



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS
MESTRADO ACADÊMICO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

HARIEL ABREU PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROTÓTIPO FUNCIONAL DE CÉLULA DE
ELETRÓLISE MICROBIANA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

MARACANAÚ - CE

2024

HARIEL ABREU PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DE UM PROTÓTIPO FUNCIONAL DE CÉLULA DE ELETRÓLISE
MICROBIANA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ÁGUAS
RESIDUÁRIAS

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do *Campus* Maracanaú do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Energias Renováveis. Área de Concentração: Controle e Processamento de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria.

Coorientadora: Prof^ª. Dr.^a. Oscarina Viana de Sousa

MARACANAÚ - CE

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P436d Pereira, Hariel Abreu.
Desenvolvimento de um protótipo funcional de Célula de Eletrólise Microbiana para produção de Hidrogênio a partir de Águas Residuárias / Hariel Abreu Pereira. - 2024.
109 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria.
Coorientação: Profa. Dra. Oscarina Viana de Sousa.
1. Eletrólise Microbiana. 2. Hidrogênio Verde. 3. Processamento de Efluentes. 4. Bactérias Exoeletrogênicas. I. Título.

CDD 620.91

HARIEL ABREU PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DE UM PROTÓTIPO FUNCIONAL DE CÉLULA DE
ELETRÓLISE MICROBIANA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 11/12/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria(Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof^a. Dr.^a Oscarina Viana de Sousa
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. William Magalhães Barcellos
Universidade Federal do Ceará - UFC

Ao meu tio Leonardo Caverna, que apesar da partida, ainda me tem demonstrado, em memória, o significado do amor, da luta, da vida e da saudade...

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Michele, por todo amor e dedicação nos últimos 25 anos que me fizeram quem eu sou, sua luta e seu afeto me inspiram e me dão forças para ir mais além diariamente, obrigado;

À minha família: Márcio André, Emanuel, Camila, Sophia, Danilo, Marina, Joacy, Maria, Hercília, Franci, Antônio Maia, Margarida, Adriana, Adriano, Antônio Filho, Taciana, Matheus, Clarice, Luciana, Júlio César, Cauê, Samuel, Wladimir, Darla, Pedro, Heitor, Samuel, Leonardo, Elaine e Saulo, meus agradecimentos por terem feito parte da minha trajetória;

À minha namorada, Isabele, por todo o amor, a força, a companhia e por ter vivido intensamente todas as fases dessa grande etapa da minha trajetória, muito obrigado;

Aos meus companheiros e amigos de LACERH: Breno, JJ, Arthur, Cícero, Jessyca, Everton, Carol, Diego, Gabryel, João Victor, Wandey, Zildivan, Sidney, Alessandro, Leonardo e Sara pela convivência e pelo apoio, gratidão;

Aos colegas do LAMAP: Régia, Cris, Jade e Teresa, muito obrigado pelo suporte nesse projeto;

Aos meus professores: Dr. Auzuir Ripardo de Alexandria, Dr^a. Oscarina Viana de Sousa e Dr. William Magalhães Barcellos pelas orientações, ensinamentos, oportunidades, sobretudo a de contribuir na trilha acadêmica de mais centenas de outros alunos, que pavimentarão um futuro mais sustentável, meus mais sinceros agradecimentos;

À minha Luninha, por ter feito cada dia mais feliz desde que chegou por aqui, pelos beijo-beijos que acalmam e pelos passeios que alegram, muito obrigado;

A todos os meus alunos e ex-alunos, muito obrigado pela confiança, ensinar me fez feliz e estar com vocês me deu mais que um propósito, a certeza do que eu vou ser quando crescer: professor

"Nós somos a primeira geração a sentir o impacto das mudanças climáticas e a última que pode fazer algo a respeito"

(Barack Obama, 2014)

RESUMO

O agravamento das mudanças climáticas e da escassez de recursos hídricos impacta, com maior intensidade, as regiões do Semiárido, correspondentes à 95% dos municípios cearenses. Neste contexto, as Tecnologias Bioeletroquímicas emergem como alternativas para produção de efluentes inofensivos e para a geração de produtos de alto valor em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Sob essa ótica, a Eletrólise Microbiana é uma tecnologia recente que, por meio da digestão anaeróbia promovida por bactérias exoeletrogênicas, oxida a matéria orgânica presente em substratos, produzindo prótons (H^+) e elétrons (e^-), que são associados para a produção do gás Hidrogênio. Nessa conjuntura, este trabalho objetiva o desenvolvimento de protótipos funcionais de Célula de Eletrólise Microbiana (MEC, do inglês *Microbial Electrolysis Cell*) destinado à produção de Hidrogênio Verde por meio de águas residuárias. Em primeira análise, foi realizada uma Revisão Bibliográfica Sistematizada, que identificou um elevado interesse científico nesta tecnologia, no entanto, ficou evidente a ausência de projetos em clima tropical, ao passo em que foram verificados indícios de que esses microrganismos predominam em regiões com temperatura próxima aos 30 °C. Em seguida, são descritos os procedimentos adotados para a materialização do protótipo, incluindo o uso de Manufatura Aditiva, bem como os critérios para aquisição e adaptação dos eletrodos e da membrana, além da descrição da instrumentação. Ademais, foram produzidos substratos com carga orgânica que reflete as características das águas residuárias produzidas no Estado do Ceará, com Demanda Química de Oxigênio (DQO) estimadas de aproximadamente 800 mg/L. Realizou-se, ainda, a inoculação de consórcios de bactérias exoeletrogênicas oriundas de sedimentos de manguezais, especificamente no Mangue da Sabiaguaba, em Fortaleza. A partir disso, o protótipo foi submetido a Ensaios de Tensão, obtendo a validação do fenômeno da Eletrólise Microbiana a partir dos 1,25 V. Com isso, os protótipos atingiram valores de produção de Hidrogênio de eficiência de remoção de DQO de até 70,36 % para esgoto sintético, enquanto, para ácido acético, variou entre 10 % e 42 %. Além disso, o pico de produção de Hidrogênio foi de 45,56 mL/L.dia a 1,75 V com acetato e 5,68 mL/L.dia com esgoto sintético. A maior eficiência energética foi de 15,54 % a 1,5 V com acetato e 1,05 % a 1,75 V com esgoto. Por fim, esses resultados permitem visualizar a integração dessa tecnologia aos sistemas convencionais de tratamento de esgoto, de forma a colaborar com o avanço tecnológico que possibilite a visão disruptiva das ETEs como polos geradores de energia.

Palavras-chave: Eletrólise Microbiana. Hidrogênio Verde. Processamento de Efluentes. Bactérias Exoeletrogênicas.

ABSTRACT

The worsening of climate change and water scarcity impacts, with greater intensity, Semi-Arid regions, corresponding to 95 % of cities in Ceará. In this context, Bioelectrochemical Technologies emerge as alternatives for producing harmless effluents and generating high-value products in Wastewater Treatment Plants (WWTPs). In this regard, Microbial Electrolysis is a recent technology that, through anaerobic digestion promoted by exoelectrogenic bacteria, facilitates the oxidation of organic matter in substrates, producing protons (H^+) and electrons (e^-), which are coupled to generate Hydrogen gas. Therefore, this work proposes the development of a functional prototype of a Microbial Electrolysis Cell (MEC) for the production of Green Hydrogen using wastewater. Initially, a Systematic Literature Review was conducted, revealing a high scientific interest in this technology. However, the absence of projects developed in tropical climates became evident, while indications suggested that these microorganisms predominate in regions with temperatures around 30 °C. Then, the procedures adopted for the realization of the prototype are described, including the use of Additive Manufacturing, as well as the criteria for the acquisition and adaptation of electrodes and membranes, and the description of the instrumentation. Additionally, substrates with organic loads reflecting the characteristics of wastewater from Ceará, with estimated Chemical Oxygen Demand (COD) of about 800 mg/L, were prepared. Exoelectrogenic bacterial consortia from mangrove sediments at the Cocó River estuary, Sabiaguaba, were inoculated. The prototype underwent voltage tests, validating the microbial electrolysis phenomenon from 1.25 V of applied electric potential. The hydrogen production reached a COD removal efficiency of up to 70.36 % for synthetic sewage, while for acetic acid, it ranged between 10 % and 42 %. The peak hydrogen production was 45.56 mL/L.day at 1.75 V with acetate and 5.68 mL/L.day with synthetic sewage. The highest energy efficiency was 15.54 % at 1.50 V with acetate and 1.05 % at 1.75 V with sewage. Finally, these results indicate the integration of this technology into conventional wastewater treatment systems, advancing the disruptive vision of WWTPs as energy-generating hubs.

Keywords: Microbial Electrolysis. Green Hydrogen. Effluent Processing. Exoelectrogenic Bacteria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concentração de CO ₂ na atmosfera.	15
Figura 2 – Indicadores-Chave de Desempenho da Transição Energética.	16
Figura 3 – Cadeia de Valor do Hidrogênio.	17
Figura 4 – Índice de atendimento das redes de esgoto do Ceará.	19
Figura 5 – Densidade de Potência gerada por diversos organismos exoeletrogênicos . .	25
Figura 6 – Mecanismos de Transferência de Elétrons em Bactérias Exoeletrogênicas . .	27
Figura 7 – Diagrama Esquemático de uma Célula de Eletrólise Microbiana	28
Figura 8 – Identificação, Triagem e Seleção de Trabalhos para Análise de Conteúdo. . .	39
Figura 9 – Quantidade de Publicações por ano após Busca Avançada.	40
Figura 10 – Cartograma de Trabalhos Científicos.	42
Figura 11 – Mapa de Ideias descritivo dos Materiais e Métodos deste trabalho.	50
Figura 12 – Projeto Conceptivo da Célula de Eletrólise Microbiana	52
Figura 13 – Modelos de Célula impressos em PLA.	53
Figura 14 – Moldes da Célula em Borracha de Silicone.	54
Figura 15 – Ânodo de Escova de Grafite (Original e Adaptado).	55
Figura 16 – Cátodo de Malha de Platina.	56
Figura 17 – Membrana de Troca de Prótons.	57
Figura 18 – Formação do Biofilme após a Inoculação dos Consórcios Microbianos . . .	60
Figura 19 – Bombas de Sucção e Injeção na Câmara Anódica	62
Figura 20 – Diagrama Isométrico de Fluxos da Bancada de Testes	63
Figura 21 – Posicionamento do Sistema de Bombeamento de Substrato Orgânico	64
Figura 22 – Realização dos Testes de Determinação de Carga Orgânica	65
Figura 23 – Instrumento de Aferição de Volume de Gás	66
Figura 24 – Cromatografia Gasosa: Visão Geral e Componentes	67
Figura 25 – Diagrama Isométrico da Instrumentação da Bancada de Testes	69
Figura 26 – Cronograma de Operação dos Protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana	70
Figura 27 – Protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana	72
Figura 28 – Composição final da Bancada de Testes dos Protótipos	73
Figura 29 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,25 V	76
Figura 30 – Biofilme bacteriano nos testes iniciais	76
Figura 31 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,50 V	78

Figura 32 – Reação de Evolução do Hidrogênio na superfície dos Cátodos	80
Figura 33 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,75 V	81
Figura 34 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,00 V	83
Figura 35 – Biofilme bacteriano nos testes finais	85
Figura 36 – Gráfico de Taxa de Produção de Hidrogênio (Y_{H_2}) por Tensão Elétrica . . .	86
Figura 37 – Gráfico de Eficiência de Remoção de DQO (Δ DQO) por Tensão Elétrica . .	87
Figura 38 – Gráfico de Corrente Elétrica Média (I) por Tensão Elétrica	87
Figura 39 – Gráfico de Quantidade Teórica Máxima de Hidrogênio recuperada a partir de um Circuito Elétrico por Tensão Elétrica	88
Figura 40 – Gráfico de Quantidade Teórica Máxima de Hidrogênio recuperada a partir de um Substrato Orgânico por Tensão Elétrica	89
Figura 41 – Gráfico de Eficiência Coulombiana (CE) por Tensão Elétrica	90
Figura 42 – Gráfico de Recuperação Catódica (R_{cat}) por Tensão Elétrica	91
Figura 43 – Gráfico de Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2}) por Tensão Elétrica	91
Figura 44 – Gráfico de Energia Inserida ($W_E + W_S$) por Tensão Elétrica	92
Figura 45 – Gráfico de Eficiência Energética Geral (η_{E+S}) por Tensão Elétrica	93
Figura 46 – Gráfico de Eficiência Elétrica (η_E) por Tensão Elétrica	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Questões de Pesquisa (QP) da Revisão Sistemática de Literatura	36
Tabela 2 – Descritores das Questões de Pesquisa	37
Tabela 3 – <i>Strings</i> de Busca nas Bases de Dados	38
Tabela 4 – Quantidade de Publicações por Revista após Busca Avançada	41
Tabela 5 – Quantidade de Publicações por Universidade após Busca Avançada	41
Tabela 6 – Influência da Carga Orgânica (DQO) Inicial no desempenho das MECs. . .	43
Tabela 7 – Influência do Material e da Morfologia do Ânodo no desempenho das MECs.	45
Tabela 8 – Influência do Material e da Morfologia do Cátodo no desempenho das MECs.	46
Tabela 9 – Propriedades dos Eletrodos de Grafite	54
Tabela 10 – Propriedades dos Eletrodos de Platina	55
Tabela 11 – Propriedades da Membrana de Troca de Prótons	57
Tabela 12 – Especificações da Bomba Dosadora Peristáltica 12V	61
Tabela 13 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,25 V	77
Tabela 14 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,50 V	79
Tabela 15 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,75 V	82
Tabela 16 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,00 V	84
Tabela 17 – <i>Benchmarking</i> com outros protótipos de MEC	96
Tabela 18 – <i>Benchmarking</i> com eletrolisadores do mercado	97
Tabela 19 – <i>Benchmarking</i> com reatores biológicos tradicionais	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCUS Captura, Uso e Armazenamento de Carbono (do inglês *Carbon Capture, Use and Storage*)

CO₂ Dióxido de Carbono

COP Conferência das Partes (do inglês *Conference of the Parties*)

DQO Demanda Química de Oxigênio

ETEs Estações de Tratamento de Esgoto

GEEs Gases do Efeito Estufa

HER Reação de Evolução do Hidrogênio (do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*)

HRT Tempo de Retenção Hidráulica (do inglês *Hydraulic Retention Time*)

IRENA Agência Internacional de Energias Renováveis (do inglês *International Renewable Energy Agency*)

KPIs Indicadores-Chave de Desempenho (do inglês *Key Performance Indicators*)

MECs Células de Eletrólise Microbiana (do inglês *Microbial Electrolysis Cell*)

MFCs Células a Combustível Microbiana (do inglês *Microbial Fuel Cell*)

NO_x Óxidos de Nitrogênio

OLR Taxa de Carga Orgânica (do inglês *Organic Loading Rate*)

pH Potencial Hidrogeniônico

PEM Membrana de Troca de Prótons (do inglês *Proton Exchange Membrane*)

ppm Partes por Milhão

ODSs Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

LISTA DE SÍMBOLOS

e^{-}	Elétron
H^{+}	Próton (Íon Hidrogênio)
E_{emf}	Força Eletromotriz
®	Marca Registrada
F	Constante de Faraday
R	Constante Universal dos Gases Ideais
Y_{H_2}	Taxa de Hidrogênio Produzido
R_{H_2}	Taxa de Recuperação de Hidrogênio
n_{th}	Quantidade Teórica Máxima Recuperada a partir de um Substrato
n_{CE}	Quantidade Teórica Máxima Recuperada a partir de um Circuito Elétrico
CE	Eficiência Coulombiana
r_{cat}	Recuperação Catódica de Hidrogênio
η_{E+S}	Eficiência Energética
W_{H_2}	Quantidade de Energia contida no Hidrogênio
W_E	Quantidade de Energia inserida na Célula
E_{ap}	Tensão Aplicada
R_{eq}	Resistência Equivalente
™	Marca Não-Registrada
W_S	Quantidade de Energia contida no Substrato
ΔDQO	Eficiência de Remoção de DQO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Justificativa	19
1.2	Objetivos	22
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	22
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	22
1.3	Organização da Dissertação	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE	24
2.1	Bactérias Exoeletrogênicas	24
2.1.1	<i>Mecanismos de Transferência de Elétrons</i>	26
2.2	Eletrólise Microbiana	27
2.2.1	<i>Produção e Recuperação de Hidrogênio</i>	30
2.2.2	<i>Remoção de DQO</i>	32
2.3	Revisão Bibliográfica Sistematizada	33
2.3.1	<i>Seleção de Trabalhos</i>	35
2.3.2	<i>Análise Bibliométrica</i>	39
2.3.3	<i>Análise de Conteúdo</i>	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Classificação da Pesquisa	49
3.2	Desenvolvimento do Protótipo	50
3.2.1	<i>Projeto e Manufatura das Células</i>	51
3.2.2	<i>Caracterização de Eletrodos e Membrana</i>	54
3.2.3	<i>Composição e Produção dos Substratos de Alimentação</i>	57
3.2.4	<i>Inoculação do Consórcio de Bactérias</i>	59
3.3	Configuração da Bancada de Testes	60
3.3.1	<i>Sistema de Bombeamento de Substrato Orgânico</i>	61
3.3.2	<i>Sistema de Sensoriamento e Aquisição de Dados Operacionais</i>	63
3.3.2.1	<i>Análise de DQO</i>	64
3.3.2.2	<i>Aferição do Volume de Gás</i>	66
3.3.2.3	<i>Cromatografia Gasosa</i>	67
3.3.2.4	<i>Instrumentação</i>	68
3.3.3	<i>Cronograma de Operação das Células</i>	69

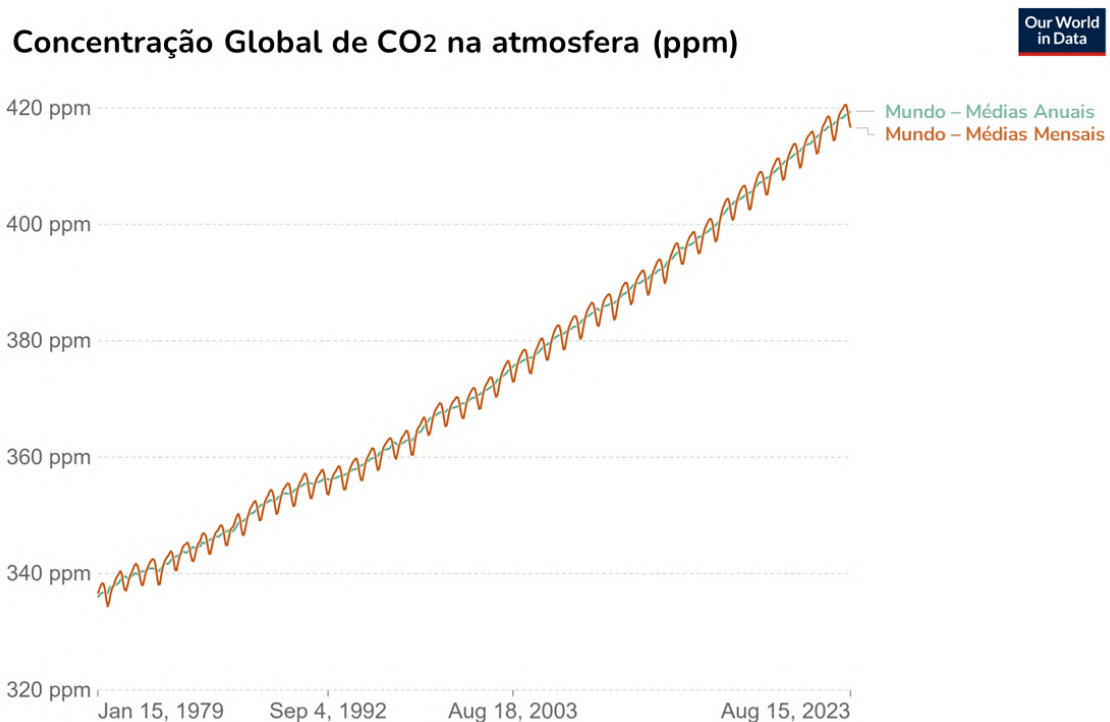
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	Protótipo, Bancada de Testes e Configurações de Partida	71
4.2	Ensaio de Tensão nos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana . .	73
4.2.1	<i>Tensão Elétrica Aplicada de 1,25 V</i>	<i>74</i>
4.2.2	<i>Tensão Elétrica Aplicada de 1,50 V</i>	<i>77</i>
4.2.3	<i>Tensão Elétrica Aplicada de 1,75 V</i>	<i>80</i>
4.2.4	<i>Tensão Elétrica Aplicada de 1,00 V, Cromatografia Gasosa e Grupos de Controle</i>	<i>82</i>
4.2.5	<i>Análise Comparativa do Ensaio de Tensão</i>	<i>84</i>
4.3	Avaliação de Desempenho e Benchmarking dos Protótipos	95
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

Face aos desafios impostos pelo agravamento das mudanças climáticas, sobretudo a escassez de recursos hídricos e energéticos no contexto do Aquecimento Global, diversos cientistas, entidades governamentais, organizações não-governamentais, movimentos sociais e empresas aspiram ao desenvolvimento tecnológico direcionado a implementação de vetores energéticos alternativos, bem como ao processamento eficiente de águas residuárias.

Em primeira análise, as inovações tecnológicas da Máquina a Vapor e do Motor à Combustão Interna (MCI), estabelecidas a partir do século XVIII e ainda vigentes, proporcionaram o desenvolvimento social presente na atualidade. No entanto, esses dispositivos operam a partir da energia liberada pela queima de combustíveis fósseis, a exemplo do carvão e do gás natural. A aplicação em escala global desses equipamentos provocou o aumento na concentração de Gases do Efeito Estufa (GEEs) na atmosfera, principalmente o Dióxido de Carbono (CO_2) e os Óxidos de Nitrogênio (NO_x). Estima-se que, anteriormente às Revoluções Industriais, a concentração de CO_2 na atmosfera era de 280 Partes por Milhão (ppm), já em meados de 1980, foi estimada em 340 ppm e próximo aos 420 ppm no último ano, como ilustrado na Figura 1. Este aumento na concentração de GEEs é apontado como o principal causador do Aquecimento Global (LAN *et al.*, 2023).

Figura 1 – Concentração de CO_2 na atmosfera.



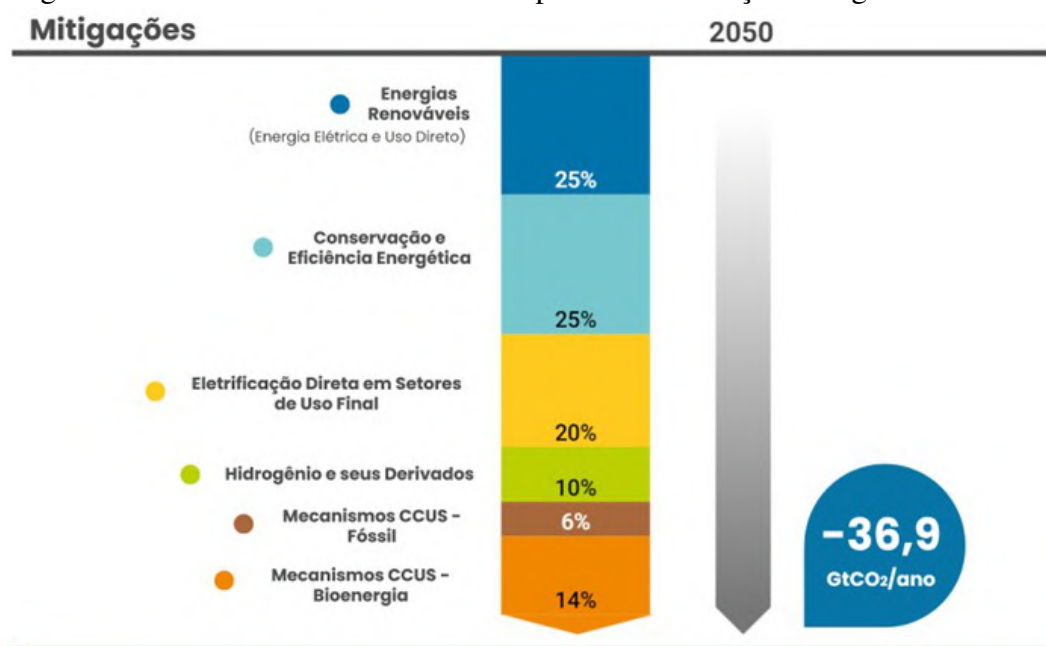
Fonte: Adaptado de OUR WORLD IN DATA (2023)

Nesse contexto, em 2015, durante a 21ª Conferência das Partes (do inglês *Conference of the Parties*) (COP), foi assinado o Acordo de Paris, que definiu uma estratégia para a ação climática, priorizando manter o aumento da temperatura média global do planeta abaixo de 2 °C acima dos níveis pré-industriais e empenhar esforços para limitar esta elevação a 1,5 °C, reconhecendo que tal medida reduziria substancialmente os riscos e os impactos das mudanças climáticas, possibilitando o desenvolvimento sustentável (UNFCCC, 2015).

Dessa forma, a Agência Internacional de Energias Renováveis (do inglês *International Renewable Energy Agency*) (IRENA) quantificou em 36,9 gigatoneladas de (CO₂eq)¹ anuais que devem ser reduzidas até 2050 para atingir os objetivos do Acordo de Paris. Essa perspectiva de redução de emissões dar-se-á, sobretudo, a partir da substituição dos combustíveis fósseis como fonte energética das atividades econômicas globais, projeto conhecido como Transição Energética (IRENA, 2023).

Ainda segundo a IRENA, a Transição Energética, ao ser compreendida como um projeto, pode ser monitorada a partir de 6 Indicadores-Chave de Desempenho (do inglês *Key Performance Indicators*) (KPIs), que auxiliam a sua supervisão, destinação de recursos e efetivação, a saber: Energias Renováveis; Conservação e Eficiência Energética; Eletrificação Direta em Setores de Uso Final; Hidrogênio e seus Derivados; Mecanismos de Captura, Uso e Armazenamento de Carbono (do inglês *Carbon Capture, Use and Storage*) (CCUS) de origem fóssil e Bioenergia.

Figura 2 – Indicadores-Chave de Desempenho da Transição Energética.



Fonte: IRENA (2023)

¹ Unidade de medida do Potencial de Aquecimento Global (GWP, do inglês *Global Warming Potential*, que caracteriza o possível impacto de emissão dos GEEs, utilizando o CO₂ como referência.

anaeróbia de biomassa por microrganismos (PEREIRA, 2022).

Essa rota de produção vem ganhando bastante destaque na mídia cearense nos últimos anos, sobretudo com o anúncio de uma série de instalações industriais de produção de Hidrogênio Verde pela parceria formada entre Complexo do Pecém, Federação das Indústrias do Estado do Ceará (FIEC) e Universidade Federal do Ceará (UFC), em 2021. Segundo o CIPP (2023), esta iniciativa tem o objetivo de aproveitar os potenciais cearenses de geração de energias renováveis, sobretudo das fontes solar fotovoltaica e eólica, para o fornecimento, em escala global, desse vetor energético.

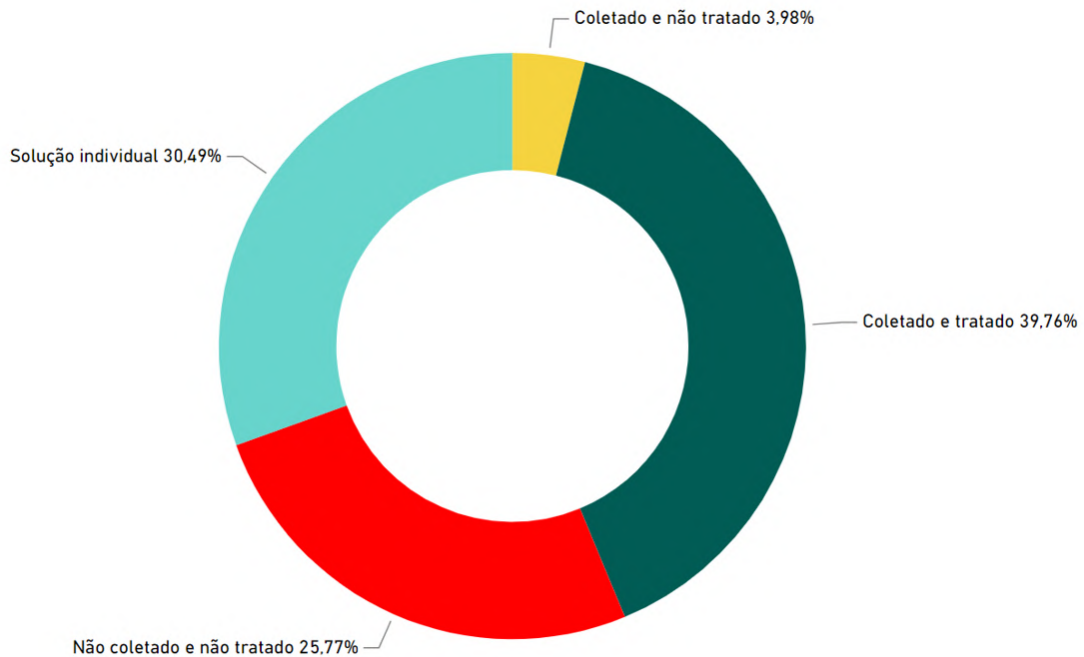
Em segunda análise, no âmbito da escassez de recursos hídricos, que atingem com maior intensidade as regiões de semiárido brasileiro, onde se localizam 95,1% dos municípios cearenses (SUDENE, 2017), a ONU classifica a Gestão da Água como elemento central para a Agenda 2030, relacionada a 9 dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs), a saber: 2 - Erradicação da Fome; 3 - Vida Saudável; 9 - Inovação e Infraestruturas; 11 - Cidades e Comunidades Sustentáveis; 12 - Produção e Consumo Sustentáveis; 13 - Combate às Mudanças Climáticas; 14 - Oceanos, Mares e Recursos Marinhos; 15 - Ecossistemas Terrestres e Biodiversidade, além de especificamente citada no ODS nº 6 – Água Potável e Saneamento, inferindo então que um desenvolvimento sustentável perpassa pelo gerenciamento eficiente dos recursos hídricos (ONU, 2015).

Nesse contexto, o Estado do Ceará possui atualmente um potencial de acumulação de recursos hídricos estimado em 18,6 bilhões de m³, distribuídos em 244 açudes, além do abastecimento advindo do Cinturão das Águas do Ceará (OPOVO, 2018). No entanto, vivencia uma situação de Insegurança Hídrica, marcada pela baixa qualidade das águas, pelos conflitos entre irrigação e abastecimento público e pelas atividades agropecuárias insustentáveis, causando a queda do nível dos reservatórios e da qualidade da água, além do aumento da concentração de sais (COGERH, 2016).

Além disso, avaliando o Ranking de Saneamento Básico do Instituto Trata Brasil, em que os 100 maiores municípios do país são classificados de acordo com o nível de saneamento, as duas cidades cearenses estão entre as piores colocações, a saber: Fortaleza ocupa a 77ª enquanto Caucaia ocupa a 81ª posição (TRATA BRASIL, 2023). Ainda, de acordo com o Atlas do Esgoto, o índice de esgoto coletado e tratado no Estado do Ceará é de 39,76%, como ilustrado na Figura 4. (ANA, 2022)

Nessa conjuntura, fica evidente o caráter de urgência para a execução de políticas públicas direcionadas ao melhor gerenciamento dos recursos hídricos, sobretudo por meio da universalização

Figura 4 – Índice de atendimento das redes de esgoto do Ceará.



Fonte: ANA (2022)

zação do acesso à água e ao saneamento, de forma a garantir a segurança hídrica à população cearense. Ademais, ao inserir o Estado na geopolítica energética global com o Hub de Hidrogênio do Pecém, é necessário garantir a soberania dos recursos tecnológicos implementados nos futuros projetos, incentivando o desenvolvimento de tecnologias adaptadas às condições climáticas locais.

1.1 Justificativa

A produção do Hidrogênio atualmente, sobretudo com finalidade industrial, utiliza combustíveis fósseis e provoca um alto nível de emissões de GEEs e, no contexto de uma economia descarbonizada que emprega o Hidrogênio como vetor energético, diversos desafios devem ser superados, como: O uso intensivo de recursos minerais escassos e materiais caros em toda a cadeia de valor, a exemplo da Platina e das Membranas de Náfion®; O paradigma da Distribuição e do Armazenamento de Hidrogênio, cujo balanço energético e problemas como a fragilização das estruturas não estão plenamente esclarecidos; Os marcos regulatórios, sobretudo nos aspectos ambientais para certificar emissões de GEEs na cadeia produtiva, e nas normas de segurança para lidar com esse composto; A relação entre oferta e demanda, isto é, alinhar os interesses de produtores e consumidores para oferecer uma ampla rede de disponibilidade e possibilidades de uso do Hidrogênio (AHAD *et al.*, 2023).

Já os métodos tradicionais de tratamento de águas residuárias, como físico-químicos e tratamento anaeróbio, não conseguem atingir com eficiência o objetivo de produzir efluentes inofensivos. Por outro lado, o esgoto possui uma grande quantidade de matéria orgânica em sua composição, configurando-o como um recurso altamente valioso para reutilização, com uma energia contida estimada em 17,8 kJ por grama de Demanda Química de Oxigênio (DQO)². Diante disso, a demanda por um método de tratamento de águas residuárias a partir de uma tecnologia nova e eficiente, com a capacidade de aproveitar seu potencial energético, bem como de produzir efluentes com parâmetros adequados para o reúso, torna-se urgente (CHEN *et al.*, 2019).

Este saldo energético disponível nos efluentes permite avaliar o desenvolvimento de projetos de geração de energia renovável em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), dado que as águas residuárias são produzidas diariamente e de maneira proporcional a demografia das regiões. Dessa maneira, pode-se estabelecer uma visão disruptiva para o processamento de efluentes que, atualmente, representam gastos econômicos e energéticos para as empresas concessionárias, todavia, novas tecnologias podem aproveitar esse potencial energético para a geração de produtos com alto valor agregado ao passo em que promovem a descontaminação dos efluentes.

Nessa conjuntura, entre as diversas técnicas inovadoras disponíveis para o tratamento e recuperação energética de águas residuárias, o método bioeletroquímico é um dos mais promissores, não só para a adequação do esgoto em efluentes inofensivos, como também para a obtenção de coprodutos, como a eletricidade nas Células a Combustível Microbiana (do inglês *Microbial Fuel Cell*) (MFCs), e o gás hidrogênio nas Células de Eletrólise Microbiana (do inglês *Microbial Electrolysis Cell*) (MECs) (LOGAN, 2008).

No entanto, este método foi desenvolvido recentemente e utiliza, como base para o funcionamento, o metabolismo de bactérias exoeletrogênicas ou eletroativas, isto é, capazes de produzir prótons (H^+) e elétrons (e^-) ao oxidar a matéria orgânica no processo de digestão anaeróbia. Nesse aspecto, há indícios na literatura de que o metabolismo desses microrganismos é beneficiado em temperaturas próximas dos 30 °C, apesar disso, os protótipos existentes foram desenvolvidos e testados em condições climáticas subtropicais, ou seja, desfavoráveis a essas bactérias (LORENZO *et al.*, 2009).

Este trabalho, portanto, propõe o desenvolvimento de um protótipo de Célula de Eletrólise

² Medida que avalia a quantidade de oxigênio necessária para oxidar os compostos orgânicos presentes em uma amostra, ou seja, frequentemente é utilizada como um indicador da quantidade de matéria orgânica

Microbiana funcional em condições climáticas tropicais, buscando preencher a lacuna das publicações científicas restritas a condições climáticas desfavoráveis, o que pode alavancar o interesse técnico nesse tipo de dispositivo. Ademais, espera-se que o protótipo seja adaptado também às características das águas residuárias produzidas no Estado do Ceará, de forma que seja possível avaliar a execução de projetos futuros baseados nesta tecnologia para implementação local, tendo em vista a necessidade de amplificação na cobertura do tratamento de esgoto, de diversificação tecnológica e de quebra de paradigma das ETEs, proporcionando a geração de Hidrogênio como produto de alto valor agregado nesses locais.

Vale ressaltar que o desenvolvimento de dispositivos no campo das Tecnologias Bioeletroquímicas é particularmente difícil, principalmente diante da transdisciplinaridade que envolve a concepção de equipamentos assentados no metabolismo bacteriano mas com a necessidade de fundamentos da Engenharia, como materiais e instrumentação, além de conhecimentos em áreas chave de aplicação, a exemplo das Tecnologias do Hidrogênio e de Saúde e Saneamento. Em vista disso, este trabalho conta com a participação de diversos atores para a efetivação da proposta, a saber:

- **Laboratório de Combustão, Energias Renováveis e Hidrogênio (LACERH/CT/UFC):** Local de Operação e Testagem dos dispositivos, utilizando a infraestrutura disponibilizada para compor uma bancada de testes destinada à este projeto;
- **Laboratório de Microbiologia Ambiental e do Pescado (Lamap/Labomar/UFC):** Local de inoculação dos consórcios de Bactérias Exoeletrogênicas e de produção dos substratos orgânicos utilizados como alimentação dos dispositivos;
- **Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM/IFCE) e Laboratório de Processamento Digital de Sinais (LPDS/IFCE):** Local de elaboração dos projetos básicos e construtivos do protótipo, utilizando técnicas de Desenho assistido por computador;
- **Oficinas 4.0 (IFCE):** Local de impressão 3D das peças utilizadas como moldes para o protótipo;
- **Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa):** Local de realização das análises de DQO nas soluções decorrentes da testagem dos protótipos;

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um protótipos funcionais de Célula de Eletrólise Microbiana visando à produção de gás Hidrogênio a partir do processamento de Águas Residuárias por meio do metabolismo de Bactérias Exoeletrogênicas extraídas de sedimentos de manguezais e inoculadas no protótipo.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

Concomitantemente, com o intuito de efetivar a proposta deste trabalho, são delineados os seguintes objetivos específicos:

- Analisar e sintetizar a literatura existente sobre Eletrólise Microbiana aplicada à Produção de Hidrogênio a partir do Tratamento de Águas Residuárias, por meio de uma Revisão Bibliográfica Sistematizada, para compreender os materiais utilizados e os parâmetros operacionais desses dispositivos em trabalhos semelhantes, bem como as recentes descobertas no Estado da Arte da tecnologia;
- Dimensionar e projetar o protótipo de Célula de Eletrólise Microbiana por meio do emprego de técnicas de manufatura aditiva e da inoculação de Bactérias Exoeletrogênicas, com o intuito de estabelecer um modelo adequado às condições de testes deste projeto;
- Investigar a influência da variação da Tensão Elétrica aplicada sobre os terminais do dispositivo no seu desempenho, sobretudo em termos de Produção de Hidrogênio e Eficiência de Remoção de DQO;
- Determinar as condições de operação ideais para os protótipos desenvolvidos, sobretudo para melhor adaptação aos níveis de carga orgânica das águas residuárias produzidas no Estado do Ceará e visando à maximização do desempenho, situando-as via *benchmarkings* com equipamentos semelhantes;

1.3 Organização da Dissertação

Com o intuito de explorar os diversos assuntos envolvidos no desenvolvimento proposto de forma clara e objetiva, este trabalho contém 5 capítulos, estruturados da seguinte forma:

O Capítulo 1, intitulado Introdução, contém a contextualização, explorando os aspectos globais e locais relacionados aonexo água e energia que situam a tecnologia explorada neste trabalho, além da justificativa, que expõe a importância científica e as contribuições deste trabalho e dos objetivos, que delimitam o escopo de atuação de forma geral e específica.

O Capítulo 2, intitulado Fundamentação Teórica e Estado da Arte, apresenta os fundamentos técnicos utilizados como base para o desenvolvimento do protótipo proposto, a saber: Bactérias Exoeletrogênicas e Eletrólise Microbiana. Há também a exploração do Estado da Arte por meio de uma Revisão Bibliográfica Sistematizada, que foi essencial para o dimensionamento do protótipo e para a compreensão das principais questões enfrentadas pelos dispositivos descritos na literatura especializada.

O Capítulo 3, intitulado Materiais e Métodos, descreve a caracterização da pesquisa, os procedimentos técnicos adotados para o desenvolvimento do protótipo, caracterizando as etapas de maneira aprofundada, e explora também as técnicas de testagem e operação adotadas.

O Capítulo 4, intitulado Resultados e Discussões, evidencia os efeitos dos testes realizados com o protótipo, com o intuito de identificar as possíveis influências externas e seus impactos no desempenho do dispositivo, discutindo também as possíveis implicações de sua aplicação em larga escala no tratamento de efluentes do Estado do Ceará.

E, por fim, o Capítulo 5, intitulado Considerações Finais, são discutidas as conclusões obtidas pela análise detalhada dos resultados e estabelecidas condições iniciais para a realização de projetos futuros baseados na mesma tecnologia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE

Neste Capítulo é abordado o conjunto fundamental de conhecimentos, técnicas e recentes descobertas direcionadas ao desenvolvimento proposto por este trabalho, dividindo-se nas seções: Bactérias Exoeletrogênicas, que explora o metabolismo desse tipo de microrganismo e Eletrólise Microbiana, aprofundando os conhecimentos acerca deste processo. Além disso, é apresentada uma revisão bibliográfica sistematizada acerca de dispositivos semelhantes ao protótipo deste trabalho, isto é, com o intuito de produzir Hidrogênio a partir do processamento de efluentes por meio da digestão anaeróbia de microrganismos eletroativos.

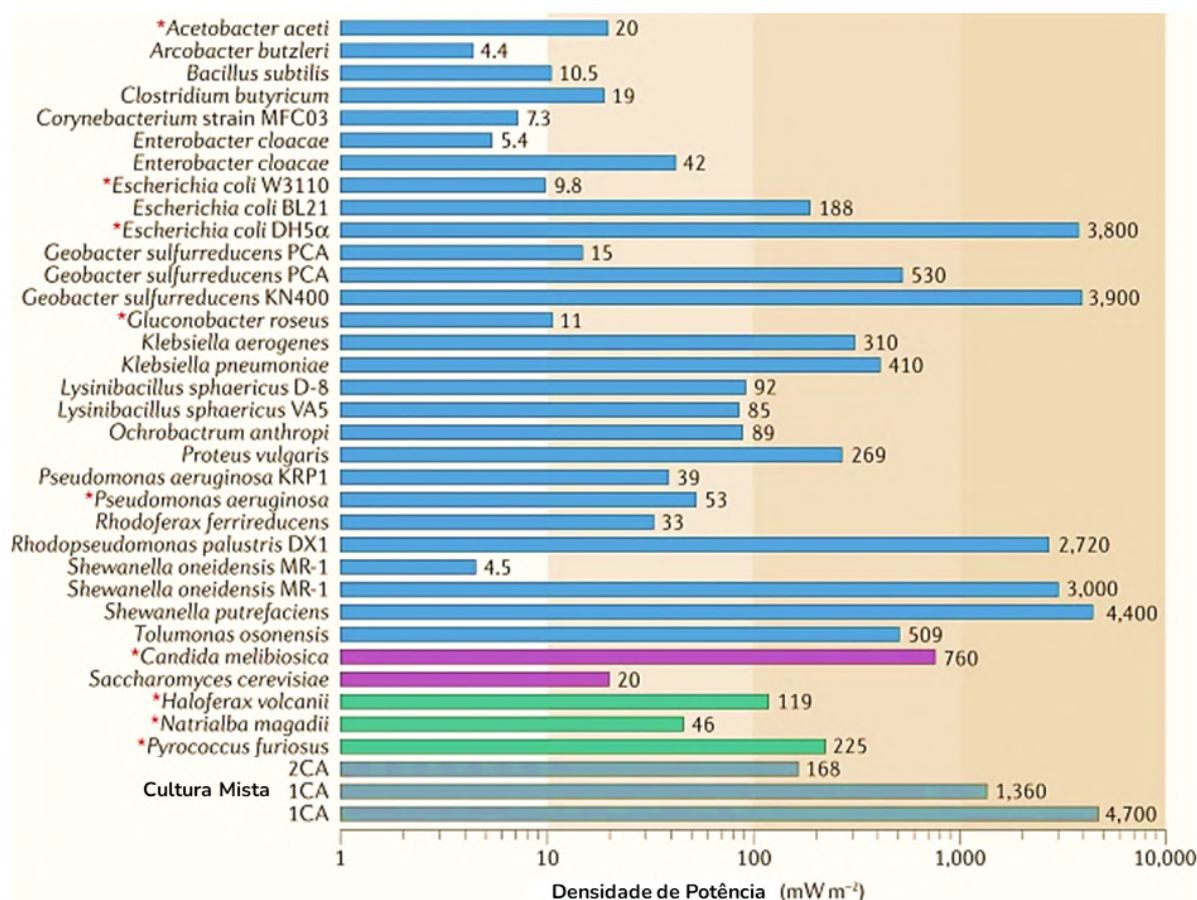
2.1 Bactérias Exoeletrogênicas

Nos primeiros bilhões de anos a partir do surgimento da vida na Terra, os organismos evoluíram na ausência de uma atmosfera rica em oxigênio. Nesse sentido, os seres anaeróbios desenvolveram uma série de métodos para reduzir os compostos orgânicos no intuito de garantir sua sobrevivência sem a utilização desse gás para a respiração. Entre esses métodos, a transferência dos elétrons resultantes do processo de digestão para fora das células desses microrganismos é um dos mais interessantes. Nesse aspecto, essas bactérias são comumente chamadas de exoeletrogênicas, isto é, "exo"de fora do ambiente celular, e "eletrogênicas"de geração de elétrons, ressaltando sua habilidade de transferência de elétrons para materiais e substâncias situadas em suas proximidades, a exemplo de íons metálicos e eletrodos insolúveis, tidos como "aceptores de elétrons"(LOGAN, 2008).

Segundo Logan *et al.* (2019) "Essas bactérias exoeletrogênicas são tipicamente redutoras de ferro, como a *Geobacter sulfurreducens*, que produz altas densidades de corrente em temperaturas moderadas". No entanto, ainda há uma grande diversidade de microrganismos exoeletrogênicos, também chamados de eletroativos, visto que diversos estudos de análise comunitária identificaram a presença de *Pseudomonas spp.* e *Shewanella spp.* nas câmaras anódicas de dispositivos semelhantes ao proposto por este projeto (LIU *et al.*, 2008).

Além disso, há outras espécies, inclusive fungos e arqueas, com a capacidade de produzir elétrons a partir da biomassa evidenciadas na Figura 5, em que a diversidade de microrganismos capazes de realizar essa conversão é relacionada com densidade de potência gerada sob condições semelhantes. Nesse aspecto, fica clara a possibilidade de diferentes comunidades microbianas que podem efetivar a digestão anaeróbia destinada a promoção de reações eletroquímicas. Com isso, o potencial de dispositivos semelhantes à MEC desenvolvida é ainda mais evidenciado.

Figura 5 – Densidade de Potência gerada por diversos organismos exoeletrogênicos



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

Ademais, outra característica fundamental de diversas bactérias, inclusive algumas espécies caracterizadas como exoeletrogênicas, é a capacidade de produzir matrizes poliméricas fixas em superfícies bióticas ou abióticas como local de vivência, a essas estruturas dá-se o nome de biofilme. Nesse aspecto, os biofilmes podem ser compostos de cultura pura, quando há apenas uma espécie, ou cultura mista, quando há várias espécies bacterianas. Nas MFCs e MECs, a formação de biofilmes na superfície do ânodo é fundamental para a geração de energia ou de hidrogênio de maneira mais eficiente, visto que a espessura do biofilme é diretamente relacionada à densidade de corrente elétrica produzida por estes microrganismos, além disso, bactérias incapazes de formar biofilmes no eletrodo não são vantajosas nestes dispositivos. Vale ressaltar que o estabelecimento do biofilme em uma Célula de Eletrólise Microbiana é um processo complexo e regulado por diversos aspectos, incluindo a cepa inoculada, os substratos orgânicos, o material do eletrodo e as condições operacionais do dispositivo, podendo influenciar na sua formação e morfologia (KUMAR *et al.*, 2015).

2.1.1 Mecanismos de Transferência de Elétrons

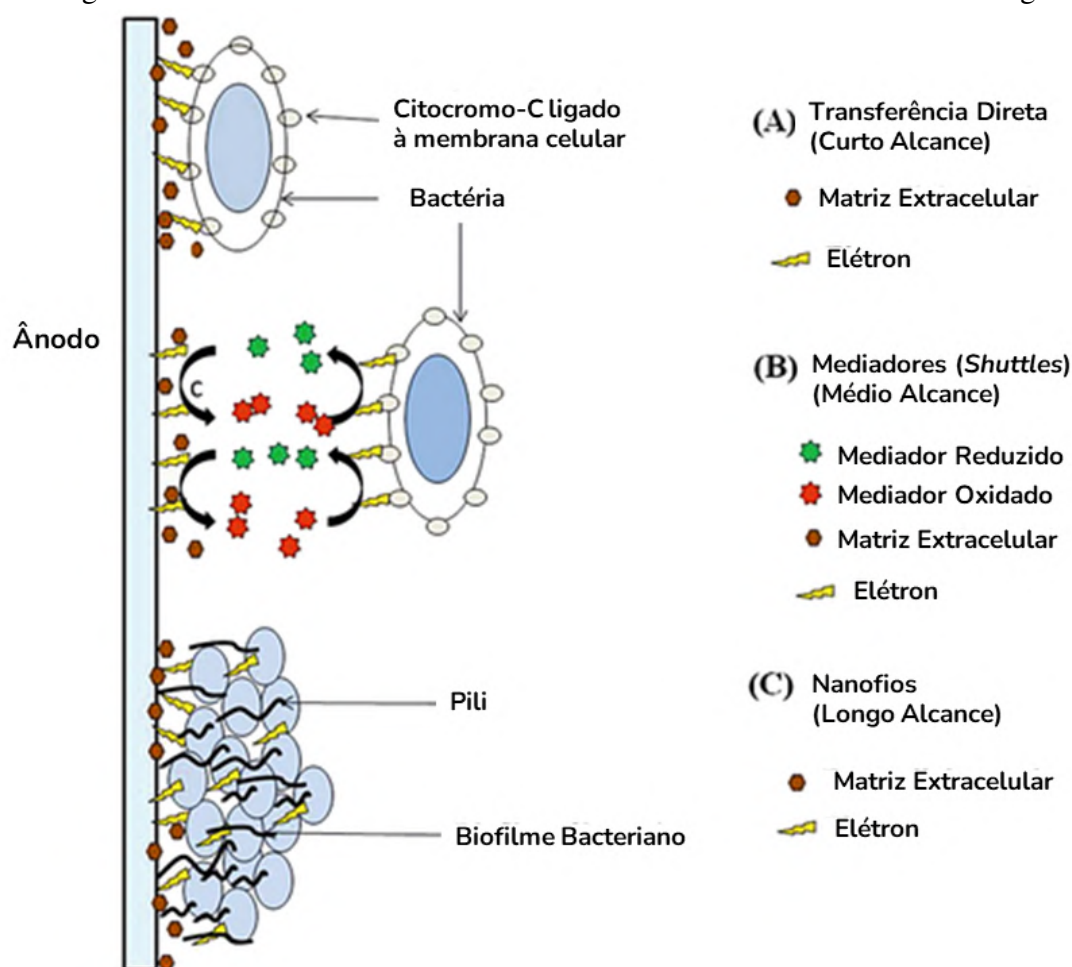
As bactérias exoeletrogênicas podem transportar os elétrons excedentes do processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica presente nos substratos por meio de três mecanismos, a saber:

- a) **Transferência Direta:** Trata-se de um mecanismo de transporte de elétrons do interior da membrana plasmática das bactérias eletroativas até o acceptor de elétrons a **curta distância e de modo direto**, isto é, utilizando proteínas e outros componentes, com destaque aos citocromos do tipo C, além de desidrogenases, quinonas e citocromos do tipo B. Além disso, esses componentes também podem atuar como uma barreira eletroquímica na formação do biofilme bacteriano, aumentando a eficácia da transferência de elétrons (KUMAR *et al.*, 2015);
- b) **Mediadores (*Shuttles*):** Tratam-se de compostos solúveis secretados por bactérias exoeletrogênicas, incluindo Gram-negativas e Gram-Positivas, que promovem a redução, isto é, a transferência de elétrons até o eletrodo a **médias distâncias e de maneira indireta**, isto é, esses mediadores, também conhecidos como *shuttles*, a exemplo da piociacina e da riboflavina, promovem a transferência de elétrons para o meio extracelular por meio de reações de oxidação e de redução; (KUMAR *et al.*, 2015);
- c) **Nanofios:** Tratam-se de apêndices microscópicos das células de diversas bactérias, denominados de pili¹. Essas estruturas atuam, em espécies de bactérias exoeletrogênicas, sobretudo *Shewanella sp.* e *Geobacter sp.*, no transporte de elétrons a **longa distância e de modo direto**. Nesse aspecto, os biofilmes bacterianos transferem elétrons para eletrodos por meio de uma densa rede de pilis condutivas, resultando em uma alta produção de corrente elétrica (KUMAR *et al.*, 2015).

Estes métodos de transferência de elétrons do meio intracelular para os eletrodos possibilitam a geração de corrente elétrica em dispositivos baseados nas Tecnologias Bioeletroquímicas e são sintetizados na Figura 6. Nesse sentido, ressalta-se o papel do aprofundamento das publicações científicas no campo da Microbiologia, de modo a desvendar o comportamento desses microrganismos no intuito de efetivar a realização de projetos de maior eficiência.

¹ Estruturas filamentosas com função múltipla, desde a adesão a superfícies à troca de material genético entre bactérias

Figura 6 – Mecanismos de Transferência de Elétons em Bactérias Exoeletrogênicas

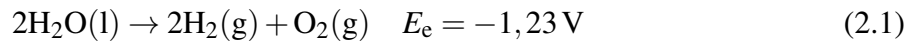


Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2015).

2.2 Eletrólise Microbiana

A eletrólise (do grego: *elektron*, "eletricidade": e *lysis*, "quebra") consiste na reação química de oxirredução, isto é, reações combinadas de oxidação (ganho de e^-) e de redução (perda de e^-), isto é, uma transferência de elétrons proporcionada pela passagem de uma corrente elétrica, sendo assim, é um fenômeno físico-químico não-espontâneo em vista da necessidade de aplicação de tensão elétrica ao sistema (FELTRE, 2004).

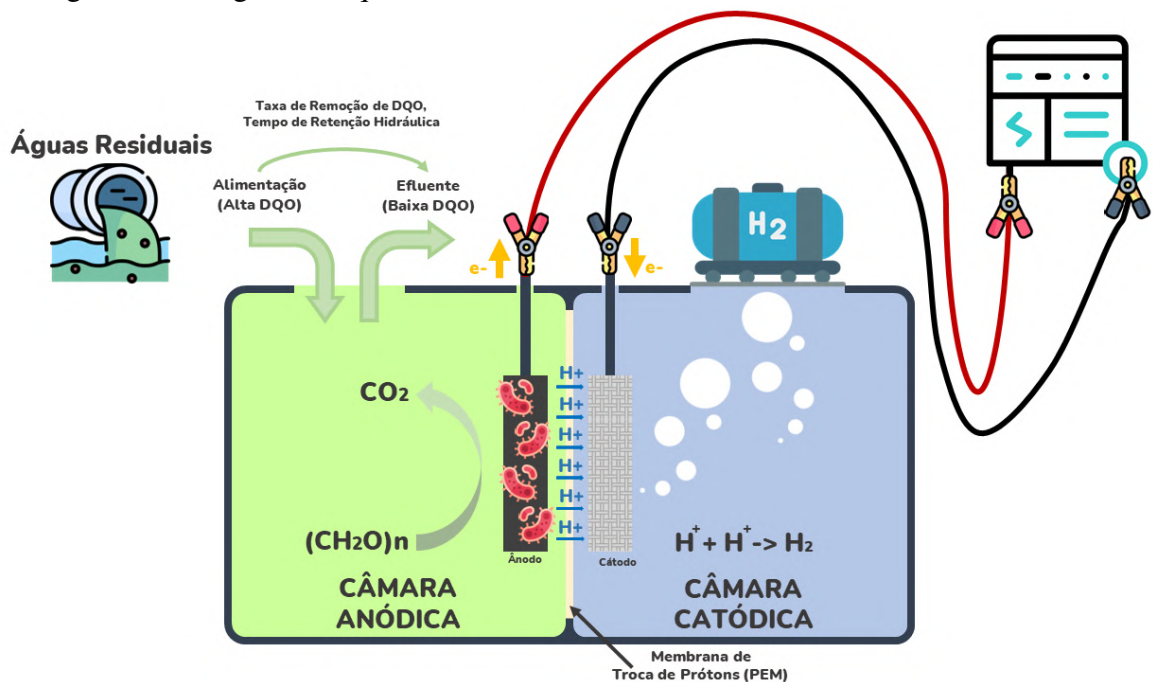
Dessa forma, a eletrólise tradicional da água, que é o processo de produção do Hidrogênio Verde se dá, segundo Furlan (2012), “quando se aplica a força eletromotriz acima de um determinado potencial mínimo há passagem de corrente para os eletrodos, desencadeando as reações eletrolíticas para evolução de hidrogênio no cátodo (redução) e oxigênio no ânodo (oxidação)”. Dessa forma, a eletrólise tradicional da água é descrita pela reação global na Equação 2.1, nas condições padrão e Potencial Hidrogeniônico (pH) = 7 (ATKINS; JONES, 2012):



Em resumo, as MECs são dispositivos focados na produção de hidrogênio por meio de digestão anaeróbica facilitada por bactérias exoeletrogênicas. Essas bactérias são capazes de gerar prótons (H^+) e elétrons (e^-) ao oxidar a matéria orgânica presente em águas residuais. As MECs são compostas por duas câmaras: A câmara anódica, que abriga as águas residuais (anólito) e um ânodo, composto por materiais inertes e condutores, como grafite e; A câmara catódica, que contém o cátodo imerso em soluções (católito). Essas câmaras são separadas por uma membrana semipermeável, comumente Membrana de Troca de Prótons (do inglês *Proton Exchange Membrane*) (PEM). No entanto, também existem *designs* de câmara única sem membranas. Um circuito elétrico externo coleta e direciona os elétrons produzidos no ânodo para o cátodo. No cátodo, composto por um material capaz de catalisar a Reação de Evolução do Hidrogênio (do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) (HER), na ausência de oxigênio, os elétrons se combinam com prótons para produzir hidrogênio (LOGAN, 2008).

O diagrama esquemático exposto na Figura 7 ilustra a MEC de câmara dupla desenvolvida neste trabalho, possibilitando a melhor compreensão do funcionamento desse dispositivo, contendo também os principais fluxos e os parâmetros operacionais.

Figura 7 – Diagrama Esquemático de uma Célula de Eletrólise Microbiana



Fonte: Elaborado pelo autor.

A geração de tensão em uma MEC é um processo notadamente complexo em comparação aos fenômenos químicos convencionais. Nesses dispositivos, o estabelecimento das bactérias na câmara anódica, a fixação do biofilme e a produção de proteínas, mediadores e pili responsáveis pela transferência de elétrons do substrato oxidado para os eletrodos são procedimentos que demandam tempo. No entanto, há limites máximos de tensão baseados na termodinâmica dessas reações que servem de base para os critérios adotados neste trabalho. Nesse contexto, a geração de tensão em células bioeletroquímicas ocorre principalmente através de reações de oxidação da matéria orgânica na câmara anódica. Para determinar o limite máximo de tensão produzida por essas reações, utiliza-se a Corrente de Circuito Aberto. Na prática, a maioria desses dispositivos opera com diversos substratos orgânicos, cuja maioria dos potenciais se aproxima do limite teórico de -0,3 V (LOGAN, 2008).

Além disso, quanto ao católito, Yossan *et al.* (2013) investigaram 4 tipos de soluções para promover a condutividade elétrica e o controle de pH na câmara catódica, visando à maior produção de Hidrogênio e remoção de DQO. Foram utilizadas diversas concentrações de solução tampão de fosfato (do inglês *Phosphate Buffer Solution*) (PBS), de cloreto de sódio (NaCl), Água Deionizada e Água da Torneira, além de soluções de Ácido Clorídrico (HCl). Dessa forma, o desempenho das MECs foi bastante superior utilizando PBS e NaCl como católitos, no entanto, o alto custo da PBS, por vezes mais elevado que o Hidrogênio produzido por estes dispositivos, inviabiliza a sua aplicação.

Em síntese, as MECs operam de maneira similar aos eletrolisadores tradicionais, de maneira a produzir gás hidrogênio a partir da aplicação de uma diferença de potencial sobre um conjunto de eletrodos e membrana trazendo algumas vantagens tecnológicas pela quantidade reduzida de energia consumida em comparação a rota padrão, dado a geração de tensão e a não exigência de uma água ultrapura no processo, do contrário, pode ser aplicada no tratamento de efluentes. Isso torna-se possível pois a HER desenvolvida na câmara catódica apresenta um potencial teórico (Temperatura = 298,15 K; pH = 7) de -0,414 V, aplicando o Princípio de Nernst, conforme a Equação: (LOGAN, 2008)

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[H_2]}{[H^+]^2} \right) = 0 - \frac{(8,31J/molK).(298,15K)}{(2).(9,65 \times 10^4 C/mol)} \ln \frac{1}{[10^{-7}]^2} = -0,414 V \quad (2.2)$$

Dessa forma, a tensão de uma MEC nas condições padrão, somando o potencial da HER desenvolvida no cátodo com o potencial teórico limite de -0,3 V para a reação de degradação da matéria orgânica na câmara anódica, é equivalente a -0,114 V. Com isso, uma MEC promove

reações não espontâneas, necessitando da aplicação de uma tensão superior à supracitada, o que ainda é bem inferior à tensão teórica para a eletrólise da água, garantindo a vantagem energética desses dispositivos em relação aos eletrolisadores tradicionais.

Em síntese, o potencial de uma Célula de Eletrólise Microbiana pode ser avaliado, sobretudo, a partir de duas perspectivas, a saber: Produção de Hidrogênio, que estima a capacidade do dispositivo de gerar produtos de alto valor agregado por meio da recuperação energética e Remoção de DQO, que valoriza a possibilidade de integração desse equipamento no sistema convencional de processamento de efluentes.

2.2.1 *Produção e Recuperação de Hidrogênio*

No âmbito da produção de hidrogênio, segundo Chen *et al.* (2019), a performance de uma MEC pode ser mensurada a partir de três indicadores-chave, a saber:

- **Taxa de Hidrogênio Produzido (Y_{H_2}):** Expressa a quantidade de Hidrogênio produzida por uma MEC em massa ou em volume por unidade de tempo, comumente utilizando mililitros de Hidrogênio por litro de volume de reator, por dia ($mL_{H_2}/L.d$).
- **Taxa de Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2}):** Indica, em porcentagem, a taxa de recuperação de Hidrogênio a partir das entradas de carga orgânica e energia elétrica em uma MEC, para isso, é necessária a compreensão de alguns parâmetros intermediários, como a **Quantidade Teórica Máxima Recuperada a partir de um Substrato Orgânico (n_{th} , mols)**, definida por:

$$n_{th} = \frac{2 \cdot \Delta DQO}{MM_{O_2}} \quad (2.3)$$

Em que ΔDQO é a taxa de remoção de carga orgânica, em porcentagem, e MM_{O_2} é a massa molar do gás oxigênio, isto é, 32 g/mol. Nesse sentido, 2 mols de Hidrogênio podem ser recuperados para cada mol de DQO removida. Além disso, a **Quantidade Teórica Máxima Recuperada a partir de um Circuito Elétrico (n_{CE} , mols)**, isto é, relaciona os parâmetros elétricos por meio de:

$$n_{CE} = \frac{\int_0^t I dt}{2 \cdot F} \quad (2.4)$$

Em que F é a constante de Faraday, que equivale a 96485 Coulombs por mol (C/mol), I é a corrente elétrica em ampères (A), t é o intervalo de tempo em segundos (s) e 2

representa 2 mols de elétrons por mol de Hidrogênio. A relação entre esses dois parâmetros intermediários resulta na **Eficiência Coulombiana (CE, %)** de uma MEC, conforme:

$$CE = \frac{n_{CE}}{n_{th}} \quad (2.5)$$

Dessa maneira, é possível relacionar os parâmetros operacionais com as propriedades termodinâmicas do gás produzido na câmara catódica, então, a **Recuperação Catódica de Hidrogênio (R_{cat} , %)** é definida por:

$$R_{cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{CE}} \quad (2.6)$$

Em que n_{H_2} é a quantidade, em mols, de gás hidrogênio obtida pela Equação de Estado dos Gases Ideais. Por fim, a Taxa de Recuperação de Hidrogênio pode ser obtida a partir de:

$$R_{H_2} = CE \cdot R_{cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{th}} \quad (2.7)$$

- **Eficiência Energética (η_{E+S}):** Expressa, em porcentagem, a relação entre a quantidade de energia contida nos produtos e a quantidade de energia inserida em uma Célula de Eletrolise Microbiana. Nesse sentido, de maneira similar à Taxa de Recuperação de Hidrogênio, alguns parâmetros intermediários são necessários para o entendimento dessa eficiência, além disso, também há a influência dos aspectos elétricos e do substrato no equacionamento. Em vista disso, a eficiência, para a energia elétrica inserida, pode ser calculada por meio de:

$$\eta_E = \frac{-W_{H_2}}{W_E} = \frac{n_{H_2} \cdot PCI}{W_E} \quad (2.8)$$

Em que W_{H_2} é a quantidade de energia contida no gás hidrogênio produzido pela MEC, isto é, número de mols multiplicado pelo Poder Calorífico Inferior (PCI) molar (-285,8 kJ/mol), e W_E é a quantidade de energia elétrica inserida no sistema. Para calcular o valor da quantidade de energia inserida na célula (W_E), aplica-se:

$$W_E = \int_0^t (I \cdot E_{ap} - I^2 \cdot R_x) dt \quad (2.9)$$

Em que E_{ap} é a tensão aplicada (V) e R_x refere-se a resistência elétrica referente às perdas no circuito elétrico conectado à MEC. Já para o substrato orgânico consumido pela MEC, a eficiência é calculada de maneira semelhante à Equação 2.8, mas utilizando a energia contida no substrato no denominador, resultando em:

$$\eta_S = \frac{-W_{H_2}}{W_S} = \frac{n_{H_2} \cdot PCI}{W_S} \quad (2.10)$$

Em que W_S é obtido a partir do número de mols de substrato orgânico multiplicado pelo seu PCI. Por fim, a **Eficiência Energética** (η_{E+S} , %) de uma Célula de Eletrólise Microbiana pode ser obtida a partir da Equação:

$$\eta_{E+S} = \frac{-W_{H_2}}{W_E - W_S} \quad (2.11)$$

2.2.2 Remoção de DQO

No âmbito da Remoção de DQO, de acordo com Fudge *et al.* (2021), a caracterização do substrato orgânico utilizado para a alimentação das Células de Eletrólise Microbiana desempenham um papel fundamental no desempenho desses dispositivos. Nesse aspecto, a quantidade de matéria orgânica presente em um substrato é comumente mensurada a partir da quantidade de DQO, expressa comumente em mg/L ou ppm, que, para os sistemas de tratamento convencional de esgoto determinam os demais aspectos do reator, a exemplo do tamanho, da quantidade de energia e do tempo de retenção. Dessa forma, quanto mais alta a DQO de um substrato orgânico, mais alta é a quantidade de energia que pode ser extraída a partir do seu processamento, no entanto, o reator deverá ser maior e o substrato deve ficar retido por mais tempo, isto é, em um Tempo de Retenção Hidráulica (do inglês *Hydraulic Retention Time*) (HRT) elevado.

Nesse sentido, a otimização do HRT de uma Célula de Eletrólise Microbiana está relacionada a DQO da alimentação desses dispositivos. Essa relação é descrita pelo conceito de Taxa de Carga Orgânica (do inglês *Organic Loading Rate*) (OLR), elucidado a seguir:

$$OLR = \frac{DQO_{\text{inicial}}}{HRT} \quad (2.12)$$

Comumente expressa em $mg_{DQO}/L.dia$. Aiken, Curtis e Heidrich (2019) afirmam que uma OLR viável para MECs semelhantes à proposta neste estudo varia na faixa de 800 a 1400 $mg_{DQO}/L.dia$. Com isso, no intuito de desenvolver uma MEC competitiva com outras formas de tratamento de esgoto, a exemplo de Lodo Ativado e de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente, o HRT deve ser curto. Isso significa que, para proporcionar altas taxas de remoção de DQO em um HRT limitado, o *design* das células e a morfologia dos eletrodos deve ser planejada para a maximização da eficiência de remoção de carga orgânica (FORNERO; ROSENBAUM; ANGENENT, 2010).

Além disso, o principal parâmetro comparativo de eficiência no tratamento de esgoto é a **Taxa de Remoção de DQO**, expressa em porcentagem e obtida conforme a Equação abaixo, visto que o principal componente das águas residuais urbanas é a matéria orgânica.

$$\Delta DQO = \frac{DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}}{DQO_{\text{inicial}}} \quad (2.13)$$

2.3 Revisão Bibliográfica Sistematizada

Apesar do potencial das MECs no contexto do agravamento das mudanças climáticas, o desenvolvimento de projetos baseados nesta tecnologia ainda encontra-se nos estágios iniciais devido à abordagem de questões-chave que precisam ser superadas nos próximos anos. Além disso, em regiões tropicais, não foram encontrados estudos publicados, o que sinaliza a principal lacuna de pesquisa científica abordada por este trabalho.

Nesse sentido, Yang *et al.* (2021) descreve os principais desafios das MECs como:

- Diversidade metabólica, perdas de elétrons para metanogênese e resistência elétrica do eletrodo no ânodo;
- Escalabilidade, configuração da célula, arranjos de cabeamentos e escolha de configuração de reatores de uma ou duas câmaras;
- Difusão cruzada de substrato e gases produzidos (vedação), custos elevados, desequilíbrio de pH, bioincrustação² e estabilidade de longo prazo na membrana;
- Demanda externa de energia e uso de energia elétrica com grande pegada de carbono na fonte de alimentação onde estudos direcionados são necessários para revisar opções capazes de neutralizar as emissões de gases de efeito estufa nas MECs

De acordo com Fudge *et al.* (2021), os principais aspectos que devem ser desenvolvidos nas MECs para possibilitar sua adoção pela indústria são: Matéria-prima, isto é, o substrato orgânico utilizado para alimentação da célula; Materiais dos eletrodos, especialmente a relação custo-eficácia e morfologia; Arquitetura do sistema, visando a reduzir a complexidade e auxiliar na integração com outros equipamentos comerciais. O autor enfatiza também a uma falta de transparência nos artigos utilizados como referências bibliográficas, acarretando em inconsistências na apresentação dos dados e exploração dos estudos. Dessa forma, a comparação adequada dos trabalhos publicados e a contribuição científica de cada autor é dificultada.

Katuri, Ali e Saikaly (2019) examinaram as diversas possibilidades de integração de MECs no tratamento de águas residuárias urbanas, explorando as perspectivas, os desafios e as

² Acúmulo de microrganismos em superfícies sólidas, formando uma camada de revestimento biológico conhecida como biofilme

oportunidades decorrentes da sua aplicação. Nesse cenário, outras revisões destacam pontos semelhantes, como a necessidade de avanços tecnológicos na remoção da matéria orgânica, mas enfatizando também a necessidade de aprofundar os conhecimentos acerca das comunidades bacterianas exoeletrogênicas e da disponibilidade de nitrogênio.

Da mesma forma, Dange *et al.* (2021) destacam o potencial e os desenvolvimentos recentes das MECs direcionadas ao processamento de efluentes urbanos, enfrentando desafios semelhantes aos mencionados anteriormente, como limitações de transferência de massa e a necessidade de otimização estrutural para melhorar a eficiência e a relação custo-eficácia. No entanto, apesar desses desafios, o progresso promissor na construção de reatores é enfatizado, sinalizando caminhos para eventuais comercializações futuras. Análises comparativas com tecnologias convencionais, restrições regulatórias e considerações de viabilidade econômica também são necessárias para o progresso das MECs.

Assim, considerando as datas de publicação das revisões bibliográficas supracitadas, pode-se observar a evolução da tecnologia. No início, havia um maior foco nos desafios relacionados a parâmetros técnicos e, mais recentemente, em aspectos econômicos e comparações com tecnologias convencionais, visando à comercialização. Zhao *et al.* (2020) propõem uma revisão sistemática baseada em análise bibliométrica, que demonstra a evolução da pesquisa em MECs, ultrapassando o limite atual de densidade de corrente de 1000 A.m^{-3} , considerado um limite prático para a produção de hidrogênio em termos de engenharia em laboratório. No entanto, há ainda uma lacuna considerável entre esse avanço e sua aplicação no mundo real, ressaltando a redução da resistência elétrica e a minimização da difusão cruzada de hidrogênio como fatores cruciais para a escalabilidade.

Contudo, os trabalhos publicados acerca das Tecnologias Bioeletroquímicas, particularmente as MECs, concentram-se em poucas universidades localizadas em regiões subtropicais. Esse dado é relevante dada a dependência das comunidades microbianas nesses dispositivos das condições climáticas do ambiente, especialmente a temperatura. Além disso, os impactos da pandemia de Covid-19 aumentaram o custo dos materiais e intensificaram a corrida pela Transição Energética. Diante desses fatores, a atualização cronológica da bibliografia relacionada às MECs, considerando a literatura publicada entre 2019 e 2024, com foco na produção de hidrogênio usando águas residuárias como substrato, destaca-se como a principal contribuição deste Capítulo. Por fim, entre as revisões supracitadas, não foram observadas análises bibliométricas, então, este Capítulo também destaca os aspectos bibliométricos, visando a identificá-los de maneira clara e concisa, situando, no tempo e no espaço, os trabalhos nesta temática.

2.3.1 Seleção de Trabalhos

Conforme o exposto, projetos envolvendo Células de Eletrólise Microbiana enfrentam desafios relacionados a escalabilidade, incluindo o alto custo dos materiais dos eletrodos e membranas, a arquitetura do reator e os parâmetros operacionais. Adicionalmente, a comparação entre estudos e trabalhos é extremamente complexa devido à falta de clareza na apresentação dos dados. Assim, este Capítulo visa à construção de gráficos e de tabelas com base em uma estratégia de seleção de trabalhos bem estabelecida, de forma a possibilitar uma visualização clara dos dados coletados.

A intenção é fornecer uma revisão simplificada para que tanto pesquisadores iniciantes quanto experientes, assim como profissionais, especialmente na indústria de saneamento, possam utilizar para uma clara compreensão dos parâmetros operacionais desta tecnologia para o tratamento de águas residuárias. Nesse sentido, parâmetros como taxa de remoção de DQO, eficiência energética, tensão aplicada e produção de hidrogênio desempenham um papel crucial na abordagem do tema.

Sob essa ótica, este Capítulo tem como objetivo analisar e sintetizar a literatura existente sobre Eletrólise Microbiana aplicada à Produção de Hidrogênio a partir do Tratamento de Águas Residuárias, para determinar materiais utilizados no ânodo e no cátodo, *design* dos reatores, comunidades microbianas inoculadas e parâmetros operacionais como volume de hidrogênio produzido, tensão inserida, percentual de remoção de DQO, tempo de retenção hidráulica bem como as recentes descobertas presentes no Estado da Arte da tecnologia.

Dessa forma, esta revisão utiliza uma metodologia de execução conforme descrito a seguir:

1. Estabelecimento de Questões de Pesquisa utilizando a Estratégia PICO;
2. Desenvolvimento de termos de busca adequados para os bancos de dados científicos *Web of Science*, *Scopus*, *MDPI*, *IEEE Xplore* e *SpringerLink*;
3. Realização de buscas nos bancos de dados;
4. Remoção de trabalhos duplicados publicados antes de 2018, revisões de literatura e artigos com títulos incompatíveis;
5. Aplicação de critérios de inclusão: apenas trabalhos relacionados a MECs para produção de hidrogênio via tratamento de águas residuais por meio da leitura dos resumos;

6. Classificação de trabalhos selecionados com base em sua capacidade de contribuir para as Questões de Pesquisa pré-estabelecidas.

Sendo assim, a primeira etapa para execução desta revisão perpassa a determinação das Questões de Pesquisa, com o preenchimento da Tabela 1 para identificar o principal Personagem (**População/Problema**) desta revisão sistemática, correspondente à letra P na Estratégia PICO, o Fenômeno de Interesse nesta revisão, correspondente à letra I na Estratégia PICO, e, finalmente, o Contexto de aplicação desta tecnologia, correspondente às letras Co na Estratégia PICO.

Tabela 1 – Questões de Pesquisa (QP) da Revisão Sistemática de Literatura

Questões de Pesquisa	
QP 1	Em Células de Eletrólise Microbiana (P) , a quantidade de carga orgânica inserida inicialmente proporcionou uma maior produção de hidrogênio e taxa de remoção de DQO (I) quando utilizada para tratamento de águas residuais (Co) ?
QP 2	Em Células de Eletrólise Microbiana (P) , temperaturas elevadas (>20 °C) proporcionaram o maior crescimento/estabelecimento das comunidades bacterianas desejadas para a maior produção de hidrogênio e taxa de remoção de DQO (I) quando utilizadas para tratamento de águas residuais (Co) ?
QP 3	Em Células de Eletrólise Microbiana (P) , quais materiais e em que morfologia no ânodo proporcionam a maior produção de hidrogênio e taxa de remoção de DQO (I) quando utilizados para tratamento de águas residuais (Co) ?
QP 4	Em Células de Eletrólise Microbiana (P) , quais materiais e em que morfologia no cátodo proporcionam a maior produção de hidrogênio e taxa de remoção de DQO (I) quando utilizados para tratamento de águas residuais (Co) ?

Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que a Estratégia PICO é usualmente empregada para compor e segmentar as Questões de Pesquisa, especialmente em estudos brasileiros na área de saúde, onde concentram-se suas aplicações. No entanto, esta metodologia foi adaptada para áreas multidisciplinares, possibilitando o seu uso nesta revisão (KARINO; FELLI, 2012).

Uma vez que os termos da Estratégia PICO foram bem estabelecidos, como mostrado na Tabela 1, a próxima etapa é caracterizar esses termos em descritores, considerando também seus sinônimos, conforme apresentado na Tabela 2. É importante notar que, nesta etapa, foi utilizado o idioma inglês para ampliar as buscas nas bases de dados científicas.

Dessa forma, a etapa seguinte envolve o desenvolvimento de *strings* de busca apropriadas para cada uma das bases de dados científicas selecionadas. É importante destacar que as MECs fazem parte do ramo tecnológico das Tecnologias Bioeletroquímicas, possuindo um grande número de estudos relacionados às MFCs, que não são o foco desta revisão. Assim, todos os artigos relacionados às MFCs foram removidos por meio da busca de texto. Para fazer isso,

Tabela 2 – Descritores das Questões de Pesquisa

Termos da Estratégia PICO	Descritores	Sinônimos
Personagem (População/Problema)	Microbial Electrolysis Cell	Microbial Electrolysis System; Microbial Electrolysis Reactor
Fenômeno de Interesse	Hydrogen Production and COD removal rate	Hydrogen Synthesis; Hydrogen Generation; H2 Production; H2 Synthesis; H2 Generation; COD removal efficiency; COD treatment efficiency
Contexto	Wastewater Treatment	Sewage Treatment; Effluent Treatment; Wastewater Management

Fonte: Elaborado pelo autor.

operadores booleanos³ foram usados para compor uma expressão lógica da seguinte forma:

- **AND:** Usado para combinar termos de busca, colocado entre identificadores da Estratégia PICO, reduzindo o número de resultados e concentrando a busca em artigos que contêm esses termos.
- **OR:** Usado para expandir os resultados dentro do mesmo identificador, ou seja, deve ser colocado entre sinônimos do mesmo identificador para garantir que a busca cubra todas as possibilidades de termos usados pelos autores.
- **AND NOT:** Exclui termos específicos, filtra resultados indesejados e remove artigos que contêm termos irrelevantes para a pesquisa.

Dessa forma, apresentam-se as expressões lógicas resultantes e os termos utilizados para sua composição na Tabela 3. A expressão lógica resultante foi adaptada à sintaxe de cada mecanismo de busca de acordo com as regras descritas por cada uma das bases de dados científicas selecionadas. Neste levantamento, aplica-se a expressão lógica de busca em Títulos, Resumos e Palavras-chave.

Como resultado, na busca inicial obteve-se um total de 263 artigos, sendo 97 da *Web of Science*, 47 do *SCOPUS*, 4 do *IEEE Xplore*, 63 do *SpringerLink* e 52 do *MDPI*. Entre esses artigos, foram identificadas 32 duplicatas nas bases de dados. Após identificar e remover os trabalhos duplicados, um total de 231 artigos avançaram à próxima etapa. Nesta fase, identificamos 42 artigos publicados antes de 2019, que não representavam o Estado da Arte, além de 38 revisões de literatura e/ou capítulos de livro, que não eram o foco desta revisão.

³ Conectores lógicos utilizados para combinar termos em uma expressão lógica, utilizados em motores de busca, bancos de dados e programação

Tabela 3 – *Strings* de Busca nas Bases de Dados

Base de Dados	String Aplicada
String Genérica, IEEE Xplore, MDPI e SpringerLink	(“Microbial Electrolysis Cell” OR “Microbial Electrolysis System” OR “Microbial Electrolysis Reactor”) AND (“Hydrogen Production” OR “Hydrogen Generation” OR “Hydrogen Synthesis” OR “H2 Production” OR “H2 Generation” OR “H2 Synthesis” OR “COD Removal Rate” OR “COD removal efficiency” OR “COD treatment efficiency”) AND (“Wastewater Treatment” OR “Effluent Treatment” OR “Sewage Treatment” OR “Wastewater Management”) AND NOT (“Microbial Fuel Cell”).
SCOPUS	(TITLE-ABS-KEY(“Microbial Electrolysis Cell”) OR TITLE-ABS-KEY(“Microbial Electrolysis System”) OR TITLE-ABS-KEY(“Microbial Electrolysis Reactor”)) AND (TITLE-ABS-KEY(“Hydrogen Production” OR “Hydrogen Generation” OR “Hydrogen Synthesis” OR “H2 Production” OR “H2 Generation” OR “H2 Synthesis” OR “COD Removal Rate” OR “COD removal efficiency” OR “COD treatment efficiency”)) AND (TITLE-ABS-KEY(“Wastewater Treatment” OR “Effluent Treatment” OR “Sewage Treatment” OR “Wastewater Management”)) AND NOT (TITLE-ABS-KEY(“Microbial Fuel Cell”)).
Web of Science	TS=(“Microbial Electrolysis Cell” OR “Microbial Electrolysis System” OR “Microbial Electrolysis Reactor”) AND TS=(“Hydrogen Production” OR “Hydrogen Generation” OR “Hydrogen Synthesis” OR “H2 Production” OR “H2 Generation” OR “H2 Synthesis” OR “COD Removal Rate” OR “COD removal efficiency” OR “COD treatment efficiency”) AND TS=(“Wastewater Treatment” OR “Effluent Treatment” OR “Sewage Treatment” OR “Wastewater Management”) NOT TS=(“Microbial Fuel Cell”).

Fonte:Elaborado pelo autor.

Assim, foram lidos os títulos de 151 artigos e filtrados com base nos critérios de exclusão, a saber: Abordavam de outros tipos de Tecnologias Bioeletroquímicas (Célula de Combustível Microbiana, Célula de Remediação Microbiana); Tratavam de outros tipos de Processos Biológicos para produção de hidrogênio (Fotofermentação, Fermentação Escura, Bio-fotólise); Exploravam outros tipos de Tratamentos de Águas Residuais (Reator UASB, Lagoa de Sedimentação). Como resultado, selecionamos 30 artigos para leitura dos resumos.

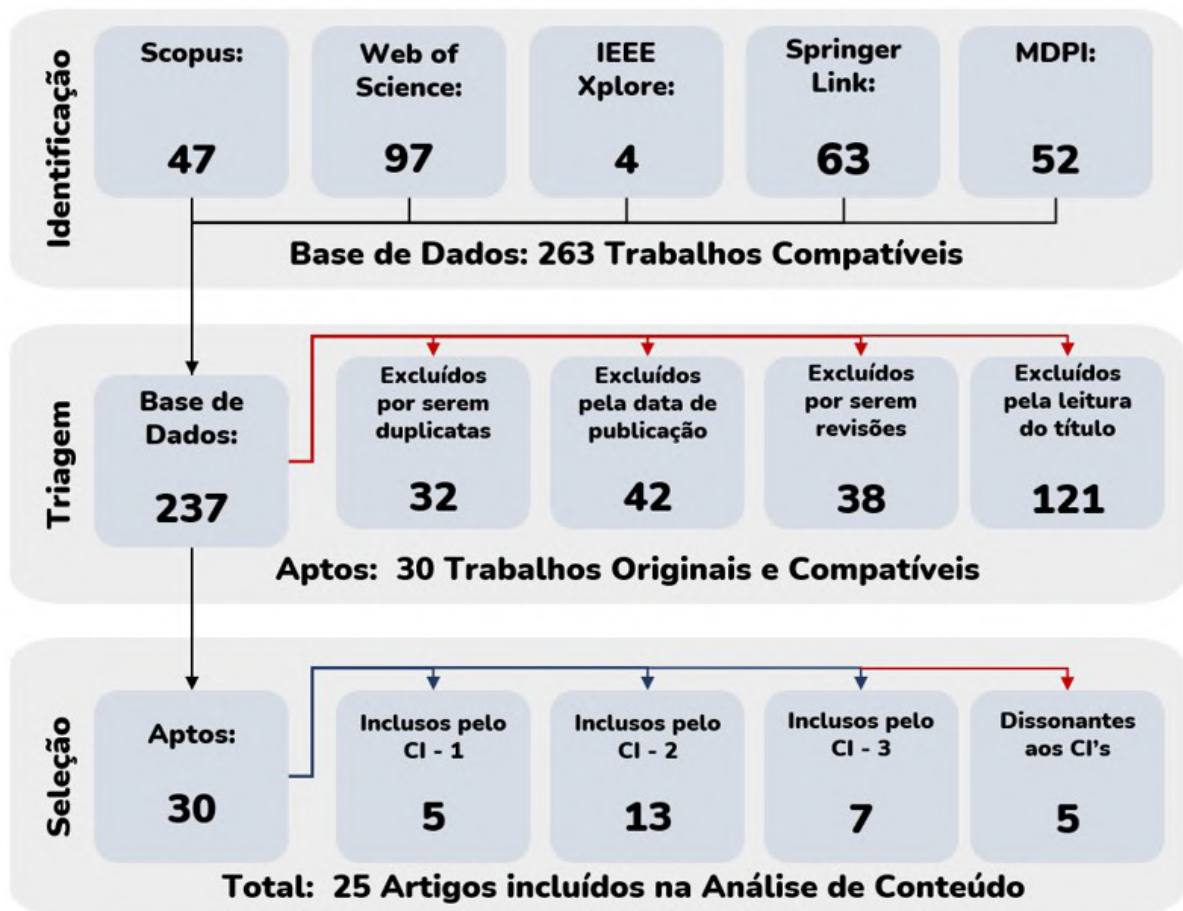
Por fim, foram aplicados critérios de inclusão a esses 30 estudos selecionados durante a leitura dos resumos, considerando sua capacidade de fornecer contribuições científicas para as Questões de Pesquisa estabelecidas na Tabela 1. Nesse sentido, foram aplicados três critérios de inclusão, a saber:

- O artigo discute o uso ou comparação de diferentes materiais no ânodo e cátodo e a influência do design (configuração, como tipo H, cassete, câmara única, câmara dupla, com e sem membrana, e fabricação, como usinagem ou impressão 3D);
- O artigo compara o desempenho em parâmetros de entrada, como Tensão, Tipo de Efluente Sintético, Tempo de Retenção Hidráulica;

- O artigo discute o uso ou comparação de diferentes comunidades microbianas.

Nesse processo, cinco trabalhos não atenderam aos critérios de inclusão com base na leitura do resumo. Portanto, foram selecionados 25 artigos para leitura do texto completo e análise de conteúdo aprofundada, contribuindo para a composição das tabelas e gráficos apresentados no restante deste Capítulo. Além disso, é representado na Figura 8 um diagrama ilustrativo do método descrito.

Figura 8 – Identificação, Triagem e Seleção de Trabalhos para Análise de Conteúdo.



CI – 1: Critério de Inclusão baseado nas Aspectos Construtivos da Célula

CI – 2: Critério de Inclusão baseado nos Parâmetros de Desempenho

CI – 3: Critério de Inclusão baseado nas Comunidades Microbianas

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.2 Análise Bibliométrica

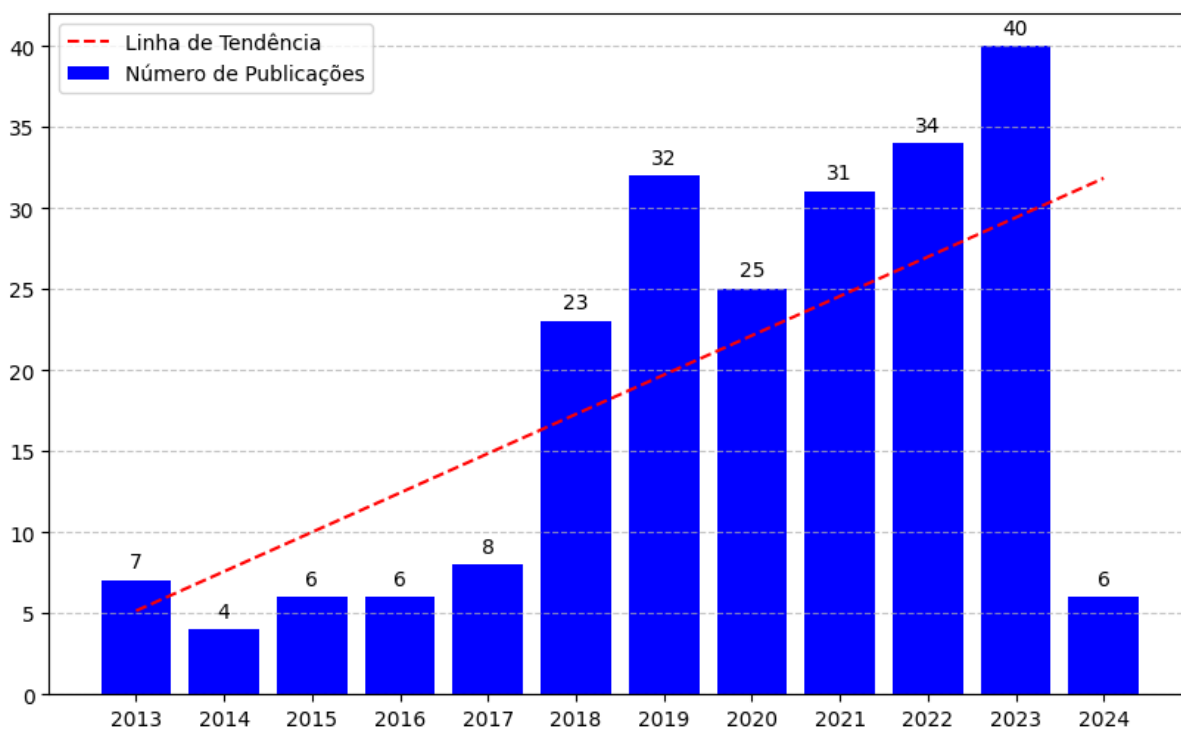
Em primeira análise, o conjunto das 231 publicações resultantes da busca avançada nas bases de dados científicas selecionadas foram avaliados em aspectos bibliométricos, isto

é, a produção e a disseminação científica foram estudadas com base nas metainformações dos trabalhos encontrados. Nesse aspecto, é importante destacar que foram consideradas, a priori, as 231 publicações, anteriormente às exclusões, em virtude do alto grau de inovação da tecnologia, o que resulta em uma quantidade relativamente pequena de publicações no Estado da Arte.

Nesse aspecto, é evidenciado na Figura 9, em um gráfico de colunas, o número de publicações direcionadas ao tema de Células de Eletrólise Microbiana aplicadas à produção de Hidrogênio a partir do tratamento de Águas Residuárias, com a aplicação da Estratégia PICO conforme explicitado anteriormente, nos últimos 10 anos. Percebe-se que há uma tendência de crescimento no número de publicações, sobretudo nos últimos anos, devido ao descolamento da tecnologia dos seus níveis iniciais de desenvolvimento, conforme avaliado por Zhao *et al.* (2020).

Além disso, a queda observada no ano de 2024 deve-se, principalmente, a data em que a busca avançada foi realizada, isto é, em meados de maio de 2024, quando muitos trabalhos do ano ainda estavam em processo de submissão, aceite e publicação. Dessa forma, as seis publicações no ano de 2024 até a data de coleta dos trabalhos reforçam a tendência de crescimento do número de projetos executados na área.

Figura 9 – Quantidade de Publicações por ano após Busca Avançada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em segunda análise, são expostas na Tabela 4, as revistas que mais publicam trabalhos na

temática em questão. Nesse aspecto, percebe-se que a tecnologia de Eletrolise Microbiana tem abordagem mais frequente em revistas destinadas ao setor de Energia, Hidrogênio, Biomassa, Química e Biotecnologia. Sendo assim, revistas dedicadas ao setor de Água, Saúde e Saneamento publicam poucos trabalhos na temática.

Tabela 4 – Quantidade de Publicações por Revista após Busca Avançada

Revista	Número de Publicações
Energies	19
International Journal of Hydrogen Energy	12
Biomass Conversion and Biorefinery	8
Environmental Science and Pollution Research	9
Processes	9
Sustainability	5
Journal of Chemical Technology and Biotechnology	6
Bioresource Technology	4
Frontiers of Environmental Science & Engineering	4
Environmental Chemistry Letters	4
Reviews in Environmental Science and Bio/Technology	4
Water Research	4
Process Biochemistry	4
Trabalhos em Revistas com menos de 4 publicações	136
Total	231

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Quantidade de Publicações por Universidade após Busca Avançada

Universidade	Número de Publicações
Nanjing University of Technology	8
University of Chinese Academy of Sciences (CAS)	8
University of León	7
Nankai University	6
Newcastle University	4
Dalian University of Technology	4
Tianjin University	4
Harbin Institute of Technology	4
University of Alberta	3
Hunan University	3
Konkuk University	3
Sun Yat-sen University	3
Trabalhos em Universidades com menos de 3 publicações	165
Total	221

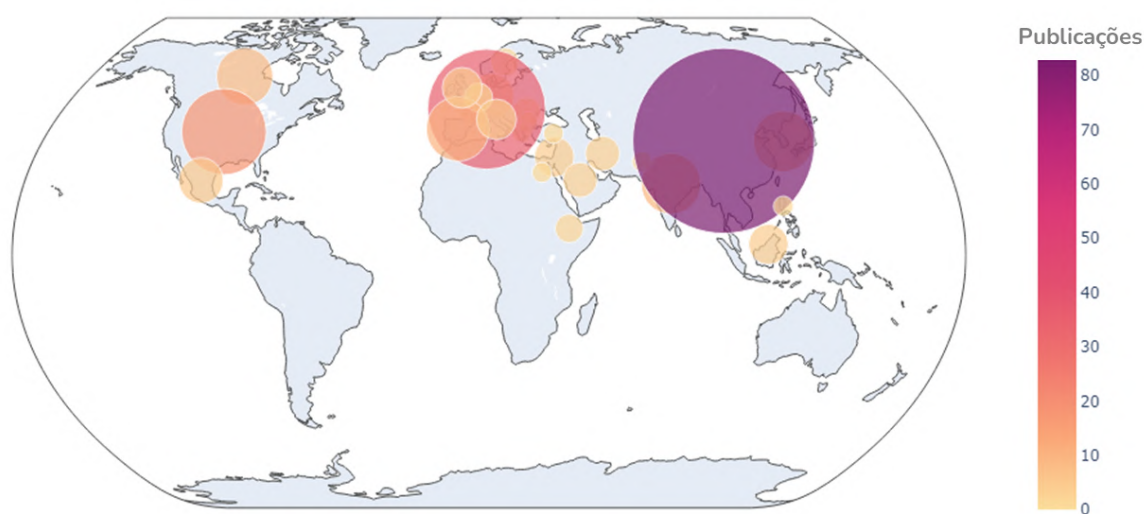
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já na Tabela 5, é atestado o número de publicações nesta temática por centros de pesquisa. Nesse sentido, pode-se observar a baixa concentração das publicações em determinadas universidades, atingindo o número máximo de 7 publicações por instituição, o que indica um número elevado de universidades com grupos de pesquisa dedicados a explorar a Eletrólise Microbiana em estágios iniciais de pesquisa, dado o baixo número de publicações por centro de pesquisa.

No entanto, ainda na análise da Tabela 5, percebe-se um alto número de universidades chinesas entre as instituições que mais publicam neste campo, além de uma exclusividade de centros de pesquisa localizados no hemisfério norte. Nesse aspecto, cabe destacar os indícios detalhados por Lorenzo *et al.* (2009), de que o metabolismo de bactérias exoeletrogênicas é privilegiado em temperaturas acima dos 20 °C, isto é, esses microrganismos tem melhores condições de desenvolvimento em condições tropicais, mais comuns no hemisfério sul.

Nesse sentido, é ilustrado na Figura 10, um mapa de cartograma com os países que mais produzem trabalhos científicos em Células de Eletrólise Microbiana, em que é possível observar a concentração dos trabalhos somente em países de clima temperado, sobretudo na China e na Europa. No hemisfério sul, em países com clima tropical favorável ao desenvolvimento desse tipo de microrganismo benéfico às Tecnologias Bioeletroquímicas, é evidenciada uma ausência de estudos, sobretudo relacionados à produção de Hidrogênio por meio do processamento de efluentes.

Figura 10 – Cartograma de Trabalhos Científicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.3 Análise de Conteúdo

Em posse do conjunto de 25 publicações em periódicos com alto potencial de contribuição para a elaboração de conjecturas a respeito das Questões de Pesquisa delineadas neste trabalho, foi realizada a leitura aprofundada do texto completo desses estudos. Dessa forma, foi possível investigar de maneira minuciosa projetos distintos de Células de Eletrólise Microbiana que foram desenvolvidos recentemente.

Primeiramente, cabe destacar a influência da Carga Orgânica inicial, isto é, presente no substrato orgânico de alimentação desses dispositivos no ponto de partida, que proporcionem uma maior produção de Hidrogênio e remoção de DQO. Nesse aspecto, convém a análise também do tipo de matéria orgânica inserida nas MECs, visto que a presença de compostos orgânicos complexos, bem como de outras comunidades bacterianas no substrato podem causar bastante impacto nos resultados operacionais das células, sobretudo em substratos "reais", isto é, coletados em campo.

Tabela 6 – Influência da Carga Orgânica (DQO) Inicial no desempenho das MECs.

Referência	Configuração	Tipo de Alimentação	DQO _i (mg/L)	Tensão (V)	H ₂ (mL/Ld)	Δ DQO (%)
Kim <i>et al.</i> (2020)	Câmara Única, 15 mL	Efluente Sintético baseado em Acetato	840	0,6	950,0	-
				0,8	1550,0	
N <i>et al.</i> (2020)	Câmara Dupla, 800 mL	Efluente Sintético baseado em Acetato	6000	1,0	35,0	77,5
	Câmara Única, 425 mL				36,4	75,6
Muddasar <i>et al.</i> (2023)	Câmara Única, 200 mL	Águas Residuais Reais do Processamento de Batata	19200	0,6	519	85
				0,7	550	92
				0,8	677	97
				0,9	698	96
Mansoorian <i>et al.</i> (2020)	Câmara Dupla, 450 mL	Efluente Sintético baseado em Acetato	8000	1,1	23,0	97,5
Askari, Taherkhani e Vahabzadeh (2022)	Câmara Única, 500mL	Efluente Sintético baseado em Ácido Carbólico	250	0,6	45,0	73,0
		Águas Residuais Reais de Moinho de Azeite de Oliva	715		53,0	62,0
Han <i>et al.</i> (2021)	Câmara Única, 28 mL	Águas Residuais Reais de Suinocultura	12500	0,8	6,0	90,0
		Águas Residuais Reais de Suinocultura pós coagulação	8100	0,8	57,0	96,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, ao analisar os dados presentes na Tabela 6, que relacionam essas variáveis, foi evidenciada uma relação direta entre Carga Orgânica inicial e Produção de Hidrogênio, sobretudo ao comparar os trabalhos semelhantes de Kim *et al.* (2020), N *et al.* (2020) e Mansoorian *et al.* (2020), em que uma DQO inicial reduzida promoveu maiores taxas de produção de gás, reforçando a possível aplicação dessa tecnologia no tratamento de águas residuais urbanas. Há também a influência da configuração do dispositivo, em que um menor volume proporciona um desempenho substancialmente melhor, o que pode ser um desafio para o ganho de escala desta tecnologia.

Além disso, observou-se no trabalho de Kim *et al.* (2020) e de Muddasar *et al.* (2023) que, quando mantida uma mesma carga orgânica inicial, outros parâmetros como a tensão elétrica aplicada sobre os eletrodos podem otimizar o desempenho, tanto em produção de gás como na eficiência de remoção da carga orgânica, mas há um limite em que esse aumento de tensão é benéfico. Já os trabalhos de Askari, Taherkhani e Vahabzadeh (2022) e Han *et al.* (2021) revelaram uma leve queda no desempenho das MECs quando alimentadas com efluentes reais, mas há processos prévios que podem ser aplicados para a melhora do desempenho, a exemplo da coagulação do efluente, como demonstrado por Han *et al.* (2021).

Com relação à eficiência de remoção de DQO, as MECs podem analisadas apresentaram resultados na faixa dos 26% aos 97,5%, que possibilita a aplicação em diversos estágios do tratamento convencional de efluentes a depender de seu dimensionamento. A exemplo disso, foi obtida por Ahmad, Senaidi e Reddy (2023), uma taxa de remoção de quase 90% da carga orgânica presente em águas residuais de petróleo, isto é, um bom indicativo da versatilidade da tecnologia, amplificando as possibilidades de aplicação.

Em seguida, ressalta-se a influência dos materiais e da morfologia do ânodo direcionadas a um desempenho aprimorado nas MECs. Nesse aspecto, a Tabela 7 expõe dados acerca dos diversos tipos de ânodos verificados na análise dos artigos, em que é possível notar a baixa diversidade em composição química, normalmente baseados em carbono (grafite), que conferem a condutividade elétrica necessária, além de não interferirem na estabilidade do inóculo. No entanto, o ponto crucial de diferenciação entre os trabalhos é a análise morfológica do ânodo, em que formações em lâminas e escovas são utilizadas, comumente aplicando modificações variadas para promover uma performance aprimorada a esses dispositivos.

Nesse sentido, em vista da dissonância de condições entre os diversos estudos apresentados na Tabela 7 não foi possível estabelecer uma relação direta entre morfologia desempenho das células para aquele caso. Observou-se, entretanto, a influência de algumas alterações propostas

pelos autores, a saber: Nos estudos de Apostolopoulos *et al.* (2021) e de Mansoorian *et al.* (2020) a ineficácia do uso de nanotubos de carbono, sobretudo na produção de Hidrogênio, não trazendo melhorias significativas com sua aplicação; Já no trabalho de Rozenfeld *et al.* (2019), o uso de uma mistura entre Carbono e Aço Inoxidável obteve uma leve otimização. Foi notório o bom desempenho da Escova de Grafite por Han *et al.* (2021), que, com efluentes coletados em campo obtiveram um bom desempenho tanto em produção de Hidrogênio, quanto em eficiência de remoção de DQO.

Tabela 7 – Influência do Material e da Morfologia do Ânodo no desempenho das MECs.

Referência	Material	Morfologia	Configuração	Tensão (V)	H ₂ (mL/Ld)	Δ DQO (%)
Apostolopoulos <i>et al.</i> (2021)	Papel Carbono	Lâmina de 4 cm ²	Câmara Dupla, 500 mL	0,9	23,6	93,4
	Nanotubos de Carbono				9,8	80,0
Dubrovin <i>et al.</i> (2022)	Pano de Carbono	Lâmina de 3 cm ² envolvida de acetato de celulose	Câmara Única, 100 mL	0,8	27,0	61,0
		Lâmina de 3 cm ²		0,8	6,0	67,0
Han <i>et al.</i> (2021)	Grafite	Escova	Câmara Única, 28 mL	0,8	57,0	96,0
Mansoorian <i>et al.</i> (2020)	Feltro de Grafite com Nanotubos de Carbono	Lâmina Espessa de 6,25 cm ²	Câmara Dupla, 450 mL	1,1	23,0	97,5
Rozenfeld <i>et al.</i> (2019)	Pano de Carbono	Lâmina de 6,25 cm ²	Câmara Única, 250 mL	0,6	90,2	-
	Aço Inoxidável + Pano de Carbono				98,0	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, é evidenciado na Tabela 8 a alta diversidade de materiais utilizados no cátodo em diferentes estudos com Células de Eletrolise Microbiana. Isso se deve a demanda por desenvolvimento tecnológico que possibilite a substituição da Platina como catalisador da Reação de Evolução do Hidrogênio visando à escalabilidade. Nesse sentido, são apresentadas diversas alternativas de baixo custo, incluindo um biocátodo desenvolvido por Dai *et al.* (2019), Espumas de Níquel modificadas, sobretudo por Fang *et al.* (2022) e Hou *et al.* (2021), incluindo nanopartículas de Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂), abordadas também por Kim *et al.* (2020), além de cátodos com base em Aço Inoxidável, que obteve boa performance em Guo e Kim (2019), Dhadwal, Liu e Dhar (2021) e Askari, Taherkhani e Vahabzadeh (2022). Além disso, também são vistas alternativas comuns em Platina e Carbono.

Nesse aspecto, ressalta-se a boa eficiência das modificações baseadas em nanopartículas de MoS₂ e baseadas em Cobalto, além do destaque para o Aço Inoxidável que aliou boas taxas

Tabela 8 – Influência do Material e da Morfologia do Cátodo no desempenho das MECs.

Referência	Material	Morfologia	Configuração	Tensão (V)	H ₂ (mL/Ld)	Δ DQO (%)
Cebecioglu, Akagunduz e Catal (2021)	Pano de Carbono com Platina (0,5 mg/cm ²)	Lâmina de 4 cm ²	Câmara Única, 15 mL	0,70	53,0	94,8
Dai <i>et al.</i> (2019)	Papel Carbono com Platina (0,5 mg/cm ²)	Lâmina de 8 cm ²	Câmara Única, 100 mL	0,70	428,0	-
	Biocátodo				377,0	
	Espuma de Níquel				490,0	
Fang <i>et al.</i> (2022)	Espuma de Níquel + CoFe ₂ O ₄	Lâmina de 1 cm ²	Câmara Única, 80 mL	0,70	520,0	-
	Espuma de Níquel + CoNi				630,0	
	Espuma de Níquel + CoNi + CoFe ₂ O ₄				1250,0	
Hou <i>et al.</i> (2021)	Óxido de Grafeno com MoS ₂ (5mg/cm ²) em Espuma de Níquel	Lâmina de 5 cm ²	Câmara Única, 145 mL	0,95	169,0	92,4
Kim <i>et al.</i> (2020)	Papel Carbono com Nanopartículas - 0,5 mg/cm ² Cu ₂ O + 5 mg/cm ² MoS ₂	Lâmina de 7 cm ²	Câmara Única, 15 mL	0,60	950,0	-
				0,80	1550,0	
N <i>et al.</i> (2020)	Malha de Platina	Lâmina de 2 cm ²	Câmara Dupla, 800 mL	1,00	35,0	77,5
			Câmara Única, 425 mL		36,4	75,6
Mansoorian <i>et al.</i> (2020)	Pano de Carbono com Carvão Ativado	Lâmina de 6,25 cm ²	Câmara Dupla, 450 mL	1,10	23,0	97,5
Guo e Kim (2019)	Aço Inoxidável	Malha de 5,42 cm ²	Câmara Única, 28 mL	1,10	-	75,0
Dhadwal, Liu e Dhar (2021)	Aço Inoxidável	Malha de 38,5 cm ²	Câmara Dupla, 600 mL	0,20	-	58,4
Askari, Taherkhani e Vahabzadeh (2022)	Aço Inoxidável	Malha Cilíndrica de 160 cm ²	Câmara Única, 500mL	0,60	45,0	73,0
					53,0	62,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

de produção de Hidrogênio, eficiências de remoção de DQO razoáveis em volumes maiores que 100 mL, o que pode representar um principal substituto à Platina em projetos de grande escala. Ademais, foi evidenciada uma baixa diversidade morfológica nos cátodos de MECs, restringindo-se a lâminas, por vezes revestidas de catalisadores, e malhas retangulares ou cilíndricas de forma a expandir a área de contato ao passo em que são poupados os custos com materiais.

Em síntese, é apresentado nas Tabelas 6, 7 e 8 o Estado da Arte da tecnologia de Eletrólise Microbiana aplicada à produção de Hidrogênio por meio do processamento de efluentes de maneira quantitativa, tendo importância significativa para o desenvolvimento de projetos nesta área. Dessa forma, é possível avaliar a escolha de materiais para os eletrodos, bem como sua morfologia para o *design* das células e, sobretudo, no intuito de situar os desenvolvimentos propostos neste trabalho com projetos similares executados recentemente.

Com isso, fica evidente a multiplicidade de fatores que influenciam o desempenho desses dispositivos, sendo difícil conjecturar hipóteses a respeito das Questões de Pesquisa estabelecidas na Tabela 1 tendo como base de dados estudos tão diversificados em termos de tipo de alimentação, configuração das células e tensão aplicada. No entanto, é possível notar leves tendências de melhores taxas de remoção de DQO em cenários de baixa carga orgânica inicial, materiais comumente baseados em carbono (grafite) nos formatos de lâmina ou de escova para o ânodo e materiais catalisadores no formato de lâmina ou de malha para o cátodo objetivando maiores taxas de produção de Hidrogênio.

Ademais, cabe salientar os estudos de Chen *et al.* (2019) e de Leicester *et al.* (2020) que, diferentemente dos presentes nas Tabelas 6, 7 e 8, trazem uma perspectiva de projetos piloto, com volume das células na ordem das centenas de litros, evidenciando um marco de tendência tecnológica direcionada a escalabilidade.

Há também outros fatores que influenciam no desempenho desses dispositivos, Molderez *et al.* (2019) e Cui *et al.* (2019) abordam os efeitos de alterações no pH dos substratos orgânicos, isto é, dos anólitos, destacando um desempenho aprimorado em condições básicas, com pH em torno de 7,5 e 11,2, respectivamente. Este último operava em com pH alto para inibição da metanogênese em reatores de câmara única. Já o trabalho de Cristiani *et al.* (2024) investigou o efeito de diferentes católitos em diferentes concentrações, a saber Bicarbonato (HCO_3^-), Fosfato Monohidrogenado (HPO_4^{2-}) e Fosfato Di-hidrogenado (H_2PO_4^-), resultando em uma melhor produção de hidrogênio com católitos mais concentrados e maior eficiência com Bicarbonato.

Outro aspecto relevante é a temperatura, quase a totalidade dos estudos utilizou mecanismos externos para a regulação térmica, comumente fixando a temperatura entre 25 e 30 °C com o intuito de favorecer o metabolismo das bactérias exoeletrogênicas, a exemplo de Fang *et al.* (2022) e Apostolopoulos *et al.* (2021), que adotaram a temperatura de 30 °C. Nesse contexto, visando à aplicação em escala real, a eficiência energética das MECs ficaria prejudicada em ambientes que necessitam deste aquecimento externo, sobretudo em períodos do ano de queda nas temperaturas. Com isso, esta tecnologia deve performar melhor nas condições tropicais do Estado do Ceará.

Por fim, as fronteiras científicas identificadas tratam, principalmente, da substituição dos eletrodos visando a redução de custos mantendo o desempenho. Nesse sentido, o trabalho de Saheb-Alam *et al.* (2019) traz uma abordagem de microrganismos que possuem hidrogenases inoculados no cátodo de MECs, formando um biocátodo, com isso metanógenos hidrogenotróficos, acetógenos, redutores de sulfato, desnitrificantes e metanógenos acetotróficos foram

comparados com o seu potencial de promoção da Reação de Evolução do Hidrogênio. Já Li *et al.* (2024) contribuiu com a utilização de um biocátodo destinado a degradação de sulfametazina, em que *Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Patescibacteria*, *Chloroflexi*, *Bacteroidetes* e *Euryarchaeot* predominaram, isto indica possibilidades para processamento de águas residuais contendo antibióticos.

Enquanto, Song, Huang e Zhou (2023) demonstram possibilidades de integração com a fotocatalise, utilizando Nanotubos de Óxidos de Titânio (TiO_2) como fotoânodos, e Óxidos mistos de Zinco e Ferro ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$) como fotocátodos, isto é, ressaltando a fotoassistência para a oxidação de substratos orgânicos ou para a oxidação dos prótons, bem como detalhando os aspectos construtivos desses eletrodos. Já Dong *et al.* (2024) abordam uma modificação conceitual nas MECs, propondo a degradação da matéria orgânica em uma câmara a parte, permitindo a menor contaminação dos eletrodos e altas taxas de produção de Hidrogênio em virtude da possibilidade de aplicação de tensão a níveis elevados.

Com isso, este Capítulo aborda os conhecimentos e técnicas afins ao desenvolvimento do protótipo, proporcionando, em um primeiro momento, um aprofundamento teórico direcionado aos pontos principais das Células de Eletrólise Microbiana e, em seguida, uma revisão sistematizada para rastrear os recentes desenvolvimentos no Estado da Arte da tecnologia. Dessa forma, no próximo Capítulo são discutidos os materiais e os métodos de desenvolvimento dos protótipos em estudo neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo, *a priori*, é apresentada a classificação da metodologia de pesquisa adotada neste trabalho, caracterizando a natureza, a abordagem, o enfoque, os objetivos e os procedimentos adotados para o desenvolvimento proposto. Em seguida, são descritas as técnicas adotadas no desenvolvimento do protótipo, no sentido de elucidar o processo de projeto e manufatura das células, de caracterização dos eletrodos e da membrana, da composição e produção dos substratos de alimentação e dos sistemas de sensoramento e de aquisição de dados operacionais. Por fim, é explicitado o cronograma de operação utilizado para a testagem dos dispositivos, de forma a possibilitar a obtenção dos resultados decorrentes da execução dos ensaios propostos por este trabalho.

3.1 Classificação da Pesquisa

Nesta Seção, é classificada a pesquisa adotada para este trabalho em relação à natureza, abordagem, enfoque, objetivos e procedimentos técnicos.

Quanto à natureza da pesquisa desenvolvida neste trabalho classifica-se como **aplicada**, em virtude da utilização de técnicas desenvolvidas previamente, neste caso, a conjuntura entre Tecnologias do Hidrogênio; Saneamento e Eletrólise Microbiana, com o objetivo de gerar conhecimentos destinados à aplicação prática, solucionando problemas individuais ou coletivos, com destaque à escassez de recursos hídricos no contexto da implementação do Hub de Hidrogênio Verde do Pecém, à ausência de recuperação energética de águas residuárias associada à baixa cobertura da rede de tratamento convencional e à ausência de projetos baseados em eletrólise microbiana em ambientes tropicais (KAUARK; MANHAES; MEDEIROS, 2010).

Já a abordagem do problema é classificada como **quali-quantitativa**, visto que considera, sobretudo, as relações entre variáveis quantificáveis, isto é, utilizando instrumentos de aquisição de dados para traduzir, em números, gráficos, tabelas e diagramas as informações decorrentes do fenômeno em análise. Além disso, as análises realizadas neste trabalho utilizam poucos recursos de estatística para aperfeiçoar a disposição dos resultados (KAUARK; MANHAES; MEDEIROS, 2010).

Com relação ao enfoque, este trabalho utilizou a pesquisa **factual**, tendo em vista a utilização da relação entre variáveis pré-determinadas e mensuradas para identificar a influência e relações entre as mesmas, buscando regras norteadoras acerca do fenômeno estudado, com o intuito de realizar generalizações (KAUARK; MANHAES; MEDEIROS, 2010).

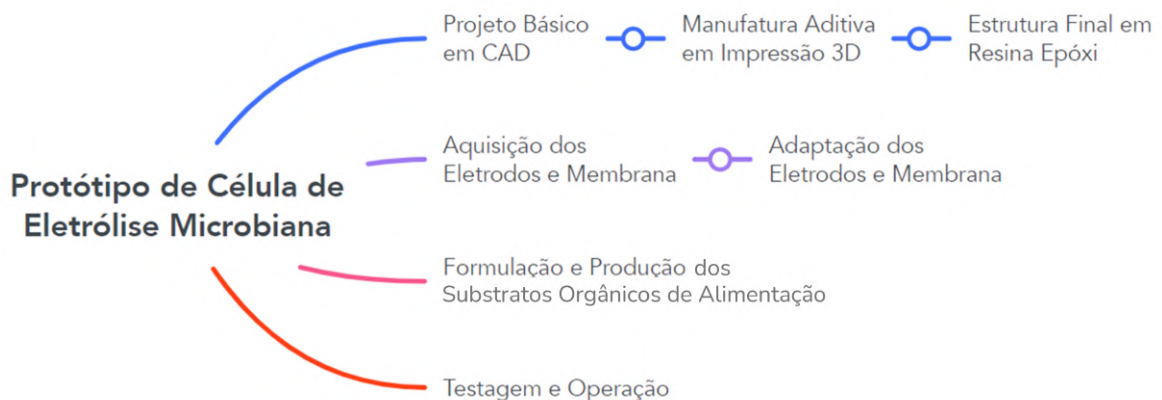
No tocante aos objetivos, a pesquisa realizada neste trabalho é classificada como **pesquisa explicativa**, em virtude da identificação dos fatores ou das variáveis que influenciam ou determinam a ocorrência do fenômeno estudado, aprofundando os conhecimentos acerca da realidade (LAKATOS; MARCONI, 1991).

Por fim, quanto aos procedimentos técnicos empregados para a realização deste trabalho, destacam-se: **Pesquisa Bibliográfica**, no intuito de estabelecer parâmetros iniciais para o dimensionamento do protótipo, dos insumos e dos testes realizados e **Pesquisa Experimental**, selecionando o protótipo desenvolvido como objeto principal, bem como as variáveis observáveis e manipuláveis, de forma a controlar e investigar a influência dessas sobre o fenômeno (KAUARK; MANHAES; MEDEIROS, 2010).

3.2 Desenvolvimento do Protótipo

Nesta Seção, são detalhadas as diversas técnicas empregadas para a materialização do protótipo, abrangendo a elaboração do projeto básico das células, a escolha dos eletrodos e da membrana, a formulação da alimentação dos dispositivos, incluindo efluente sintético e ácido acético, o inóculo de bactérias exoeletrogênicas e a instrumentação do dispositivo. Desse modo, é possível compreender, de maneira aprofundada, cada segmento de desenvolvimento, desde o conceito inicial até à implementação dos sistemas de monitoramento e de aquisição de dados. É ilustrado, na Figura 11, um mapa de ideias para facilitar a compreensão das etapas esclarecidas neste Capítulo.

Figura 11 – Mapa de Ideias descritivo dos Materiais e Métodos deste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1 Projeto e Manufatura das Células

O ponto de partida para o desenvolvimento da Célula de Eletrólise Microbiana proposta neste trabalho foi o projeto básico do dispositivo. Nesta etapa, a revisão bibliográfica foi de fundamental importância para a tomada de decisão a respeito dos materiais, do *design* e do diagrama de funcionamento da célula.

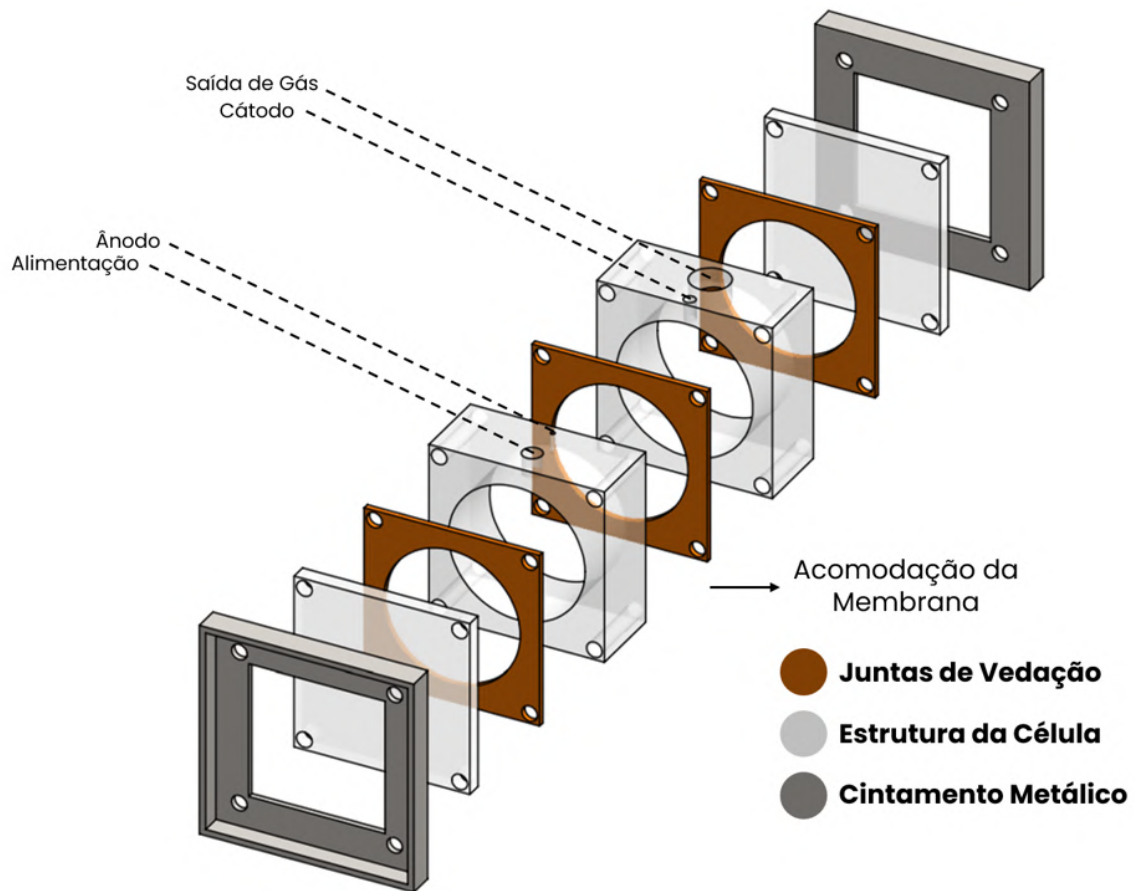
Assim, opta-se pela composição de um protótipo de Célula de Eletrólise Microbiana de câmara dupla separadas por membrana, em vista do interesse por uma melhor eficácia na produção de Hidrogênio e nas taxas de remoção de DQO do substrato orgânico de alimentação. Também foi escolhido um *design* de célula cúbica externamente, com 9 centímetros de aresta e com as câmaras internas tendo formato cilíndrico, com 6 centímetros de raio interno, prevenindo a formação de biofilme na parede do reator. Além disso, o projeto conceutivo também incluía diversas aberturas na estrutura da célula, sobretudo para a inserção dos eletrodos, dos sistemas de coleta de gás e para a realização das trocas de efluentes que ficam vedados por meio de tampões de borracha butílica durante a operação do dispositivo, além dos furos dispostos para os parafusos de fixação dos componentes da célula. Vale ressaltar que essas perfurações foram dispostas de maneira a aproximar os eletrodos, respeitando os limites estruturais da célula, no intuito de reduzir as perdas ôhmicas e as perdas por transferência de massa dos prótons através da membrana.

Por fim, foram adicionadas estruturas auxiliares ao dispositivo de modo a aprimorar a vedação do dispositivo, a saber: Cantoneiras de Aço de 1/8", destinadas ao reforço estrutural com cintamento metálico, distribuindo uniformemente a força aplicada aos parafusos e prevenindo deformações por esforços mecânicos aplicados ao reator, e Juntas de Manta de Silicone de Alta Temperatura, direcionadas à vedação entre cada um dos componentes do reator, com 3 milímetros de espessura

Nesse sentido, para esboçar o projeto conceutivo da Célula de Eletrólise Microbiana em questão, foi utilizado o *software* SolidWorks®, desenvolvido pela empresa Dassault Systèmes. Trata-se de um *software* de Desenho Assistido por Computador (do inglês *Computer Aided Design*) (CAD) (DASSAULT SYSTÈMES, 1995), que possibilitou o desenho tridimensional das 9 peças que compõem a célula, a saber: As duas capas, a câmara anódica e a câmara catódica, as duas cantoneiras de cintamento metálico e as 3 juntas, dispostas como ilustrado na Figura 12.

Ressalta-se ainda a possibilidade da visualização dos esboços de cada peça de maneira individual e o desenho técnico construtivo da célula no *software* SolidWorks.

Figura 12 – Projeto Conceptivo da Célula de Eletrólise Microbiana



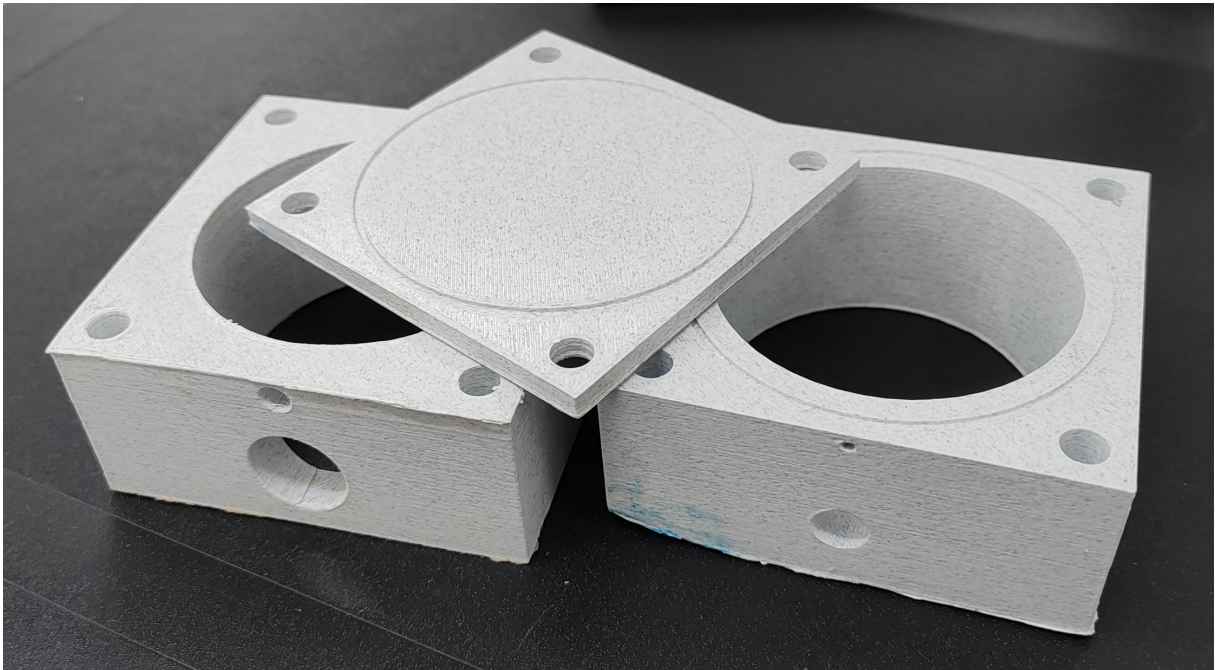
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que o esboço tridimensional do protótipo foi estabelecido, a etapa seguinte trata da materialização da célula. Nesse sentido, a resistência química e mecânica, a durabilidade e a resistência a altas temperaturas e à radiação ultravioleta direcionaram à escolha da resina epóxi como material estrutural do protótipo. Dessa forma, foram empregadas técnicas de manufatura aditiva para efetivar a construção do protótipo. Com isso, utilizando o SolidWorks®, o desenho da Figura 12 foi exportado no formato .stl, de estereolitografia (*STereoLitography*) ou de Linguagem Padrão de Triângulos (*Standart Triangle Language*), que traduz o esboço 3D em mosaicos triangulares que podem ser lidos por *softwares* de fatiamento camada a camada, isto é, destinados à impressão 3D.

Dessa maneira, empregou-se o *software* Cura®, desenvolvido pela Ultimaker e direcionado à comunicação com as impressoras 3D, com uma ampla variedade de impressoras de filamento com configurações pré-instaladas no programa (ULTIMAKER, 2011). Entre essas, a Ender 3, fabricada pela chinesa Creality e disponível no Laboratório Oficinas 4.0, no IFCE *Campus* Benfica foi escolhida para a impressão (CREALITY, 2018). Nesse processo, foi utilizado um polímero biodegradável e termoplástico chamado Ácido Polilático (PLA), para efetivar a

impressão do modelo, a Figura 13 apresenta o resultado das impressões 3D em (PLA).

Figura 13 – Modelos de Célula impressos em PLA.

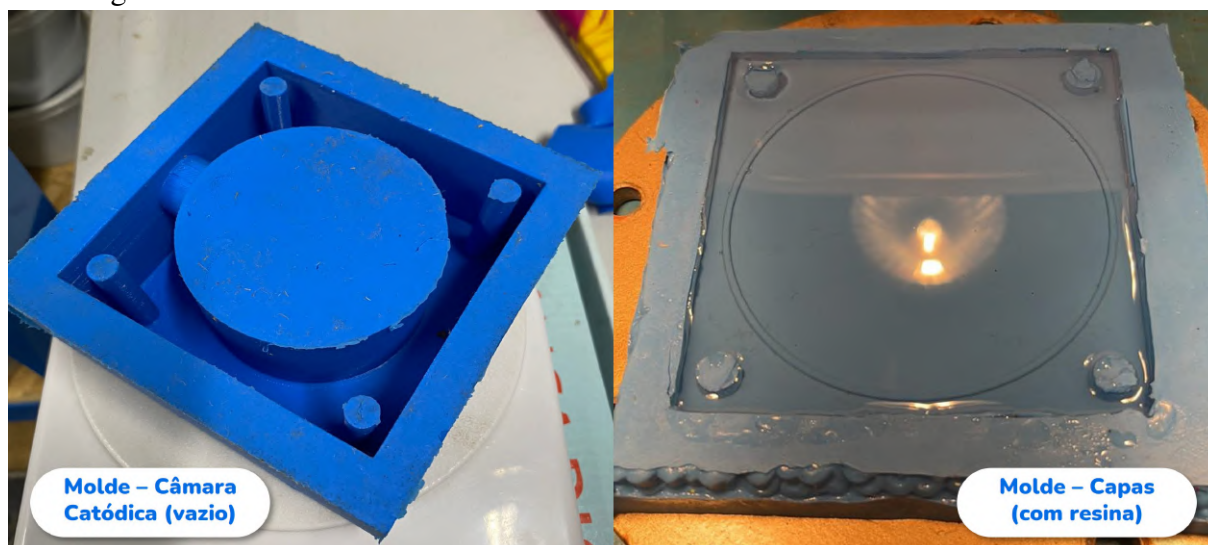


Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas peças modelo, com as dimensões e características especificadas, foram submetidas a um processo de modelagem de borracha de silicone, isto é: As peças impressas em PLA são os moldes (positivos) sob as quais são revestidas de uma mistura de borracha de silicone líquida azul, também chamada de borracha de cura por adição, e catalisador rápido baseado em estanho (Sn), de modo a criar uma camada flexível que contenha as dimensões negativas da peça e, após a cura da borracha, obtém-se uma cópia invertida e flexível do modelo impresso, à esquerda na Figura 14; Após isso, uma mistura de resina epóxi e endurecedor foi adicionada à cópia negativa de borracha para, após a solidificação da resina, obter a peça, com o aspecto original, composta de resina epóxi, à direita na Figura 14.

Seguindo este processo, foi possível manufaturar peças em resina epóxi suficientes para a composição de duas células correspondentes à Figura 12. Vale ressaltar que é necessário submeter essas peças a uma etapa adicional de acabamento, com lixação e polimento, para remover as imperfeições do molde. Ademais, aplica-se parafusos e porcas em aço inoxidável de 6 milímetros de diâmetro e 120 milímetros de comprimento para a fixação das peças, além das juntas de manta de silicone e armaduras de cinto metálico. Dessa maneira, o projeto e a manufatura da célula são concluídos.

Figura 14 – Moldes da Célula em Borracha de Silicone.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Caracterização de Eletrodos e Membrana

Além da estrutura externa do protótipo, os três principais componentes de uma Célula de Eletrólise Microbiana são o ânodo, o cátodo e a membrana, visto que o funcionamento do dispositivo é dependente da presença desses componentes. Com isso, é essencial identificar os materiais e os formatos que maximizam a produção de hidrogênio e a remoção de DQO. Nesse sentido, o ânodo das MECs deve promover alta condutividade elétrica, elevada área de superfície específica (área/volume), alta porosidade, de fácil escalabilidade, não corrosivo, anti-incrustante e de baixo custo (LOGAN, 2008).

"O ânodo atingiu o ápice de desenvolvimento com o advento dos eletrodos de escovas de fibras de grafite"(LOGAN, 2008, p. 61). Além disso, há outras opções para ânodos metálicos de baixa corrosividade e de polímeros condutores. Com isso, para o protótipo idealizado por este trabalho, foram adquiridos ânodos via importação com propriedades na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades dos Eletrodos de Grafite

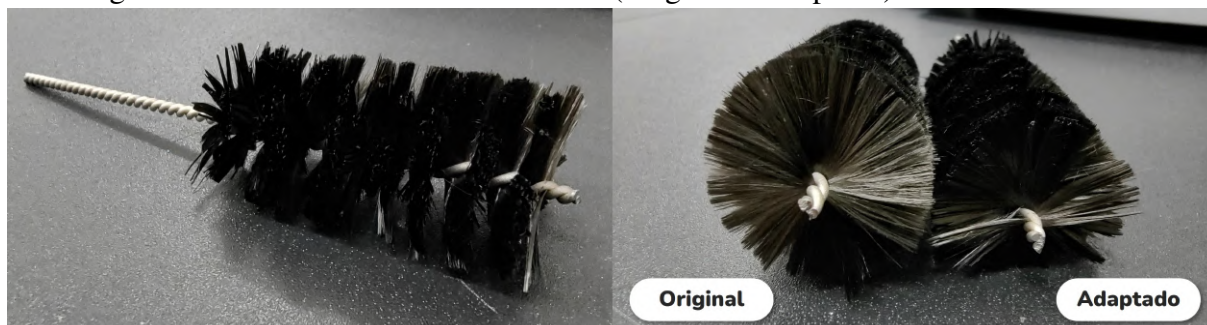
Dimensão	Valor
Fornecedor	Ailury001 Decoration & Pot Store
Formato	Escova
Composição	Fibras de grafite e haste de titânio
Diâmetro na Escova	3 centímetros
Altura (cobertos por cerdas)	6 centímetros
Altura Máxima da Haste	12 centímetros

Fonte: Ailury001 Decoration & Pot Store (2023)

Vale ressaltar que, no intuito de posicionar os eletrodos no dispositivo tão próximos

quanto possível, é necessário adaptar os ânodos, realizando um corte transversal nas cerdas da escova e, conseqüentemente, reduzindo o diâmetro das cerdas para um semicírculo, aproximadamente. Essa alteração, além de possibilitar a aproximação dos eletrodos, aumenta a área de superfície específica e melhora o desempenho do dispositivo. Na Figura 15 é elucidado o formato original e adaptados destes eletrodos.

Figura 15 – Ânodo de Escova de Grafite (Original e Adaptado).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cátodo, por sua vez, é uma das maiores dificuldades no desenvolvimento das MECs, visto que há a necessidade de acelerar a Reação de Evolução do Hidrogênio utilizando catalisadores para a redução dos prótons em gás hidrogênio. Nesse sentido, a Platina destaca-se como material mais utilizado no cátodo desses dispositivos, em virtude das suas propriedades catalíticas para a HER, natureza inerte e baixo potencial de sobretensão (CHEN *et al.*, 2015).

Nesse sentido, um eletrodo de platina com densidade de $0,2 \text{ mg/cm}^2$ é suficiente para a geração da máxima densidade de corrente nesses dispositivos. No entanto, o alto custo e a possibilidade de envenenamento por sulfetos presentes em águas residuárias são desvantagens, podendo ser substituídas por catalisadores à base de níquel ou biocátodos (KHAN *et al.*, 2017).

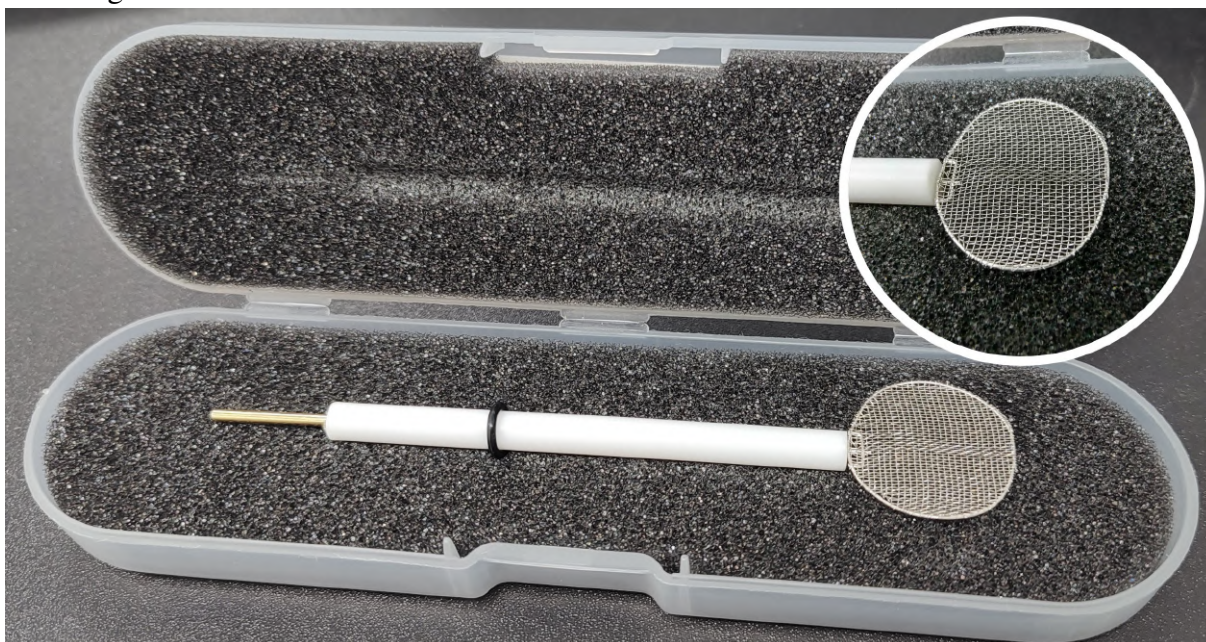
Dessa forma, para o desenvolvimento do protótipo proposto neste projeto, foram adquiridos dois eletrodos de malha de platina via importação do fornecedor Helloes Stores, com as propriedades dispostas na Tabela 10 e ilustração na Figura 16.

Tabela 10 – Propriedades dos Eletrodos de Platina

Propriedade	Descrição
Fornecedor	Helloes Stores
Formato	Malha Circular
Diâmetro	25 milímetros
Pureza	Acima de 99,99%
Haste	Teflon, Ø 6 milímetros, 8 centímetros de altura

Fonte: Helloes Store (2023)

Figura 16 – Cátodo de Malha de Platina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, as membranas desempenham um papel crucial nas MECs, sobretudo no aspecto de melhoria de performance, garantindo a separação entre as câmaras anódica e catódica, ou seja, reduzindo problemas como a difusão cruzada de gases e a contaminação do catalisador no cátodo. Nesse aspecto, as MECs comumente utilizam membranas do tipo PEM, que permitem a passagem dos prótons produzidos na câmara anódica, como resultado da degradação da matéria orgânica pelas bactérias exoeletrogênicas, para a câmara catódica, onde, na superfície do eletrodo catalisador, se desenvolve HER, efetivando a produção do gás hidrogênio. No entanto, apesar do desempenho melhorado com a adição de membranas nas MECs, o custo elevado dessas pode dificultar o ganho de escala desses dispositivos.

Com isso, optou-se por inserir uma membrana PEM para a separação entre as câmaras do protótipo. Nesse sentido, foi adquirido uma membrana PEM de NafionTMn-117 baseada em Ácido Perfluorosulfônico (PFSA) (NAFION, 2024), com as propriedades expostas na Tabela 11, em que S/cm² refere-se a Siemens por centímetro, unidade de medida de condutividade elétrica dos materiais, isto é, a capacidade de conduzir corrente elétrica desta membrana é baixa e meq/g refere-se a Miliequivalente por grama, unidade de medida de capacidade de troca iônica dos materiais, isto é, mensura a quantidade de miliequivalentes de prótons são trocados por unidade de massa da membrana. Com essas características, é capaz de proporcionar boa estabilidade térmica e química, resistência a oxidação e a corrosão, boas propriedades mecânicas e alta capacidade de troca de prótons. A membrana adquirida para este projeto é ilustrada na Figura 17.

Tabela 11 – Propriedades da Membrana de Troca de Prótons

Propriedade	Descrição
Fornecedor	Kaixiang Electronic Products Store
Marca	DuPont®
Espessura	183 μm
Densidade	360 g/m^2
Condutividade	0,083
Capacidade de Troca	0,89 meq/g

Fonte: Kaixiang Electronic Products Store (2024)

Figura 17 – Membrana de Troca de Prótons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.3 Composição e Produção dos Substratos de Alimentação

Em virtude da imprevisibilidade da composição das águas residuárias, para este projeto, foram utilizados duas fontes orgânicas de alimentação distintas, uma para cada célula, a saber: **Efluente Sintético** com a carga orgânica semelhante ao esgoto recebido por uma das ETEs no Estado do Ceará, possibilitando a observação do potencial de remoção de carga orgânica desses dispositivos e **Ácido Acético** com concentração que replicasse a carga orgânica do Efluente Sintético, isto é, 0,07% e com apenas um componente para a estabilização eletroquímica dos dispositivos, aprimorando a produção de Hidrogênio em rotinas de período curto.

Nesse sentido, o Relatório de Análise Geral da ETE - Alameda das Palmeiras, em Fortaleza, no ano de 2021, evidenciou uma DQO média de aproximadamente **800 mg/L** por meio do método 410.4, USEPA, 1993, excluindo pontos fora da curva.

Utilizando essa medida como parâmetro para águas residuárias urbanas, em condições normais, o efluente sintético empregado neste projeto foi composto de maneira semelhante a Zhong

et al. (2020), isto é, Glicose (160 mg/L), Acetado de Sódio tri-hidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 160 mg/L), Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3 ; 111 mg/L), Fosfato de Potássio Dibásico (KH_2PO_4 ; 12 mg/L), Fosfato de Dipotássio (K_2HPO_4 ; 40 mg/L), Cloreto de Magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 37,1 mg/L), Cloreto de Cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 30,1 mg/L) e Cloreto de Amônio (NH_4Cl ; 90 mg/L). Esse efluente sintético foi composto de forma a proporcionar carga orgânica, sobretudo devido a presença de glicose e acetato de sódio, além de nutrientes presentes nos esgotos que são essenciais para a manutenção do metabolismo bacteriano, a exemplo de fosfatos, cloretos e nitratos.

No entanto, a solução com as concentrações supracitadas possui DQO de, aproximadamente 260 mg/L, o que demanda um procedimento de adequação da composição, mantidas as proporções mássicas, com o fito de representar as águas residuárias recebidas pela ETE - Alameda das Palmeiras. Dessa forma, a composição final do efluente sintético utilizado como parâmetro neste trabalho foi Glicose (500 mg/L), Acetato de Sódio tri-hidratado ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 500 mg/L), Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3 ; 340 mg/L), Fosfato de Potássio Dibásico (KH_2PO_4 ; 40 mg/L), Fosfato de Dipotássio (K_2HPO_4 ; 120 mg/L), Cloreto de Magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 120 mg/L), Cloreto de Cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 100 mg/L) e Cloreto de Amônio (NH_4Cl ; 280 mg/L), o que possibilitou a reprodução das características orgânicas e inorgânicas do esgoto produzido em uma localidade do Estado do Ceará.

Aplicando esta composição, o efluente foi produzido por meio de diluições e misturas a partir do conjunto de reagentes disponibilizados no Instituto de Ciências do Mar (Labomar/UFC). Ressalta-se ainda, que, entre os objetivos específicos deste trabalho, a análise da influência da DQO sobre os indicadores de desempenho da Célula de Eletrólise Microbiana desenvolvida é efetivada a partir da variação da carga orgânica de entrada, isto é, dos substratos orgânicos de alimentação compostos nesta etapa. Estabelece-se também um HRT de 23 horas para todos os testes, visto que, com uma DQO próxima dos 800 mg/L, para fornecer uma OLR viável para os protótipos na faixa conforme a Aiken, Curtis e Heidrich (2019),

Por fim, ressalta-se o preenchimento da câmara catódica com uma solução de cloreto de sódio (NaCl - 154 mmol/L) para todos os testes, promovendo a mobilidade de íons em solução, conforme os experimentos descritos por Yossan *et al.* (2013).

3.2.4 Inoculação do Consórcio de Bactérias

A inserção do consórcio de bactérias exoeletrogênicas ocorre, neste projeto, via inoculação de comunidades pré-selecionadas, dada a sua presença para primeira extração em sedimentos de manguezais, isto é, esses microrganismos se estabeleceram na região do Mangue da Sabiaguaba, na Área de Proteção Ambiental da Sabiaguaba e do Rio Cocó, localizado na divisa entre as cidades de Fortaleza e Aquiraz, no Estado do Ceará (-3.77498 °; -38.43604 °). A existência desses microrganismos nesse ambiente sinaliza uma capacidade de lidar com cargas orgânicas similares ao esgoto urbano e em temperaturas típicas de climas tropicais, semelhantes às condições de operação no dispositivo desenvolvido por este projeto.

Vale ressaltar que a etapa de inoculação consiste na introdução desses microrganismos no protótipo, especificamente na câmara anódica, onde podem crescer e se reproduzir em contato com o eletrodo no formato de escova, proporcionando uma ampla área superficial para a formação e fixação do biofilme, que marca a consolidação dessas bactérias no ambiente de degradação da matéria orgânica advinda da inserção do efluente sintético. Nesse aspecto, a escolha do inóculo é crucial para a degradação da carga orgânica. (ACHINAS; EUVERINK, 2019)

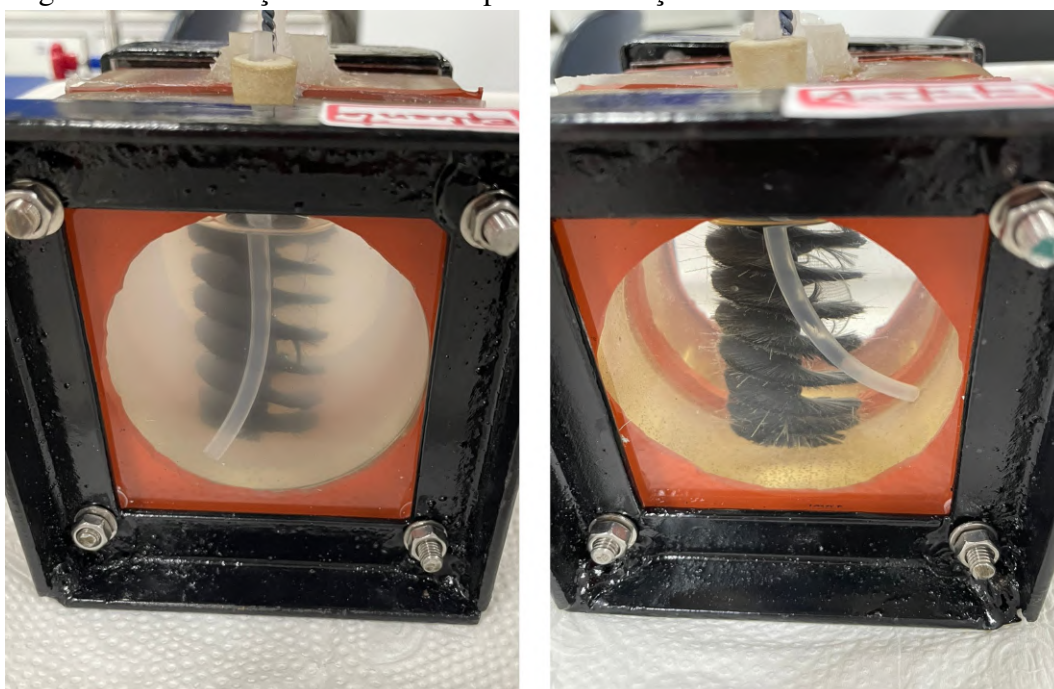
Nesse sentido, uma amostra de sedimento submerso foi coletada no manguezal e transportada para o Laboratório de Microbiologia Ambiental e do Pescado (Lamap), no Labomar/UFC. Em seguida, foi homogeneizado e uma alíquota de 10 g foi adicionada a 90 mL de Caldo Efluente Sintético, com DQO de aproximadamente 800 mg/L, em erlenmeyers incubados por 15 dias em jarras de anaerobiose em temperatura ambiente. Em seguida, o material foi retirado e alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram inoculadas em placa, cobertas com Agar PCA (do inglês *Plate Count Agar*), fundido a uma temperatura de 40 °C (técnica *Pour Plate*) e homogeneizadas. Após a solidificação do Agar, as placas de Petri inoculadas foram incubadas em estufa a 35 °C por 48 horas.

Por fim, a biomassa bacteriana crescida no meio de cultura foi retirada por meio de lavagem com água destilada esterilizada e coletada em um tubo Falcon, que foi levado a centrifuga por 5000 gramas por 10 minutos para concentração da biomassa. O sobrenadante foi descartado e o pellet foi diluído em solução salina até a concentração de 10^9 /mL ajustados com leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda 625 nm. Alíquotas de 15 mL desse inóculo foram adicionadas às câmaras anódicas dos protótipos e preenchidas com o substrato orgânico devido, ou seja, uma delas teve seu volume de 150 mL completado com o Efluente Sintético preparado para este trabalho e a outra completada com uma solução de Ácido Acético

0,07% volume por volume.

Dessa forma, o inóculo teve condições favoráveis para o desenvolvimento nas cerdas do ânodo de grafite, que, ao proporcionar uma área de contato com o substrato orgânico e a possibilidade de atuar comoceptor final de elétrons, assim, ilustra-se na Figura 18 o início do desenvolvimento do biofilme bacteriano ao longo das cerdas do ânodo na forma de prolongamentos de cor clara, semelhante a hifas, apenas 24 horas após a inoculação dos consórcios microbianos e do preenchimento com substrato orgânico, comprovando a validade da metodologia adotada, observa-se também a diferença de turbidez entre os substratos, sendo o Ácido Acético menos turvo.

Figura 18 – Formação do Biofilme após a Inoculação dos Consórcios Microbianos



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Configuração da Bancada de Testes

Nesta Seção são descritos os aspectos fundamentais que envolvem a configuração da Bancada de Testes composta pelos sistemas de suporte aos protótipos desenvolvidos neste trabalho, a saber: Sistema de Bombeamento de Substrato Orgânico, que inclui Fonte de Tensão, Arduino, Bombas Peristálticas, Reservatórios de Substratos e Tubulações; e Sistema de Sensoriamento e Aquisição de Dados Operacionais, que inclui Análise de DQO, Aferição do Volume de Gás, Cromatografia Gasosa e a Instrumentação dos protótipos.

3.3.1 Sistema de Bombeamento de Substrato Orgânico

Em virtude da necessidade de garantir um fluxo contínuo e controlado de substrato orgânico aos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana, insere-se um sistema de bombeamento peristáltico que atua no transporte e recirculação dos efluentes. Esse sistema é composto por quatro bombas dosadoras peristálticas de 12 V, com propriedades descritas na Tabela 12 e distribuídas em dois circuitos independentes, cada um associado a um dos protótipos. Cada MEC possui, então, um par bombas dedicadas ao transporte do substrato: uma para sucção do Efluente Sintético/Ácido Acético de reservatórios externos e direcioná-lo até o interior da câmara anódica da célula, enquanto a segunda bomba realiza a extração do substrato processado, encaminhando-o para um frasco estéril destinado à Análise de DQO.

Tabela 12 – Especificações da Bomba Dosadora Peristáltica 12V

Propriedade	Valor
Tensão de entrada	12 V
Corrente de carga nominal	350 mA
Vazão nominal	até 100 ml/min
Temperatura de trabalho	entre 0 °C e +40 °C
Umidade relativa de trabalho	até 80%
Velocidade da bomba	até 100 rpm
Velocidade do motor	até 5000 rpm
Diâmetro externo do tubo	4 mm
Diâmetro interno do tubo	2,5 mm
Dimensões	56 mm x 38 mm x 65 mm
Peso	85 g

Fonte: (Autocore Robótica, 2024)

Nesse sentido, foram adicionados à bancada dois reservatórios plásticos herméticos, com volume de 500 mL, destinados ao armazenamento dos substratos orgânicos conectado as bombas por meio de tubulações de plástico siliconado flexível. Além disso, a Figura 19 mostra uma adequação adicionada ao protótipo, incluindo tubulações de passagem de efluente no interior da borracha butílica de vedação, ou seja, garantindo a vedação e o acesso das bombas ao interior do conteúdo das câmaras anódicas. Assim, a bomba de abastecimento insere fluido no topo, e a bomba de desabastecimento retira fluido do fundo, permitindo que o fluido "novo" seja consumido pelas bactérias em vez de ser direcionada ao reservatório de análise.

Além disso, as bombas são conectadas à uma Fonte de Tensão ajustada para fornecer a potência nominal desses dispositivos, isto é, 12 V e seu acionamento é controlado por uma placa Arduino Uno, possibilitando o controle preciso da vazão e da temporização do fluxo de substrato,

Figura 19 – Bombas de Sucção e Injeção na Câmara Anódica



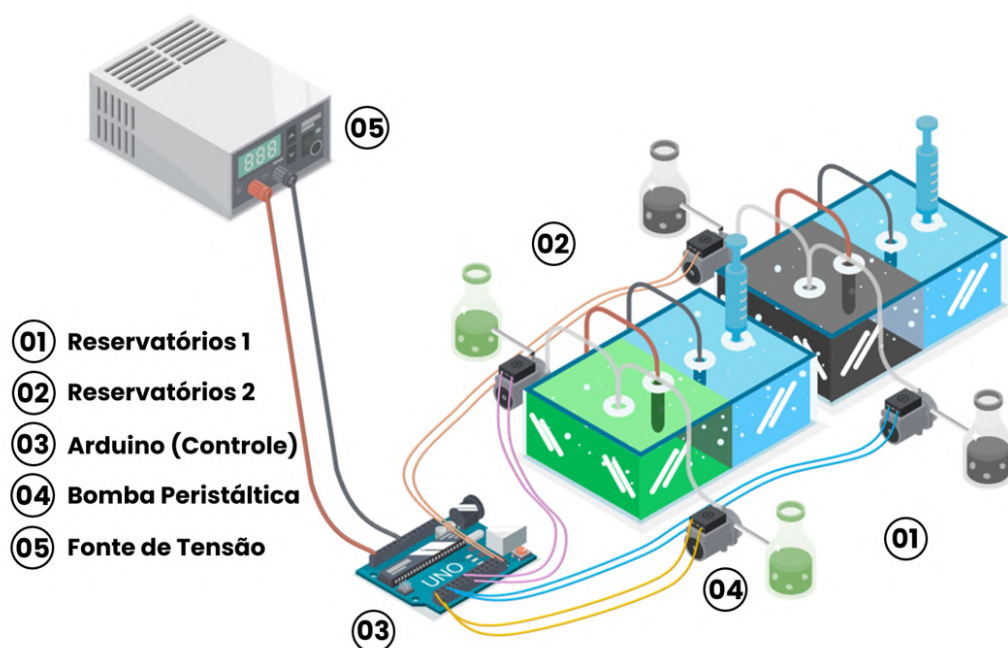
Fonte: Elaborado pelo autor.

garantindo que a circulação ocorra de maneira sincronizada com os parâmetros experimentais. Dessa forma, em testes preliminares foi verificada a capacidade de transporte de 1,6 mL por segundo, assim, o objetivo era de substituir completamente o volume da câmara anódica (150 mL) ao total, no período de 23 horas idealizado para a duração de cada teste. Assim, adiciona-se uma programação ao Arduino para funcionar durante 1 segundo a cada 15 minutos (900000 milissegundos), totalizando aproximadamente o volume de fluido presente na câmara anódica.

Ademais, somente a bomba de injeção de substrato foi utilizada para esta fase ao longo da duração de cada teste, simulando um fluxo contínuo, visto que, ao inserir 1,6 mL de fluido, por igualdade de pressão, um volume de 1,6 mL era despejado no frasco estéril destinado a Análise de DQO, refere-se a esse volume que saiu das células então, como **saldo** de um teste. No início de cada teste, a bomba de desabastecimento era ligada sem intervalos para a substituição completa dos substratos orgânicos, também alterando os intervalos na bomba de injeção para o enchimento, assim, refere-se ao volume resultante da troca completa ao final de cada teste como **refil**, também direcionado à frascos estéreis para a Análise de DQO. A Figura 20 ilustra o diagrama de fluxos da Bancada de Testes, permitindo a visualização isométrica dos reservatórios, protótipos, bombas e equipamentos de controle no intuito de facilitar a compreensão.

Por fim, as bombas foram fixadas em uma estrutura metálica para abrigo do Arduino e suas

Figura 20 – Diagrama Isométrico de Fluxos da Bancada de Testes



Fonte: Elaborado pelo autor.

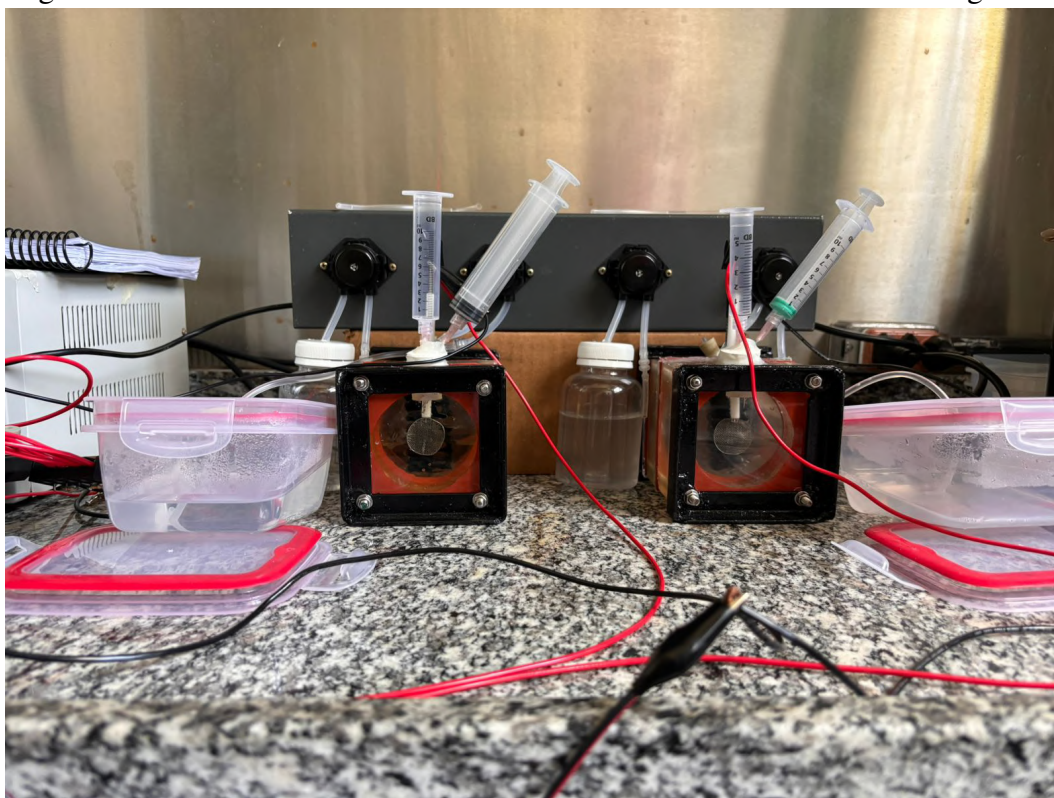
ligações elétricas, prevenindo acidentes durante a manipulação dos protótipos e incrementando a estética da Bancada de Testes, assim, visualiza-se na Figura 21 o arranjo definitivo das bombas na Bancada de Testes, além dos reservatórios primários de substrato orgânico e dos frascos estéreis posicionados ao lado de cada protótipo.

3.3.2 Sistema de Sensoriamento e Aquisição de Dados Operacionais

Conforme o exposto nas Subseções 2.2.1 e 2.2.2, o desempenho de uma Célula de Eletrólise Microbiana pode ser avaliado, sobretudo, a partir de duas perspectivas: A Produção de Hidrogênio e a Remoção de DQO. Nesse sentido, uma série de indicadores-chave, a exemplo da Taxa de Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2}) e da Eficiência Coulombiana (CE) foram apresentados, cuja determinação depende de fatores orgânicos, elétricos e termodinâmicos.

Em síntese, para especificar todos os indicadores-chave de desempenho do protótipo de MEC desenvolvido neste trabalho, é necessária a aferição do seguinte conjunto de variáveis: Volume e Número de Mols de Hidrogênio produzidos, cuja determinação depende, também, das propriedades termodinâmicas canônicas do gás, isto é, Pressão e Temperatura; DQO, sobretudo no início e no fim de cada teste realizado para determinar a variação e, conseqüentemente, todos os indicadores que dependem da eficiência de remoção de DQO; Corrente elétrica do circuito e Tensão elétrica aplicada sobre os terminais e Tempo.

Figura 21 – Posicionamento do Sistema de Bombeamento de Substrato Orgânico



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse sentido, no intuito de efetivar as medições dessas variáveis de maneira precisa e confiável, com validade científica para a execução de projetos baseados nessa tecnologia, são aplicados os instrumentos de medição com especificações descritas a seguir.

3.3.2.1 Análise de DQO

No âmbito da análise da quantidade de matéria orgânica presente no substrato de alimentação das MECs desenvolvidas neste trabalho, foi aplicado o Método 410.4, descrito pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*), que consiste numa metodologia para determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de águas residuais urbanas e industriais, com precisão na faixa dos 3 aos 900 mg/L (USEPA, 1993). As análises são realizadas em parceria com o Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

Nesse sentido, são coletadas amostras dos frascos estéreis de saldos e de refis de cada um dos testes dos protótipos, dispostas em tubos de ensaio seladas na presença de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e aquecidas até 150 °C durante duas horas. Após isso, as amostras são removidas do forno e medida por espectrofotometria na faixa de 600 nanômetros. Dessa maneira, utilizando equações para conversão da absorbância, é possível obter a concentração de matéria

orgânica no substrato analisado, comumente em mg/L (USEPA, 1993).

Com isso, inicialmente são executados testes nos 2 tipos de substratos orgânicos deste trabalho, preparados por meio da composição química, no intuito de certificar a proximidade da DQO obtida experimentalmente com os valores calculados, isto é, a $DQO_{inicial}$ de cada teste. Além disso, foram realizadas medições nas soluções extraídas das câmaras anódicas dos protótipos após cada teste, ou seja, a DQO_{final} . Assim, é mostrado na Figura 22 os tubos de ensaio preparados com as amostradas coletadas dos saldos e refis de ambos os protótipos desenvolvidos neste trabalho.

Figura 22 – Realização dos Testes de Determinação de Carga Orgânica



Fonte: Elaborado pelo autor.

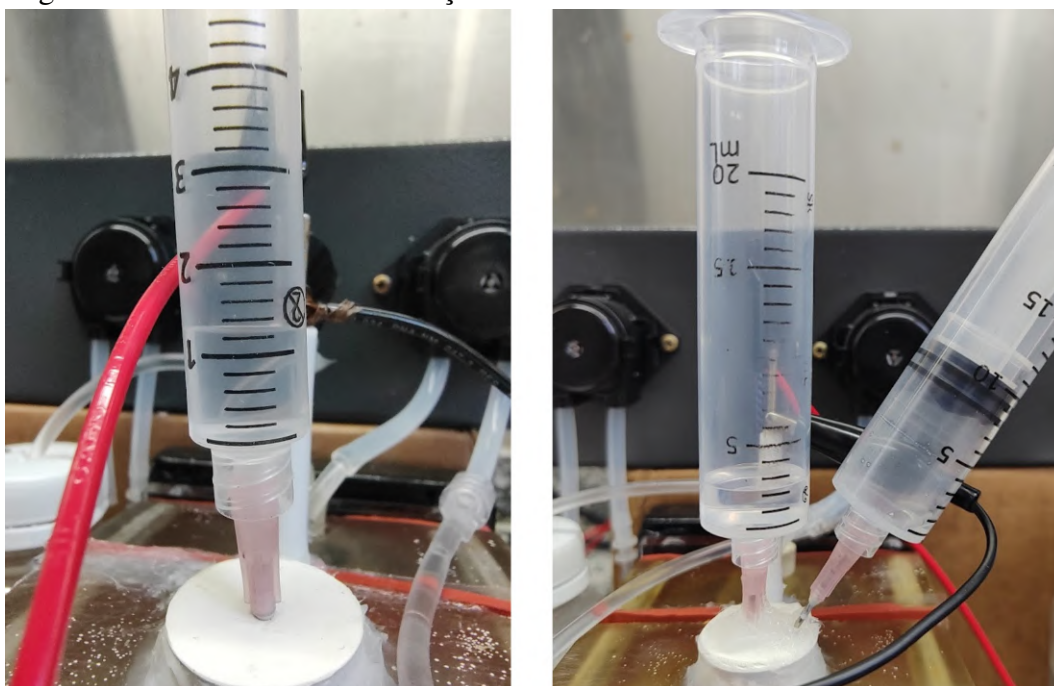
Dessa forma, aplicando a Equação 2.13, em que a DQO_{final} é dada pela média entre os testes em duplicata, são obtidas as eficiências de remoção de matéria orgânica para cada teste realizado nos protótipos desenvolvidos neste trabalho, destacando o potencial desses dispositivos como alternativa para o processamento de águas residuais urbanas em ETEs.

3.3.2.2 Aferição do Volume de Gás

Com o intuito de determinar o volume de Hidrogênio produzido pelos protótipos, foi adaptado um sistema de seringas comumente destinado ao uso hospitalar. Nesse aspecto, o método é baseado no deslocamento de um líquido do interior de um recipiente para o meio externo por meio da pressão exercida pelo gás produzido no reator. Dessa forma, é possível determinar o volume de gás produzido, dado que, considerando o equilíbrio manométrico à pressão atmosférica, o volume de líquido deslocado para o exterior do equipamento é equivalente ao volume de gás produzido (AQUINO; AL., 2007).

Ressalta-se que foram feitos testes de estanqueidade com ar comprimido para a validação experimental deste método, além da aplicação constante de sabão detector de vazamento, sobretudo nas juntas de vedação, e de seringas auxiliares para a remoção do gás acumulado, ilustra-se, na Figura 23, o instrumento utilizado para aferição do volume de gases produzidos pelas Células de Eletrólise Microbiana neste projeto, à esquerda somente com a seringa para coleta do líquido deslocado, em que a ponta da agulha está submersa no líquido e à direita com a seringa extra para extração do volume de gás produzido entre os testes, em que a ponta da agulha está posicionada na região de formação do bolsão de Hidrogênio, posteriormente, esse mesmo "acesso" ao gás produzido foi utilizado para a coleta destinada à cromatografia gasosa.

Figura 23 – Instrumento de Aferição de Volume de Gás



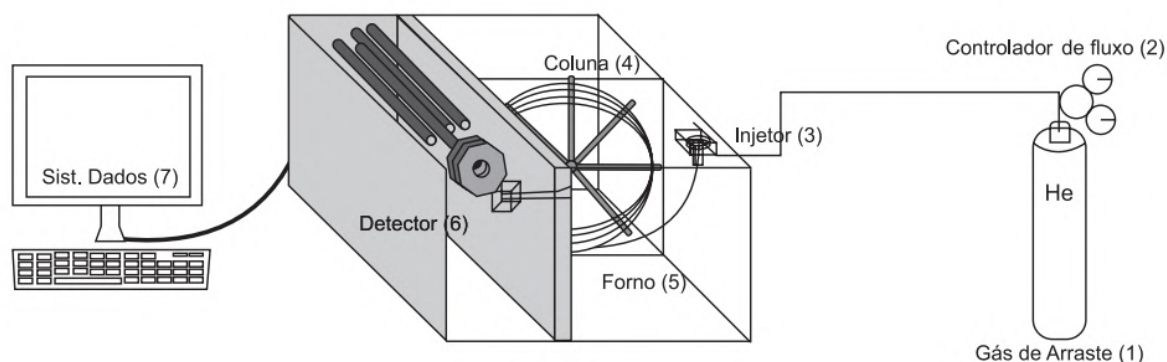
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2.3 Cromatografia Gasosa

O instrumento descrito acima, no entanto, determina somente o volume ocupado pelos gases gerados na câmara catódica do produto. Sendo assim, não há validação quanto à composição desse gás para determinar o número de mols de Hidrogênio presentes. Com isso, é necessária a aplicação da técnica de Cromatografia Gasosa para a determinação da composição dos gases produzidos pelo protótipo.

Essa técnica baseia-se na passagem de um gás de arraste quimicamente inerte (fase móvel), que tem a função de eluir de uma coluna (fase estacionária) os componentes constituintes de uma mistura gasosa. Dessa maneira, os compostos inseridos na coluna interagem em diferentes níveis com a fase estacionária, sendo primeiramente eluídos até o detector, os que possuem menor interação, possibilitando a separação dos componentes e a identificação dos constituintes, bem como a composição geral da amostra (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

Figura 24 – Cromatografia Gasosa: Visão Geral e Componentes



Fonte: Nascimento *et al.* (2019)

É explicitada na Figura 24 a visão geral de um cromatógrafo, destacando os principais componentes, permitindo a compreensão desse instrumento de medição. O equipamento utilizado para as medições neste trabalho é o cromatógrafo de fase gasosa com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica da Agilent®, modelo 7820A. Ademais, a coleta de gases ocorre através da conexão de uma bolsa de Tedlar®, isto é, composta de um polímero com baixa permeabilidade a gases, com volume de um litro, produzidas pela fabricante SKC, Inc (SKC Inc., 2023).

3.3.2.4 Instrumentação

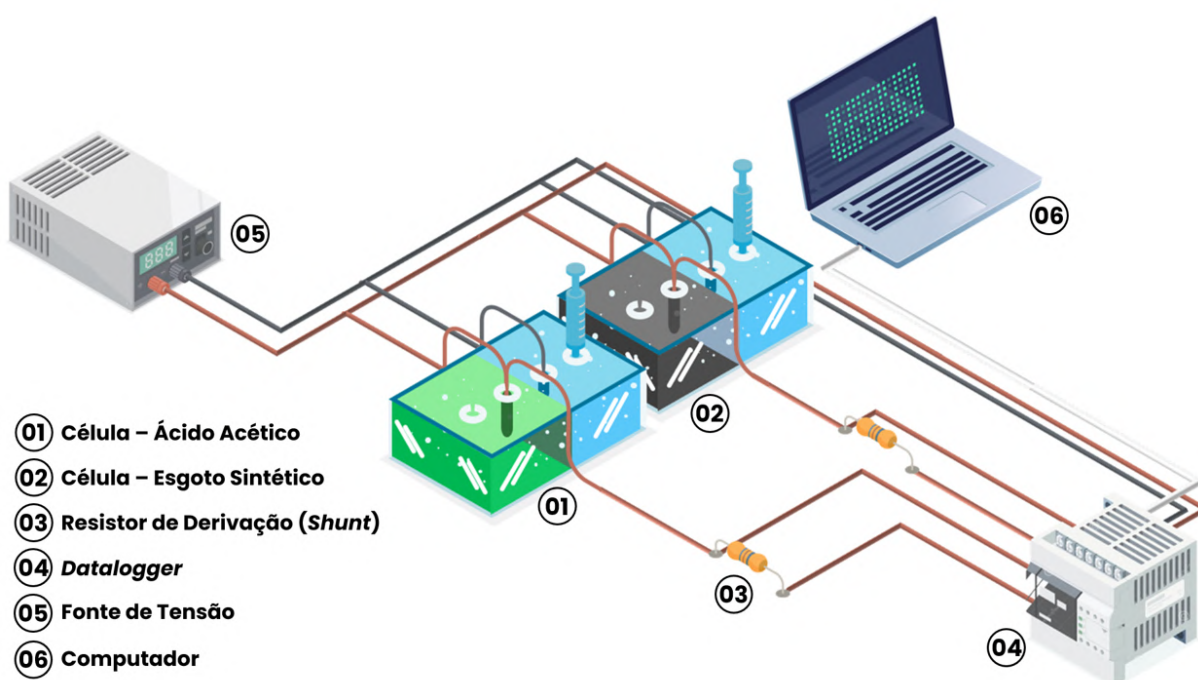
A aquisição dos dados de operação das Células de Eletrólise Microbiana desenvolvidas neste projeto será intermediada pela atuação de alguns dispositivos de sensoriamento, aquisição e registro de dados, a saber:

- **Fonte de Tensão:** Equipamento destinado à alimentação das MECs em corrente contínua e com tensão regulável, aplica-se o modelo MPS-3005 da fabricante Minipa, com os terminais diretamente conectados aos eletrodos, fornecendo a tensão demandada por cada teste (MINIPA, 2023).
- **Termopares:** Para a aquisição das propriedades termodinâmicas canônicas, isto é, pressão e temperatura, é considerada, neste projeto, a Pressão Atmosférica em Fortaleza equivalente a 101 kPa (TÁBUA DE MARÉS, 2024). Já a temperatura foi aferida em testes prévios por meio de um Termopar Tipo J, composto por Ligas de Extensão de Cobre-Níquel da fabricante Ômega, que oferece uma medição precisa na faixa de temperaturas de 0 a 200 °C em virtude da diferença de coeficientes de dilatação térmica desses materiais (OMEGA ENGINEERING, 2023).
- **Derivador de Corrente:** Componente elétrico, também conhecido como *shunt resistor*, funciona a partir de uma queda de tensão, isto é, resistor pequeno conectado em série com o circuito principal, proporcionando uma sutil queda de tensão de fácil leitura. Esse componente é composto por dois resistores de 1,2 ohms aplicados em série, um para cada Célula de Eletrólise Microbiana, desviando uma pequena parcela da corrente elétrica para a aferição com precisão suficiente e em tempo real.
- **Datalogger:** Com relação aos parâmetros elétricos, a aferição será intermediada por um sistema de aquisição e registro de dados analógicos e digitais, isto é, um *Datalogger*, que tem a capacidade de conectar diversos dispositivos de sensoriamento para a centralização de informações. Nesse sentido, utiliza-se o Fieldlogger, da fabricante Novus, para a aferição da tensão elétrica proveniente da **Fonte de Tensão** e dos **Resistores de Derivação**, bem como para o registro dos dados obtidos, auxiliando na concepção dos gráficos, tabelas e imagens dispostas no Capítulo 4 deste trabalho (NOVUS, 2023).

Com isso, é ilustrado na Figura 25 o diagrama isométrico da instrumentação da Bancada de Testes, possibilitando a visualização do esquema de funcionamento e montagem dos

instrumentos conforme descrito acima.

Figura 25 – Diagrama Isométrico da Instrumentação da Bancada de Testes



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 Cronograma de Operação das Células

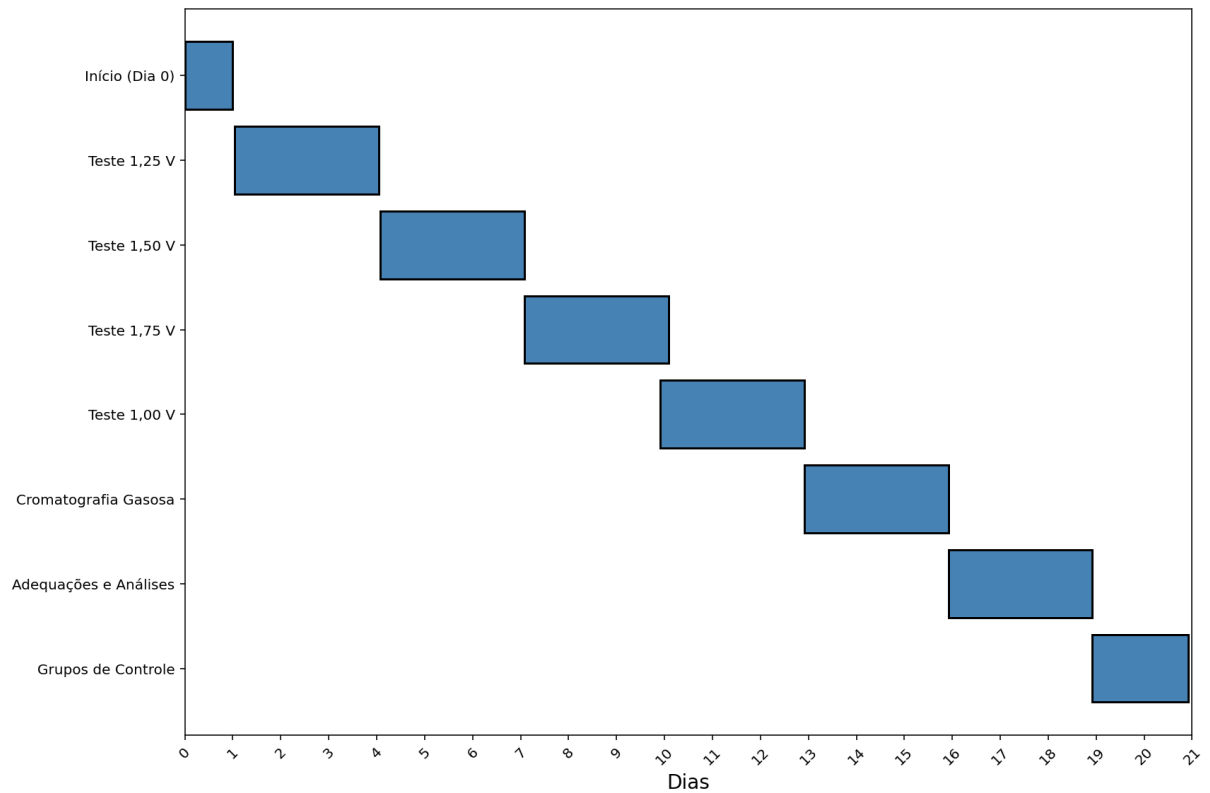
Os protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana apresentados neste trabalho são submetidos à validação experimental, sobretudo no intuito de identificar parâmetros de operação ideais. Nesse sentido, o calendário dos experimentos é iniciado após a inoculação dos consórcios microbianos nos dispositivos por uma fase de partida, com duração de 24 horas para a consolidação do biofilme bacteriano na superfície dos ânodos.

A partir disso, inicia-se a fase de Ensaio de Tensão, em que os dispositivos são submetidos à variação de diferença de potencial elétrico aplicado sobre seus terminais e verificação dessa modificação nos indicadores de desempenho identificadas a partir dos sistemas de aquisição de dados operacionais. Nesse sentido, os testes são executados em triplicata, cada uma com duração de 23 horas, conforme a idealização da Taxa de Carga Orgânica (OLR). Assim, são verificados 4 patamares de tensão elétrica, com o total de 12 dias de duração.

Em seguida, os testes são repetidos com o intuito de gerar gás Hidrogênio especificamente para a Cromatografia Gasosa, durante 3 dias. Então, os protótipos são desmontados e submetidos a uma etapa de retirada dos consórcios microbianos para a execução dos Grupos Controle, paralelamente, são analisadas as cargas orgânicas de amostras dos saldos e refis resultantes de

cada um dos testes do Ensaio de Tensão, em duplicatas. Por fim, são executados os Grupos Controle em 1 dia. É apresentado na Figura 26 o cronograma de operação descrito na forma de um Gráfico de Gantt, para facilitar a compreensão das etapas.

Figura 26 – Cronograma de Operação dos Protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo são expostos e discutidos os resultados obtidos a partir da execução dos testes dos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana conforme descrito na Seção 3.3.3. Dessa forma, é validado experimentalmente o fenômeno da Eletrólise Microbiana, sobretudo a partir de ensaios de tensão variando na faixa de 1,00 a 1,75 V, com variações de 0,25 V, totalizando 4 faixas de interesse.

A priori, são exploradas as versões finais dos protótipos fabricados a partir da metodologia proposta, a composição definitiva da Bancada de Testes e as configurações de partida para operação, sobretudo relacionada à inoculação dos consórcios microbianos no protótipo, no intuito de compreender as vantagens e a contribuição desse desenvolvimento para este trabalho. Em sequência, são expostos os resultados obtidos a partir da execução em triplicata dos ensaios de tensão, além de análises comparativas entre os dados obtidos nas 4 faixas de interesse, elegendo uma faixa de tensão ideal para trabalhos futuros. Por fim, o protótipo desenvolvido neste trabalho é submetido a avaliação comparativa de desempenho com produtos comuns de mesma finalidade disponíveis comercialmente, a exemplo de Eletrolisadores e Reatores UASB.

4.1 Protótipo, Bancada de Testes e Configurações de Partida

No âmbito do dimensionamento e do projeto do protótipo de Célula de Eletrólise Microbiana, destaca-se, como resultado principal, o desenvolvimento completo de duas unidades idênticas de dispositivos de câmara dupla, com 300 mililitros de volume interno (útil) e dimensões externas aproximadas a um cubo com aresta de 9 centímetros, composto em resina epóxi, dada a baixa permeabilidade ao Hidrogênio, baixo custo e facilidade de personalização associado à manufatura aditiva em impressão 3D. Ressalta-se, como características construtivas principais desse modelo, o volume interno cilíndrico, reduzindo a bioincrustação característica de pontas e o conjunto de furos destinados a fixação dos eletrodos, posicionados com a menor distância possível entre ânodo e cátodo para evitar perdas ôhmicas e perdas por transferência de massa, totalizando 8 milímetros. Ressalta-se também o papel das cantoneiras de cintamento metálico, proporcionando o reforço estrutural ao protótipo e incrementando a estanqueidade dos dispositivos.

É apresentado, na Figura 27, a composição definitiva dos dois protótipos montados na Bancada de Testes, isto é, em patamar de operação, incluindo as juntas de vedação, os tampões de borrada butílica, o conjunto de eletrodos e membrana e as armaduras de reforço estrutural.

Figura 27 – Protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana

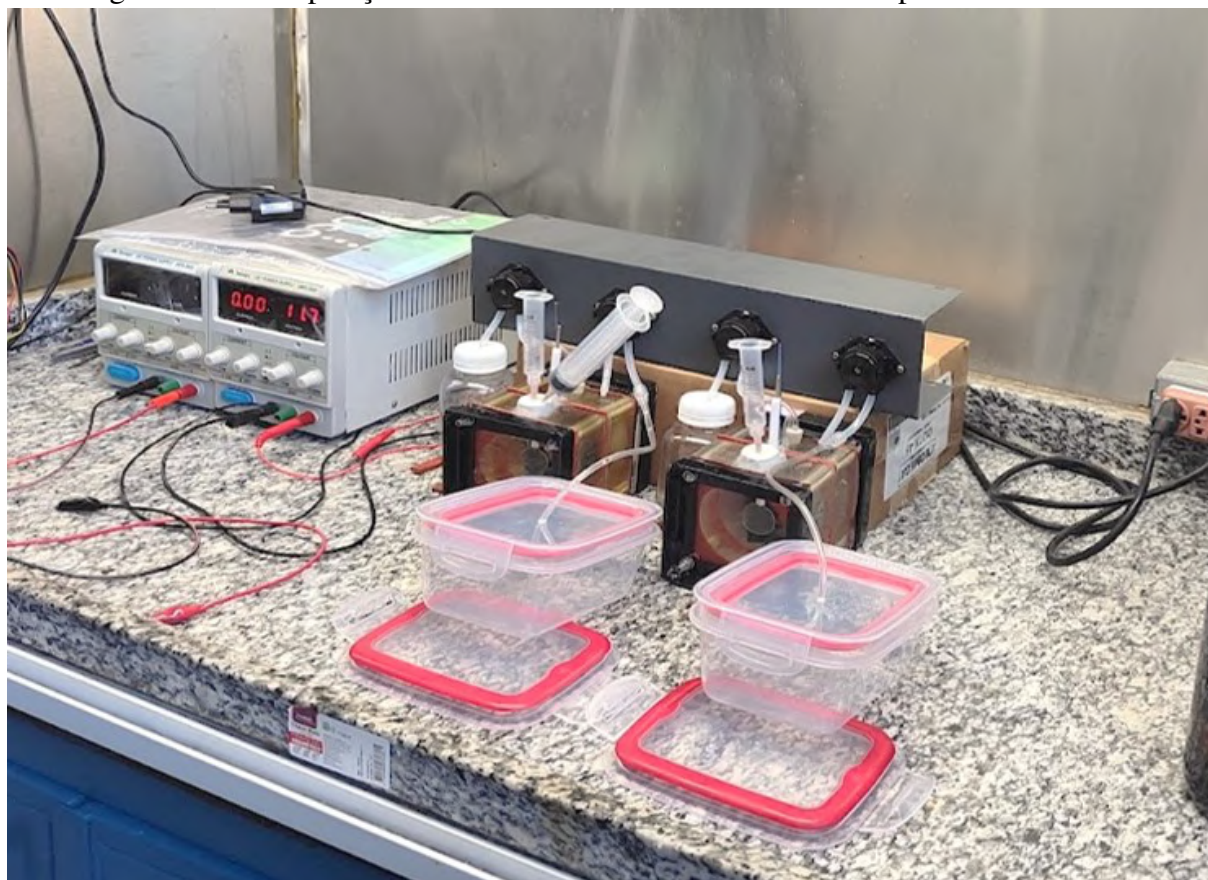


Fonte: Elaborado pelo autor.

Há, ainda, a separação entre as câmaras, que serve como espaço de acomodação da membrana PEM, além dos furos na parte superior destinados a trocas de efluentes e conexão da estrutura de aferição de volume de líquido deslocado e acesso para remoção do acúmulo de gás, ambos vedados com borracha butílica.

Com relação à Bancada de Testes também planejada e desenvolvida para a execução deste trabalho, foram anexados sistemas de bombeamento dos substratos orgânicos, incluindo *Arduino*, *proto board*, *jumpers* e bombas peristálticas, tubos e conexões, estruturas de sustentação, instrumentos para aferição do volume de gás, fontes de tensão e um *datalogger* na estrutura da Bancada de Testes que são utilizados durante a operação desses dispositivos. Dessa maneira, é elucidado, na Figura 28, a composição definitiva da bancada de testes, permitindo a visualização de todos os componentes supracitados. Vale ressaltar que os experimentos serão executados no Laboratório de Combustão, Energias Renováveis e Hidrogênio (LACERH) no *Campus* do Pici, na UFC.

Figura 28 – Composição final da Bancada de Testes dos Protótipos



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Ensaios de Tensão nos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana

Nesta Seção, verifica-se a influência da Tensão Elétrica aplicada sobre os terminais ânodo e cátodo no desempenho dos protótipo de Célula de Eletrólise Microbiana em análise. Nesse sentido, conforme abordado na Subseção 2.2.1, a performance desses dispositivos é fundamentada, sobretudo, nos parâmetros: **Taxa de Hidrogênio Produzido (Y_{H_2})**; **Taxa de Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2})**, que, por sua vez, depende de uma série de outros indicadores; **Eficiência Energética (η_{E+S})**, incluindo também a Eficiência Elétrica; e a **Eficiência de Remoção de DQO (ΔDQO)**. Vale ressaltar que, esses parâmetros situam o desempenho dos dispositivos com vistas ao seu potencial para degradação da matéria orgânica presente em substratos e para a geração de um produto de alto valor agregado, no caso, o gás Hidrogênio, evidenciando o caráter de dupla finalidade das Tecnologias Bioeletroquímicas.

Dessa maneira, estão dispostas a seguir as descrições detalhadas dos Ensaios de Tensão submetidos às MECs desenvolvidas neste trabalho. *A priori*, os resultados são arranjados por nível de tensão, possibilitando o acompanhamento individual dos dispositivos, sobretudo em termos de corrente elétrica, cuja instrumentação permite a observação de uma leitura por minuto,

e eficiência de remoção de DQO para cada teste. Em seguida, são dispostas análises comparativas entre os diferentes níveis de tensão elétrica aplicada sobre os terminais baseada nos parâmetros descritos acima, além de uma avaliação de desempenho com base no *benchmarking* com outras MECs, Eletrolisadores e Reatores Biológicos.

Destaca-se também que cada nível de tensão foi avaliado em triplicata, assim, os termos **T1**, **T2** e **T3** referem-se ao índice de cada triplicata com base no período de realização do teste. Uma vez que a Bancada de Testes foi ajustada e a Inoculação dos Consórcios Bacterianos foi cumprida, iniciou-se uma fase pré-operacional no dia 6 de agosto de 2024 que, para fins de simplificação, será tratado como dia zero.

Inicialmente, às 12 horas do dia zero, os protótipos de MEC desenvolvidos, inoculados, preenchidos com substrato orgânico na câmara anódica e solução salina na câmara catódica e devidamente prontos para a partida foram posicionados na Bancada de Testes conforme exposto na Figura 28. Assim, permaneceram durante 24 horas em circuito aberto, isto é, com a tensão elétrica desconectada, com o intuito de permitir o desenvolvimento do biofilme durante essa primeira fase. Então, às 12 horas do Dia 1, são iniciados os preparativos para o início dos experimentos variando a tensão elétrica da fonte. Adiciona-se então, às 13 horas do Dia 1, uma tensão elétrica de 1,00 V sobre os terminais dos protótipos, não sendo identificada qualquer geração de corrente elétrica ou de gás hidrogênio. Dessa forma, opta-se pelo patamar de 1,25 V para marcar o início do ensaio de tensão dos protótipos desenvolvidos neste trabalho, às 16 horas do Dia 1.

4.2.1 Tensão Elétrica Aplicada de 1,25 V

A partir das 16 horas do Dia 1, quando aplica-se a tensão de 1,25 V na Fonte de Tensão, submetendo os terminais dos protótipos, conectados em paralelo a esse potencial, nota-se, por meio do monitoramento em tempo real da corrente elétrica proporcionado pelo Datalogger, uma geração de corrente elétrica da ordem de miliamperes, conforme esperado. Além disso, também é notada uma geração pequena de bolhas na superfície da malha de platina do cátodo, especificamente na célula alimentada por ácido acético, indicando a produção de Hidrogênio. Assim, o Teste 1,25V-T1 transcorreu durante o HRT estimado de 23 horas, simulando um fluxo contínuo com a injeção de 1,6 mL de substrato novo e sucção de volume equivalente de substrato consumido com a atuação do sistema de bombeamento, devido a um problema de desconexão de tubulações, o saldo do dispositivo alimentado por ácido acético foi perdido no Teste 1,25V-T1.

No dia seguinte, próximo da passagem para o Teste 1,25V-T2, percebe-se que a memória do Datalogger foi completamente preenchida por volta das 00:13 do Dia 2, deixando uma lacuna de dados até às 14:06 do mesmo dia. Então, o problema é corrigido e o dispositivo volta a coletar os dados, que estão expostos na Figura 29, em conjunto com as demais variações de corrente elétrica para a tensão de 1,25V.

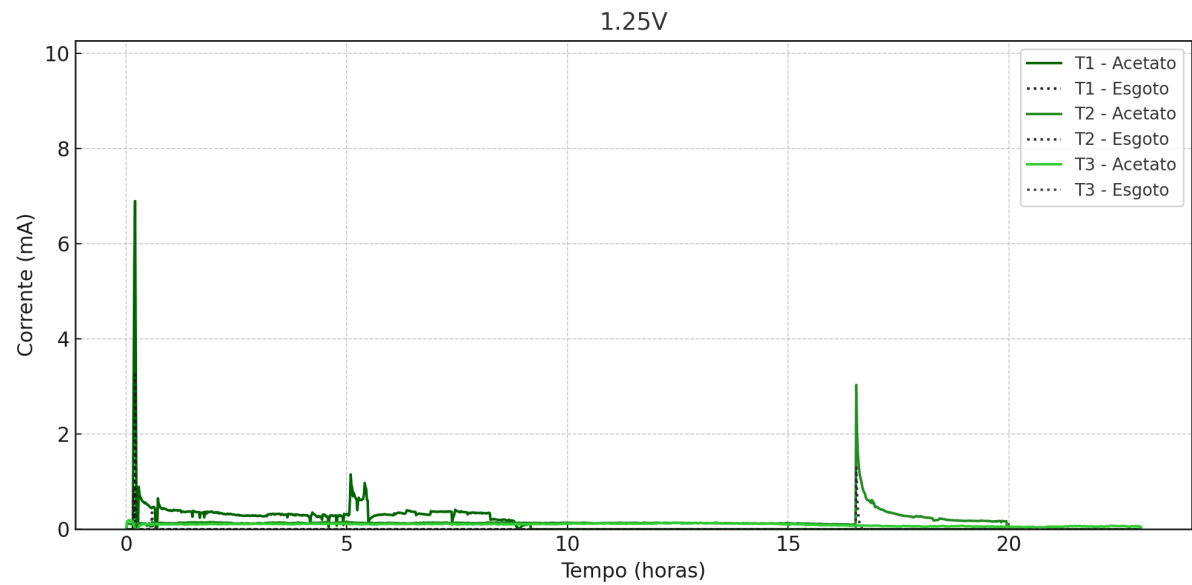
Ao final do Teste 1,25V-T1, foi aferida uma produção de Hidrogênio deslocando um volume de **1,4 mL** no protótipo que consome ácido acético e **0,0 mL** no protótipo que consome esgoto sintético. Então, às 15 horas do Dia 2, foi realizada a troca completa do conteúdo das câmaras anódicas de ambos os dispositivos e dado início ao Teste 1,25V-T2. Nesse teste, ocorre uma queda de energia entre 7:30 e 10:30 do Dia 3, ocasionando uma perda de dados do monitoramento e a desconexão dos dispositivos nesse período. Então, ao final do Teste 1,25V-T2 foi aferida uma produção de Hidrogênio deslocando um volume de **0,8 mL** para o ácido acético e **0,0 mL** para o esgoto sintético. A seguir, realiza-se o refil dos dispositivos seguindo a mesma metodologia e inicia-se o Teste 1,25V-T3 às 14 horas do Dia 3. Esse Teste transcorre sem maiores problemas e seguindo as mesmas metodologias, resultando em um deslocamento de volume devido à produção de Hidrogênio de **1,3 mL** para o ácido acético e **0 mL** para o esgoto sintético.

Ao final dessa bateria de testes, é ilustrada na Figura 29 a variação da corrente elétrica com o tempo, em cada uma das triplicatas. A integral destas curvas resultam na carga elétrica transferida, dado que é fundamental para o cálculo dos indicadores de desempenho e, consequentemente, compreensão acerca da performance dos dispositivos.

Assim, observa-se que não há qualquer geração de corrente elétrica no dispositivo alimentado por esgoto sintético em nenhuma das triplicatas, o que é condizente com a ausência de geração de Hidrogênio e pode estar associado à dificuldade de degradação do Esgoto Sintético em comparação ao ácido acético, sobretudo do ponto de vista eletroquímico. Adicionalmente, pode-se observar na Figura 30 a maior intensidade do biofilme, colonizando todo o ânodo, em ambos os protótipos, nesta imagem é representada a câmara anódica da célula de ácido acético.

Por fim, a Tabela 13 sintetiza os dados obtidos e os indicadores-chave de desempenho calculados para esta bateria de testes. Esses parâmetros são resultantes da aplicação da definição matemática abordada na Fundamentação Teórica deste trabalho. Ressalta-se que a confecção dos gráficos comparativos consideram o desvio padrão populacional dos dados expostos nessa tabela.

Figura 29 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,25 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 – Biofilme bacteriano nos testes iniciais



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que cumpre-se a triplicata a 1,25 V, as células são desconectadas e a Fonte de Tensão é adaptada para 1,50 V, finalizando esta etapa às 13 horas do Dia 4 e dando início à

Tabela 13 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,25 V

Parâmetro	Ácido Acético			Esgoto Sintético			Unidade
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	
Tensão da Fonte (Eps)		1,25			1,25		V
Tensão Aplicada (Eap)	1,2496	1,2498	1,2497	1,2500	1,2500	1,2500	V
Resistência do Shunt (R_x)		1,2			1,2		Ω
Corrente Elétrica Média (I)	0,357	0,162	0,240	0,007	0,003	0,000	mA
Produção de Gás (V_{gas})	0,0014	0,0008	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000	L
Percentual de Hidrogênio		100			100		%
Taxa de Produção de Hidrogênio (Y_{H_2})	4,87	2,78	4,52	0,00	0,00	0,00	mL/L.dia
Número de Mols de Hidrogênio (n_{H_2})	5,73E-05	3,27E-05	5,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	mols
Carga Orgânica Inicial (DQO_i)		824,3			848,5		mg/L
Carga Orgânica Final (DQO_f)	549,2	648,97	772,03	428,3	315,83	455,875	mg/L
Eficiência de Remoção de DQO (ΔDQO)	33,37	21,27	6,34	48,04	61,68	44,70	%
Taxa de Remoção de DQO (N_v)	0,2870	0,1830	0,0545	0,4254	0,5462	0,3957	g(DQO)/L.dia
Massa de Oxigênio para Degradação (MO_2)	0,0825	0,0526	0,0157	0,1223	0,1570	0,1138	g
Qntd de Substrato Consumido (N_s)	0,0013	0,0008	0,0002	0,0019	0,0025	0,0018	mols
Qntd Teórica Máxima - Circuito Elétrico (n_{CE})	1,53E-04	6,97E-05	1,03E-04	3,21E-06	1,25E-06	0,00E+00	mols
Qntd Teórica Máxima - Substrato Orgânico (n_{th})	0,0052	0,0033	0,0010	0,0076	0,0098	0,0071	mols
Energia Inserida - Substrato Orgânico (W_S)	1,122	0,715	0,213	1,663	2,135	1,547	kJ
Energia Inserida - Circuito Elétrico (W_E)	0,037	0,017	0,025	0,001	0,000	0,000	kJ
Energia contida no Hidrogênio (W_{H_2})	0,016	0,009	0,015	0,000	0,000	0,000	kJ
Recuperação Catódica (R_{cat})	37,37	46,96	51,76	0,00	0,00	0,00	%
Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2})	1,11	1,00	5,43	0,00	0,00	0,00	%
Eficiência Coulombiana (CE)	2,97	2,12	10,49	0,04	0,01	0,00	%
Eficiência Elétrica (η_E)	44,30	55,66	61,35	0,00	0,00	0,00	%
Eficiência Energética Geral (η_{E+S})	1,41	1,28	6,39	0,00	0,00	0,00	%

Fonte: Elaborado pelo autor.

seguinte.

4.2.2 Tensão Elétrica Aplicada de 1,50 V

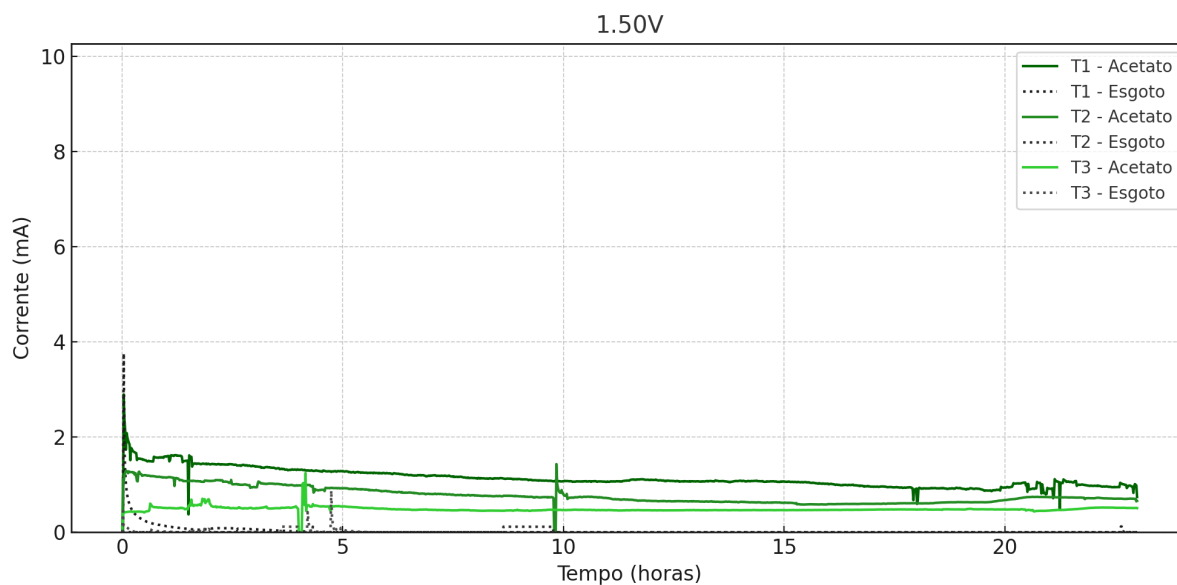
Nessa etapa, avalia-se o funcionamento dos protótipos de Célula de Eletrolise Microbiana conectados à 1,50 V de tensão elétrica, dando continuidade ao ensaio de tensão. Dessa forma, a partir das 13:50 do Dia 4, sob as mesmas condições de manipulação dos substratos orgânicos e tempo de retenção hidráulica, foi dado início ao Teste 1,50V-T1, que ocorre conforme previsto, sem desconexões, vazamentos ou perda de dados. O marco importante nessa nova condição de potencial elétrico é o início do funcionamento do protótipo alimentado com efluente sintético, notado tanto na geração de corrente elétrica no monitoramento em tempo real do Datalogger, quanto na produção de bolhas de gás na superfície do cátodo desse dispositivo.

Assim, ao final do Teste 1,50V-T1, obtém-se um deslocamento de líquido devido à

produção de Hidrogênio de **6 mL** no protótipo que consome ácido acético e de **1,3 mL** no protótipo que consome esgoto sintético. Esses valores são bem superiores aos obtidos com 1,25 V. Após isso, são mantidas as mesmas rotinas e condições de abastecimento para que, às 13:20 do Dia 5 seja iniciado o Teste 1,50V-T2. Nesse teste, tudo transcorre normalmente e são aferidos volumes de deslocamento de líquido com a produção de Hidrogênio de **8 mL** para o ácido acético e **0,5 mL** para o esgoto sintético. Em sequência, inicia-se o Teste 1,50V-T3 às 13:05 do Dia 6, obtendo **5 mL** para o ácido acético e **0,6 mL** para o esgoto sintético, de volume de líquido deslocado devido à produção de Hidrogênio.

Nesse ponto, pode-se notar que o funcionamento do dispositivo tende a uma estabilização conforme o tempo passa, isto é, observando a tendência da corrente elétrica na Figura 31, vê-se o decréscimo até um patamar inferior. Esse fenômeno aparentemente infere uma queda no desempenho dos dispositivos, mas, a corrente elétrica é um tipo de insumo fornecido ao sistema e o seu decréscimo significa um ganho de eficiência ao longo do tempo.

Figura 31 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,50 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

Finalmente, a Tabela 14 sintetiza os dados obtidos e os indicadores-chave de desempenho calculados e referentes a esta bateria de testes.

Tabela 14 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,50 V

Parâmetro	Ácido Acético			Esgoto Sintético			Unidade
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	
Tensão da Fonte (Eps)		1,5			1,5		V
Tensão Aplicada (Eap)	1,4986	1,4991	1,4994	1,4998	1,4999	1,4999	V
Resistência do Shunt (R_x)		1,2			1,2		Ω
Corrente Elétrica Média (I)	1,134	0,773	0,482	0,135	0,048	0,060	mA
Produção de Gás (V_{gas})	0,0060	0,0080	0,0050	0,0013	0,0005	0,0006	L
Percentual de Hidrogênio		100			100		%
Taxa de Produção de Hidrogênio (Y_{H_2})	20,87	27,83	17,39	4,52	1,74	2,09	mL/L.dia
Número de Mols de Hidrogênio (n_{H_2})	2,46E-04	3,27E-04	2,05E-04	5,32E-05	2,05E-05	2,46E-05	mols
Carga Orgânica Inicial (DQO_i)		824,3			848,5		mg/L
Carga Orgânica Final (DQO_f)	757,2	733,84	689,28	445,3	455,88	434,66	mg/L
Eficiência de Remoção de DQO (ΔDQO)	8,14	10,97	16,38	47,52	46,27	48,77	%
Taxa de Remoção de DQO (N_v)	0,0700	0,0944	0,1409	0,4208	0,4097	0,4318	g(DQO)/L.dia
Massa de Oxigênio para Degradação (M_{O_2})	0,0201	0,0271	0,0405	0,1210	0,1178	0,1242	g
Qntd de Substrato Consumido (N_s)	0,0003	0,0004	0,0006	0,0019	0,0018	0,0019	mols
Qntd Teórica Máxima - Circuito Elétrico (n_{CE})	4,86E-04	3,32E-04	2,07E-04	5,80E-05	2,08E-05	2,58E-05	mols
Qntd Teórica Máxima - Substrato Orgânico (n_{th})	0,0013	0,0017	0,0025	0,0076	0,0074	0,0078	mols
Energia Inserida - Substrato Orgânico (W_S)	0,274	0,369	0,551	1,645	1,602	1,688	kJ
Energia Inserida - Circuito Elétrico (W_E)	0,141	0,096	0,060	0,017	0,006	0,007	kJ
Energia contida no Hidrogênio (W_{H_2})	0,070	0,094	0,058	0,015	0,006	0,007	kJ
Recuperação Catódica (R_{cat})	50,48	98,67	98,88	91,74	98,39	95,15	%
Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2})	19,51	19,30	8,08	0,70	0,28	0,32	%
Eficiência Coulombiana (CE)	38,65	19,56	8,17	0,77	0,28	0,33	%
Eficiência Elétrica (η_E)	49,89	97,50	97,68	90,60	97,16	93,96	%
Eficiência Energética Geral (η_{E+S})	16,93	20,12	9,58	0,92	0,36	0,41	%

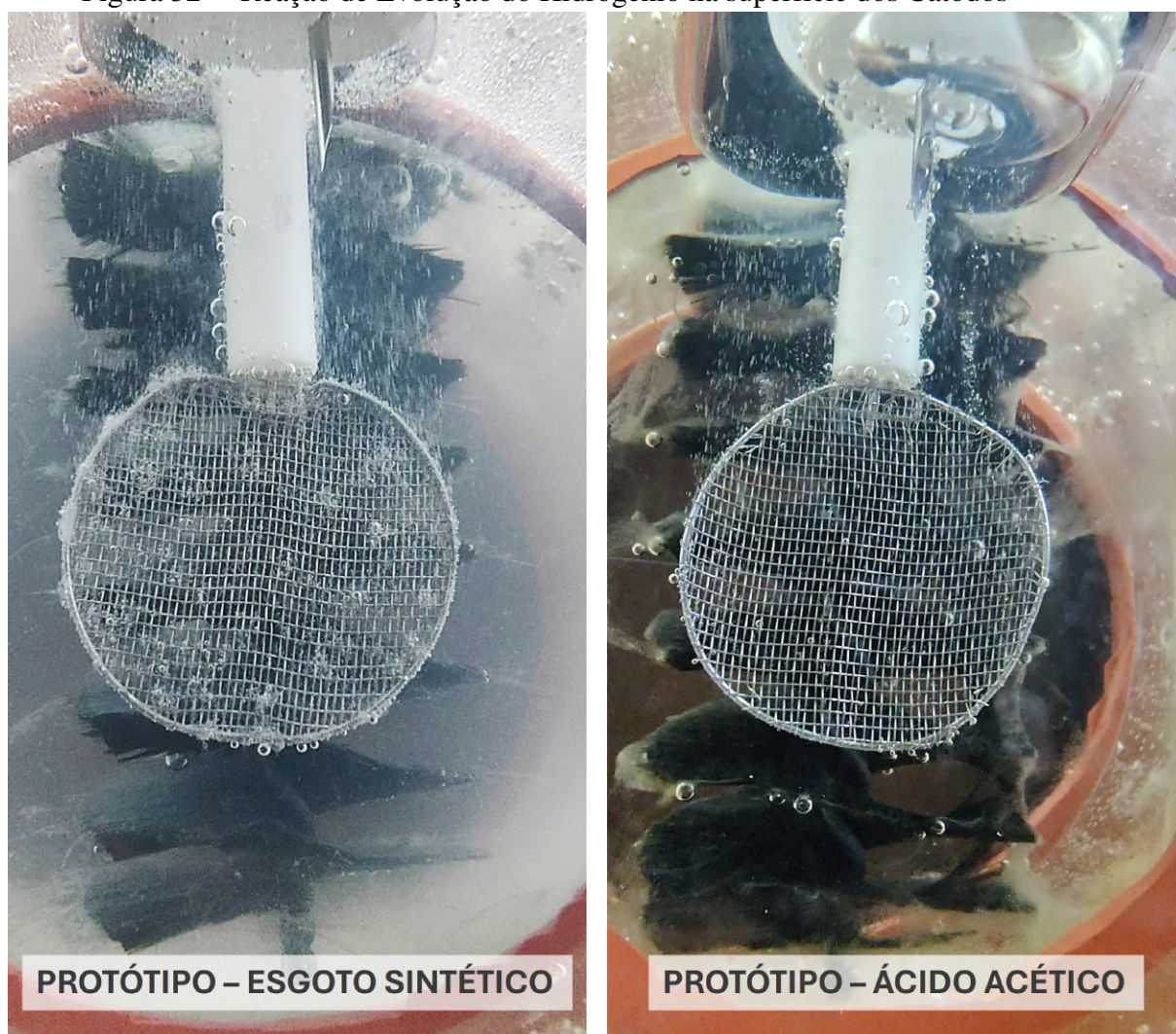
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Tensão Elétrica Aplicada de 1,75 V

Nessa fase, é acompanhado o funcionamento dos protótipos de MEC conectados à 1,75 V de diferença de potencial elétrico, complementando o ensaio de tensão pretendido por este trabalho. Então, a partir das 14 horas do Dia 8, mantendo as demais condições iguais, isto é, rotina de manipulação de substratos orgânicos pré-determinada e tempo de retenção hidráulica de 23 horas, a fonte de tensão é configurada para um novo patamar, iniciando o Teste 1,75V-T1.

Durante este teste, não houve qualquer problema operacional e ambos os dispositivos encontraram o seu melhor desempenho visual, sobretudo em termos de produção de Hidrogênio, a intensidade das bolhas é bastante superior os testes anteriores podendo até ser capturadas por fotografia, ilustrada na Figura 32, percebe-se também um desempenho aparentemente melhor na célula alimentada por esgoto sintético.

Figura 32 – Reação de Evolução do Hidrogênio na superfície dos Cátodos

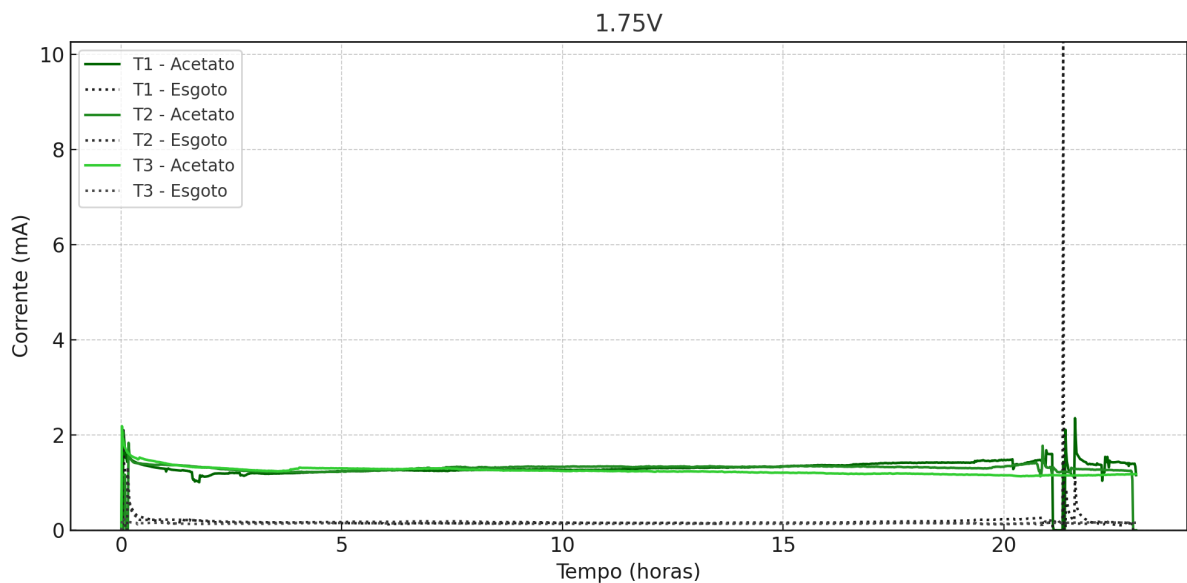


Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, essa maior intensidade de bolhas logo cessa e o ritmo se estabelece em um patamar inferior à célula alimentada por ácido acético. No Teste 1,75V-T1 são aferidos volumes de líquido deslocado devido à produção de Hidrogênio de **13,5 mL** para o ácido acético e de **1,8 mL** para o esgoto sintético. A seguir, às 13:20 do Dia 9 inicia-se o Teste 1,75V-T2, que transcorre sem imprevistos e resulta em um deslocamento de volume de líquido de **13 mL** para o protótipo que consome ácido acético e **1,7 mL** para o protótipo que consome esgoto sintético. Em sequência, às 12:40 do Dia 10 é iniciado o Teste 1,75V-T3, última triplicata para essa condição, obtendo após o HRT um deslocamento de líquido de **12,8 mL** para o ácido acético e **1,4 mL** para o esgoto sintético.

Já com relação à corrente elétrica, o mesmo padrão visto nos ensaios a 1,25 e 1,50 V repetem-se nesta bateria, com um início de maior geração de corrente elétrica tendendo a uma estabilização em um patamar de menor consumo de carga elétrica para uma geração de Hidrogênio semelhante. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 33.

Figura 33 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,75 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, a Tabela 15 concentra os dados obtidos experimentalmente e inclui os indicadores-chave de desempenho por meio dos cálculos apresentados na Fundamentação Teórica deste trabalho.

Tabela 15 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,75 V

Parâmetro	Ácido Acético			Esgoto Sintético			Unidade
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	
Tensão da Fonte (Eps)		1,75			1,75		V
Tensão Aplicada (Eap)	1,7484	1,7484	1,7485	1,7498	1,7498	1,7498	V
Resistência do Shunt (R_x)		1,2			1,2		Ω
Corrente Elétrica Média (I)	1,299	1,301	1,245	0,182	0,166	0,142	mA
Produção de Gás (V_{gas})	0,0135	0,0130	0,0128	0,0018	0,0017	0,0014	L
Percentual de Hidrogênio		100			100		%
Taxa de Produção de Hidrogênio (Y_{H_2})	46,96	45,22	44,52	6,26	5,91	4,87	mL/L.dia
Número de Mols de Hidrogênio (n_{H_2})	5,52E-04	5,32E-04	5,24E-04	7,37E-05	6,96E-05	5,73E-05	mols
Carga Orgânica Inicial (DQO_i)		824,3			848,5		mg/L
Carga Orgânica Final (DQO_f)	619,3	593,80	733,84	394,3	354,03	400,70625	mg/L
Eficiência de Remoção de DQO (ΔDQO)	24,87	27,96	10,97	53,52	58,28	52,77	%
Taxa de Remoção de DQO (N_v)	0,2140	0,2405	0,0944	0,4739	0,5160	0,4673	g(DQO)/L.dia
Massa de Oxigênio para Degradação (MO_2)	0,0615	0,0692	0,0271	0,1362	0,1483	0,1343	g
Qntd de Substrato Consumido (N_s)	0,0010	0,0011	0,0004	0,0021	0,0023	0,0021	mols
Qntd Teórica Máxima - Circuito Elétrico (n_{CE})	5,57E-04	5,58E-04	5,34E-04	7,81E-05	7,11E-05	6,11E-05	mols
Qntd Teórica Máxima - Substrato Orgânico (n_{th})	0,0038	0,0043	0,0017	0,0085	0,0093	0,0084	mols
Energia Inserida - Substrato Orgânico (W_S)	0,836	0,940	0,369	1,853	2,017	1,827	kJ
Energia Inserida - Circuito Elétrico (W_E)	0,188	0,188	0,180	0,026	0,021	0,018	kJ
Energia contida no Hidrogênio (W_{H_2})	0,158	0,152	0,150	0,021	0,020	0,016	kJ
Recuperação Catódica (R_{cat})	99,11	95,30	98,04	94,29	97,89	93,83	%
Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2})	14,37	12,31	30,88	0,87	0,75	0,68	%
Eficiência Coulombiana (CE)	14,50	12,92	31,50	0,92	0,77	0,73	%
Eficiência Elétrica (η_E)	83,96	80,74	83,05	79,82	96,67	92,66	%
Eficiência Energética Geral (η_{E+S})	15,41	13,47	27,26	1,12	0,98	0,89	%

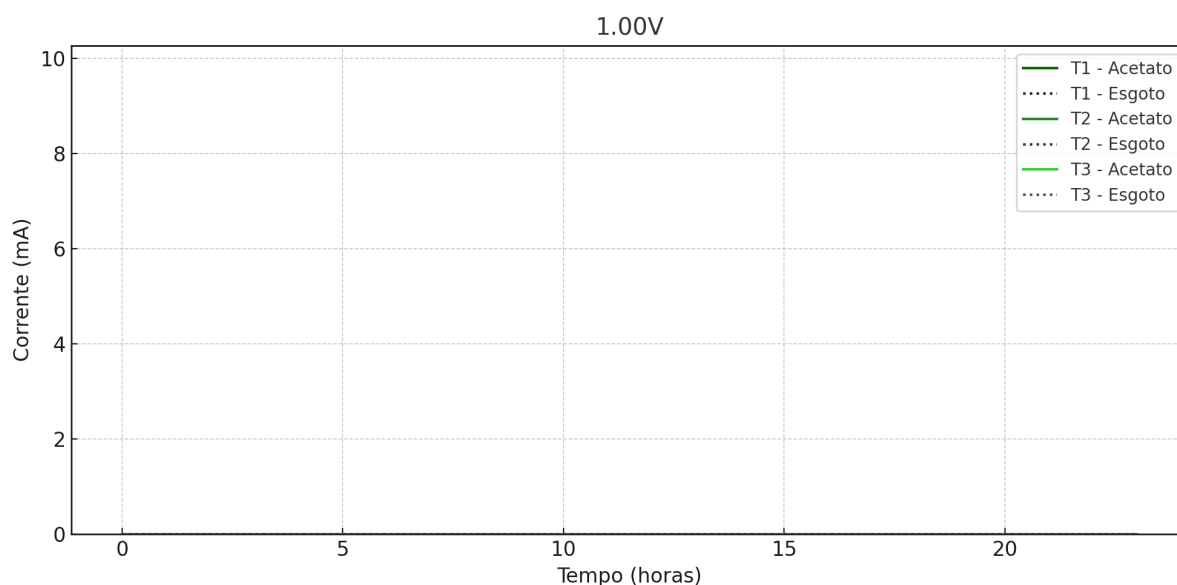
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Tensão Elétrica Aplicada de 1,00 V, Cromatografia Gasosa e Grupos de Controle

A partir das 12 horas do Dia 11, inicia-se a última etapa do ensaio de tensão, dessa vez conectando os protótipos a uma diferença de potencial elétrico de 1,00 V. Nesses testes, não houve qualquer sinal de funcionamento em ambos os dispositivos, ou seja, os Testes 1,00-T1, 1,00-T2 e 1,00-T3, que ocorreram entre os Dias 11 e 14, não produziram dados de geração de corrente elétrica e não deslocaram volume de líquido, justamente pela ausência da produção de gás Hidrogênio na câmara catódica de ambos os dispositivos. Nesse sentido, observa-se na Figura 34 o comportamento da corrente elétrica ao longo dessa etapa, basicamente é um gráfico vazio visto que não houve o desenvolvimento do fluxo de elétrons durante esse período.

Além disso, a Tabela 16 expõe os dados coletados com essa etapa do ensaio, evidenciando o comportamento nulo na grande maioria dos quesitos, com exceção da remoção de DQO, isto é, as bactérias continuaram vivas e constituindo um biofilme viável para as aplicações requeridas,

Figura 34 – Gráfico de Corrente vs. Tempo em ambos os protótipos a 1,00 V



Fonte: Elaborado pelo autor.

no entanto a tensão inserida não era suficiente para potencializar as reações eletroquímicas desejadas. Destaca-se que, em trabalhos como Muddasar *et al.* (2023) e Kim *et al.* (2020), as tensões inseridas variam em faixas inferiores a 1,00 V, esse fenômeno não foi observado neste trabalho, possivelmente relacionado à baixa carga orgânica inicial, ao tipo de substrato orgânico utilizado e à polarização da membrana PEM.

Por fim, na Figura 35 são observados os biofilmes bacterianos em ambos os protótipos, com a maior intensidade notada desde o início dos testes, marcando o ápice de sua evolução e consolidação na superfície dos eletrodos e em seus prolongamentos.

Dessa forma, encerra-se o ensaio de tensão, estabelecendo 4 níveis de diferença de potencial elétrico submetido aos dois protótipos com ampla monitoramento amplo sobre diversos aspectos relevantes de funcionamento e composição de resultados para a análise comparativa proposta por este trabalho.

Ademais, foram realizados testes destinados à Cromatografia Gasosa nos dias subseqüentes ao encerramento do Ensaio de Tensão, coletando o gás produzido nos protótipos e direcionando à uma bolsa específica para armazenamento dessas amostras. Assim, foi inserida no Cromatógrafo e obtida curva característica para o Hidrogênio, com volume compatível ao aferido por meio da seringa e ausência de outros gases na leitura, ou seja, a composição total das amostras refere-se ao gás Hidrogênio em sua totalidade.

Adiciona-se, finalmente, a realização dos experimentos nos Grupos de Controle, isto é, na semana seguinte após a realização dos Ensaio de Tensão, os dispositivos são desmontados e

Tabela 16 – Dados Experimentais e Indicadores de Desempenho a 1,00 V

Parâmetro	Ácido Acético			Esgoto Sintético			Unidade
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	
Tensão da Fonte (Eps)		1,00			1,00		V
Tensão Aplicada (Eap)	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	V
Resistência do Shunt (R_x)		1,2			1,2		Ω
Corrente Elétrica Média (I)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	mA
Produção de Gás (V_{gas})	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	L
Percentual de Hidrogênio		100			100		%
Taxa de Produção de Hidrogênio (Y_{H_2})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	mL/L.dia
Número de Mols de Hidrogênio (n_{H_2})	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	mols
Carga Orgânica Inicial (DQO_i)		824,3			848,5		mg/L
Carga Orgânica Final (DQO_f)	562,0	430,41	487,70	82,4	271,27	400,70625	mg/L
Eficiência de Remoção de DQO (ΔDQO)	31,82	47,78	40,83	90,29	68,03	52,77	%
Taxa de Remoção de DQO (N_v)	0,2737	0,4110	0,3512	0,7994	0,6023	0,4673	g(DQO)/L.dia
Massa de Oxigênio para Degradação (MO_2)	0,0787	0,1182	0,1010	0,2298	0,1732	0,1343	g
Qntd de Substrato Consumido (N_s)	0,0012	0,0018	0,0016	0,0036	0,0027	0,0021	mols
Qntd Teórica Máxima - Circuito Elétrico (n_{CE})	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	mols
Qntd Teórica Máxima - Substrato Orgânico (n_{th})	0,0049	0,0074	0,0063	0,0144	0,0108	0,0084	mols
Energia Inserida - Substrato Orgânico (W_S)	1,070	1,607	1,373	3,125	2,355	1,827	kJ
Energia Inserida - Circuito Elétrico (W_E)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	kJ
Energia contida no Hidrogênio (W_{H_2})	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	kJ
Recuperação Catódica (R_{cat})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	%
Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	%
Eficiência Coulombiana (CE)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	%
Eficiência Elétrica (η_E)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	%
Eficiência Energética Geral (η_{E+S})	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	%

Fonte: Elaborado pelo autor.

submetidos a uma etapa para remoção das comunidades microbianas, com duração de 3 dias. Assim, com a ausência das bactérias e igualdade de condições, os dispositivos foram submetidos aos mesmos níveis de tensão e ficaram conectados por 1 hora em cada um dos níveis, não registrando qualquer geração de corrente elétrica.

4.2.5 Análise Comparativa do Ensaio de Tensão

Após a execução dos Experimentos e Grupos de Controle, além da consequente aquisição dos dados operacionais dos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana desenvolvidos neste trabalho, são avaliados indicadores-chave que posicionam o desempenho destes dispositivos com relação às diferentes condições do ensaio de tensão. Nesse aspecto, a seguir apresentam-se os parâmetros para diagnóstico de performance, calculados conforme exposto na Subseção 2.2.1.

Vale ressaltar que os dois dispositivos desenvolvidos nesse estudo funcionam de maneira distinta, visto que, apesar das mesmas condições de fabricação e de inoculação dos consórcios

Figura 35 – Biofilme bacteriano nos testes finais



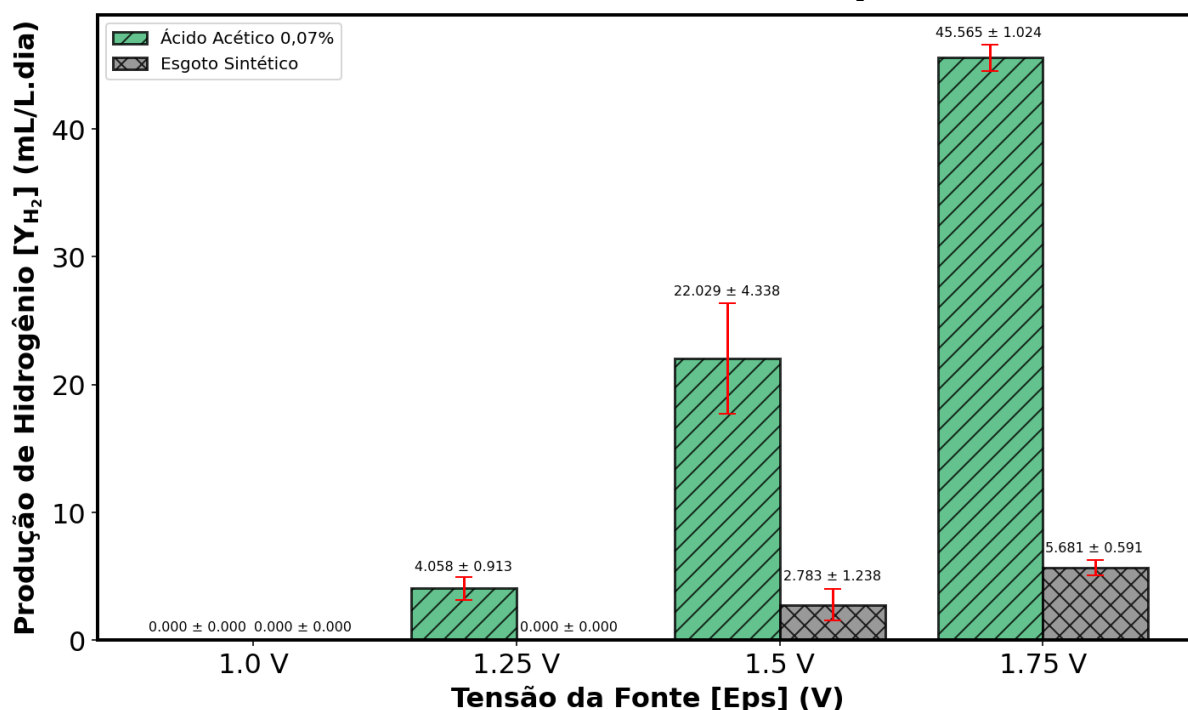
Fonte: Elaborado pelo autor.

de bactérias exoeletrogênicas, a diferença no substrato orgânico de alimentação proporciona cenários distintos no âmbito do desenvolvimento das comunidades microbianas e das reações eletroquímicas que se desenvolvem nos protótipos.

Dessa forma, é notória a divergência de performance dos protótipos em diversos aspectos, o que permite avaliar o desempenho em condições mais controladas, isto é, no caso do Ácido Acético 0,07% e em um cenário mais próximo da realidade, no caso do Esgoto Sintético. Nesse sentido, utilizando o Ácido Acético, prioriza-se a estabilização da eletroquímica para um substrato composto por uma única substância, permitindo atestar o potencial exoeletrogênico desses microrganismos, já a aplicação do Esgoto Sintético possibilita uma melhor visualização da remoção da matéria orgânica presente em um substrato.

Assim, a análise comparativa evidencia, além dos indicadores-chave adotados como base para monitoramento de desempenho, o potencial destes protótipos para a produção de Hidrogênio, semelhante aos Eletrolisadores, e para o tratamento de águas residuárias, semelhante aos reatores biológicos. Nesse sentido, é evidenciado na Figura 36 a **Taxa de Produção de Hidrogênio** (Y_{H_2}) obtida em mL/L.dia nos quatro níveis de tensão para os dois protótipos

Observa-se, então, a maior Y_{H_2} para o protótipo alimentado com ácido acético, atingindo a marca de 45,565 mL/L.dia e desvio padrão de 1,024 na tensão de 1,75 V, com funcionamento iniciado já em 1,25 V. Nota-se também o funcionamento do protótipo alimentado com esgoto sintético a partir de 1,50 V, com maior produção de 5,681 mL/L.dia e desvio padrão de 0,591,

Figura 36 – Gráfico de Taxa de Produção de Hidrogênio (Y_{H_2}) por Tensão Elétrica

Fonte: Elaborado pelo autor.

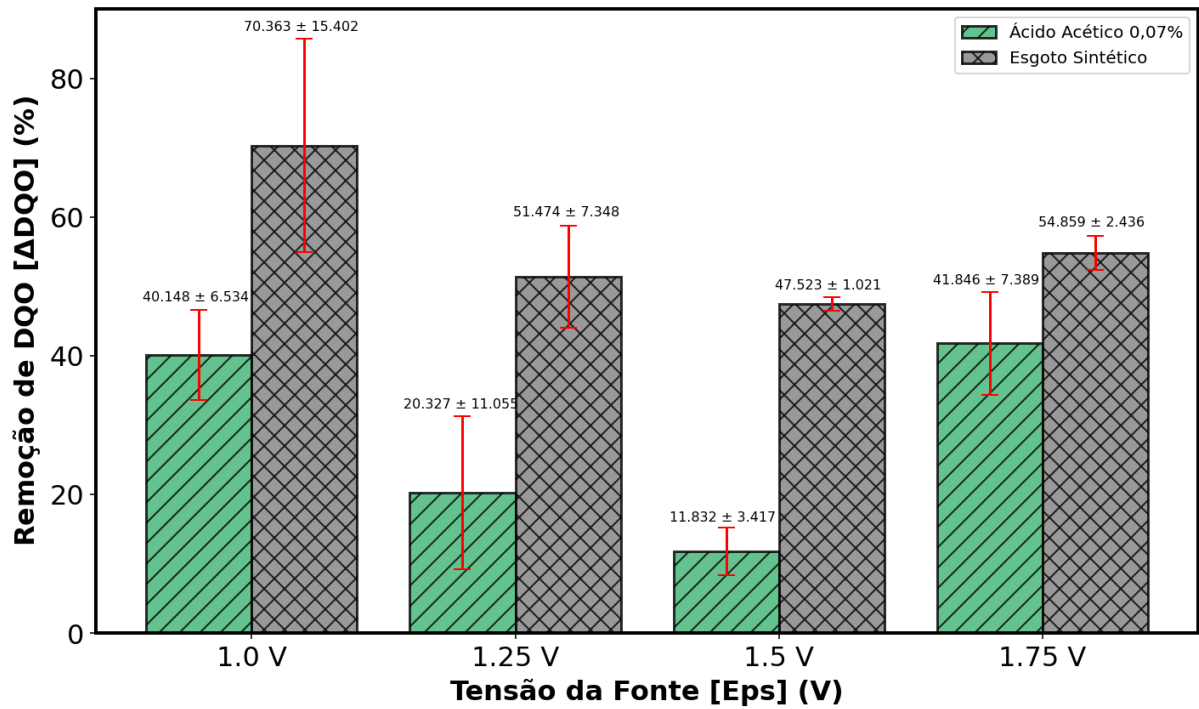
visto que em níveis menores de tensão não registra-se produção de gás. Além disso, observa-se uma relação de proporcionalidade entre tensão aplicada e Y_{H_2} com o limite de 2.00 V para a inibição da eletrólise química e manutenção das condições anaeróbias na câmara anódica.

Já com relação à eficiência de remoção de carga orgânica, é ilustrado na Figura 37 a variação de DQO obtida, em porcentagem, nos quatro níveis de tensão. Ressalta-se que a carga orgânica inicial foi aferida submetendo amostras dos substratos orgânicos produzidos à mesma metodologia dos saldos e refis decorrentes dos experimentos.

Constata-se então uma certa independência entre tensão elétrica da fonte, isto é, submetida aos terminais ânodo e cátodo do dispositivo, e a taxa de remoção de matéria orgânica dos protótipos. Os valores são sempre superiores utilizando o Esgoto Sintético como substrato orgânico, atingindo o patamar de 70,363% de remoção, com desvio padrão de 15,402% e nunca inferiores a 45%. Esses valores atestam o bom funcionamento do dispositivo para o processamento anaeróbio de efluentes. Já com relação ao protótipo alimentado com Ácido Acético, os valores de variação de DQO ficam entre 10 e 42%.

Os gráficos apresentados acima representam as principais aplicações desses dispositivos. No entanto, ainda há outros indicadores-chave que estão relacionados, sobretudo, à eficiência desses equipamentos. Primeiramente, a determinação da Corrente Elétrica Média é fundamental para o cálculo desses parâmetros, assim, são apresentados na Figura 38 os valores de corrente

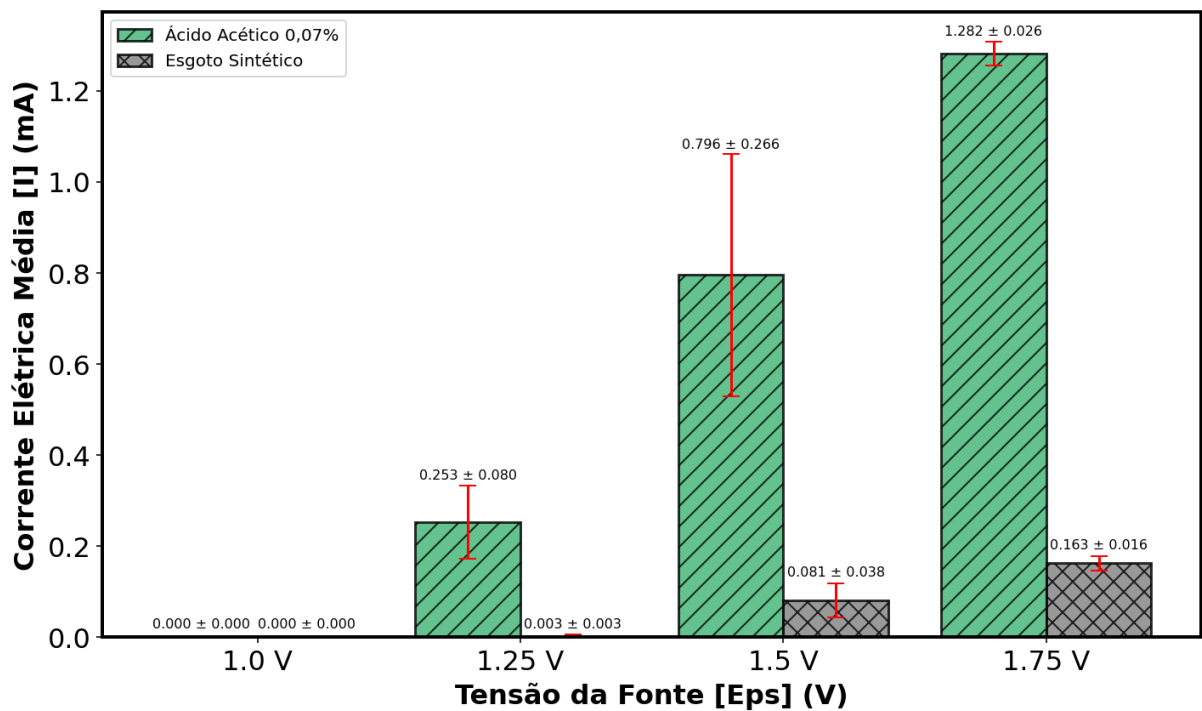
Figura 37 – Gráfico de Eficiência de Remoção de DQO (Δ DQO) por Tensão Elétrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

elétrica para os níveis de tensão adotados.

Figura 38 – Gráfico de Corrente Elétrica Média (I) por Tensão Elétrica



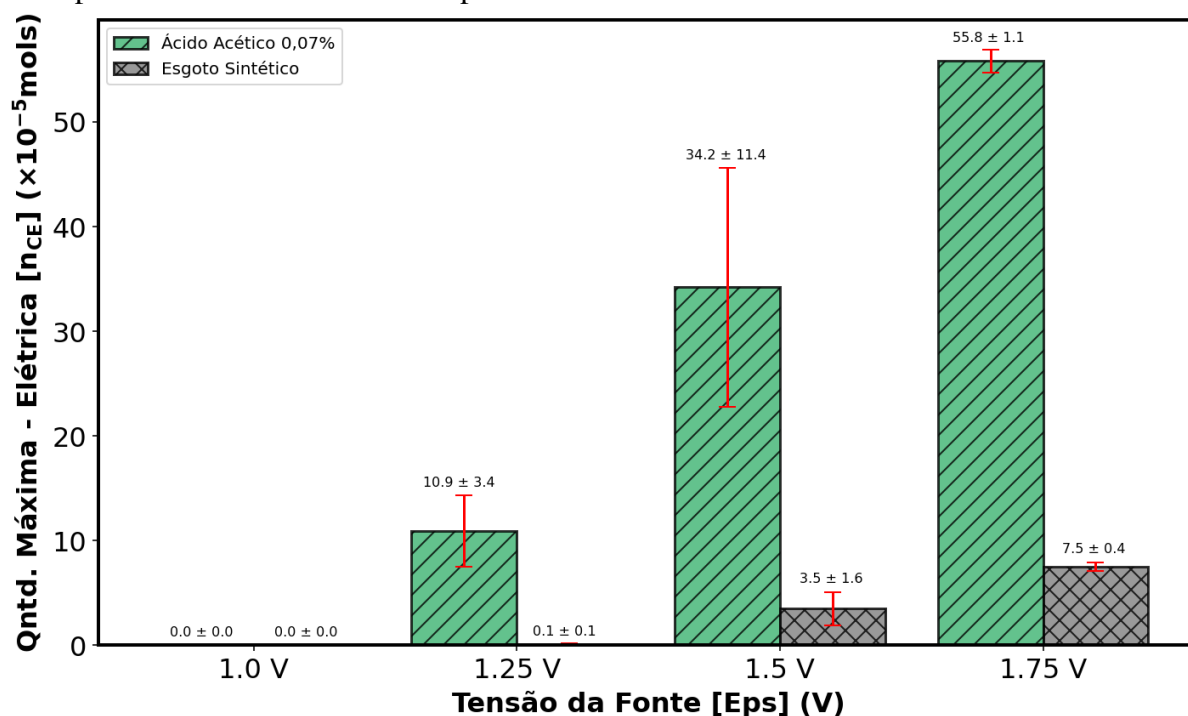
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se, portanto, uma relação de proporcionalidade direta entre a tensão elétrica aplicada e a corrente elétrica aferida no circuito entre os terminais do dispositivo. Aplicando 1,00

V não há corrente elétrica em nenhum dos protótipos, logo, não há reação química de evolução do Hidrogênio na câmara catódica, atestado também pelo volume de gás nulo nessa condição de tensão. No entanto, a partir de 1,25 V nota-se a geração de corrente elétrica, atingindo o pico em 1,75 V, com 1,202 mA e desvio padrão de 0,026 no protótipo alimentado com ácido acético e 0,163 mA com desvio padrão de 0,016 no protótipo alimentado com Esgoto Sintético. Esses valores reforçam a maior coleta de gás obtida no protótipo alimentado com ácido acético.

A partir da Corrente Elétrica Média, podem ser determinados os outros parâmetros de interesse, a exemplo da Quantidade Teórica Máxima recuperada a partir de um Circuito Elétrico (n_{CE}), que junto da Quantidade Teórica Máxima recuperada a partir de um Substrato Orgânico (n_{th}) exprimem o maior valor teórico, em mols, disponíveis de Hidrogênio para a recuperação em uma Célula de Eletrolise Microbiana. Nesse sentido, é mostrado na Figura 39 a variação da n_{CE} em relação aos níveis de tensão elétrica.

Figura 39 – Gráfico de Quantidade Teórica Máxima de Hidrogênio recuperada a partir de um Circuito Elétrico por Tensão Elétrica

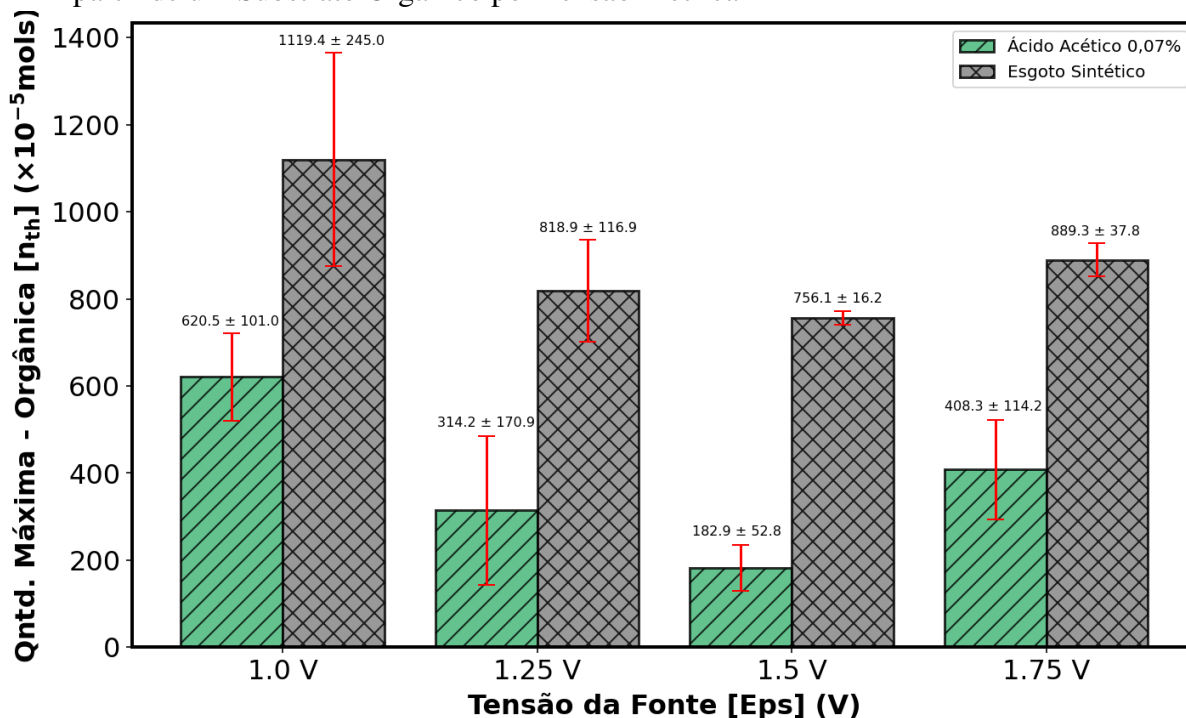


Fonte: Elaborado pelo autor.

Então, nota-se que a quantidade máxima teórica em mols de Hidrogênio recuperados a partir de um circuito elétrico varia proporcionalmente com a tensão elétrica aplicada entre os terminais da MEC desenvolvida neste estudo, de forma semelhante à corrente elétrica e em valores sempre superiores para o protótipo alimentado por ácido acético, atingindo o patamar de $55,8 \times 10^{-5}$ mols, com desvio de 1,1, para a tensão de 1,75 V. Enquanto, no protótipo alimentado

por esgoto sintético, o máximo valor foi de $7,5 \times 10^{-5}$ mols, com desvio de 0,4. Já na Figura 40 é evidenciada a variação da n_{th} em relação aos níveis de tensão elétrica.

Figura 40 – Gráfico de Quantidade Teórica Máxima de Hidrogênio recuperada a partir de um Substrato Orgânico por Tensão Elétrica

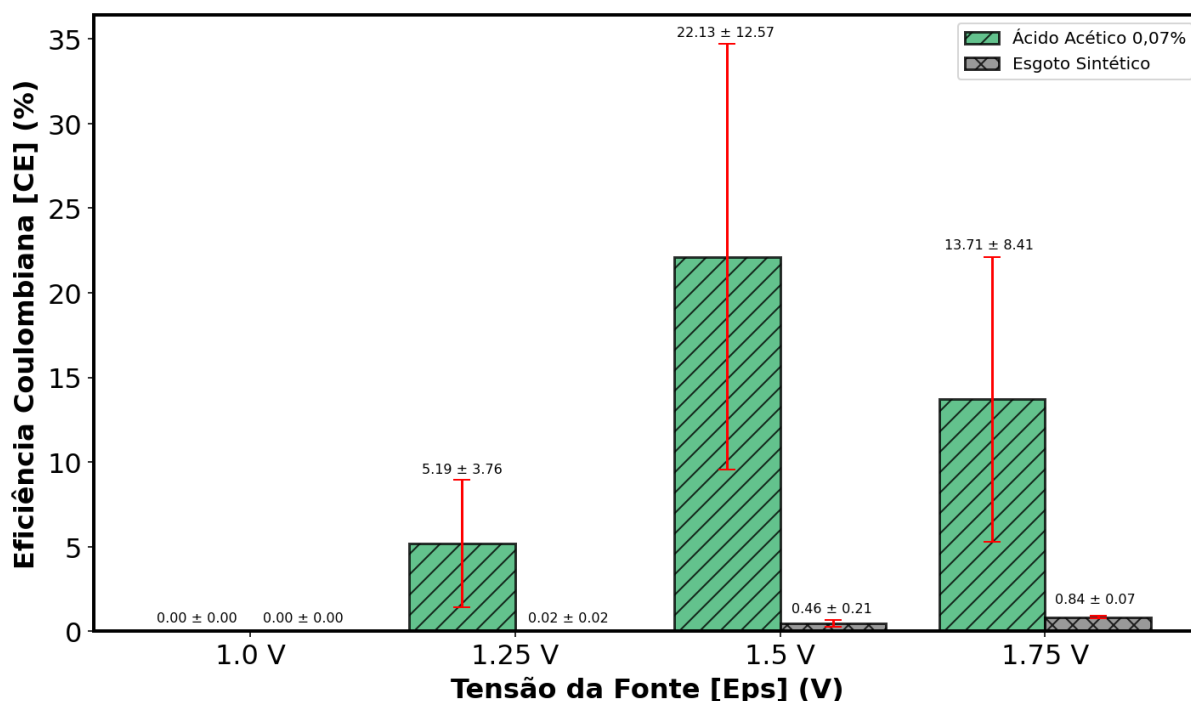


Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo, nota-se que a quantidade máxima teórica em mols de Hidrogênio recuperados a partir de um substrato orgânico têm íntima relação com a remoção de DQO, tendo no protótipo alimentado por esgoto sintético os maiores valores, independentemente da tensão aplicada, atingindo até $119,4 \times 10^{-5}$ mols a 1,00 V, com desvio de 245, além de $620,5 \times 10^{-5}$ a 1,00 V, com desvio de 101, desta vez para a célula alimentada com ácido acético. Dessa forma, a relação entre esses dois parâmetros supracitados é um dos principais indicadores de desempenho desses dispositivos, visto que a Eficiência Coulombiana (CE) exprime o percentual de Hidrogênio que foi efetivamente convertido em gás, dada a passagem de corrente elétrica, em relação à quantidade disponível dada a degradação do substrato orgânico. Assim, é evidenciado na Figura 41 a Eficiência Coulombiana conforme os níveis de tensão.

São constatadas, portanto, em virtude de uma menor disponibilidade de átomos de hidrogênio devido à menor variação de DQO além da maior geração de corrente elétrica entre os terminais, Eficiências Coulombianas bem superiores para os protótipos alimentados com Ácido Acético, com o valor de 22,13% e desvio de 12,57% na condição de 1,50 V, enquanto, com Esgoto Sintético, o maior valor foi registrado na condição de 1,75 V, equivalente a somente

Figura 41 – Gráfico de Eficiência Coulombiana (CE) por Tensão Elétrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

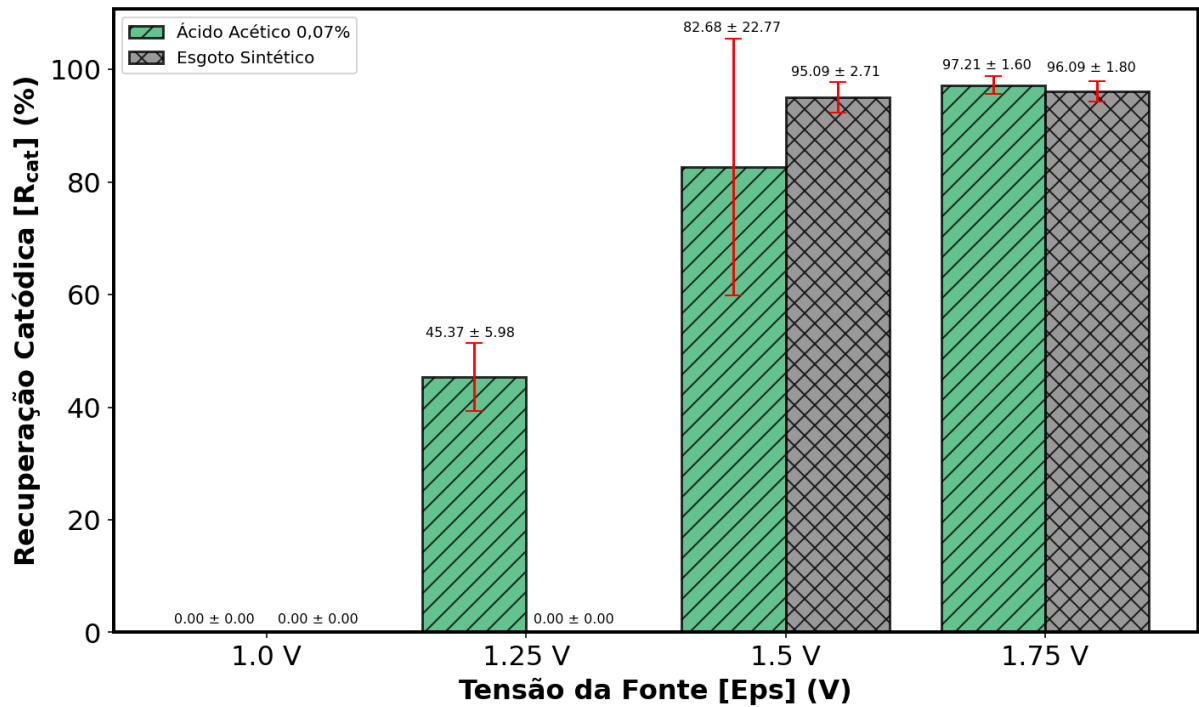
0,84% com desvio de 0,07%. Nesse sentido, não foi possível estabelecer quaisquer relações de proporcionalidade, mas há indícios de que a tensão de 1,50 V seja mais eficiente para a evolução do gás Hidrogênio.

Para atestar isso, a Recuperação Catódica (R_{cat}), que relaciona o número de mols de Hidrogênio contido no volume de gás (n_{H_2}) efetivamente produzido pelos protótipos com a n_{CE} , é exposta na Figura 42 para cada um dos níveis de tensão.

Dessa maneira, percebe-se que, para o protótipo alimentado com ácido acético, os valores variam desde 45%, atingindo o pico a 17,21% com desvio de 1,60% na tensão de 1,75 V. Já no protótipo alimentado com Esgoto Sintético foram calculados valores nulos para as tensões de 1,25 e 1,50 V e valores elevados chegando a 96,09% com desvio de 1,80%. Nesse aspecto, confirma-se, sobretudo, o bom funcionamento do cátodo, que utilizou eletrodo de malha de platina com 25 milímetros de diâmetro, sendo suficiente para a Reação de Evolução do Hidrogênio ser promovida de maneira eficiente dadas as altas taxas de Recuperação Catódica.

No entanto, há ainda a Taxa de Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2}), que relaciona o n_{H_2} com a n_{th} , permitindo verificar o percentual concreto de Hidrogênio produzido com relação ao Hidrogênio disponível, tendo em vista o número de mols presente no volume de gás produzido e disponibilizado pela degradação do substrato orgânico em prótons e elétrons. Sendo assim, é evidenciada na Figura 43 a variação da Taxa de Recuperação de Hidrogênio para os níveis de

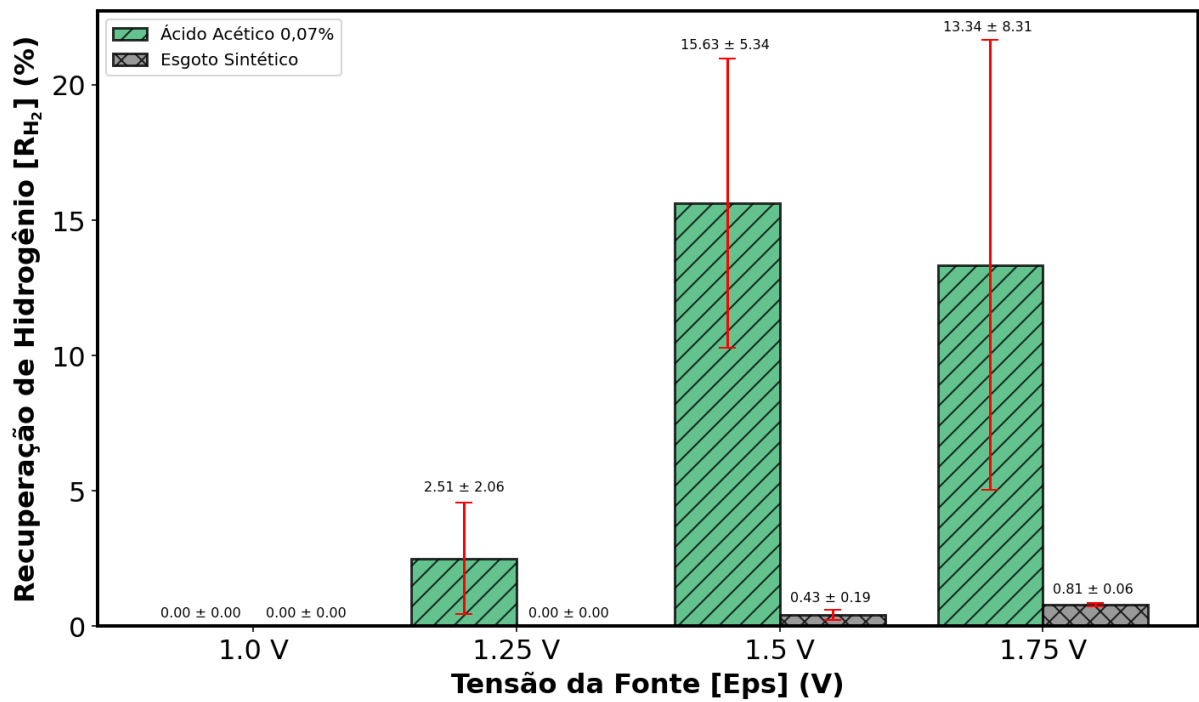
Figura 42 – Gráfico de Recuperação Catódica (R_{cat}) por Tensão Elétrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

tensão adotados nos experimentos.

Figura 43 – Gráfico de Recuperação de Hidrogênio (R_{H_2}) por Tensão Elétrica



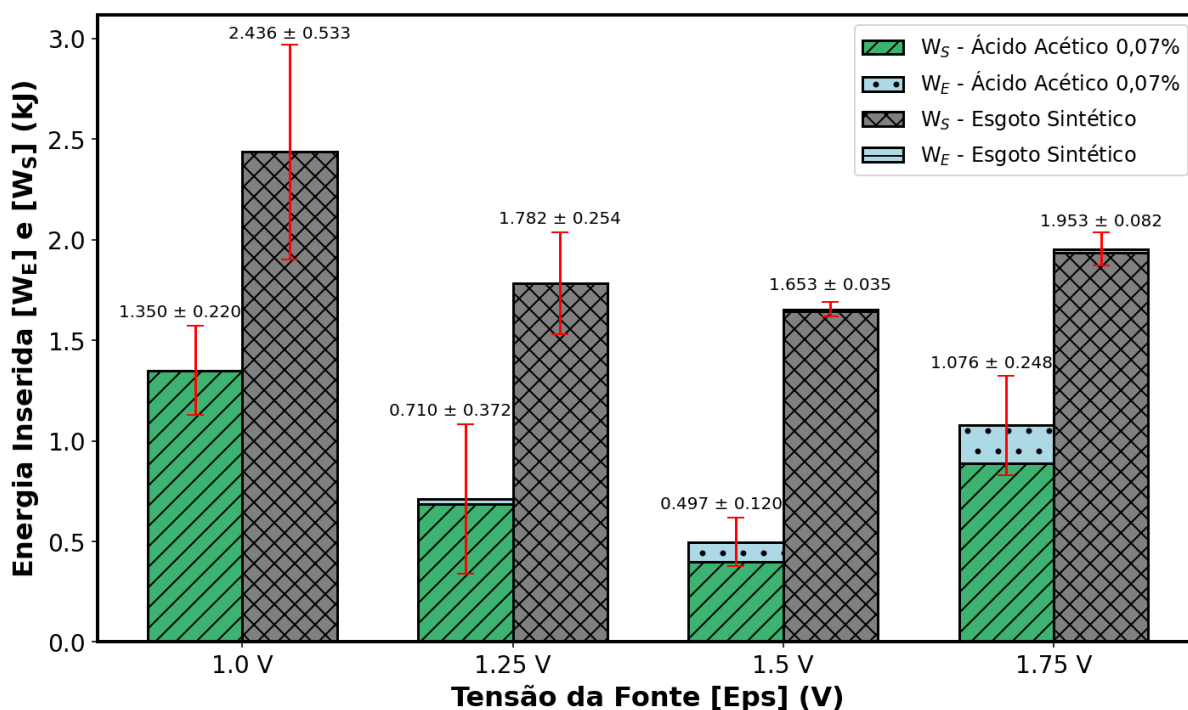
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se, portanto, os níveis de Taxa de Recuperação de Hidrogênio bem distintos com base no substrato orgânico, com valores da ordem de 2 a 16% para o ácido acético e inferiores

a 1% para o esgoto sintético. Isso se dá por uma conjunção de fatores, sobretudo associados à maior disponibilidade de matéria orgânica oxidada no protótipo alimentado com esgoto sintético. Assim, a baixa parcela de conversão desses compostos em Hidrogênio não se deve à ineficiência do cátodo em promover a Reação de Evolução do Hidrogênio, como visto na Figura 42, mas, à baixa geração de corrente elétrica, devido à complexidade do substrato orgânico e a provável competição entre bactérias exoeletrogênicas e outras comunidades com metabolismos distintos convertendo essa matéria orgânica em outros produtos na câmara anódica.

Nesse sentido, cabe uma análise comparativa relacionada aos aspectos energéticos, isto é, validar a abordagem de performance dos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana desenvolvidos neste trabalho por meio dos quantitativos energéticos iniciais, finais, inseridos e extraídos dos dispositivos. Dessa forma, avaliando a quantidade de energia inserida nos protótipos, há duas componentes principais: A Energia contida no Substrato Orgânico (W_S), variando nos protótipos entre Ácido Acético 0,07% e Esgoto Sintético, e a Energia inserida por meio do Circuito Elétrico (W_E). Nesse aspecto, é mostrada na Figura 44 a quantidade de Energia Inserida nos dois protótipos pelas rotas orgânica e elétrica.

Figura 44 – Gráfico de Energia Inserida ($W_E + W_S$) por Tensão Elétrica



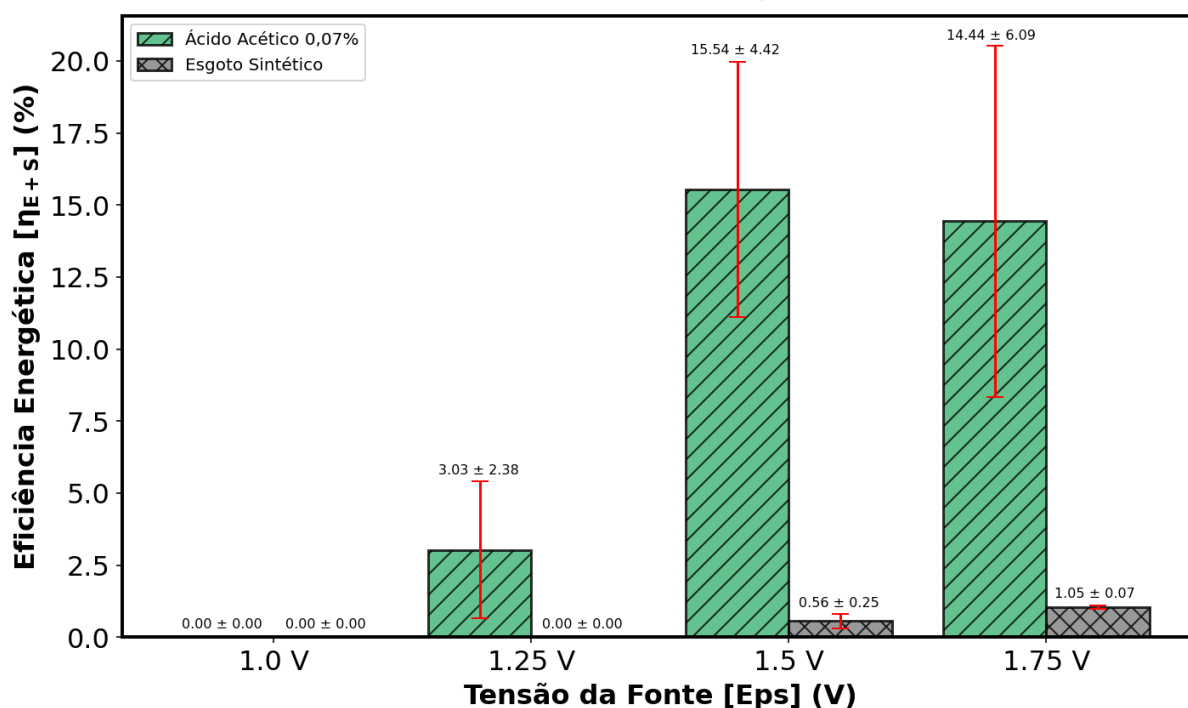
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com isso, verifica-se a quantidade de energia inserida total sempre superior no protótipo alimentado por Esgoto Sintético, em virtude da maior eficiência de remoção da matéria orgânica, além de uma quantidade de energia elétrica quase inexpressiva em comparação com a energia

contida no substrato orgânico. Assim, destaca-se os valores de energia inserida proporcionais à taxa de remoção de DQO, com valores próximos dos 2 kJ no protótipo alimentado por esgoto sintético, com pico em 2,436 kJ e desvio de 0,533, além dos valores próximos de 1 kJ no protótipo alimentado por ácido acético, com pico de 1,350 kJ e desvio de 0,220. Infere-se então que a quantidade de energia inserida nos protótipos é parcialmente dependente da tensão elétrica, visto que há influência, mas o comportamento está mais relacionado à degradação da matéria orgânica, cujo comportamento é independente da tensão elétrica.

Além disso, pode-se relacionar essa quantidade de energia inserida com o equivalente energético que é extraído do volume de controle das Células de Eletrólise Microbiana, isto é, a energia representada pelo produto de alto valor do dispositivo, o Hidrogênio. Dessa forma, obtém-se as Eficiências Energéticas Gerais dos protótipos com relação ao nível de tensão, ilustradas na Figura 45.

Figura 45 – Gráfico de Eficiência Energética Geral (η_{E+S}) por Tensão Elétrica

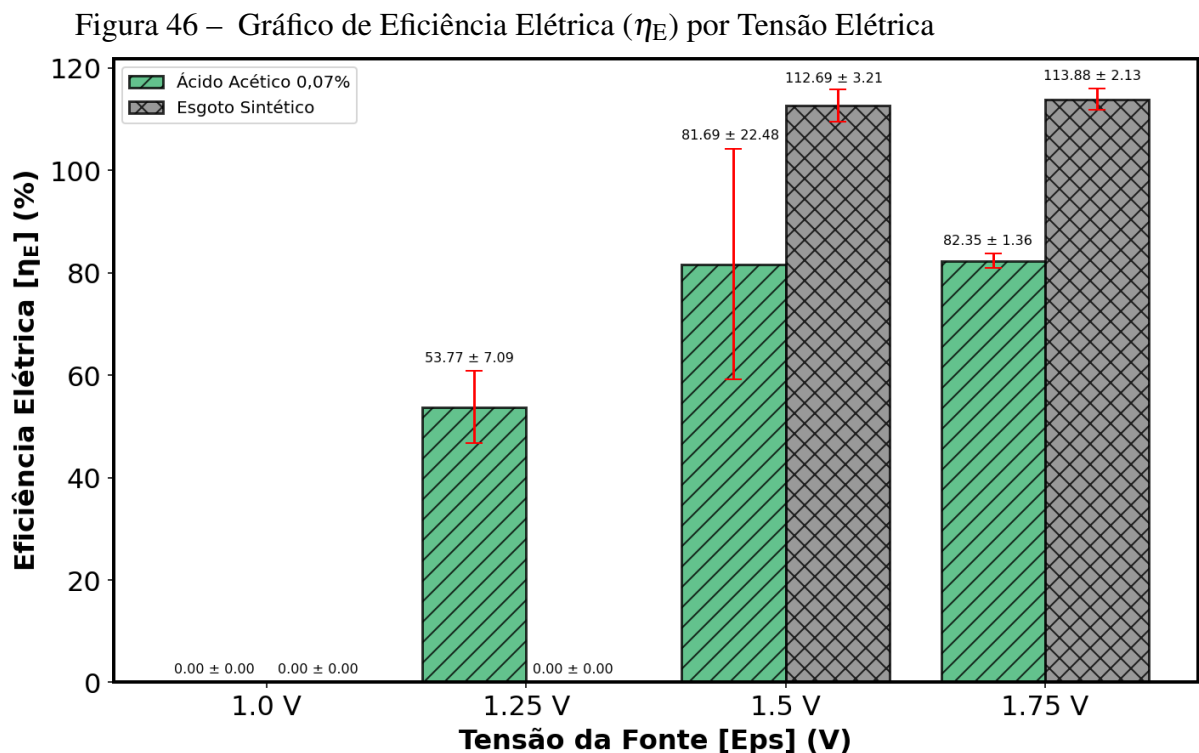


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se, então, a Eficiência Energética Geral dos protótipos desenvolvidos neste trabalho com ampla vantagem para o dispositivo alimentado por ácido acético, atingindo a marca de 15,54% de eficiência e desvio de 4,42% na tensão de 1,50 V, enquanto a célula alimentada por esgoto sintético obteve a melhor eficiência equivalente a 1,05% com desvio de 0,07% na tensão de 1,75 V. No entanto, em termos práticos, a Eficiência Energética Geral não é o parâmetro mais adequado para representar a "eficiência" desse tipo de tecnologia, isto pois, o equivalente

energético contido no substrato orgânico não é uma inserção de energia deliberada no sistema, ou seja, não é fornecido com a intenção de gerar o Hidrogênio a partir disso.

Em outro ponto de vista, a quantidade de energia disponibilizada pelo substrato orgânico nas Células de Eletrólise Microbiana deve ser observada como algo positivo, ou seja, a degradação da matéria orgânica, em vez de energia inserida, na verdade, têm o papel de promover um benefício adicional ao sistema, pois a matéria orgânica presente no substrato é degradada, contribuindo para a redução de poluentes. Dessa forma, a energia derivada do substrato orgânico deve ser vista não como um insumo direto, mas como um recurso aproveitado que incrementa a sustentabilidade e eficiência ambiental do processo. Em vista disso, o parâmetro mais adequado para visualizar a eficiência desses protótipos é a Eficiência Elétrica, cuja variação conforme os níveis de tensão elétrica aplicada estão expostos na Figura 46.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, pode-se observar outro grande destaque da tecnologia de Eletrólise Microbiana, visto que, em quase todos os cenários em que houve funcionamento, isto é, foi detectada a geração de corrente elétrica e consequentemente, de gás Hidrogênio, a eficiência elétrica foi superior a 80%. Nesse sentido, com relação ao protótipo alimentado com esgoto sintético, a eficiência elétrica foi inclusive superior aos 100%, atingindo o pico de 113,88% com desvio de 2,13% a uma tensão de 1,75 V, enquanto para o dispositivo alimentado com ácido acético, a maior eficiência elétrica foi de 82,35%, com desvio de 1,36%, também a 1,36 V.

Por fim, esta análise comparativa permite a visualização do desempenho dos dispositivos com os dois substratos orgânicos avaliados, nos níveis de tensão entre 1,00 e 1,75 V com passo de 0,25 V, respeitando o limite superior de 2,00 V, assim, atesta-se o funcionamento do dispositivo e a comprovação do processo de Eletrólise Microbiana. Com isso, verifica-se os níveis de tensão de 1,50 e 1,75 V com o desempenho bastante próximo em cada dispositivo, destacando a melhor produção de Hidrogênio com a eletroquímica estabilizada no protótipo alimentado por Ácido Acético, além da alta eficiência de remoção de DQO, sobretudo no protótipo alimentado com Esgoto Sintético. Os dados obtidos nessa Análise Comparativa servem para a eleição de um cenário em que os dispositivos desenvolvidos são submetidos a um *benchmarking* com outros protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana da Seção ??, além de Eletrolisadores e Reatores Biológicos do mercado.

4.3 Avaliação de Desempenho e *Benchmarking* dos Protótipos

Nesta Seção, avalia-se o desempenho dos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana desenvolvidos neste trabalho, sobretudo por meio dois *benchmarks* distintos, isto é, comparando os dados expostos na Seção 4.2.5 do melhor cenário para cada um dos protótipos com outros dispositivos semelhantes estudados na Seção 2.3, sobretudo em termos de carga orgânica inicial, tipo de alimentação e aspectos construtivos. Além disso, também há a comparação com Eletrolisadores e Reatores Biológicos típicos do mercado, ressaltando a dupla finalidade das MECs desenvolvidas e seu potencial visando à escalabilidade.

Em primeira análise, a escolha do cenário ideal para definição das condições de operação dos protótipos dá-se, principalmente, em virtude da análise comparativa exposta na Subseção ??. Nesse sentido, para o protótipo alimentado por Ácido Acético 0,07%, tendo em vista os maiores valores de remoção de carga orgânica, de produção de Hidrogênio e valores extremamente próximos em termos de eficiência elétrica e energética, o cenário de Tensão Elétrica Aplicada de 1,75 V é tido como ideal. Já para o protótipo alimentado pelo Esgoto Sintético, formulado para replicar as características orgânicas das águas residuais recebidas nas Estações de Tratamento de Esgoto no Estado do Ceará, isto é, com DQO de 800 mg/L aproximadamente, também elege-se o cenário com Tensão Elétrica Aplicada de 1,75 V.

Dessa forma, a Tabela 17 expõe os dados obtidos e os principais indicadores de desempenho das Células de Eletrólise Microbiana desenvolvidas neste trabalho e nos trabalhos de N *et al.* (2020), de Apostolopoulos *et al.* (2021), de Askari, Taherkhani e Vahabzadeh (2022) e de

Mansoorian *et al.* (2020). A comparação evidencia que este trabalho, em ambos os protótipos destaca-se, sobretudo, em virtude das altas taxas de Recuperação Catódica, o que pode estar associado à escolha da malha de platina, do reator em câmara dupla separado por membrana PEM e da escolha do católito.

Tabela 17 – *Benchmarking* com outros protótipos de MEC

Eps (V)	Alimentação	Y_{H_2} (mL/L.d)	ΔDQO (%)	R_{cat} (%)	CE (%)	Referência
1,0	Efluente sintético baseado em Acetato	42,5	65,2	50,2	9,8	N <i>et al.</i> (2020)
0,9	Efluente sintético baseado em Acetato	23,6	-	48,0	55,6	Apostolopoulos <i>et al.</i> (2021)
		9,8		34,6	19,9	
1,1	Efluente sintético baseado em Acetato	23,0	97,5	-	46,3	Mansoorian <i>et al.</i> (2020)
0,6	Água residuária de moinho de azeite	53,0	62,0	81,0	23,0	Askari, Taherkhani e Vahabzadeh (2022)
1,75	Ácido Acético	45,6	34,1	97,2	13,7	Este trabalho
	Efluente Sintético baseado em Glicose	5,7	54,9	96,1	0,8	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, esse *benchmarking* retoma um dos entraves primordiais das Tecnologias Bioeletroquímicas, isto é, a dificuldade de buscar, por meio de revisões bibliográficas semelhantes à executada na Seção 2.3, o mesmo conjunto de dados nas publicações. Nesse sentido, poucos trabalhos trazem dados de eficiência, que seria mais relevante. Assim, percebe-se que na Tabela 17 há algumas lacunas, mas, observa-se também o posicionamento de produção de Hidrogênio como bastante positivo e de remoção de DQO em compatibilidade com os demais trabalhos analisados.

Ademais, estendendo o *benchmarking* para equipamentos com alto nível de maturidade tecnológica, sobretudo no âmbito da produção de Hidrogênio, nesse momento, a Tabela 18 traz dados referentes a especificações técnicas de Eletrolisadores do mercado.

Tabela 18 – *Benchmarking* com eletrolisadores do mercado

Modelo	Tecnologia	Vazão (Nm ³ /h)	Demanda (kWh/Nm ³)	Referência
Nel C10	PEM	10	6.20	Nel Hydrogen (2024)
Silyzer 200	PEM	225	5.00	Siemens (2020)
HySTAT 30	Alcalino	30	5.00	Cummins Inc. (2021)
A-Series	Alcalino	485	4.40	Nel Hydrogen (2021)
Protótipo - Ácido Acético	MEC	5,70x10⁻⁷	3.99	Este trabalho
Protótipo - Esgoto Sintético	MEC	7,10x10⁻⁸	4.22	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, observa-se que o desempenho dos protótipos de Célula de Eletrólise Microbiana apresentados destacam-se, principalmente, em virtude da menor demanda energética para proporcionar o fenômeno da eletrólise. Isso se deve ao metabolismo das Bactérias Exoeletrogênicas, que, ao extraírem prótons e elétrons da matéria orgânica dos substratos de alimentação, adicionam um quantitativo energético importante para esse perfil. Dessa maneira, mesmo os melhores equipamentos destinados exclusivamente à produção de Hidrogênio possuem desempenho inferior quando comparados aos protótipos de Eletrólise Microbiana em escala de laboratório desenvolvidos neste trabalho.

Além disso, o intensivo uso de minerais e a necessidade da alimentação com água ultrapura dos eletrolisadores tradicionais traz ainda mais vantagens às MECs que aliam o uso de materiais mais simples, com exceção da membrana PEM e do cátodo de platina, à alimentação com águas residuais. Nesse contexto, ainda há um ganho a mais que é a capacidade do processamento da matéria orgânica, podendo também ser submetidos à *benchmarks* com reatores biológicos de uso comum. Dessa forma, a Tabela 19 contém dados acerca do desempenho dos dispositivos desenvolvidos em comparação a outras tecnologias de tratamento de esgoto.

Tabela 19 – *Benchmarking* com reatores biológicos tradicionais

Tipo de Reator	Δ DQO (%)	HRT (h)	Volume Tratado (m ³)	Referência
UASB	60–66	8	3000	Cecconet, Callegari e Capodaglio (2022)
EGSB	69–81	4	1500	Vivekanandhan, Mohan e Palanivelraja (2015)
Protótipo - Ácido Acético	11–40	23	0.0003	Este trabalho
Protótipo - Esgoto Sintético	51–70	23	0.0003	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se então os índices de degradação da matéria orgânica compatível com esses equipamentos, sobretudo no protótipo que tratava Esgoto Sintético, em que era possível notar a remoção de DQO de maneira mais efetiva. Destaca-se, por fim, como pontos negativos desses protótipos a escala, visto que, em virtude do desenvolvimento em ambiente laboratorial e da baixa maturidade tecnológica, não foi possível obter volume de tratamento de efluentes e vazão de Hidrogênio produzido compatíveis com os equipamentos de mercado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta Dissertação propõe-se o desenvolvimento e a validação experimental de protótipos de Células de Eletrólise Microbiana direcionados à produção de Hidrogênio e à oxidação da matéria orgânica presente em águas residuárias, ressaltando a característica de dupla finalidade das Tecnologias Bioeletroquímicas, com enfoque na inoculação de consórcios microbianos de Bactérias Exoeletrogênicas extraídas de manguezais, especificamente o Mangue da Sabiaguaba, e na adaptação às condições de clima tropical do Estado do Ceará identificada como lacuna de pesquisa.

Dessa forma, este trabalho é fundamentado, além de uma abordagem teórica robusta, na realização de uma Revisão Bibliográfica Sistematizada, com o intuito de mapear o Estado-da-Arte da Eletrólise Microbiana, sobretudo destinada ao processamento de águas residuais urbanas. Esse processo indicou um interesse elevado pela tecnologia nos últimos anos, bem como uma lacuna consistente na falta de aplicação desses dispositivos em climas tropicais. Dessa forma, esta revisão aprofundada também possibilitou a seleção de materiais para o ânodo, cátodo e membrana, bem como sua morfologia, a saber: ânodo de escova de grafite, cátodo de malha de platina e membrana de Nafion n-117, e posicionamento no protótipo construído, além de um direcionamento acerca dos parâmetros operacionais, soluções de preenchimento das câmaras catódica e anódica e dos indicadores-chave de desempenho.

Assim, a materialização dos protótipos é marcada pelas etapas de fabricação do protótipo, que envolvem a utilização de tecnologias de Manufatura Aditiva, como a impressão 3D e a modelagem com Resina Epóxi, resultando em dois protótipos idênticos, com melhorias na estrutura para possibilitar um melhor desempenho. Além disso, é composta uma Bancada de Testes com a instrumentação adequada para a validação experimental desses protótipos, os quais são alimentados por substratos orgânicos compostos de forma a replicar as características das águas residuais recebidas nas Estações de Tratamento de Esgoto do Estado do Ceará, ou seja, com DQO próxima dos 800 mg/L, com composição química de Ácido Acético 0,07% v/v, ideal para a verificação da produção do gás Hidrogênio e Esgoto Sintético com composição variada e baseada em glicose, emulando as características químicas de esgotos domésticos. Além disso, aplicam-se metodologias de análise, a exemplo da Cromatografia Gasosa, que atesta a composição dos gases produzidos pelos dispositivos como Hidrogênio, e das Análises de DQO, que mensuraram a carga orgânica no final dos ensaios, permitindo a visualização da eficiência de remoção de carga orgânica.

Assim, os protótipos são submetidos a Ensaios de Tensão na faixa de 1,00 a 1,75 V, afim de verificar o desempenho dos dispositivos quando submetidos a diferentes valores de potencial elétrico aplicado entre os terminais, ânodo e cátodo. Os resultados mostraram que a eficiência da remoção da DQO do protótipo alimentado com esgoto sintético foi de até 70,36 %, com um desvio de 15,4 %, com menor valor superior a 50 %, enquanto o protótipo alimentado com ácido acético mostrou valores da eficiência de remoção da DQO entre 10% e 42%. O pico de produção de Hidrogênio foi observado em 1,75 V no protótipo alimentado com ácido acético, a uma taxa de até 45,56 ml/L.dia, além de 5,68 ml/L.dia para o protótipo alimentado com esgoto sintético. Ademais, os protótipos também foram avaliados em diversos indicadores de desempenho, com destaque para a eficiência energética, observado o pico em 1,50 V no protótipo alimentado por ácido acético, com 15,54% eficiência e desvio padrão de 4,42%. Já o maior valor para o protótipo alimentado com esgoto sintético mostrou eficiência energética de 1,05% a 1,75 V. Estes resultados são compatíveis com os dados expostos na literatura referenciada.

Em síntese, os resultados obtidos a partir da execução deste trabalho comprovam o fenômeno da Eletrólise Microbiana, inclusive com vantagens competitivas ao comparar com eletrolisadores tradicionais do mercado, e valores condizentes com reatores biológicos destinados ao processamento de águas residuais. Sendo assim, é validada a aplicação dessa tecnologia, além da utilização das águas residuais locais como o substrato orgânico de alimentação, ampliando a perspectiva da utilização dessa tecnologia para a sustentabilidade energética e ambiental. No entanto, os resultados evidenciaram a necessidade do desenvolvimento de mais projetos nessa área, sobretudo direcionados ao ganho de escala, tendo em vista os baixos volumes de efluente tratado e a taxa de produção de gás Hidrogênio reduzida em comparação aos equipamentos com ampla maturidade comercial.

Por fim, como sugestões para trabalhos futuros, principalmente no âmbito da escalabilidade da tecnologia de Eletrólise Microbiana, destacam-se:

- Avaliação comparativa entre possíveis materiais catalisadores da Reação de Evolução do Hidrogênio na câmara catódica, com propriedades que permitam a efetividade da produção do Hidrogênio associada a um baixo custo, podendo assim contribuir para a idealização de reatores com maior capacidade de tratamento;
- Avaliação comparativa entre possíveis materiais em substituição às membranas PEM utilizadas para a separação entre os ambientes de degradação de carga orgânica e de produção do Hidrogênio;

- Investigação das comunidades microbianas presentes no consórcio inoculado, além de estudos de antagonismo para a verificação dos grupos de microrganismos com maior possibilidade de colaboração e consequente ganho de eficiência energética;
- Validação experimental dos protótipos desenvolvidos por este trabalho com alimentação de diferentes tipos de efluentes, a exemplo de resíduos agroindustriais, esgoto doméstico e diferentes faixas de carga orgânica em efluentes sintéticos;

REFERÊNCIAS

- ACHINAS, S.; EUVERINK, G. J. W. Effect of combined inoculation on biogas production from hardly degradable material. **Energies**, v. 12, n. 2, 2019. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/12/2/217>>.
- AHAD, M. T.; BHUIYAN, M. M. H.; SAKIB, A. N.; CORRAL, A. B.; SIDDIQUE, Z. An overview of challenges for the future of hydrogen. **Materials**, v. 16, n. 20, 2023. ISSN 1996-1944. Acesso em: 8 jan. 2024.
- AHMAD, A.; SENAIDI, A. S.; REDDY, S. S. Electrochemical process for petroleum refinery wastewater treatment to produce power and hydrogen using microbial electrolysis cell. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 21, n. 2, p. 485–496, 2023. ISSN 2052-336X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40201-023-00874-x>>.
- AIKEN, D. C.; CURTIS, T. P.; HEIDRICH, E. S. Avenues to the financial viability of microbial electrolysis cells [mec] for domestic wastewater treatment and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 2426–2434, 2019. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918339326>>.
- Ailury001 Decoration & Pot Store. **Escova Microbiana de Fibra de Carbono para Eletrodos**. 2023. Acesso em: 21 fev. 2024. Disponível em: <{https://pt.aliexpress.com/item/4001270405459.html?spm=a2g0o.store_pc_allItems_or_groupList.new_all_items_2007522012901.4001270405459&gatewayAdapt=glo2br}>.
- ANA. **Atlas Esgotos: Despoluição de Bacias Hidrográficas**. [S.l.]: Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, 2022. Disponível em: <<https://www.snirh.gov.br/agua-e-esgoto/esgoto-tabs/informacoes>>. Acesso em: 12 de jan. 2024.
- APOSTOLOPOULOS, I.; BAMPOS, G.; BEOBIDE, A. S.; DAILIANIS, S.; VOYIATZIS, G.; BEBELIS, S.; LYBERATOS, G.; ANTONOPOULOU, G. The effect of anode material on the performance of a hydrogen producing microbial electrolysis cell, operating with synthetic and real wastewaters. **Energies**, v. 14, n. 24, 2021. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/14/24/8375>>.
- AQUINO, S. F.; AL. et. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (ame) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192–201, junho 2007.
- ASKARI, A.; TAHERKHANI, M.; VAHABZADEH, F. Bioelectrochemical treatment of olive oil mill wastewater using an optimized microbial electrolysis cell to produce hydrogen. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 8, p. 2148–2155, Aug 2022. ISSN 1975-7220. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11814-022-1167-3>>.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5th. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. Xxii, 1026 p.: il. color.; 21 cm. ISBN 978-85-407-0038-3.
- Autocore Robótica. **Bomba Dosadora Peristáltica 12V**. 2024. Acesso em: 22 out. 2024. Disponível em: <https://www.autocorerobotica.com.br/bomba-dosadora-peristaltica-12v?utm_source=Site&utm_medium=GoogleShopping&utm_campaign=IntegracaoGoogle&gad_source=1>.

CEBECIOGLU, R.; AKAGUNDUZ, D.; CATAL, T. Hydrogen production in single-chamber microbial electrolysis cells using ponceau S dye. **3 Biotech**, v. 11, n. 1, p. 27, Jan 2021. ISSN 2190-5738. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13205-020-02563-0>>.

CECCONET, D.; CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G. Uasb performance and perspectives in urban wastewater treatment at sub-mesophilic operating temperature. **Water**, v. 14, n. 1, 2022. ISSN 2073-4441. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4441/14/1/115>>.

CHEN, J.; XU, W.; WU, X.; E, J.; LU, N.; WANG, T.; ZUO, H. System development and environmental performance analysis of a pilot scale microbial electrolysis cell for hydrogen production using urban wastewater. **Energy Conversion and Management**, v. 193, p. 52–63, 2019. ISSN 0196-8904. Acesso em: 8 jan. 2024.

CHEN, Y.; XU, Y.; CHEN, L.; LI, P.; ZHU, S.; SHEN, S. Microbial electrolysis cells with polyaniline/multi-walled carbon nanotube-modified biocathodes. **Energy**, v. 88, p. 377–384, 2015.

CIPP. **Hub de Hidrogênio Verde do Complexo do Pecém**. Pecém, CE: Complexo Industrial e Portuário do Pecém, 2023. Disponível em: <<https://www.complexodopecem.com.br/hubh2v/>>. Acesso em: 12 de jan. 2024.

COGERH. **Situação Hídrica do Estado do Ceará – Junho/2016**. Fortaleza: Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos, 2016.

CREALITY. **Ender 3**. 2018.

CRISTIANI, L.; ZEPELLI, M.; FERIAUD, D.; MARANDOLA, C.; Petrangeli Papini, M.; Da Silva, S.; ERABLE, B.; VILLANO, M. Enhancing energy efficiency and h₂ production in lab-scale dual chamber microbial electrolysis cells: A focus on catholyte composition and voltage losses. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111782, 2024. ISSN 2213-3437. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343723025216>>.

CUI, W.; LIU, G.; ZENG, C.; LU, Y.; LUO, H.; ZHANG, R. Improved hydrogen production in the single-chamber microbial electrolysis cell with inhibition of methanogenesis under alkaline conditions. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 30207–30215, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9RA05483A>>.

Cummins Inc. **HySTAT 30 Alkaline Electrolyzer**. 2021. Acessado em: 1 nov. 2024. Disponível em: <<https://www.cummins.com/sites/default/files/2021-08/cummins-hystat-30-specsheet.pdf>>.

DAI, H.-Y.; YANG, H.-M.; LIU, X.; SONG, X.-L.; LIANG, Z.-H. Hydrogen production using “direct-starting” biocathode microbial electrolysis cell and the analysis of microbial communities. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 32, n. 3, p. 297–304, Mar 2019. ISSN 2194-1289. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40195-018-0785-6>>.

DANGE, P.; PANDIT, S.; JADHAV, D.; SHANMUGAM, P.; GUPTA, P. K.; KUMAR, S.; KUMAR, M.; YANG, Y.-H.; BHATIA, S. K. Recent developments in microbial electrolysis cell-based biohydrogen production utilizing wastewater as a feedstock. **Sustainability**, v. 13, n. 16, 2021. ISSN 2071-1050. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2071-1050/13/16/8796>>.

DASSAULT SYSTÈMES. **SolidWorks**. 1995. Versão: SolidWorks 2020.

DHADWAL, M.; LIU, Y.; DHAR, B. R. Coupling microbial electrolysis cell and activated carbon biofilter for source-separated greywater treatment. **Processes**, v. 9, n. 2, 2021. ISSN 2227-9717. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-9717/9/2/281>>.

DONG, X.; PANG, D.; LUO, G.; ZHU, X. Microbial water electrolysis cells for efficient wastewater treatment and h₂ production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n. 10, p. 4203–4212, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07953>>.

DUBROVIN, I. A.; HIRSCH, L. O.; ROZENFELD, S.; GANDU, B.; MENASHE, O.; SCHECHTER, A.; CAHAN, R. Hydrogen production in microbial electrolysis cells based on bacterial anodes encapsulated in a small bioreactor platform. **Microorganisms**, v. 10, n. 5, 2022. ISSN 2076-2607. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-2607/10/5/1007>>.

FANG, X.; CHENG, Y.; LI, S.; DAI, H.; ZHAO, Y.; DU, X.; MA, X.; HAO, X. Fabrication of durian-like coniferyl composite electrocatalysts on nickel foam for hydrogen evolution in a microbial electrolysis cell. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 1, p. 340–350, 2022. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.6791>>.

FELTRE, R. **Química Volume 2 - Físico-Química**. 6. ed. São Paulo: Moderna, 2004.

FORNERO, J. J.; ROSENBAUM, M.; ANGENENT, L. T. Electric power generation from municipal, food, and animal wastewaters using microbial fuel cells. **Electroanalysis**, v. 22, p. 832–843, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.200980011>>.

FUDGE, T.; BULMER, I.; BOWMAN, K.; PATHMAKANTHAN, S.; GAMBIER, W.; DEHOU-CHÉ, Z.; AL-SALEM, S. M.; CONSTANTINOU, A. Microbial electrolysis cells for decentralized wastewater treatment: The next steps. **Water**, v. 13, n. 4, 2021. ISSN 2073-4441. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4441/13/4/445>>.

FURLAN, A. L. **Análise técnica e econômica do uso do hidrogênio como meio armazenador de energia elétrica proveniente de fontes eólicas**. Tese (Doutorado) — Unicamp, Campinas, SP, 2012. Acesso em: 15 de jan. 2024.

GUO, H.; KIM, Y. Stacked multi-electrode design of microbial electrolysis cells for rapid and low-sludge treatment of municipal wastewater. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, n. 1, p. 23, Feb 2019. ISSN 1754-6834. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-019-1368-0>>.

HAN, X.; QU, Y.; LI, D.; DONG, Y.; CHEN, D.; YU, Y.; REN, N.; FENG, Y. Combined microbial electrolysis cell–iron–air battery system for hydrogen production and swine wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 101, p. 104–110, 2021. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511320311399>>.

Helloes Store. **Pt310 Malha 52 de Platina para Eletrodos**. 2023. Acesso em: 21 fev. 2024. Disponível em: <https://pt.aliexpress.com/item/1005002600929810.html?spm=a2g0o.order_list.order_list_main.16.fd2ecaa4wHKUeT&gatewayAdapt=glo2br>.

HOU, Y.; TU, L.; QIN, S.; YU, Z.; YAN, Y.; XU, Y.; SONG, H.; LIN, H.; CHEN, Y.; WANG, S. Dye wastewater treatment and hydrogen production in microbial electrolysis cells using mos₂-graphene oxide cathode: Effects of dye concentration, co-substrate and buffer solution. **Process Biochemistry**, v. 102, p. 51–58, 2021. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511320317554>>.

IEA. **Global Hydrogen Review 2021**. Paris: International Energy Agency, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

IRENA. **World Energy Transitions Outlook 2023: 1.5°C Pathway**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2023. v. 1. Disponível em: <<https://www.irena.org/Publications/2023/Jun/World-Energy-Transitions-Outlook-2023>>. Acesso em: 5 jan. 2024. ISBN 978-92-9260-527-8.

Kaixiang Electronic Products Store. **Membrana perfluorado da troca iônica do ácido sulfônico, DuPont Proton N117**. 2024. Acesso em: 21 fev. 2024. Disponível em: <https://pt.aliexpress.com/item/1005004151337501.html?spm=a2g0o.order_list.order_list_main.5.fd2ecaa4wHKUeT&gatewayAdapt=glo2br>.

KARINO, M. E.; FELLI, V. E. A. Enfermagem baseada em evidências: avanços e inovações em revisões sistemáticas. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 11, p. 11–15, 2012. [Online]. Accessed on 2017 Sep 25. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/CiencCuidSaude/article/view/17048/pdf>>.

KATURI, K. P.; ALI, M.; SAIKALY, P. E. The role of microbial electrolysis cell in urban wastewater treatment: integration options, challenges, and prospects. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 57, p. 101–110, 2019. ISSN 0958-1669. Energy Biotechnology • Environmental Biotechnology. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958166918301083>>.

KAUARK, F.; MANHAES, F. C.; MEDEIROS, C. H. **Metodologia da pesquisa: guia prático**. Itabuna: Via Litterarum, 2010. 88 p.

KHAN, M.; NIZAMI, A.; REHAN, M.; OUDA, O.; SULTANA, S.; ISMAIL, I.; SHAHZAD, K. Microbial electrolysis cells for hydrogen production and urban wastewater treatment: A case study of saudi arabia. **Applied Energy**, v. 185, p. 410–420, 2017. ISSN 0306-2619. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916315902>>.

KIM, J. H.; KIM, C.; JEON, Y.; KIM, S. Hydrogen production from makgeolli wastewater using a single-chamber microbial electrolysis cell. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 41, n. 2, p. 150–155, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bkcs.11939>>.

KUMAR, R.; SINGH, L.; WAHID, Z. A.; DIN, M. F. M. Exoelectrogens in microbial fuel cells toward bioelectricity generation: a review. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 8, p. 1048–1067, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.3305>>.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. d. A. **Fundamentos de Metodologia Científica**. 3. ed. São Paulo: Atlas, 1991.

LAN, X.; TANS, P.; THONING, K.; NOAA Global Monitoring Laboratory. **Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements**. [S.l.]: NOAA GML, 2023. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

LEICESTER, D. D.; AMEZAGA, J. M.; MOORE, A.; HEIDRICH, E. S. Optimising the hydraulic retention time in a pilot-scale microbial electrolysis cell to achieve high volumetric treatment rates using concentrated domestic wastewater. **Molecules**, v. 25, n. 12, 2020. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/12/2945>>.

LI, Y.; WEI, Q.; ZHAO, X.; QI, Y.; GUO, M.; LIU, W. Degradation of sulfamethazine by microbial electrolysis cell with nickel–cobalt co-modified biocathode. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 11, p. 16497–16510, 2024. ISSN 1614-7499. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-024-32313-1>>.

LIU, W.-z.; WANG, A.-j.; REN, N.-q.; ZHAO, X.-y.; LIU, L.-h.; YU, Z.-g.; LEE, D.-J. Electrochemically assisted biohydrogen production from acetate. **Energy & Fuels**, American Chemical Society, v. 22, n. 1, p. 159–163, 01 2008. ISSN 0887-0624. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef700293e>>.

LOGAN, B. E. **Microbial Fuel Cells**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

LOGAN, B. E.; ROSSI, R.; RAGAB, A.; SAIKALY, P. E. Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. **Nature Reviews Microbiology**, v. 17, n. 5, p. 307–319, May 2019. ISSN 1740-1534. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41579-019-0173-x>>.

LORENZO, D. M.; SCOTT, K.; CURTIS, T. P.; KATURI, K. P.; HEAD, I. M. Continuous feed microbial fuel cell using an air cathode and a disc anode stack for wastewater treatment. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 5707–5716, 2009.

MANSOORIAN, H. J.; MAHVI, A.; NABIZADEH, R.; ALIMOHAMMADI, M.; NAZMARA, S.; YAGHMAEIAN, K. Evaluating the performance of coupled MFC-MEC with graphite felt/mwcnts polyscale electrode in landfill leachate treatment, and bioelectricity and biogas production. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 18, n. 2, p. 1067–1082, Dec 2020. ISSN 2052-336X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40201-020-00528-2>>.

MINIPA. **Manual de Instruções - Fonte de Tensão em Corrente Contínua Minipa MPS-3003/3005/1100**. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.minipa.com.br/images/Manual/MPS-3003-3005-1100-BR.pdf>>.

MOLDEREZ, T. R.; ZHANG, X.; RABAEY, K.; VERHELST, M. A current-driven six-channel potentiostat for rapid performance characterization of microbial electrolysis cells. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 68, n. 12, p. 4694–4702, Dec 2019. ISSN 1557-9662.

MUDDASAR, M.; LIAQUAT, R.; RAHMAN, M. Z. U.; KHOJA, A. H.; ASLAM, A.; BASIT, A. Coaxial microbial electrolysis cell for cost-effective bioenergy production and wastewater treatment of potato industry effluent. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 98, n. 9, p. 2203–2213, 2023. Disponível em: <<https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.7433>>.

N, S.; SPURGEON, J.; MATHESWARAN, M.; SATYAVOLU, J. Simultaneous biohydrogen production with distillery wastewater treatment using modified microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18266–18274, 2020. ISSN 0360-3199. Waste and Biomass-derived Hydrogen Synthesis and Implementation. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919324085>>.

NAFION. **Nafion™ Sulfonic Membranes**. 2024. Acesso em: 21 fev. 2024. Disponível em: <<https://www.nafion.com/en/products/sulfonic-membranes>>.

NASCIMENTO, R. do; CLECIUS, A.; BARBOSA, P.; SILVA, V. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. [S.l.: s.n.], 2019. ISBN 978-85-7485-326-0.