um patamar de estabilidade superior a 72 mV na fase de maior carga ($2,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

Esta evolução como uma curva ascendente e resiliente, reflete a superação das barreiras de resistência interna. Enquanto o desvio padrão elevado na primeira fase ($0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) denuncia um sistema em busca de equilíbrio e aclimação do biofilme, a redução relativa desse desvio nas fases subsequentes (especialmente em $1,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, com $73,72 \pm 16,30$ mV) indica que a MEC 1 atingiu a estabilidade operacional. De acordo com Logan et al. (2008), essa estabilização em patamares elevados sugere que o biofilme anódico estabeleceu rotas de transferência eletrônica eficientes, onde foi significativamente reduzida pela colonização progressiva da superfície do eletrodo, permitindo uma resposta linear ao incremento da carga orgânica.

Em contrapartida, os dados da MEC 2 expõem a limitação severa imposta pelo material catódico de baixo custo. Mesmo sob a carga máxima de $2,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, a tensão média da MEC 2 não ultrapassou $8,67 \pm 3,90$ mV, permanecendo cerca de 8,3 vezes inferior à da MEC 1. Visualmente, enquanto a MEC 1 apresenta picos de resposta a cada nova alimentação, a MEC 2 mantém um perfil basal e horizontal. Como o ânodo e o cátodo

funcionam como resistores em série, a baixa atividade do aço inoxidável para a HER atua como uma resistência de altíssimo valor, represando o fluxo eletrônico (Logan; Rabaey, 2012).

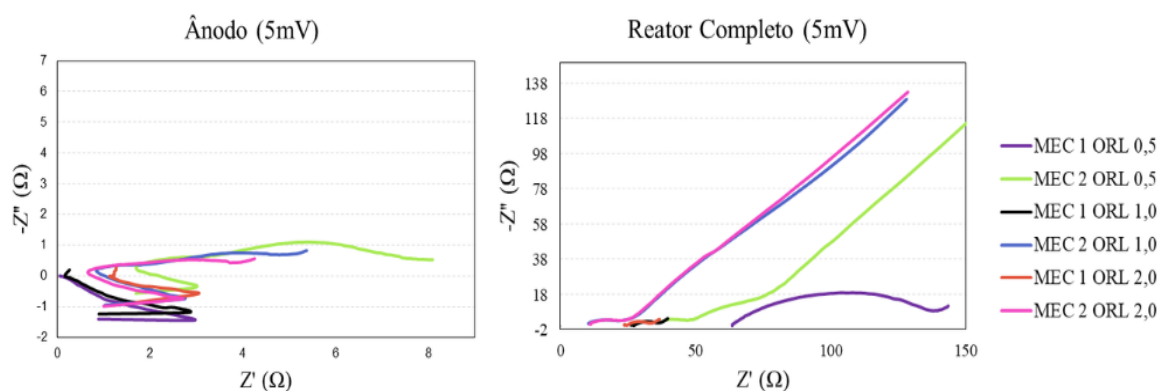
A Tabela 19 revela ainda um comportamento de período instabilidade operacional na MEC 1 durante a transição para a carga de $1,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, onde a tensão média recuou para 67,24 mV. Esse declínio temporário pode estar relacionado a limitações de transferência de massa e ao acúmulo de metabólitos intermediários na interface eletrodo-biofilme, comportamento frequentemente observado em sistemas bioeletroquímicos submetidos a elevadas cargas orgânicas, nos quais a taxa de oxidação do substrato pode exceder momentaneamente a capacidade de transferência eletrônica do biofilme (Pant et al., 2010; Santoro et al., 2017). Tal resposta não indica necessariamente falha do sistema, mas sim um período de ajuste microbiológico e operacional até o restabelecimento do equilíbrio entre degradação da matéria orgânica e geração de corrente (Logan, 2008).

5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos com amplitude de perturbação de 5 mV, visando assegurar a linearidade da resposta do sistema e evitar perturbações excessivas no equilíbrio eletroquímico. A avaliação contemplou três cargas orgânicas aplicadas ($0,50$; $1,00$ e $2,00 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$), analisadas nas configurações de ânodo isolado e sistema completo, permitindo distinguir a contribuição do biofilme anódico na impedância total das células. Os resultados são apresentados por meio dos diagramas de Nyquist ilustrados na Figura 18.

A análise visual da Figura 18 revela, primordialmente, uma disparidade acentuada de ordens de magnitude entre as escalas de impedância: enquanto o ânodo isolado apresenta valores no eixo real (Z') de até 8Ω , o sistema completo atinge patamares de 150Ω . Essa diferença de quase vinte vezes evidencia que a impedância global é significativamente superior à observada no ânodo, sendo fortemente dominada por resistências adicionais associadas à interface catódica, à membrana de troca iônica e às perdas ôhmicas do eletrólito.

Figura 18 – Diagramas de Nyquist obtidos por EIE nas MECs (Ânodo e Sistema Completo) - OLR 0,50/ 1,00/ 2, 00 g.L-1. dia-1



Fonte: Autor (2026)

Nos diagramas referentes ao ânodo, observa-se que a MEC 1 apresenta semicírculos menos pronunciados em comparação à MEC 2, indicando menor resistência de transferência de carga (R_{ct}) e maior eficiência na transferência extracelular de elétrons. Nota-se que, na MEC 1, o aumento da carga orgânica promove uma retração no diâmetro dos arcos, sugerindo que a maior disponibilidade de substrato favoreceu a cinética de oxidação. Estudos clássicos em sistemas bioeletroquímicos indicam que biofilmes mais desenvolvidos e condutivos tendem a reduzir barreiras interfaciais e resistências internas, refletindo em melhor desempenho eletroquímico (Rabaey; Rozendal, 2010; Santoro et al., 2017). Em contrapartida, a MEC 2 exibe tendência de expansão desses arcos em cargas elevadas, o que sinaliza possíveis limitações metabólicas ou acúmulo de subprodutos.

Para o sistema completo, o comportamento dos reatores sob diferentes cargas orgânicas reforça essas distinções. Enquanto a MEC 1 demonstra estabilidade e leve tendência de redução da impedância total com o incremento de substrato, a MEC 2 apresenta ampliação do arco, sugerindo que o material catódico empregado pode estar impondo limitações cinéticas críticas. Conforme descrito por Logan (2008), eletrodos com menor atividade eletrocatalítica tendem a gerar maiores sobrepotenciais, restringindo o transporte de cargas e a eficiência global do sistema.

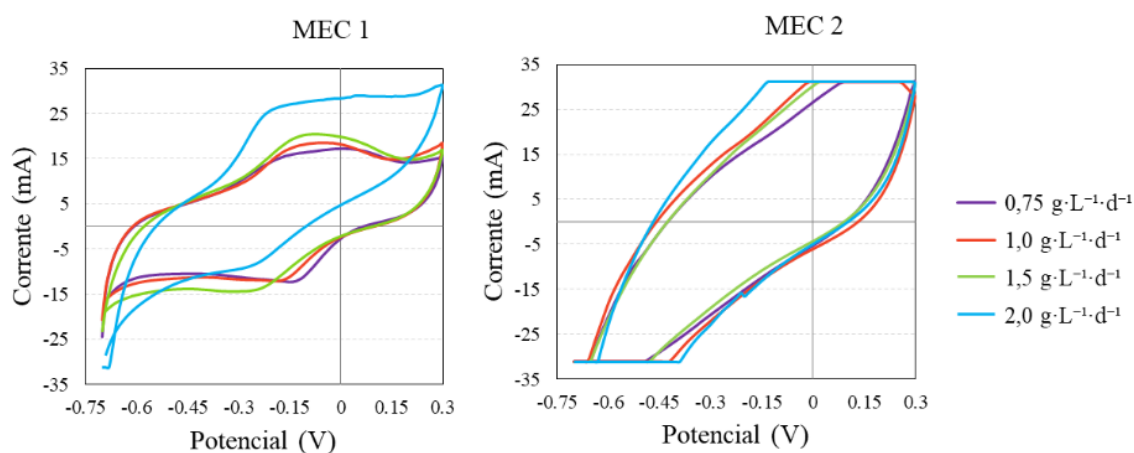
A análise integrada reforça que o biofilme formado na MEC 1 mantém comportamento eletroquímico mais resiliente e adaptado. Em contraste, as variações mais pronunciadas na MEC 2 sugerem maior sensibilidade a mudanças operacionais, possivelmente associada a biofilmes menos densos ou maior resistência interfacial do cátodo,

fenômeno frequentemente discutido na literatura de BES como limitação associada a materiais e à estrutura do biofilme (Pant et al., 2010).

5.4.3 Voltametria Cíclica (CV)

Os ensaios de voltametria cíclica foram conduzidos contemplando as cargas orgânicas de 0,75; 1,00; 1,50 e 2,00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, com o objetivo de avaliar o comportamento redox do biofilme eletroativo sob diferentes disponibilidades de substrato. A velocidade de varredura adotada foi de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, condição selecionada para minimizar distorções capacitivas e possibilitar que o biofilme atingisse um regime de pseudo-equilíbrio durante a varredura de potencial, favorecendo a identificação de processos redox associados à atividade eletroativa do biofilme, conforme discutido na literatura de sistemas bioeletroquímicos (Torres et al., 2009). As análises foram realizadas no eletrodo anódico das duas MECs, e os voltamogramas obtidos encontram-se apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos no ânodo das MECs sob diferentes cargas orgânicas aplicadas.



Fonte: Autor (2026).

Na MEC 1, os perfis voltamétricos apresentam maior definição e regularidade. Observa-se que o aumento da OLR promove uma elevação gradual da corrente, preservando o formato característico de curvas catalíticas. Esse comportamento é compatível com a presença de um biofilme eletroativo funcional e com resposta eletrocatalítica estável do ânodo frente ao aumento da disponibilidade de substrato.

Na MEC 2, a interpretação dos voltamogramas mostrou-se limitada, uma vez que os valores de corrente atingiram o limite operacional do potenciostato (± 30 mA) durante as varreduras, em todas as cargas aplicadas. Em função dessa limitação instrumental, não foi possível identificar com clareza os picos de oxidação e redução associados aos processos redox do biofilme eletroativo. Tal comportamento pode estar relacionado, entre outros fatores, à diferença no material do eletrodo catódico utilizado nas análises, o que pode ter influenciado a resposta eletroquímica global do sistema.

De forma integrada, os resultados indicam que a MEC 1 apresentou voltamogramas mais definidos, permitindo a visualização de características associadas à atividade eletroativa do biofilme, enquanto, na MEC 2, a saturação do potenciostato comprometeu a leitura em todas as condições avaliadas, restringindo a interpretação dos processos redox. Dessa forma, os dados obtidos para a MEC 2 devem ser analisados com cautela, considerando a limitação instrumental observada.

5.5 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

5.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica por MEV foi realizada ao final do período experimental, sob carga orgânica de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, com o objetivo de visualizar as alterações superficiais e os padrões de recobrimento nos principais componentes das células de eletrólise microbiana. As análises contemplaram o eletrodo anódico de fibra de carbono, o cátodo metálico e a membrana de troca iônica. As micrografias foram obtidas em ampliações distintas, permitindo tanto a visualização geral da superfície quanto o detalhamento da microestrutura do biofilme, especialmente nos eletrodos anódicos. Ressalta-se que a técnica de MEV fornece informações essencialmente morfológicas, não sendo possível identificar espécies microbianas ou funções metabólicas específicas.

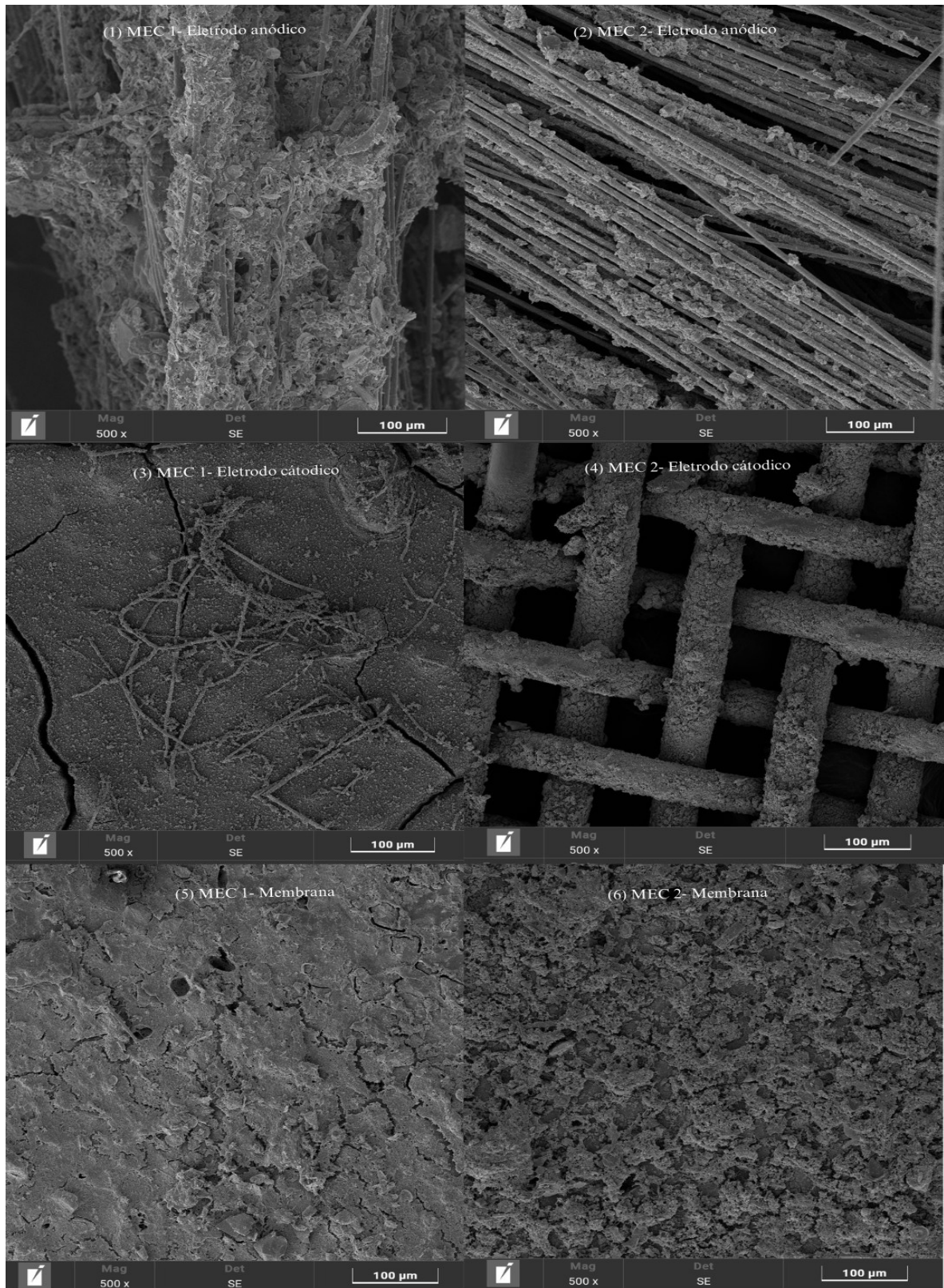
Nas micrografias dos ânodos observa-se recobrimento das fibras de carbono por uma camada aderida de aparência irregular, com textura heterogênea e presença de estruturas agregadas compatíveis com formação de biofilme. Na MEC 1 esse recobrimento apresenta-se mais espesso e contínuo, preenchendo parcialmente os espaços entre as fibras e conferindo aspecto filamentosos e compacto. Na MEC 2 o recobrimento também está presente, porém de forma mais segmentada, com maior exposição das fibras individuais e distribuição menos uniforme da camada superficial.

As ampliações adicionais do ânodo permitem visualizar detalhes da microestrutura, evidenciando aglomerados e regiões porosas compatíveis com matriz polimérica extracelular e células aderidas. Embora tais estruturas sejam morfologicamente sugestivas de comunidades bacterianas, a MEV não permite identificação taxonômica nem distinção entre microrganismos eletroativos e não eletroativos, limitando a análise à descrição visual da interface biofilme-eletrodo.

Nos cátodos observa-se morfologia distinta em relação aos ânodos. As superfícies metálicas apresentam depósitos particulados e recobrimentos granulares distribuídos de maneira irregular. Na MEC 1 verificam-se regiões com microfissuras e acúmulo pontual de material, enquanto na MEC 2 o recobrimento se mostra mais contínuo sobre a malha metálica. Essas estruturas são compatíveis com processos de incrustação superficial e deposição de partículas provenientes do meio líquido. A técnica, entretanto, não permite determinar a composição química ou biológica desses depósitos, sendo possível apenas inferir alteração física da superfície original do material.

A análise das membranas evidencia recobrimento superficial em ambos os sistemas. Na MEC 1 observam-se regiões com fissuras e áreas parcialmente obstruídas, enquanto na MEC 2 o recobrimento apresenta textura mais homogênea e compacta. Esse padrão visual é compatível com ocorrência de biofouling e deposição de materiais orgânicos e inorgânicos, fenômeno frequentemente relatado em sistemas que operam com efluentes reais. Tais modificações podem alterar a rugosidade superficial e reduzir a área efetiva de transporte iônico, embora a MEV não permita quantificação direta desse efeito.

Figura 20 – Composição integrada de MEV (Ânodo, Cátodo e Membrana)



Fonte: Autor (2026).

De forma integrada, as micrografias indicam que todos os componentes internos das MECs sofreram modificações superficiais ao longo da operação. O ânodo apresenta padrão compatível com formação de camada biológica aderida contínua, enquanto o cátodo e a membrana exibem maior predominância de depósitos particulados e recobrimentos compactos. Essas observações possuem caráter qualitativo e não permitem inferir diretamente desempenho eletroquímico ou atividade metabólica específica, porém fornecem suporte visual para compreender diferenças operacionais discutidas nas seções elétricas, evidenciando que tanto a colonização superficial quanto a incrustação de materiais podem influenciar o comportamento global do sistema.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo investigar a influência das condições operacionais no desempenho de MECs aplicadas ao tratamento de efluente de cervejaria, considerando simultaneamente a remoção de matéria orgânica e a recuperação energética por meio da produção de bio-hidrogênio. A comparação entre duas configurações experimentais (MEC1 e MEC2), operadas em diferentes cargas orgânicas volumétricas, permitiu avaliar o comportamento físico-químico, eletroquímico e microbiológico do sistema em condições reais de operação.

Os resultados demonstraram que as MECs foram capazes de promover remoção de matéria orgânica do efluente de cervejaria, confirmada pela redução da DQO ao longo dos ciclos operacionais, ainda que com variações associadas à instabilidade típica de efluentes industriais reais. O acompanhamento do pH evidenciou que condições próximas à neutralidade foram determinantes para a manutenção da atividade metabólica microbiana e para a estabilidade eletroquímica do sistema, reforçando a importância do controle operacional como fator chave de desempenho.

No que se refere à produção de hidrogênio, observou-se geração de gás em ambas as configurações, porém com rendimento dependente da carga orgânica aplicada e do estado eletroquímico do reator. Os dados indicaram a existência de uma faixa de carga orgânica mais favorável à conversão bioeletroquímica, evidenciando que tanto sobrecargas quanto cargas insuficientes podem comprometer a eficiência de recuperação energética. Assim, a identificação de condições operacionais intermediárias mostrou-se essencial para maximizar a geração de H_2 .

O monitoramento eletroquímico contínuo revelou que tensão, corrente e potência responderam de forma sensível às variações de carga orgânica e potencial aplicado, confirmando a influência direta desses parâmetros no desempenho do sistema. A caracterização por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu identificar alterações na atividade eletroativa do biofilme e tendências de aumento de resistência interna em determinadas fases operacionais, enquanto as análises por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram modificações morfológicas compatíveis com crescimento de biofilme e deposição de material superficial nos eletrodos e membrana.

A comparação entre MEC1 e MEC2 demonstrou que diferenças no material do eletrodo impactaram o desempenho global, indicando que a eficiência do sistema não depende apenas do substrato e das condições operacionais, mas também dos materiais empregados.

Esses resultados reforçam que a resistência interna e a densidade de corrente máxima alcançada estão diretamente associadas à integridade dos componentes eletroquímicos e à estabilidade do biofilme eletroativo.

De forma geral, conclui-se que as MECs apresentam viabilidade técnica para o tratamento de efluentes de cervejaria com potencial de recuperação energética na forma de hidrogênio, porém seu desempenho é fortemente condicionado ao controle de variáveis operacionais, à carga orgânica aplicada e às características construtivas do reator. O estudo evidencia que a otimização do sistema requer estratégias voltadas ao controle de pH e condutividade, mitigação de resistências internas e aprimoramento da arquitetura eletrodo-membrana.

Dessa forma, esta pesquisa contribui para o avanço do conhecimento sobre o uso de MECs em efluentes industriais reais, fornecendo subsídios técnicos relevantes para o desenvolvimento de configurações mais eficientes e para a ampliação do potencial de aplicação da tecnologia em sistemas de tratamento sustentável com valorização energética.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora os resultados obtidos neste estudo tenham demonstrado a viabilidade das MECs para o tratamento de efluentes de cervejaria com potencial de recuperação energética, algumas limitações operacionais e eletroquímicas observadas indicam a necessidade de investigações complementares para o aprimoramento da tecnologia.

Como continuidade deste trabalho, recomenda-se a ampliação da avaliação das condições operacionais, especialmente por meio da aplicação de faixas mais amplas e contínuas de potencial elétrico, bem como testes em regimes de operação de maior duração, permitindo compreender de forma mais detalhada os efeitos do estímulo eletroquímico sobre a estabilidade do biofilme anódico e sobre a cinética da reação de evolução de hidrogênio. Diferentemente do presente estudo, que avaliou potenciais específicos em condições delimitadas, investigações futuras podem explorar variações graduais e estratégias de controle dinâmico do potencial aplicado.

Também se sugere o aprofundamento do estudo da OLR, incluindo estratégias de equalização do substrato, diluição controlada e possíveis pré-tratamentos do efluente, com o objetivo de reduzir a variabilidade intrínseca do efluente real e minimizar choques de carga que possam comprometer a estabilidade eletroquímica e microbiológica do sistema.

Outro aspecto relevante refere-se à mitigação do aumento de resistência interna e das limitações de transporte de massa. Nesse sentido, estudos futuros podem investigar a implementação de agitação leve ou recirculação hidráulica, bem como a avaliação de novos materiais para eletrodos e membranas, métodos de limpeza periódica e estratégias de prevenção de fouling e incrustações, fatores que impactam diretamente a eficiência eletroquímica em operações prolongadas.

Adicionalmente, recomenda-se a análise da composição do gás gerado, permitindo distinguir as frações de hidrogênio, dióxido de carbono e metano, de modo a identificar possíveis perdas energéticas associadas a vias metabólicas paralelas. De forma complementar, a realização de análises microbiológicas por técnicas moleculares poderá contribuir para correlacionar a dinâmica das comunidades microbianas com o desempenho eletroquímico observado, aspecto que não foi abordado experimentalmente neste estudo.

Dessa forma, o avanço nessas frentes poderá ampliar a compreensão dos mecanismos bioeletroquímicos envolvidos e favorecer o desenvolvimento de configurações de MECs mais estáveis e eficientes, fortalecendo sua aplicação no tratamento sustentável de efluentes industriais com recuperação energética.

REFERENCIAS

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 1995.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 2005.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 2012.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, DC: APHA/AWWA/WEF, 2017.

BALL, M.; WEEDA, M. The hydrogen economy – Vision or reality? **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 25, p. 7903-7919, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.032> Acesso em: 13 dez. 2025.

CALL, D. F.; LOGAN, B. E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 9, p. 3401-3406, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es8001822> Acesso em: 17 mai. 2025.

CALL, Douglas F.; MERRILL, Matthew D.; LOGAN, Bruce E. High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 6, p. 2179-2183, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es803074x> Acesso em: 06 out. 2024.

CATALDO, Dominic Anthony et al. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 6, n. 1, p. 71-80, 1975.

CHENG, Shaoan et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 10, p. 3953-3958, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es803531g> Acesso em: 24 jan. 2024.

CHENG, Shaoan; LOGAN, Bruce E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 47, p. 18871-18873, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.0706379104> Acesso em: 15 dez. 2024.

COHEN, Barnett. The bacterial culture as an electrical half-cell. **J. Bacteriol**, v. 21, n. 1, p. 18-19, 1931.

CUSICK, Roland D. et al. Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 89, n. 6, p. 2053-2063, 2011. DOI: 10.1007/s00253-011-3130-9.

DINCER, I.; ACAR, C. A review on clean energy solutions for better sustainability. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 5, p. 585-606, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/er.3329>. Acesso em: 08 set. 2024.

ESCAPA, A. et al. Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 942-956, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.029>. Acesso em: 09 dez. 2024.

FENG, Yujie et al. Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air–cathode microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 1841-1844, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.030>. Acesso em: 20 fev. 2025

FERRETTI, Estela. C. **Remoção de nitrogênio via nitrito de efluentes com elevadas concentrações de nitrogênio e baixas relações DQO/N em reator operado na forma de bateladas sequenciais (SBR)**. Orientador: Hugo Moreira Soares. 2009. Tese. (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2009.

FILLAUDEAU, Luc; BLANPAIN-AVET, Pascal; DAUFIN, Georges. Water, wastewater and waste management in brewing industries. **Journal of cleaner production**, v. 14, n. 5, p. 463-471, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.01.002>Get rights and content. Acesso em: 04 dez. 2025.

FLEMMING, Hans-Curt; WINGENDER, Jost. The biofilm matrix. **Nature reviews microbiology**, v. 8, n. 9, p. 623-633, 2010.

HARNISCH, Falk; SCHRÖDER, Uwe. From MFC to MXC: chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 11, p. 4433-4448, 2010.

HEIDRICH, E. S.; CURTIS, T. P.; DOLFING, J. Determination of the internal chemical energy of wastewater. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 2, p. 827-832, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es103058w>. Acesso em: 5 fev. 2025.

HEIDRICH, Elizabeth S. et al. Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12 month period. **Bioresource technology**, v. 173, p. 87-95, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.083>. Acesso em: 2 dez. 2024.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Hydrogen Policies and Regulations**. Paris: IEA, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/hydrogen-policies-and-regulations>. Acesso em: 10 março. 2025.

IEROPOULOS, Ioannis; GREENMAN, John; MELHUIH, Chris. Improved energy output levels from small-scale microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 78, n. 1, p. 44-50, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.05.009>. Acesso em: 8 set. 2025.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Green Hydrogen-A Guide to Policy Making**. International Renewable Energy Agency IRENA, 2020.

JENOL, Mohd Azwan et al. Direct bioelectricity generation from sago hampas by *Clostridium beijerinckii* SR1 using microbial fuel cell. **Molecules**, v. 24, n. 13, p. 2397, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules24132397>. Acesso em: 2 set. 2024.

JEONG, Heonsang; PARK, Jongtaek; KIM, Hyunook. Determination of NH_4^+ in environmental water with interfering substances using the modified Nessler method. *Journal of Chemistry*, v. 2013, n. 1, p. 359217, 2013.

KADIER, Abudukeremu et al. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. **Renewable Energy**, v. 71, p. 466-472, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.05.052>. Acesso em: 5 set. 2024.

KADIER, Abudukeremu et al. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 501-525, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.017>. Acesso em: 3 out. 2024.

LANGBEHN, Rayane Kunert. **Resiliência de sistemas de remoção de carbono e nitrogênio em células a combustível microbianas à adição de fluoroquinolonas**. Orientador: Hugo Moreira Soares. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

LIANG, Dandan et al. Efficient hydrogen recovery with CoP-NF as cathode in microbial electrolysis cells. **Applied Energy**, v. 264, p. 114700, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114700>. Acesso em: 21 dez. 2025.

LIU, Cuijing et al. Corrigendum to “Organic solvent reverse osmosis membranes for organic liquid mixture separation: A review”[*Journal of Membr. Sci.* 620,(2021) 118882]. **Journal of Membrane Science**, v. 626, p. 119164, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119164>. Acesso em: 6 out. 2025.

LIU, Hong; GROT, Stephen; LOGAN, Bruce E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 11, p. 4317-4320, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es050244p>. Acesso em: 19 dez. 2025.

LIU, Hong; YU, Tong; LIU, Yang. Sulfate reducing bacteria and their activities in oil sands process-affected water biofilm. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 116-122, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.135>. Acesso em: 1 nov. 2024.

LOGAN, B. E. et al. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. **Trends in Microbiology**, v. 14, n. 12, p. 512-518, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tim.2006.10.003>. Acesso em: 18 abr. 2024.

LOGAN, Bruce E. et al. Assessment of microbial fuel cell configurations and power densities. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 8, p. 206-214, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00180>. Acesso em: 09 set. 2024.

LOGAN, Bruce E. et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 23, p. 8630-8640, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es801553z>. Acesso em: 08 fev. 2024.

LOGAN, Bruce E. et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 17, p. 5181-5192, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0605016>. Acesso em: 14 jan. 2024.

LOGAN, Bruce E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. **Nature Reviews Microbiology**, v. 7, n. 5, p. 375-381, 2009.

LOGAN, Bruce E. **Microbial fuel cells**. John Wiley & Sons, 2008.

LOGAN, Bruce E.; RABAEY, Korneel. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. **science**, v. 337, n. 6095, p. 686-690, 2012. DOI: 10.1126/science.1217412

LOGAN, Bruce E.; REGAN, John M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. **TRENDS in Microbiology**, v. 14, n. 12, p. 512-518, 2006. DOI: 10.1016/j.tim.2006.10.003 , Acesso em: 18 dez. 2023.

LOVLEY, Derek R. Electromicrobiology. **Annual review of microbiology**, v. 66, n. 1, p. 391-409, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-micro-092611-150104>. Acesso em: 08 mar. 2025.

LOVLEY, Derek R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. **Current opinion in biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 327-332, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2006.04.006>. Acesso em: 19 set. 2024.

LOVLEY, Derek R. The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. **Current opinion in Biotechnology**, v. 19, n. 6, p. 564-571, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2008.10.005>. Acesso em: 02 fev. 2024.

LOVLEY, Derek R.; WALKER, David JF. Geobacter protein nanowires. **Frontiers in microbiology**, v. 10, p. 2078, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02078>. Acesso em: 10 jan. 2025.

LU, Lu; REN, Zhiyong Jason. Microbial electrolysis cells for waste biorefinery: A state of the art review. **Bioresource technology**, v. 215, p. 254-264, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.034>. Acesso em: 05 ago. 2024.

LUO, Shuai et al. 13C pathway analysis for the role of formate in electricity generation by *Shewanella oneidensis* MR-1 using lactate in microbial fuel cells. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 20941, 2016.

MALVANKAR, Nikhil S.; LOVLEY, Derek R. Microbial nanowires for bioenergy applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 27, p. 88-95, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.12.003>. Acesso em: 05 out. 2024.

MALVANKAR, Nikhil S.; TUOMINEN, Mark T.; LOVLEY, Derek R. Biofilm conductivity is a decisive variable for high-current-density *Geobacter sulfurreducens* microbial fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5790-5797, 2012.

NATION, James L. A new method using hexamethyldisilazane for preparation of soft insect tissues for scanning electron microscopy. **Stain technology**, v. 58, n. 6, p. 347-351, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.3109/10520298309066811>. Acesso em: 11 out. 2024.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>. Acesso em: 03 nov. 2024.

OLAJIRE, Abass A. The brewing industry and environmental challenges. **Journal of cleaner production**, v. 256, p. 102817, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.003>. Acesso em: 16 dez. 2024.

PANT, Deepak et al. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource technology**, v. 101, n. 6, p. 1533-1543, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.017>. Acesso em: 07 out. 2025.

PANT, Deepak et al. Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. **Rsc Advances**, v. 2, n. 4, p. 1248-1263, 2012.

PARK, Hyung Soo et al. A novel electrochemically active and Fe (III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell. **Anaerobe**, v. 7, n. 6, p. 297-306, 2001. DOI: 10.1006/anae.2001.0399

POTTER, Michael C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. **Proceedings of the royal society of London. Series b, containing papers of a biological character**, v. 84, n. 571, p. 260-276, 1911. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>. Acesso em: 11 out. 2024.

RABAEY, Korneel et al. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. **Applied and environmental microbiology**, v. 70, n. 9, p. 5373-5382, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/AEM.70.9.5373-5382.2004>. Acesso em: 13 mar. 2025.

RABAEY, Korneel; ROZENDAL, René A. Microbial electrosynthesis—revisiting the electrical route for microbial production. **Nature reviews microbiology**, v. 8, n. 10, p. 706-716, 2010.

RABAEY, Korneel; VERSTRAETE, Willy. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **TRENDS in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 291-298, 2005.

RINGEISEN, Bradley R. et al. High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 8, p. 2629-2634, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es052254w>. Acesso em: 12 nov. 2025.

ROSSI, Ruggero; LOGAN, Bruce E. Using an anion exchange membrane for effective hydroxide ion transport enables high power densities in microbial fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 422, p. 130150, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130150>. Acesso em: 18 ago. 2025.

ROZENDAL, R. A. et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 8, p. 450-459, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.04.008>. Acesso em: 12 set. 2025.

ROZENDAL, René A. et al. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. **International journal of hydrogen energy**, v. 31, n. 12, p. 1632-

1640, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.006>. Acesso em: 15 nov. 2025.

ROZENDAL, René A. et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. **Trends in biotechnology**, v. 26, n. 8, p. 450-459, 2008.

SANTORO, Carlo et al. 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>. Acesso em: 12 set. 2025.

SELEMBO, Priscilla A.; MERRILL, Matthew D.; LOGAN, Bruce E. Hydrogen production with nickel powder cathode catalysts in microbial electrolysis cells. **international journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 2, p. 428-437, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.014>. Acesso em: 06 out. 2025.

SIMATE, Geoffrey S. et al. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. **Desalination**, v. 273, n. 2-3, p. 235-247, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.035>. Acesso em: 21 nov. 2025.

SLEUTELS, Tom HJA et al. Bioelectrochemical systems: an outlook for practical applications. **ChemSusChem**, v. 5, n. 6, p. 1012-1019, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100732>. Acesso em: 25 out. 2025.

STAFFELL, Iain et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463-491, 2019. DOI: 10.1039/C8EE01157E

TANG, Jerry et al. Cathode material development in the past decade for H₂ production from microbial electrolysis cells. **ACS Environmental Au**, v. 2, n. 1, p. 20-29, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.1c00021>. Acesso em: 22 jan. 2025.

TORRES, César I. et al. 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>. Acesso em: 19 dez. 2025.

TORRES, César I.; KATO MARCUS, Andrew; RITTMANN, Bruce E. Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. **Biotechnology and bioengineering**, v. 100, n. 5, p. 872-881, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bit.21821>Digital Object Identifier (DOI)

TURNER, J. et al. Renewable hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 32, n. 5, p. 379-407, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/er.1372>. Acesso em: 23 jun. 2025.

VARESCHE, M. B. et al. Microbial colonization of polyurethane foam matrices in horizontal-flow anaerobic immobilized-sludge reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 48, n. 4, p. 534-538, 1997.

WANG, John et al. Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. **Journal of power sources**, v. 196, n. 8, p. 3942-3948, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.134>. Acesso em: 12 jun. 2025.

