

II-195 - DESEMPENHO DE UM REATOR COMBINADO (ANAERÓBIO/AERÓBIO) NA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA DIRETA

Lucas Ricardo Cardoso Marcon⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela UNICENTRO. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutorando em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP

Elaine Schornobay

Engenheira Ambiental pela UNICENTRO. Mestranda em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP)

Luiz Antonio Daniel

Professor Doutor do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC/USP. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Engenheiro Civil pela UFMG

Endereço⁽¹⁾: Escola de Engenharia de São Carlos - USP - Departamento de Hidráulica e Saneamento - Av. Trabalhador São-Carlense, 400 - São Carlos - SP - CEP: 13560-250 - Brasil - Tel. (16) 3373-9534 e-mail: lukasmarcon@sc.usp.br

RESUMO

O presente projeto avaliou uma célula combustível microbiana (CCM) composta de um reator combinado (anaeróbio e aeróbio), operada em fluxo contínuo com tempo de detenção hidráulico de 12 horas, alimentada com esgoto sintético ($487 \pm 115 \text{ mg DQO L}^{-1}$) e esgoto sanitário ($631 \pm 213 \text{ mg DQO L}^{-1}$). A estabilidade da CCM variou conforme as características do substrato aplicado. A eficiência de remoção de DQO ficou em 61 ± 17 ; $67 \pm 26 \%$, para esgoto sintético e sanitário respectivamente. A tensão média obtida com o esgoto sintético foi de 76 mV com picos – 112,5 e 409 mV, enquanto que com o esgoto sanitário essa tensão foi 52,1 mV com pico de geração em 325 mV. A potência variou de 10 a 150 mW m^{-2} com resistências entre 50 e 650 Ω . A geração de energia elétrica não apresentou relação linear com a DQO consumida em nenhum dos casos. A aplicação de barras de grafite como eletrodos se mostrou satisfatória na condução da corrente elétrica. O fator limitante foi a transferência de massa, principalmente a transferência de prótons do anodo para o catodo e a difusão de oxigênio para o anodo. Contudo, os resultados obtidos demonstraram que é possível gerar eletricidade e, simultaneamente, tratar esgoto sanitário.

PALAVRAS-CHAVE: Reator anaeróbio-aeróbio, Bioeletricidade, Tratamento esgoto sanitário, Eletrodos de grafite

INTRODUÇÃO

A exploração de fontes renováveis de energia tem sido muito discutida nos últimos anos, favorecida por uma mudança de pensamento quanto ao uso de fontes não renováveis como o carvão e o petróleo, as quais têm sido responsabilizadas pelo aquecimento global e por mudanças climáticas. Para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável será necessária a menor dependência dos combustíveis fósseis e o controle da poluição gerada por estes.

Neste contexto, as CCM podem alcançar o objetivo de tratar águas residuárias e simultaneamente gerar energia elétrica, minimizando os custos operacionais da estação de tratamento de esgoto. Porém, ainda existem obstáculos científicos e tecnológicos para a implementação deste processo e escala plena.

Os processos biológicos que serão utilizados para o tratamento de águas residuárias no futuro serão escolhidos como foram no passado: de acordo com a viabilidade técnica, simplicidade, economia, necessidades sociais e prioridades políticas. Muitos bioprocessos poderão fornecer produtos químicos ou bioeletricidade ao mesmo tempo, alcançando o objetivo de controle da poluição.

Vários modelos de CCM têm sido sugeridos nos últimos anos, empregando o processo anaeróbio ou juntamente com o processo aeróbio. As CCM estão em fase inicial de estudo, principalmente no Brasil, onde são praticamente inexistentes e encontram-se poucas informações a seu respeito.

Também se deve considerar que a literatura aborda em sua grande maioria CCM de pequeno porte, utilizando principalmente experimentos em escala laboratorial tal que se nota uma necessidade de investigação de substratos mais complexos visando aumento de escala e utilização de águas residuárias reais. Além disso os trabalhos científicos desta área de conhecimento ainda não alcançaram a viabilidade na geração de bioeletricidade.

Dessa forma, a presente pesquisa esclarece algumas características técnicas e de projeto da CCM operada em fluxo contínuo alimentada com água residuária sintética e esgoto sanitário. Ressalta-se que esse estudo reflete da necessidade de se compreender como os processos anaeróbios e aeróbios podem ser empregados para geração de energia elétrica a partir da degradação de substratos orgânicos.

OBJETIVOS

Avaliar a potencialidade da célula a combustível microbiana, aplicada ao tratamento de água residuária sintética e esgoto sanitário, a fim de gerar bioeletricidade e simultaneamente converter biologicamente os substratos aplicados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A importância ambiental do tratamento de esgoto sanitário e efluentes industriais tem por objetivo minimizar os impactos causados pelos despejos, garantindo a preservação de recursos hídricos e a melhora dos índices de saúde ambiental. Os processos de tratamento de efluentes líquidos visam associar prioritariamente a remoção de matéria orgânica, nutrientes e agentes patogênicos.

No aprimoramento dos processos de tratamento de efluentes buscou-se desenvolver unidades mais compactas, reduzindo o requisito de área. Posteriormente, foi dada atenção ao aproveitamento de subprodutos do tratamento de efluentes.

Os objetivos do tratamento biológico de esgoto doméstico são remover o material particulado e dissolvido, remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo, e em alguns casos retirar constituintes orgânicos específicos (METCALF & EDDY, 1991).

As relações dos diversos grupos de microrganismos envolvidos no tratamento de águas residuárias são complexos e sofrem a influência de diversos fatores ambientais, como temperatura, nutrientes e pH.

As CCM vêm se destacando nos últimos anos como um modo de converter de resíduos orgânicos, incluindo águas residuárias, em bioeletricidade. A produção de bioeletricidade pode se tornar uma importante fonte de energia elétrica no futuro, porque oferece a possibilidade de geração de energia elétrica a partir de uma ampla gama de compostos orgânicos renováveis (PANT et al. 2010).

Infelizmente, a eficiência das CCM atualmente não apresenta viabilidade para serem aplicadas comercialmente. Rittmann (2008) reporta a necessidade que durante os próximos anos sejam desenvolvidas pesquisas para que seja alcançada a viabilidade técnica e econômica das CCM.

O termo bioeletricidade provavelmente remete ao final do século XVIII quando Luigi Galvani observou a contração das pernas de rãs ao serem expostas à descarga de corrente elétrica (BULLEN et al., 2006; GALVANI 1791¹ apud DANIEL et al., 2009). Em 1912, Potter² apud Ieropoulos et al., (2005) demonstrou a produção de energia elétrica por culturas vivas de *Escherichia coli* e *Saccharomyces* usando eletrodos de platina. Depois esse conceito passou despercebido e visto apenas como curiosidade científica.

¹ Galvani L. De bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia. Comentarrii 1791; 7:363–418.

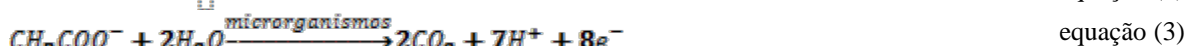
² POTTER, M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Proc R Soc Ser B 1912;84:260–76.

Logan (2003) cita que no início da década de 60 estiveram disponíveis a venda comercial de CCM para rádios receptores e luzes sinalizadores em alto mar. Porém, as CCM desapareceram do mercado pela baixa aceitação.

Na década de 80, Karube et al. (1986) avaliaram a produção de hidrogênio empregando a bactéria *Anabaena ssp*, a qual foi inserida em uma célula de combustível com ácido fosfórico gerando potência de 50 mW com corrente de 300 mA durante 4 horas.

A CCM é um sistema bioeletroquímico que espontaneamente converte um substrato em eletricidade por meio da atividade metabólica de microrganismos, ou seja, microrganismos interagem com eletrodos utilizando elétrons, que podem ser removidos ou fornecidos através de um circuito elétrico.

Portanto, a CCM pode ser comparada a célula de Daniell, que é um exemplo antigo de célula galvânica. As equações 1 a 4 apresentam as reações ocorridas no anodo e catodo para a CCM e para a célula de Daniell. Para a CCM foi utilizado o acetato como exemplo de substrato.



A terminologia adotada para a CCM é a mesma presente na célula de Daniell, ou seja, estão presentes o anodo (ocorre a oxidação), catodo (ocorre a redução). As equações 1 e 3 ocorrem no anodo da célula de Daniell e na CCM respectivamente, enquanto que as equações 2 e 4 incidem no catodo da célula de Daniell e na CCM respectivamente.

Existe uma grande diversidade de substratos passíveis de serem utilizados nas CCM – vão desde compostos puros a misturas complexas, como os efluentes sanitários e industriais. Efluentes industriais (por exemplo, alimentícia, cervejaria e agrícolas) são ideais ao processo de biotransformação, porque contêm alta concentração de matéria orgânica facilmente degradável. A Tabela 3.1 apresenta a aplicação de diferentes substratos e a intensidade de corrente obtida em diferentes configurações de CCM.

Liu et al., (2004) demonstraram a possibilidade de gerar eletricidade enquanto é realizado o tratamento biológico de águas residuárias. Os testes foram realizados em uma CCM cilíndrica, contendo oito eletrodos de grafite como anodo na periferia e um catodo na região central separados por uma membrana de troca de prótons (MTP). O reator, quando operado em fluxo contínuo, removeu 80% da DQO e gerou potencia máxima de 26 mWm⁻².

Fangzhou et al., (2010) também avaliaram a eficiência da CCM operada de forma semelhante a Liu et al., (2004) e removeram 71, 88 e 44 % da DQO, DQO solúvel e íons amônia respectivamente. Contudo obtiveram um maior rendimento quanto a potência da CCM que chegou a 70,8 mW m⁻².

Ahn & Logan (2010) utilizaram a CCM para o tratamento de esgoto sanitário e a maior potência para a célula foi de 422 mW m⁻² enquanto que a remoção de DQO ficou apenas em 25 %. Os autores ainda reportam que a geração de energia depende das condições de operação da célula (vazão, temperatura, carga orgânica aplicada e TDH) além da configuração da CCM.

O efluente da indústria de processamento de amido de milho foi investigado por Lu et al. (2009) O reator foi operado em regime de batelada a 30 ± 1 °C, aplicando a membrana de Nafion (Dupont) como MTP, gerando 239,4 mW m⁻² e remoção de 98,0 e 90,6% para DQO e nitrogênio amoniacal, respectivamente. Os autores concluíram que para esse tipo de efluente (DQO bruta elevada 4.852 mgL⁻¹) podem ser usados simultaneamente para geração de eletricidade, remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal

Zhen et al. (2005) pesquisaram uma CCM cilíndrica de fluxo ascendente com as câmaras do reator, anodo (250 mL) e catodo (520 mL), separadas por uma MTP, inclinada a 15° para impedir o acúmulo de bolhas de gás. O reator, operado em temperatura de 35 °C, alimentado com uma solução de glicose (vazão de 0,37 mLmin⁻¹) durante cinco meses. Os autores verificaram que a oxidação do substrato foi essencial para geração

de eletricidade. Através da curva de polarização, a potência máxima de 170 mW m^{-2} ocorreu em 66Ω , e corrente de 516 mA m^{-2} .

A geração de energia elétrica é a aplicação mais direta da CCM. Com base na revisão bibliográfica encontrada a CCM pode funcionar por longos períodos de tempo com capacidade de manter dispositivos elétricos de pequeno porte. Há também a possibilidade de se agregar acessórios como capacitores e conversores para minimizar o problema da tensão e corrente que se encontram abaixo do desejado.

A energia elétrica produzida pela CCM também pode servir como parâmetro de referência para a concentração de material orgânico consumido no processo biológico, expressando de maneira análoga a DBO que é o método aprovado pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA - *American Public Health Association*). Esse método para determinação da DBO é demorado (5 dias) não sendo considerado favorável para operação de ETE pelo longo tempo de resposta.

Pelo fato de haver uma relação direta entre a energia elétrica gerada e a DBO as CCM podem ser usadas como um sensor para DBO (KUMLANGHAN et al., 2007; MOON et al., 2006; CHANG et al., 2004), proporcionando assim um monitoramento em tempo real dessa variável.

MATERIAL E MÉTODOS

A CCM era composta de um reator anaeróbio e aeróbio em um único módulo (Figura 1). A concepção adotada para a CCM pode ser dividida em quatro câmaras denominadas: anodo (reator anaeróbio), intermediária, catodo (reator aeróbio) e “head space”. Na Tabela 1 estão apresentados outros detalhes da CCM.

Tabela 1 Características das câmaras do reator.

Câmara	Volume	
	L	%
Anodo	9,35	31,29
Intermediária	2,83	9,49
Catodo	14,86	49,74
Head space	2,83	9,49
Total	29,87	100

Na câmara aerada foi colocada uma pedra porosa ligada a um soprador para promover aeração e agitação do líquido. A zona intermediária foi preenchida com anéis de conduíte de plástico corrugado para minimizar a difusão de oxigênio para o anodo (Figura 2). O fornecimento do substrato era feito por meio de uma bomba peristáltica (marca Provitec DM-5000), o qual era distribuído pela base do reator.

Diferente de outros formatos de CCM, abordados na revisão bibliográfica, esta não empregou a MTP, pois o substrato contém sólidos em elevada concentração que colmatariam a membrana elevando os custos de manutenção conforme reportado por Aldrovandi et al., (2009), Ghangrekar & Shinde (2007).

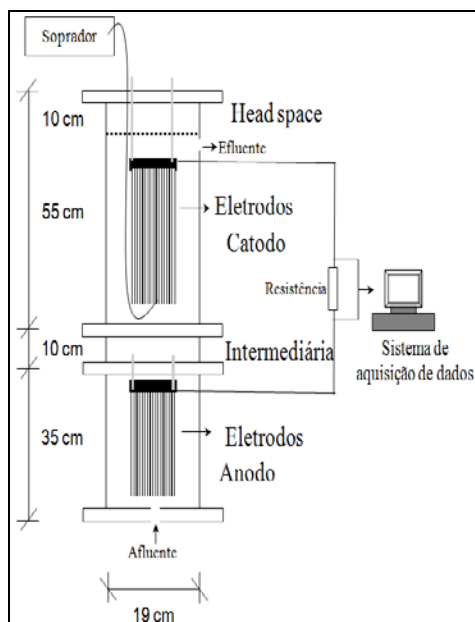


Figura 1 - Esquema da CCM.



Figura 1 - Detalhe da câmara intermediária com ênfase no preenchimento com conduítes de plástico.

Foram empregadas barras de grafite (Figura 3) como eletrodos, as quais foram colocadas tanto na câmara do anodo como no catodo conforme as especificações apresentadas na Tabela 2. As barras de grafite foram escolhidas por apresentarem boa biocompatibilidade, estabilidade química e condutividade elétrica e serem consideradas como material inerte e não interferirem nos processos biológicos. Os eletrodos foram ligados utilizando fio de cobre (2,5 mm²) um a um até formar o conjunto de eletrodos anódicos e catódicos, os quais foram ligados ao sistema de aquisição de dados

Tabela 2 Número e área de eletrodos em cada câmara do reator.

Câmara	nº eletrodos e dimensão	Área Superficial (m ²)
Anodo (anaeróbia)	20 (ø 1 x 28 cm)	0,176
Catodo (aeróbia)	20 (ø 1 x 38 cm)	0,238

Durante a realização da pesquisa foram empregadas duas águas residuárias: uma sintética que propiciava um melhor controle das variáveis do processo e outra o esgoto sanitário. O substrato sintético utilizado nessa seguiu as recomendações de Torres (1992). Esse foi utilizado em diversas pesquisas como: Parsekian (2003), Oliveira (2006), Friedl (2008), Mockaitis (2008).

O esgoto sanitário era proveniente de emissário que passa pela área I do Campus da USP/São Carlos. Essa rede atende à USP/São Carlos e uma parte da região periférica ao campus, sendo esta região composta predominantemente por residências e comércio.

Como inóculo da CCM foram utilizados lodo anaeróbio e aeróbio. O inóculo anaeróbio, utilizado na câmara e eletrodos do anodo, foi obtido do reator UASB da ETE da área 1 do Campus USP/São Carlos. O inóculo aeróbio, utilizado nos eletrodos do catodo, foi obtido de uma mistura de lodo aeróbio adaptado a partir de lodo anaeróbio (reator UASB-USP São Carlos) e lodo aeróbio da Indústria de fabricação de lápis situada em São Carlos SP.

Para avaliar o desempenho do sistema e controlar o processo, durante a realização do experimento foram realizadas análises e exames no afluente e efluentes da CCM. As variáveis analisadas foram pH, potencial redox, temperatura, alcalinidade, DQO, ácidos orgânicos voláteis, série de sólidos, nitrogênio amoniacal e total e fósforo. Todas as análises foram feitas seguindo os procedimentos descritos em APHA (2005) à exceção da alcalinidade e dos ácidos orgânicos voláteis para as quais foram aplicados os métodos de Ripley (1986) e Dilallo & Albertson (1961), respectivamente.

A CCM foi monitorada continuamente quanto à geração de energia elétrica por um sistema de aquisição de dados que mensurava tensão e corrente a cada 300 segundos. O sistema de aquisição de dados foi desenvolvido pela empresa T&S (São Carlos – SP) e consiste numa placa de aquisição de dados com diferentes resistências (0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 Ω) que permitiu gerar as curvas de polarização que possibilitam a avaliação do desempenho da CCM. O software, também desenvolvido para a CCM, permitia o armazenamento e o acompanhamento em tempo real da tensão (mV), corrente (mA) e potência (mW) gerada pela CCM. Os dados eram armazenados em um computador para serem posteriormente analisados

A corrente foi determinada pela lei de Ohm (equação 5):

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{equação (5)}$$

I: corrente elétrica (mA)

U: diferença de potencial (mV)

R: resistência externa (Ω)

A potência da CCM foi calculada pela equação 6

$$P = \frac{U \cdot I}{A} \quad \text{equação (6)}$$

P: densidade da potência (mW m⁻²)

U: diferença de potencial (mV)

I: corrente elétrica (mA)

A: área superficial do eletrodo do ânodo (m²)

A operação da CCM foi dividida em duas fases. Na Fase I a CCM foi operada com esgoto sanitário sintético (durante 102 dias, Nessa Fase foram monitorados os parâmetros referentes a geração de energia em circuito aberto e remoção de matéria orgânica. Na Fase II, durante 123 dias, a célula foi alimentada com esgoto sanitário e foram monitorados, além das variáveis da Fase I a variação do nitrogênio e fósforo. Em todas as fases a vazão foi mantida constante em 2,34 L h⁻¹, conferindo um TDH ao reator de aproximadamente 12 horas distribuído em 4 horas no reator anaeróbio, 1,22 horas na zona intermediária, 6,37 horas no reator aeróbio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo da operação da CCM foi obter maior esclarecimento a respeito do reator e os parâmetros operacionais e verificar a potencialidade de geração de energia elétrica, assim como obter informações sobre a remoção de matéria orgânica, remoção de sólidos em um reator combinado (anaeróbio/aeróbio). A CCMm foi operada durante 225 dias sequenciais.

Características dos Inóculos Utilizados

O lodo do reator UASB da ETE da área I do campus USP/São Carlos foi utilizado como lodo de inóculo para a câmara do anodo. O lodo aeróbio utilizado para a câmara do cátodo foi obtido de indústria de produção de lápis.

Ao final da operação da CCM o reator foi desmontado e as Figuras 3 e 4 mostram a biomassa aderida aos eletrodos do anodo e catodo, respectivamente.



Figura 3 - Biomassa aderida aos eletrodos do anodo ao final da operação da CCM.



Figura 4 - Biomassa aderida aos eletrodos do catodo ao final da operação da CCM.

Como pode ser observado nas Figuras 3 e 4, houve o crescimento da biomassa em ambos os conjuntos de eletrodos e aderência de material extracelular em toda a estrutura permitindo a fixação do biofilme. Essa imagem sugere que as barras de grafite foram satisfatórias para servir como meio suporte para a biomassa favorecendo o transporte de elétrons e, além disso, não foi observado nenhum processo de degradação do eletrodo.

Avaliação do Desempenho do Reator na Fase I

A operação do reator durante a Fase I durou 102 dias, nos quais o reator operou com vazão de $2,34 \text{ L h}^{-1}$ conferindo TDH de 4 e 6,36 horas nos sistemas anaeróbio e aeróbio, respectivamente.

A variação da matéria orgânica foi medida como DQO para o esgoto sintético, efluentes anaeróbio e aeróbio. A DQO do esgoto sintético apresentou valor médio de $487 \pm 115 \text{ mg L}^{-1}$, efluente anaeróbio $322 \pm 138 \text{ mg L}^{-1}$ e o efluente aeróbio de $226 \pm 60 \text{ mg L}^{-1}$. As eficiências médias de remoção considerando o esgoto sintético sem filtrar e os efluentes anaeróbio e aeróbio filtrados foram $54 \pm 16 \%$; $20 \pm 13 \%$ e $63 \pm 17 \%$ para os processos anaeróbio, aeróbio e global, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 5 na sétima semana a eficiência do sistema reduziu bruscamente em função de problemas ocorridos com a bomba de alimentação do sistema, que após solucionado, o sistema retornou a se estabilizar. O melhor desempenho da CCM para remoção de DQO foi de 86 % (12ª semana de operação) estando próximo aos valores obtidos por Jang et al., (2004) e Ghangrekar & Shinde (2007).

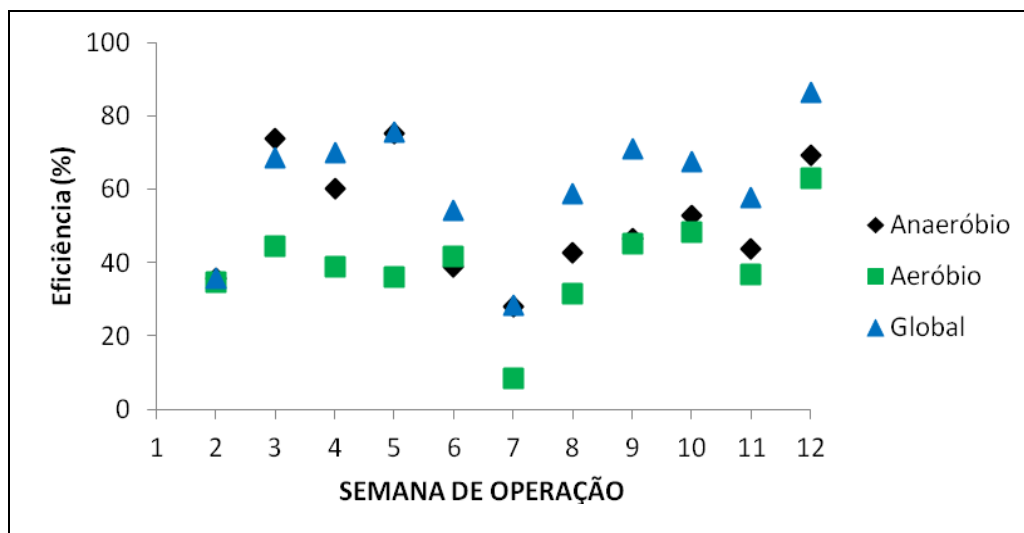


Figura 5 - Variação da eficiência na remoção de DQO para a CCM operada durante a Fase I.

A Carga Orgânica Volumétrica aplicada em média foi $1 \pm 0,2 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ com eficiência de remoção de $60 \pm 17 \%$. Nesse período o reator ainda não estava em equilíbrio pois a eficiência na remoção de Cov variava em função da Cov aplicada.

Os valores de pH apresentaram pouca variação. Apenas durante a 5ª e 7ª semanas houve uma redução do pH, o qual permaneceu abaixo de 6,5. O pH durante a Fase I manteve-se próximo a neutralidade o que é recomendado para sistemas anaeróbio e aeróbio.

Praticamente em todo o processo, a alcalinidade total (AT) foi maior no efluente que no afluente. Essa geração de alcalinidade confirma o estabelecimento de equilíbrio bioquímico entre microrganismos metanogênicos e acidogênicos/acetogênicos. O valor médio para o esgoto sintético foi $128 \pm 35 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, no efluente anaeróbio foi $145 \pm 46 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e para o efluente aeróbio $160 \pm 53 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$.

A alcalinidade presente no esgoto sintético foi suficiente nas etapas anaeróbia e aeróbia. A variação da concentração dos sólidos totais (ST) na entrada e saídas anaeróbia e aeróbia da CCM – falta concluir a sentença. Os valores de ST do esgoto sintético são semelhantes aos obtido por Borges (2003) os quais ficaram em torno de $820 \pm 120 \text{ mg L}^{-1}$. Todavia Friedl (2008) e Mockaitis (2008), ao aplicarem a mesma base de esgoto sintético, descrita por Torres (1992), porém enriquecida com sulfato de sódio, obtiveram em média a concentração de ST próximo a 1.800 ± 270 e $1.650 \pm 400 \text{ mg L}^{-1}$. A aplicação de sulfato de sódio favoreceu o aumento da concentração de sólidos no efluente sintético. A eficiência na remoção de sólidos foi de 39 %. Na Tabela 3 está apresentado o resumo das condições monitoradas durante a Fase I.

Tabela 3 Principais características do esgoto sintético, efluente anaeróbio e aeróbio para a CCM operada durante a Fase I.

Variável	Esgoto Sintético	Efluente Anaeróbio	Efluente Aeróbio
pH	6,7 ± 0,4	6,6 ± 0,3	6,7 ± 0,3
Potencial Redox	-276 ± 164	-349 ± 84	-189 ± 101
DQO	487 ± 115	322 ± 138	226 ± 60
DQO filtrada	311 ± 48	223 ± 52	176 ± 60
AT	128 ± 35	145 ± 46	160 ± 53
AP	73 ± 9	55 ± 53	81 ± 44
AI	59 ± 21	89 ± 32	78 ± 17
AI/AP	0,8 ± 0,2	3,7 ± 3,4	1,3 ± 0,8
AOV	334 ± 228	300 ± 200	225 ± 138
ST	458 ± 192	380 ± 167	280 ± 149
SST	69 ± 24	43 ± 10	35 ± 12
SSV	58 ± 21	33 ± 8	27 ± 9

Geração de energia elétrica

No início da operação da CCM as medições eram realizadas apenas de 1 a 3 leituras por dia, com uso de um multímetro digital marca SMART. Todavia com esse equipamento foi possível mensurar diferentes tensões no período conforme representado na Figura 6. Nesse período foi possível observar tensão média de 76 mV em circuito aberto.

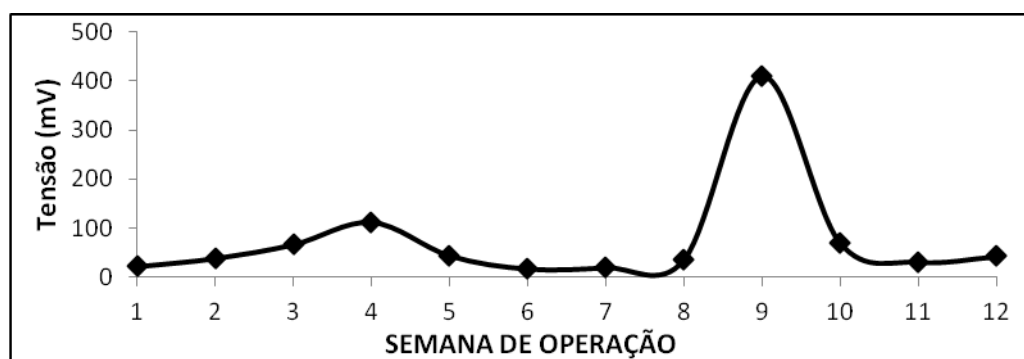


Figura 6 - Variação temporal da geração de energia elétrica para a CCM durante a Fase I.

Foram observados dois picos de geração 112,5 e 409 mV. O final da Fase I foi determinado quando a tensão não apresentava variação significativa no período de 10 dias, ficando entre 30 a 40 mV. A Figura 7 representa a relação tensão (mV) gerada pela CCM em função da DQO consumida e diferentemente do reportado por Kumlanghan et. al (2007) e Kim et. al (2009) não foi possível estabelecer relação linear entre essas duas variáveis.

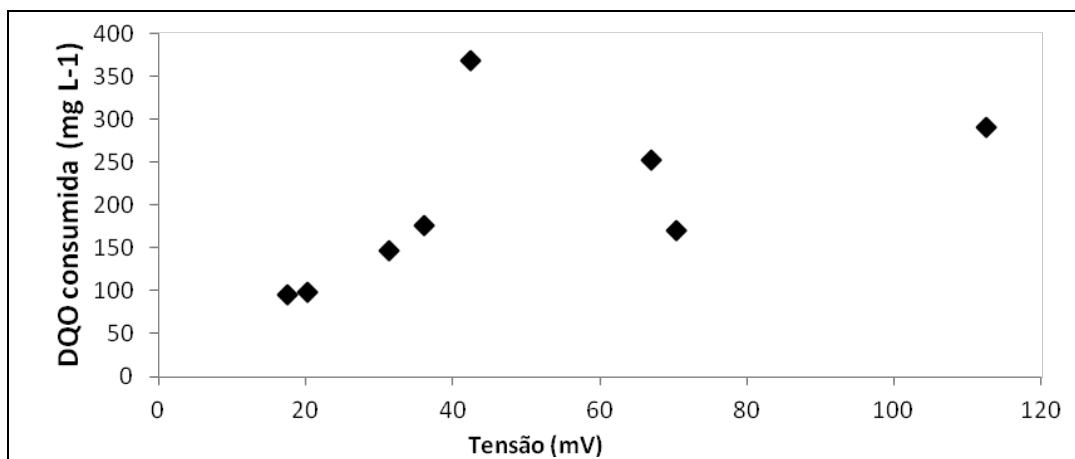


Figura 7 - Variação da tensão em função da DQO consumida para a Fase I.

Nessa fase a CCM estava sujeita a variação de temperatura ambiente. A temperatura média diária variou de 15 a 25 °C, abaixo da faixa de temperatura considerada ideal para processos biológicos. Moon et al. (2006) verificaram que o desempenho da CCM aumentava proporcionalmente com temperaturas variando de 24 à 35 °C e decaía para temperaturas superiores a 38 °C, sendo o melhor desempenho da CCM a 35 °C gerando potência de 0,56 W m⁻².

Foi verificada pequena variação da temperatura do substrato na entrada da CCM em relação a saída da câmara do anodo e do cátodo, podendo considerar que a temperatura ao longo do reator era praticamente constante com variação média de $\pm 0,7$ °C.

Avaliação do Desempenho do Reator na Fase II

Na segunda etapa da pesquisa o esgoto sanitário sintético foi substituído pelo esgoto sanitário. A CCM foi operada durante 123 dias, com a mesma vazão operada na Fase I (2,34 L h⁻¹). O pH no efluente foi maior que no afluente, o que confirma as afirmativas anteriores de o processo estar ocorrendo de forma estável. O valor médio do pH no afluente foi $6,7 \pm 0,5$, no efluente anaeróbio $6,7 \pm 0,6$ e no efluente aeróbio $6,9 \pm 0,6$.

Nessa etapa foram concluídas as instalações do sistema de termostatização com a qual foi possível operar a CCM a uma temperatura de $35 \pm 0,7$ °C, minimizando a interferência da variação da temperatura. A DQO afluente apresentou valor médio de 630 ± 200 mg L⁻¹, o efluente anaeróbio 470 ± 213 mg L⁻¹ e o efluente aeróbio 263 ± 190 mg L⁻¹.

A Figura 8 representa as eficiências de remoção de DQO para afluente não filtrado e efluentes (anaeróbio e aeróbio) filtrados. As eficiências são calculadas para o sistema anaeróbio, aeróbio e de todo da CCM.

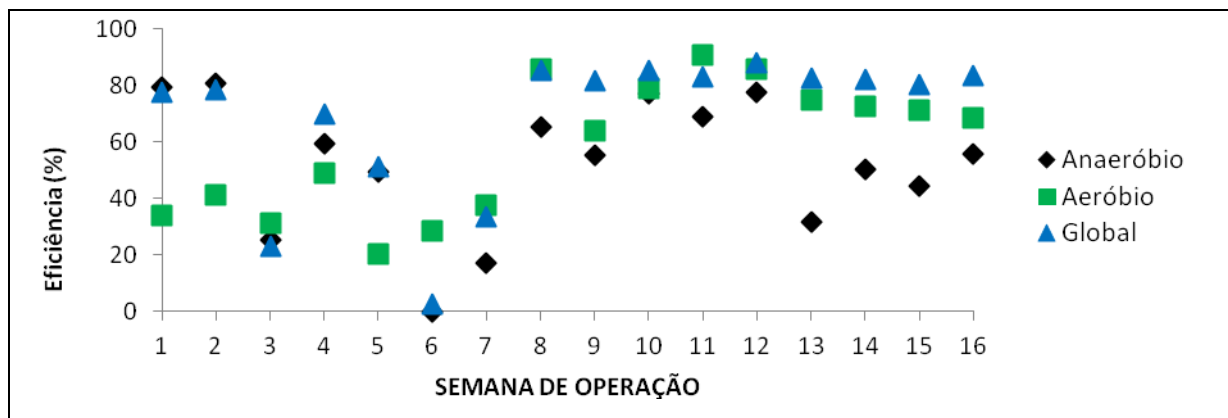


Figura 8 - Eficiências de remoção de DQO ao longo do tempo para a CCM operada durante a Fase II.

Pode-se observar na Figura 8, que as eficiências observadas para a CCM durante a Fase II são maiores que na Fase I, com exceção das primeiras semanas por constituírem a fase de adaptação da biomassa e entre a quinta e sexta semana nas quais a qualidade do esgoto sanitário estava aquém do esperado devido a despejos tóxicos.

A alcalinidade total apresentou média de $175 \pm 57 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para o esgoto sanitário, $196 \pm 73 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para o efluente anaeróbio, e $180 \pm 74 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ no efluente aeróbio. A variação da alcalinidade parcial (AP) com média de $97 \pm 38 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para o esgoto sanitário, $130 \pm 56 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ para o efluente anaeróbio, e $130 \pm 760 \text{ CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente aeróbio. Conforme visualizado na Figura 9 depois da sétima semana a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP) se estabilizou próxima a 0,3 sendo uma condição de equilíbrio para os reatores anaeróbio.

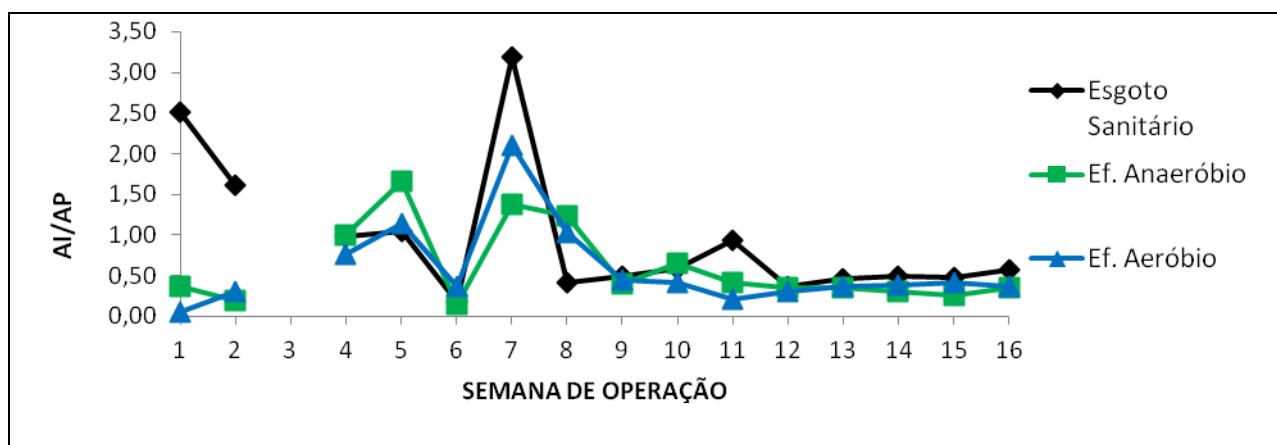


Figura 9 - Variação temporal da relação AI/AP para a CCM operada durante a Fase II.

A remoção de fósforo foi de aproximadamente 8 %. A remoção de fósforo inorgânico foi mais expressiva chegando em média a 20%. Na Figura 10 está representada a variação da concentração de nitrogênio amoniacal para a CCM, com média de $57 \pm 8,6 \text{ mg L}^{-1}$ para o esgoto sanitário, $50 \pm 11 \text{ mg L}^{-1}$ para o efluente anaeróbio e $41 \pm 13 \text{ mg L}^{-1}$ para o efluente aeróbio.

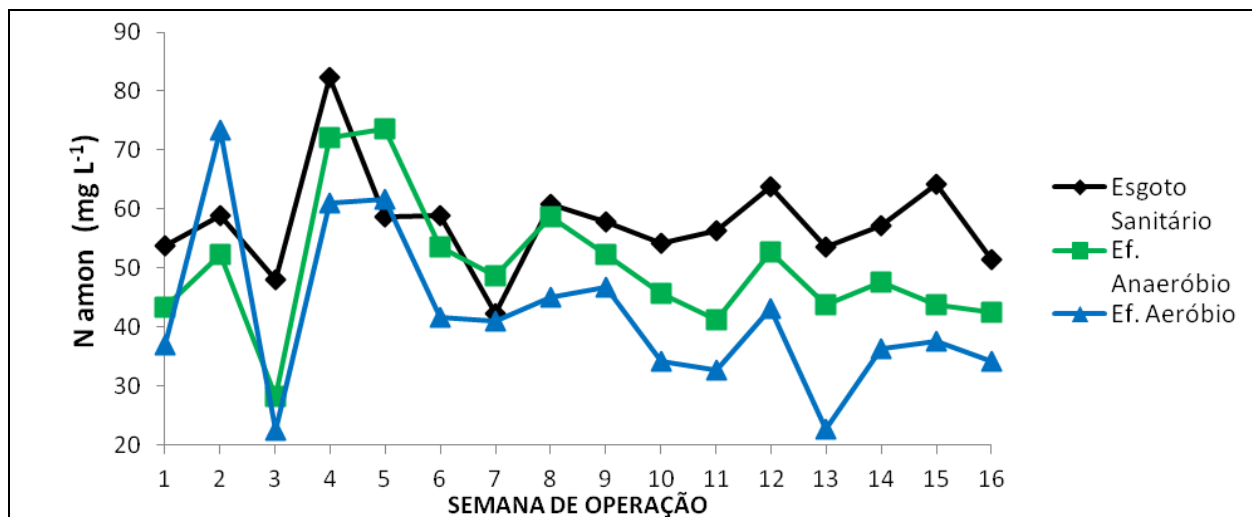


Figura 10 - Variação temporal da concentração de nitrogênio amoniacal para a CCM operada durante a Fase II.

A concentração de nitrogênio Kjeldahl para a CCM foi $70 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$ para o esgoto sanitário, $61 \pm 19 \text{ mg L}^{-1}$ para o efluente anaeróbio e $51 \pm 19 \text{ mg L}^{-1}$ para o efluente aeróbio. A eficiência de remoção, tanto para o nitrogênio amoniacal quanto para o nitrogênio total ficou próxima a 30 %, abaixo do obtido por Oliveira Netto (2007), – 60 % de remoção na condição sem recirculação entre a fase aeróbia e anaeróbia e 90 % de remoção quando existia recirculação entre as fases. É evidente que com o reator operação sem recirculação de fase aeróbia para a anaeróbia a remoção de nitrogênio seria baixa e, portanto, esses resultados sugerem que a remoção de nitrogênio ocorreu por assimilação biológica na CCM. A Tabela 4 apresenta o resumo das variáveis monitoradas durante a Fase II,

Tabela 4 - Principais características do esgoto sintético, efluente anaeróbio e aeróbio para a CCM operada durante a Fase II.

Variável	Esgoto Sanitário	Efluente Anaeróbio	Efluente Aeróbio
pH	$6,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,6$	$7,0 \pm 0,6$
Potencial Redox (mV)	$-183,1 \pm 60$	$-231,7 \pm 70$	$-57,4 \pm 47$
DQO (mg L^{-1})	631 ± 203	471 ± 213	263 ± 191
DQO filtrada (mg L^{-1})	365 ± 167	304 ± 196	197 ± 171
AT ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	175 ± 57	196 ± 73	180 ± 74
AP ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	97 ± 38	130 ± 56	130 ± 60
AI ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	73 ± 48	62 ± 42	55 ± 36
AI/AP	$1 \pm 0,9$	$0,6 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,5$
AOV (mg HAC L^{-1})	121 ± 39	233 ± 120	118 ± 40
ST (mg L^{-1})	533 ± 182	440 ± 194	259 ± 181
SST (mg L^{-1})	163 ± 26	143 ± 46	56 ± 29
SSV (mg L^{-1})	146 ± 25	125 ± 40	46 ± 30
P total (mg L^{-1})	$6,9 \pm 1,4$	$7,1 \pm 1,5$	$6,3 \pm 1,9$
P inorg (mg L^{-1})	$5,2 \pm 1,6$	$5,5 \pm 1,8$	$4,2 \pm 1,5$
N amon	57 ± 8	50 ± 11	41 ± 13
NTK	70 ± 16	61 ± 19	51 ± 19

5.3.1 Geração de energia elétrica

Durante a Fase II a potência da CCM foi verificada pelas curvas de polarização as quais estão representadas nas Figuras 11, 13 e 15. A potência máxima da CCM variou de 10 mW m^{-2} a 150 mW m^{-2} sendo a média de 40 mW m^{-2} . Os valores obtidos por Aldrovandi et al. (2009) estão próximos porém, apresentaram maior estabilidade, enquanto que o resultados de Jang et al. (2004), que trabalharam em condições semelhantes, porém empregando esgoto sintético, a potência é bem inferior e foi de $1,3 \text{ mW m}^{-2}$. Ghangrekar & Shinde (2007) obtiveram valores superiores para a potência da CCM variando de 10,9; 8,6 e $7,4 \text{ mW m}^{-2}$ conforme alteravam a distância dos eletrodos de 20, 24 e 28 cm. Mohan et al. (2008) obtiveram uma variação na potência de 7 a 8 mW m^{-2} alterando a carga orgânica e o pH.

Ao avaliar o comportamento da potência em função da distância dos eletrodos os resultados sugerem que a transferência de massa entre os dois eletrodos é um fator limitante, principalmente a transferência de prótons do anodo para o catodo. Portanto, os eletrodos devem ser colocados o mais próximo possível com o intuito de aumentar a produção de energia elétrica. No entanto, a difusão do oxigênio para a o anodo também deve ser considerada, para que não ocorra o consumo dos elétrons para redução do oxigênio originado no catodo.

Ao comparar o resultados obtidos por Lu et. al (2009) e Min et al. (2005) – potência foi de $239,4 \text{ mW m}^{-2}$ e 261 mW m^{-2} , respectivamente – É possível observar a influência da MTP no incremento da potência para a CCM. No entanto, segundo os próprios autores, o uso da MTP inviabiliza técnica e financeiramente a CCM. A potência foi calculada em função das diferentes resistências externas aplicadas a CCM. As Figuras de 11 a 16 representam a relação entre a potência, resistência externa e tensão para diferentes dias de operação da CCM.

A Figura 17 representa o resumo dos dados de geração de energia elétrica pela CCM durante a Fase II. O valor médio de geração foi 52,1 mV e a máxima produção de energia elétrica foi 325 mV. Como observado durante a Fase I houveram picos de geração de energia elétrica porém com maior intensidade. Essa faixa de valores é semelhante à encontrada por Mohan et al. (2008).

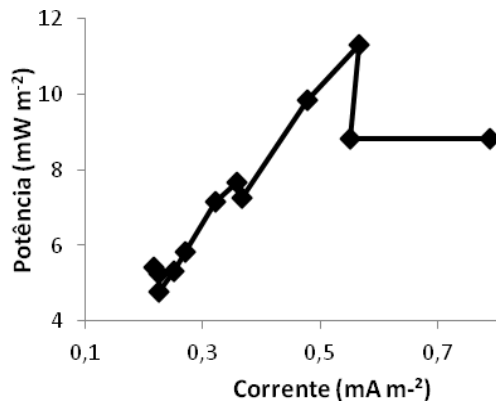


Figura 11 - Curva de Polarização no 160º dias de operação.

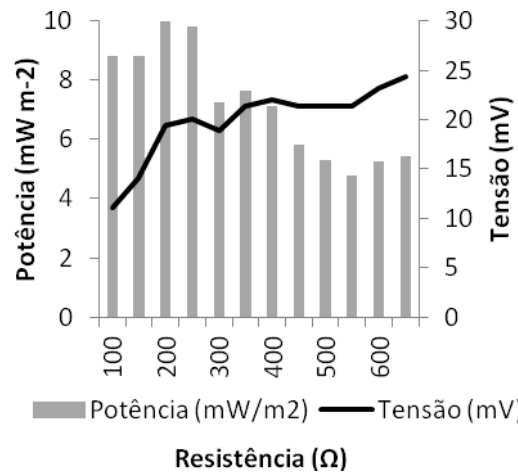


Figura 12 - Variação da potência e tensão em função da resistência externa no 160º dias de operação.

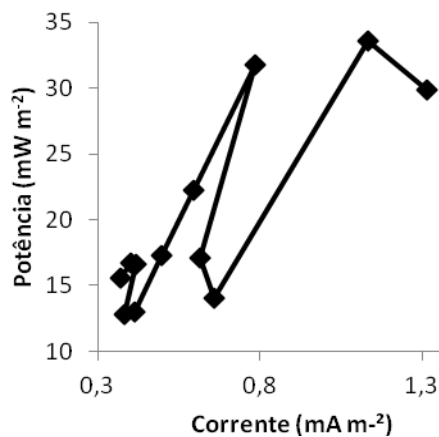


Figura 13 - Curva de Polarização no 166º dias de operação.

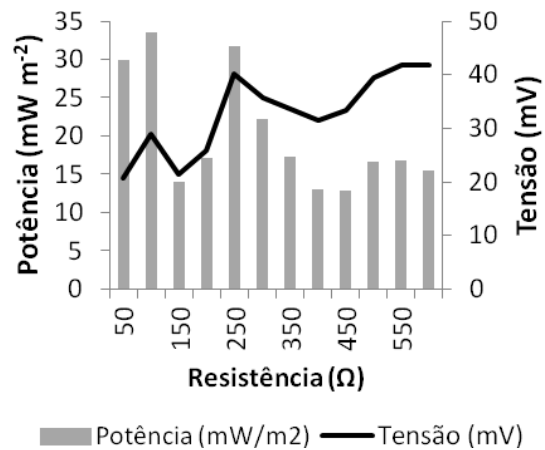


Figura 14 - Variação da potência e tensão em função da resistência externa no 166º dias de operação.

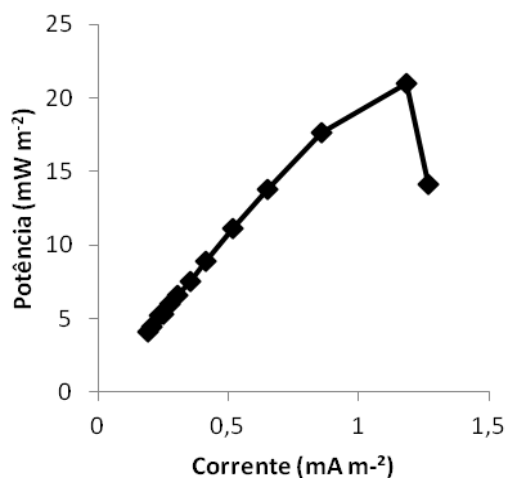


Figura 15 - Curva de Polarização no 170º dias de operação.

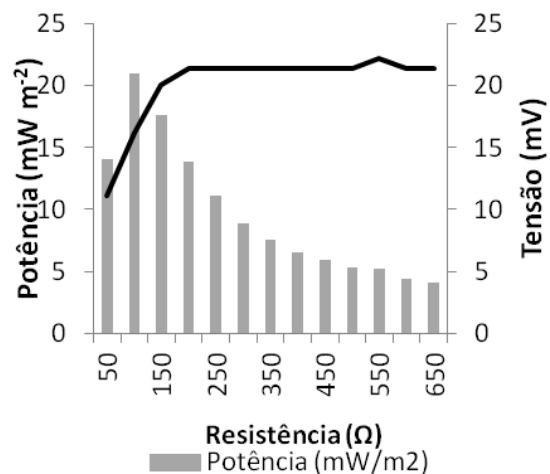


Figura 16 - Variação da potência e tensão em função da resistência externa no 170º dias de operação.



Figura 17 - Variação na geração de energia elétrica na CCM durante a Fase II

A variação da potência em função da resistência aplicada não seguiu um padrão de distribuição. Com a resistência de 50 Ω foram obtidas potências máximas de 11 a 150 mW m^{-2} , semelhante quando a resistência ficou em 100 Ω – 20 a 150 mW m^{-2} . O aumento da resistência em alguns casos não refletiu em queda da potência e sim em aumento, por exemplo, em 200 Ω foi mensurada potência de 12 mW m^{-2} , já em 250 Ω potência 40 mW m^{-2} . A partir de 300 Ω a potência cai para 30 mW m^{-2} , chegando a 10 mW m^{-2} em 400 Ω .

Quando relacionadas às potências da célula, em diferentes dias, com o monitoramento dos parâmetros operacionais (pH, DQO, alcalinidade) não foi possível correlacionar essas variáveis com a alteração da potência. O monitoramento contínuo também permitiu gerar a figura 18, na qual está representada a média de geração de energia elétrica monitorada de hora em hora em diferentes dias de operação da CCM.

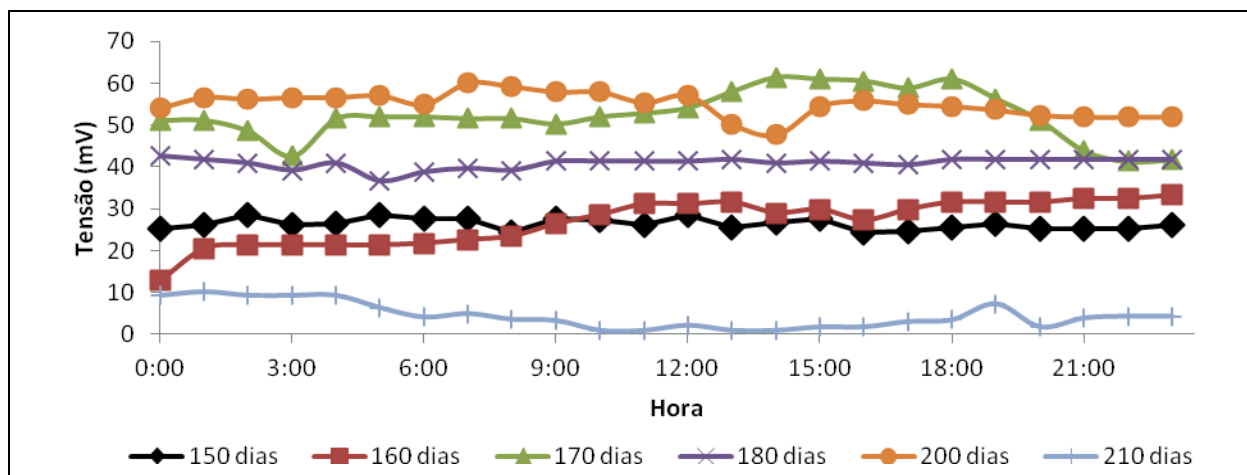


Figura 18 - Monitoramento na geração de energia elétrica em diferentes dias.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos durante os ensaios permite concluir que a CCM gerou energia elétrica e, simultaneamente removeu compostos orgânicos presentes no esgoto sintético e sanitário. Com essa configuração de CCM não foi possível estabelecer uma relação linear entre a DQO consumida e a geração de energia elétrica.

As barras de grafite, empregadas como eletrodos na CCM não sofreram degradação ao ficar exposta nos ambientes anaeróbio e aeróbio, sendo possível concluir que o grafite é um material indicado para ser utilizado na CCM.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado processo (133055/2009-4) e ao apoio da FAPESP (Processo nº 2009/17149-1).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHN Y.; LOGAN B. Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. **Bioresour. Technology**, v. 101, n. 2, p. 469-475. Janeiro 2010.
2. ALDROVANDI A.; MARSILI E.; STANTE L.; PAGANIN P.; TABACCHIONI S.; GIORDANO A. Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell. **Bioresour. Technology**, v. 100, n. 13, p. 3252-3260, Julho 2009.
3. APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the examination water and wastewater**, 21th edition, American Public Health Association, Washington 2005.
4. BULLEN, R. A.; ARNOT T. C.; LAKEMAN J. B.; WALSH F. C. Biofuel cells and their development. **Biosensors and Bioelectronics**, v.21, n. 11, p 2015-2045. Maio 2006.
5. CHANG S.; JANG J. K.; GIL G. C.; KIM M.; KIM H. J.; CHO B. W.; KIM B. H. Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, n. 6, p 607-613. Janeiro 2004
6. DANIEL D. K.; MANKIDY B. DAS; AMBARISH K.; MANOGARI R. Construction and operation of a microbial fuel cell for electricity generation from wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7555-7560. Setembro 2009.
7. FANGZHOU D.; ZHENGLONG L.; SHAOJIANG Y.; BEIZHEN.; HONG L. Electricity generation directly using human feces wastewater for life support system. **Acta Astronautica**, In press. Dezembro 2010.
8. FRIEDL, G. F. **Estudo da remoção de sulfato em biorreator operado em batelada e batelada alimentada sequenciais, contendo biomassa imobilizada e utilizando agitação mecânica e “draft-tube”**. 2008. 326 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
9. GHANGREKAR M. M.; SHINDE V. B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. **Bioresour. Technology**, v. 98, n. 15, p. 2879-2885. Novembro 2007.
10. IEROPOULOS I. A.; GREENMAN J.; MELHUSH C.; HART J. Comparative study of three types of microbial fuel cell. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 37, n. 2, p. 238-245, Julho 2005.
11. JANG J. K.; PHAMA T. H.; CHANG I. S.; KANG K. H.; MOONA H.; CHOB K. S.; KIM B. H. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1007-101230. Abril 2004.
12. KARUBE I.; KEMOTO H.; KAJIWARA K.; TAMIYA E.; MATSUOKA H. Photochemical energy conversion using immobilized blue-green algae. **Journal of Biotechnology**, v. 4, n.2, p. 73-80. Junho 1986.
13. KIM, J.R.; PREMIER G.C.; HAWKES F.R.; DINSDALE R. M.; GUWY A. J. Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode. **Journal of Power Sources**, v.187, n.2, p. 393-399. Fevereiro 2009.
14. KUMLANGHAN A.; LIU J.; THAVARUNGKUL P.; KANATHARANA P.; MATTIASSEN B. Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter. **Biosensors and Bioelectronics**, v.22, n.12, p. 2939-2944. Junho 2007.
15. LIU H.; LOGAN B.E. Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. **Environmental Science Technology**, v.38, p. 4040-4046. 2004.
16. LOGAN, B.E. **Microbial Fuel Cells**, ed Wiley: New York, 2003.
17. LU N.; ZHOU S. G.; ZHUANG L.; ZHANG J. T.; NI J. R. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. **Biochemical Engineering Journal**, v. 43, n. 3, p. 246-251, Março 2009.
18. METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse**. 3 ed. McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, New York, McGraw-Hill Book, 1334 p. 1991
19. MIN B.; KIM J.; OH S.; REGAN J. M.; LOGAN B. E. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. **Water Research**, v. 39, n. 20, p. 4961-4968, Dezembro 2005.
20. MOCKAITIS, G. **Redução de sulfato em biorreator operado em batelada e batelada alimentada sequenciais contendo biomassa granulada com agitação mecânica e “Draft-Tube”**. 2008. 348 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
21. MOON H.; CHANG I. S.; KIM B. H. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell. **Bioresour. Technology**, v. 97, n. 4, p 621-627. Março 2006

22. OLIVEIRA L. L. **Influência do material suporte na degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reator anaeróbio.** 2006. 134 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
23. PANT D.; BOGAERT G. Van.; DIELS L.; VANBROEKHOVEN K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1533-1543, Março 2010.
24. PARSEKIAN M. P. S. **Aplicação de lise celular forçada em sistema de tratamento aeróbio precedido de reator UASB.** 2003. 250 f. São Carlos. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
25. RIPLEY L. E.; BOYLE W. C.; CONVERSE J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal WPCF**, v.58, p. 406-411, 1986.
26. RITTMANN B. E. Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms. **Biotechnology and bioengineering**. v. 100, n 2, pag 203-212, Junho 2008
27. TORRES P. **Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário sob Diferentes Condições de Operação.** Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
28. ZHEN H.; SHELLEY D. MINTEER.; LARGUS T. ANGEMENT. Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 14, p. 5262-5267. 2005