

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

FRANCINE LEAL ZANETTI

**USO DA CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA NA
RECUPERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA PROVENIENTE DO
TRATAMENTO DE ESGOTOS POR *WETLANDS* CONSTRUÍDOS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2020

FRANCINE LEAL ZANETTI

**USO DA CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA NA
RECUPERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA PROVENIENTE DO
TRATAMENTO DE ESGOTOS POR *WETLANDS* CONSTRUÍDOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Zanetti, Francine Leal

Uso da célula combustível microbiana na recuperação de energia elétrica proveniente do tratamento de esgotos por wetlands construídos [recurso eletrônico] Francine Leal Zanetti. -- 2020.

1 arquivo texto (87 f.): PDF; 1,89 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 21 maio 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 76-82.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Esgotos - Purificação - Remoção de nutrientes. 3. Ecologia dos alagadiços. 4. Células à combustível. 5. Conversão - Energia I. Passig, Fernando Hermes, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. III. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Manguiera



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 137

A Dissertação de Mestrado intitulada: **USO DA CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA NA RECUPERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE ESGOTOS POR WETLANDS CONSTRUÍDOS**, defendida em sessão pública pela Candidata **Francine Leal Zanetti**, no dia 25 de março de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência E Tecnologia Ambiental, área de concentração: Tecnologias e Processos Ambientais, linha de pesquisa: Tratamento de águas de abastecimento e Residuárias, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência E Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Crus - UTFPR

Prof^a. Dr^a. Maria Magdalena Ribas Döll - UEPG

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 25 de março de 2020.

AGRADECIMENTOS

Tenho plena certeza de que tudo que sou e faço é pela graça do meu Deus, aquele que formou tudo que há na Terra, acima e abaixo dela, aquele que me deu vida e me mostrou seu infinito amor através de Jesus. À Jesus, meu Salvador e exemplo em tudo e ao Espírito Santo que me guia, me consola, me ensina. À Eles que me amaram primeiro e me mostram a importância de viver com propósito é o meu primeiro e maior agradecimento.

Agradeço a minha família, meu porto seguro, minha fonte de amor. Especialmente a minha mãe Evelise, que me ensinou valores, princípios, me ensinou a ser forte e sempre acreditou que eu poderia ir além. Ao meu pai Luis Fernando que me fez acreditar que sou inteligente. Ao meu sobrinho Gustavo que sempre perguntava por que eu passava tanto tempo estudando as plantinhas (rsrs). Eu amo vocês todos.

Ao amor da minha vida, Leonardo, que em todo o tempo esteve ao meu lado e me encorajou quando necessário, mas também soube apenas me amar quando eu achava que tudo daria errado. Agradeço por acreditar nos meus sonhos e contribuir para a realização deles, sem você não teria sido tão bom. Você me inspira.

Aos meus sogros e cunhada que se tornaram minha segunda família e me incentivaram e apoiaram em todo o processo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Hermes Passig por acreditar na minha ideia de pesquisa e incentivar o desenvolvimento dela, por toda paciência e auxílio, pelas dicas, correções, conselhos e pelas demais contribuições feitas ao longo desses dois anos.

A Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho, por todas as conversas, ideias, pela preocupação e ajuda em todo o processo da pesquisa, pelos momentos de risadas e pela companhia. Muito obrigada pelo seu envolvimento conosco, professora.

As minhas queridas amigas doutoras (ou quase, rs) Aldria, Daiane e Jéssica que tornaram tudo mais fácil e divertido, cada uma com suas características me ensinaram muita coisa. Obrigada por me ajudarem tanto. Eu sou muito grata por ter dividido o laboratório com vocês durante esse tempo e agora espero que a gente possa dividir todas as demais conquistas juntas. Agradeço em especial a ajuda da Aldria desde o desenvolvimento do aparato experimental até as análises químicas e desenhos.

Agradeço a Lary por ter aceitado embarcar nessa loucura de automatização, pelo carinho, pelo empenho. Seu comprometimento fez toda a diferença. Sua inteligência e determinação farão você chegar mais longe do que imagina.

Agradeço ao Jonar pela calma, pela amizade, pelo bom humor, pela humildade e toda a ajuda durante a pesquisa e com a estatística. Foi muito bom ter dividido esse período com você, amigo.

Agradeço a todos os demais integrantes do LabSan: Paula, Ruana, Jossy, José, Claudir, Leonardo, Thiago, Lucas, Amanda, Samara, Yeimi, Silvana, Isabela, pelas conversas, cafés e risadas.

Agradeço ao Felipe Perreto pelo auxílio na utilização do laboratório da engenharia civil para a preparação do material filtrante.

Agradeço a House Church e a House B, vocês fazem parte da minha vida!

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba, sede Ecoville, pela disponibilização do espaço físico, pelos equipamentos e pelos professores atuantes nela. Agradeço ao PPGCTA pelo compromisso com o desenvolvimento científico.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Agradeço a todos que mesmo não citados aqui fizeram diferença nesse período.

O temor do Senhor é o princípio da sabedoria, e o conhecimento do Santo a prudência. (Provérbios 9:10)

A glória de Deus é ocultar certos conhecimentos; tentar desvendá-los é a glória dos reis. (Provérbios 25:2)

RESUMO

ZANETTI, F. L. **USO DA CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA NA RECUPERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE ESGOTOS POR WETLANDS CONSTRUÍDOS**. 87 f. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

A partir da operação de três sistemas de tratamento por *wetlands* construídos, sendo um sistema controle (WC-A) e dois sistemas com célula combustível microbiana (WC-B e WC-C) foram avaliadas a tensão e corrente elétrica geradas e a qualidade do tratamento de esgoto sintético. Os sistemas WC-B e WC-C diferenciaram-se pela posição dos eletrodos. Os aparatos possuíam volume útil médio de 18,5 L e operam em modo contínuo com TDH de 24 horas e fluxo vertical ascendente. O meio filtrante utilizado foi a cerâmica vermelha, oriunda de resíduo da construção civil, o que conferiu uma porosidade efetiva média de 45%. O substrato utilizado foi o esgoto doméstico sintético em uma concentração compatível com a classificação para esgoto fraco. A macrófita escolhida foi a *Eichhornia crassipes* com uma densidade de 20 unidades por m². Os sistemas operaram em duas etapas, uma sem aeração (etapa II) e outra com aeração forçada subsuperficial (etapa III). Os sistemas com célula combustível microbiana receberam eletrodos de carvão para serem o cátodo e o ânodo. Durante as duas etapas, mesmo com aeração, os sistemas apresentaram características de ambiente anóxico, no entanto foram observadas medições de tensão de até 661 mV no sistema WC-B. Durante a etapa com aeração, os parâmetros de qualidade do efluente analisados (DQO e série nitrogenada) obtiveram melhor eficiência de remoção, com exceção do fósforo que não se alterou. A remoção média de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO foi de 91%. A remoção média de fósforo foi de 70%, atribuído a capacidade de adsorção do meio filtrante utilizado. Foi observado acréscimo de 45% na eficiência de remoção de NTK e de 53% na eficiência de remoção de N-amon nos sistemas com CCM. Em relação a conversão de energia elétrica o sistema WC-B teve resultados mais expressivos, apresentando densidade de potência de até 74,2 mW m⁻² e eficiência Coulômbica de até 15,32 %.

Palavras-chave: Célula combustível microbiana, *Wetlands* Construídos, Recuperação de energia elétrica, qualidade do efluente.

ABSTRACT

ZANETTI, F. L. **USE OF THE MICROBIAL FUEL CELL IN THE RECOVERY OF ELECTRIC ENERGY FROM THE SEWAGE TREATMENT BY CONSTRUCTED WETLANDS**. 87 p. Graduate Program in Environmental Science and Technology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2020.

From the operation of three built wet treatment systems, one control system (WC-A) and two systems with microbial fuel cell (WC-B and WC-C), the voltage and electric current generated were evaluated and the quality of synthetic sewage treatment. The systems had an average useful volume of 18.5 L and operate in continuous mode with TDH 24h and vertical upflow. The filter medium used was a red ceramic, from the civil construction residue, or which gave an average effective porosity of 45%. The substrate used was synthetic domestic sewage in a concentration compatible with a classification for weak sewage. A chosen macrophyte was an *Eichhornia Crassipes* with a density of 20 units per m². The systems operate in two stages, one without aeration (stage II) and the other with subsurface forced aeration (stage III). Microbial fuel cell systems receive carbon electrodes to be used as a cathode and anode. During the two stages, even with aeration, the characteristic environment systems is anoxic, however voltage measurements up to 661 mV were observed in the WC-B system. During an aerated stage, the quality parameters of the analyzed effluent (COD and nitrogen series) obtain the best removal efficiency, except for the phosphorus that does not change. The average removal of organic carbon materials in terms of COD was 91%. The average removal of phosphorus was 70%, attributed to the adsorption capacity of the filter medium used. It was observed an increase of 45% in the efficiency of removal of NTK and 53% in the efficiency of removal of N-amon in systems with MFC. Regarding the conversion of electrical energy or system, WC-B obtained more expressive results, showed an increase in power of up to 74.2 mW m⁻² and Coulombic efficiency of up to 15.32%.

Keywords: Microbial Fuel Cell, Constructed wetlands, electrical energy recovery, effluent quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resultado de artigos encontrados na base de dados Scopus para a palavra chave “célula combustível microbiana”.....	18
Figura 2: Representação esquemática da condução externa dos elétrons do ânodo para o cátodo em uma CCM utilizando membrana semipermeável para a separação dos compartimentos.	20
Figura 3: Esquema da classificação dos <i>wetlands</i> construídos.....	24
Figura 4: Representação dos esquemas construtivos de células combustíveis microbianas aplicadas em <i>wetlands</i> construídos.....	26
Figura 5: Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa juntamente com uma linha cronológica das atividades realizadas.....	31
Figura 6: Desenho esquemático da configuração dos sistemas em corte AA e BB.....	34
Figura 7: Registro do transplante da <i>Eichhornia Crassipes</i> para os sistemas (a) e representação das medições realizadas na raiz (b) e caule das mudas (c).....	35
Figura 8: Representação esquemática da vista superior dos sistemas após o transplante das plantas e disposição em que foram colocadas.	36
Figura 9: Representação da posição dos eletrodos dos sistemas WC-B e WC-C.....	37
Figura 10: Linha do tempo da descrição das etapas de operação dos sistemas.....	39
Figura 11: Desenho esquemático do circuito eletrônico: (a) protoboard; (b) sensor de tensão; (c) placa Arduino e (d) representação esquemática dos sistemas WC-B e WC-C.....	43
Figura 12: Variação das concentrações de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO bruta nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C em forma de gráfico <i>box plot</i> durante as etapas I e II.	56
Figura 13: Variação das concentrações de fósforo total nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante as etapas II e III.	58
Figura 14: Variação da eficiência de remoção do fósforo nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C ao longo do tempo de operação.	59
Figura 15: Variação da remoção de NTK nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação do sistema nas etapas II e III.	60
Figura 16: Variação da remoção de Nitrogênio amoniacal nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação da etapa II e III.	62
Figura 17: Variação da remoção de Nitrito nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação dos sistemas nas etapas I e II.	63
Figura 18: Variação da remoção de Nitrato nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação do sistema nas etapas I e II.....	64

Figura 19: Relação entre o aumento na concentração de nitrato e a concentração de oxigênio dissolvido no sistema WC-B durante a operação da etapa III.	65
Figura 20: Valores de tensão obtidos do longo do período de operação das etapas I e II dos sistemas WC-B e WC-C.	66
Figura 21: Variação da corrente, tensão e potência adquirido a partir da ligação dos eletrodos BSC e BFE do sistema WC-B ao arduíno.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação da eficiência de remoção de DQO em relação à eficiência Coulômbica e densidade de potência gerada.....	29
Tabela 2: Comparação do desempenho de células combustíveis microbianas acopladas em wetlands construídos.....	29
Tabela 3: Volume útil e porosidade efetiva dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C.....	33
Tabela 4: Composição do efluente sintético simulando esgoto sanitário “fraco”.....	40
Tabela 5: Parâmetros analisados e metodologia adotada para cada um.	41
Tabela 6: Fases de medição de tensão e corrente ao longo da operação dos sistemas WC-B e WC-C.....	42
Tabela 7: Média dos resultados obtidos durante os três monitoramentos realizados no período de estabilização dos sistemas.	47
Tabela 8: Medições realizadas in loco nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C de parâmetros físico-químicos na operação dos sistemas com e sem aeração. ..	50
Tabela 9: Resultados obtidos das análises realizadas nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C de parâmetros físico-químicos na operação dos sistemas sem aeração (etapa I).	53
Tabela 10: Resultados obtidos das análises realizadas nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C de parâmetros físico-químicos na operação dos sistemas com aeração (etapa II).....	54
Tabela 11: Tensão medida durante as etapas operacionais	66
Tabela 12: Valores de tensão, corrente e potência medidos com multímetro durante a etapa II.	68
Tabela 13: Valores de tensão, corrente e potência medidos com multímetro durante a etapa III.	68
Tabela 14: Valores de tensão, corrente e potência obtidos mediante a ligação dos eletrodos BSC e BFE do sistema WC-B ligados ao sistema de aquisição de dados	69
Tabela 15: Valores de densidade de potência e eficiência Coulômbica em relação a cada par de eletrodos medidos nos sistemas WC-B e WC-C.....	71

ABREVIATURAS E SIGLAS

AFL – Afluente

CCM – Célula Combustível Microbiana

DP – Desvio padrão

DQO – Demanda química de oxigênio

EC – Eficiência Coulômbica

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

EUA – Estados Unidos da América

Máx – Máximo

Mín – Mínimo

N-amon – Nitrogênio amoniacal (mg L^{-1})

NASA – *National Aeronautics and Space Administration*

NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl (mg L^{-1})

OD – Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})

pH – Potencial hidrogeniônico

POR – Potencial de oxirredução

PP – Polipropileno

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

TDH – Tempo de detenção hidráulico (h)

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

UNT – Unidade Nefelométrica de turbidez

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

WC – *Wetlands* Construídos

SÍMBOLOS

mA – miliampére

A – Ampére

V – Volts

mV – milivolts

Ω – Ohm

W – watts

U – tensão

m² – metro quadrado

mW – miliwatts

i – corrente

M – Massa molecular

F – Constante de Faraday

Q – vazão (L dia⁻¹)

Δ - variação

b – número de elétrons receptados por mol de O₂.

°C – grau celsius

mS – microsiemens

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1.	OBJETIVO GERAL	16
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1.	CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA	17
3.2.	FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM)	18
3.3.	VARIAÇÕES DAS CCM	20
3.4.	APLICAÇÃO DE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS EM <i>WETLANDS</i> CONSTRUÍDOS	22
3.4.1.	<i>Wetlands</i> construídos	22
3.4.2.	Célula combustível microbiana aplicada em <i>wetlands</i> construídos	25
3.5.	OBTENÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA A PARTIR DE CCM EM WC	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1.	LOCAL DE DESENVOLVIMENTO DO PROJETO	32
4.2.	APARATO EXPERIMENTAL	32
4.2.1.	Configuração dos aparatos experimentais	32
4.2.2.	Cobertura vegetal	34
4.2.3.	Eletrodos	36
4.3.	OPERAÇÃO DO SISTEMA	38
4.3.1.	Caracterização do afluente	39
4.4.	MONITORAMENTO DOS SISTEMAS	40
4.4.1.	Monitoramento do tratamento do efluente	41
4.4.2.	Monitoramento da conversão de energia	41
4.5.	ESTATÍSTICA	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	MONITORAMENTO PRÉVIO DOS SISTEMAS	45
5.2.	AVALIAÇÃO DOS WCS	49
5.2.1.	Demanda Química de Oxigênio	55
5.2.2.	Fósforo total	58
5.2.3.	Série nitrogenada	60
5.2.3.1.	Nitrogênio total Kjeldahl	60
5.2.3.2.	Nitrogênio amoniacal	61
5.2.3.3.	Nitrito	63
5.2.3.4.	Nitrato	64
5.3.	ENERGIA ELÉTRICA RECUPERADA	65
5.3.1.	Densidade de potência e Eficiência Coulômbica	70
5.4.	RESPOSTAS ÀS HIPÓTESES ESTATÍSTICAS	73
6.	CONCLUSÕES	74

REFERÊNCIAS.....	76
-------------------------	-----------

1. INTRODUÇÃO

As principais fontes de energia elétrica causam grande impactos ambientais, como no caso do petróleo e usinas hidrelétricas, ambas afetam os organismos que vivem no planeta, seja pela poluição causada ou pela mudança de relevo. A partir desta realidade pesquisas buscam encontrar alternativas energéticas menos prejudiciais ao meio ambiente (OMER, 2008) ou até mesmos “energias verdes” que são aquelas que a partir de fontes alternativas não agridem o meio ambiente (WANG et al., 2016).

Células combustíveis microbianas (CCM) são uma alternativa para a conversão de energia química em energia elétrica e embora tenha sido descoberta no ano de 1911 (SINGH e MAHAPATRA, 2019) esta tecnologia começou a ser mais explorada no início do século XXI (PANT et al., 2010), quando preocupações com o meio ambiente e esgotamento de recursos energéticos ficaram acentuadas. Esses sistemas são compostos por um compartimento anódico, um compartimento catódico, um substrato a ser oxidado, microrganismos e um composto responsável por realizar a reação de redução no cátodo, que geralmente é o oxigênio (REGMI; NITISORAVUT; KETCHAIMONGKOL, 2018).

A obtenção de energia elétrica nas CCM é dada a partir da degradação de um substrato por microrganismos, os quais utilizam os elétrons produzidos no seu metabolismo e posteriormente os transferem para o ânodo e então por um meio externo é transferido para o cátodo (LOGAN et al., 2006).

Inicialmente estudava-se a utilização de substratos como acetato (LOGAN et al., 2007), glicose com corante (SUN et al., 2009), etanol (JUNG et al., 2007), glicose (CATAL et al., 2008), entre outros, no entanto, segundo Rachinski et al. (2010) no ano de 1960 a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) foi a primeira a verificar a possibilidade de utilizar os dejetos humanos gerados nas naves espaciais como substrato de células combustíveis microbianas para a geração de eletricidade.

A utilização de esgoto sanitário como substrato torna a tecnologia ainda mais promissora, pois a proposta de gerar energia a partir de um resíduo agrega valor a algo que antes seria descartado. Desta forma, estudos foram conduzidos a partir da aplicação de CCM em reatores (ISABEL SAN-MARTÍN et al., 2018) e em *wetlands* construídos (WC) (WETSER et al., 2015; YADAV et al., 2012; ZHAO et al., 2013).

Yadav et al. (2012) foram uns dos primeiros a explorar a inserção de CCM em WC e concluíram viabilidade de obtenção de energia elétrica a partir do sistema proposto, além de observar benefícios no tratamento da água residuária.

Wetlands construídos são sistemas já consolidados para o tratamento de efluente doméstico e são uma opção favorável devido a descentralização do tratamento

de efluentes e ao baixo custo de construção e operação (LIM et al., 2003), além das diversas formas de configuração, que os tornam favoráveis a operação de CCM em conjunto com o tratamento de esgotos, necessitando de pouca ou nenhuma adaptação.

O sentido do fluxo nos WC é de extrema importância para a criação de zona aeróbia e anaeróbia no sistema, fator importante para o bom funcionamento da CCM uma vez que são ambientes que favorecem a maior diferença de potencial de oxirredução entre o ânodo e cátodo (LIM et al., 2003).

Os sistemas de fluxo vertical ascendente são os mais utilizados, pois naturalmente criam uma zona anaeróbia na parte inferior do sistema. Para a geração do ambiente aeróbio – geralmente próximo a superfície – estuda-se a transferência de oxigênio por meio da rizosfera de plantas e por aeração mecanizada (FANG et al., 2015; OON et al., 2016).

Demais pontos importantes a serem avaliados na associação de CCM a WC são o material dos eletrodos utilizados e a utilização de membrana de troca iônica entre as câmaras aeróbia e anaeróbia. É importante que os eletrodos sejam bons condutores e não sofram degradação no meio, a fim de não liberarem compostos que possam comprometer a qualidade do efluente a ser lançado (DOHERTY et al., 2015; LIU et al., 2014).

O uso das membranas é importante para que o oxigênio da câmara aeróbia não chegue até a zona anaeróbia, comprometendo a oxidação do substrato por microrganismos anaeróbios. No entanto, diversos estudos verificaram a possibilidade de impedir que tal fato ocorra sem a necessidade do uso delas (CORBELLA et al., 2019).

Todos os estudos e variações aplicadas visam desenvolver um modelo que viabilize utilizar a energia elétrica obtida pela tecnologia em escala real e por consequência atender os itens 6, 7, 11 e 13 da agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável proposto pela ONU (organização das nações unidas) em 2012, os quais visam proporcionar água limpa e saneamento, energia acessível e limpa, cidades e comunidades sustentáveis e combate as alterações climáticas, respectivamente.

Por considerar um tema relevante e promissor, o presente trabalho aplicou variações construtivas e operacionais em dois sistemas de *wetlands* construídos com a presença de célula combustível microbiana e um sistema sem a CCM a fim de servir como controle.

As avaliações quantificaram a eletricidade produzida e a qualidade do efluente lançado a partir da presença de CCM e variações como a presença ou não de aeração, a utilização da macrófita aquática *Eichhornia crassipes*, a utilização de cerâmica vermelha oriunda do resíduo da construção civil como meio filtrante e a distância e posicionamento dos eletrodos de carvão.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo a verificação da eficiência de tratamento de efluente sintético em *wetlands* construídos modificado e a recuperação de energia elétrica, mediante a inserção de CCM, em sistemas submetidos à intensificação e com diferentes configurações da CCM.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcance do objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar se o modelo construtivo do sistema proposto neste trabalho mostra-se eficiente no tratamento de efluente sintético (simulando esgoto doméstico “fraco”).
- Avaliar possíveis relações entre a eficiência de tratamento de efluente sintético em *wetlands* construídos e a inserção de CCM horizontal e vertical.
- Avaliar a influência da intensificação do tratamento por intermédio da aplicação de aeração forçada na eficiência de tratamento de efluente sintético e na recuperação de energia elétrica.
- Avaliar entre os sistemas com CCM horizontal e vertical qual deles proporciona maior conversão de energia química em energia elétrica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA

A célula combustível microbiana (CCM) consiste na transformação direta de energia química em energia elétrica, mediante a ação da decomposição de um substrato por microrganismos.

3.1.1. Histórico da CCM

Michael C. Potter foi o responsável pelo descobrimento da CCM no ano de 1911 quando registrou uma força elétrica entre os eletrodos inseridos em uma cultura de *E. coli* e observou que a eletricidade poderia ser gerada a partir do metabolismo microbiano de compostos orgânicos (SINGH e MAHAPATRA, 2019).

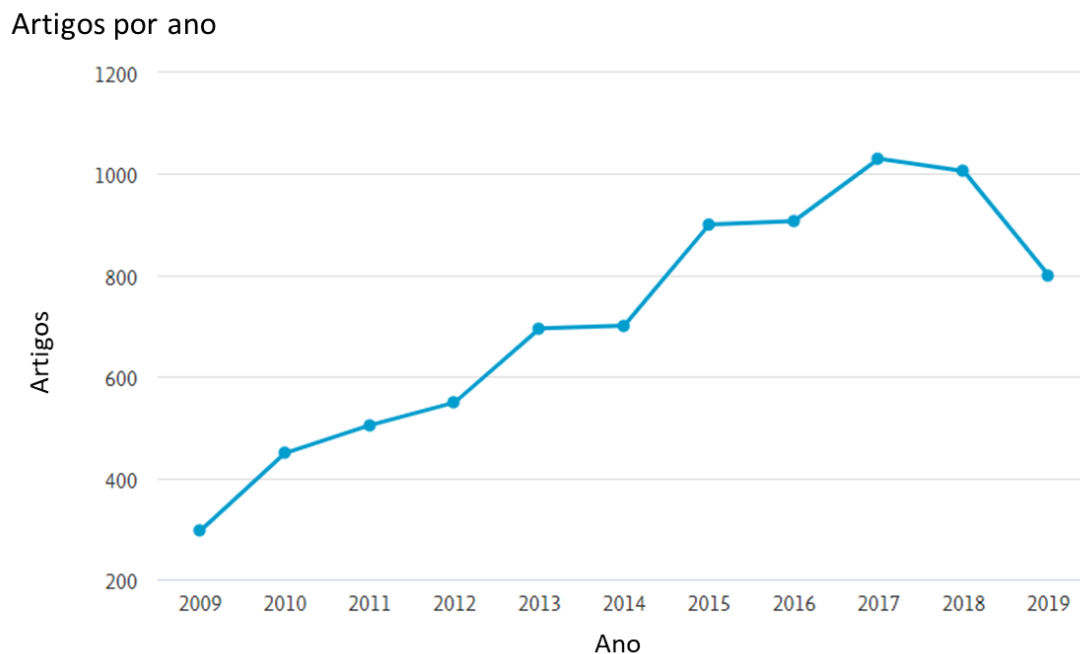
Durante 20 anos esse conceito ficou esquecido, quando em 1931 Cohen reportou a medição de 35 V de tensão e corrente de 0,2 mA em uma bateria de célula combustível bacteriana ligada em série. No entanto, foi em 1960 que os estudos em torno desse assunto começaram a ser desenvolvidos pela NASA devido ao interesse em transformar os dejetos gerados pelos tripulantes das naves espaciais em eletricidade (LOGAN, 2003 *apud* RACHINSKI et al., 2010).

Os projetos naquele período não foram aplicados, pois as pesquisas sobre geração de eletricidade a partir da energia solar estavam mais avançadas (LEHNEN, 2014). Porém, a aplicação de células combustíveis microbianas começou a ser explorada devido a necessidade de diversificação de métodos de conversão de energia a partir de fontes renováveis e não derivadas de combustíveis fósseis.

No final do século XX e início de XXI, mais precisamente entre os anos de 1998 a 2009 o crescimento de publicações com a expressão “célula combustível microbiana” aumentou 60 vezes, com destaque para os EUA (Estados Unidos da América) e China como líderes de publicação (PANT et al., 2010).

Em nova pesquisa realizada na Scopus, mesma base de dados utilizada por Pant et al. (2010). Os resultados obtidos no intervalo de tempo de 2009 a 2019 indicaram crescimento das pesquisas envolvendo esta temática (Figura 1).

Figura 1: Resultado de artigos encontrados na base de dados Scopus para a palavra chave “célula combustível microbiana”



Fonte: Autoria própria (2019).

Com base nos valores apresentados na Figura 1, constata-se um aumento de 333% no número de artigos publicados para o tema entre os anos de 2009 e 2019. O crescimento do interesse pelo tema e a constatação que célula combustível microbiana converte energia química em energia elétrica, estudos começaram a ser refinados com modificação e intensificação para otimização dos processos, com redução de custos e aumento da potência de geração de energia elétrica.

Portanto os temas mais abordados até o momento foram: avaliação de variações de configurações construtivas, utilização de resíduos como substrato de alimentação dos sistemas, utilização de diferentes materiais como eletrodos, uso de aeração forçada, posicionamento dos eletrodos, identificação de microrganismos e utilização de membranas de separação para a separação de ambientes anaeróbio e aeróbio.

3.2. FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA (CCM)

Para melhor compreender as variações aplicadas atualmente às CCM, é necessário entender o mecanismo básico de funcionamento.

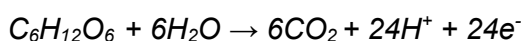
A célula combustível microbiana pode ser comparada analogamente ao funcionamento da pilha de Daniell, a qual gera corrente contínua a partir de uma diferença de potencial de oxidação entre dois polos – cátodo e ânodo (MARCON, 2011).

Tanto na pilha de Daniell como na CCM, a reação de oxidação ocorre no compartimento ânodico o qual atua como o polo negativo no sistema e é o local onde há geração de elétrons. O cátodo atua como o polo positivo onde ocorre a reação de redução e por consequência é o local onde há acepção dos elétrons gerados no ânodo (CARVALHO, 2010).

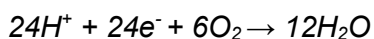
A diferença entre esses dois sistemas é que na CCM a oxidação do substrato é realizada pela ação de microrganismos que utilizam os elétrons gerados no seu metabolismo e os transfere para o ânodo. Posteriormente os elétrons gerados são conduzidos até o cátodo, resultando na geração de corrente elétrica (MARQUES, 2014).

Para que isso ocorra é fundamental que o ambiente anódico seja anaeróbio, para possibilitar a oxidação do substrato pelos microrganismos e que o ambiente catódico seja aeróbio, para que o oxigênio atue como o acceptor de elétrons, promovendo a reação de redução no meio (LOGAN, 2007).

As representações das reações envolvidas neste processo podem ser vistas nas Reações 1 e 2, nas quais a 1 representa a oxidação do substrato e a 2 a reação de redução do composto presente no compartimento catódico. Para estas equações utilizou-se a matéria orgânica carbonácea (glicose) como substrato e o oxigênio como substância a ser reduzida.



Reação (1)

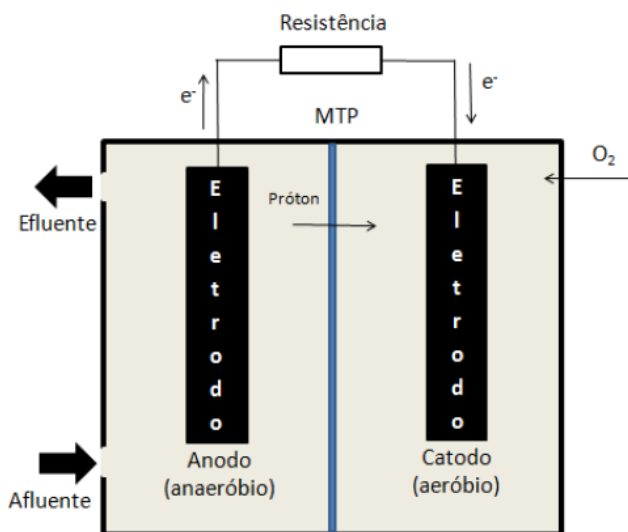


Reação (2)

Conforme indicado pelas reações apresentadas, a oxidação de um substrato com as características da glicose resultará na geração de gás carbônico, água e elétrons que serão convertidos em corrente elétrica (PENTEADO et al., 2017).

A condução dos elétrons do ânodo para o cátodo é realizada externamente, conforme apresentado na Figura 2 com a representação esquemática de uma célula combustível microbiana com dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável.

Figura 2: Representação esquemática da condução externa dos elétrons do ânodo para o cátodo em uma CCM utilizando membrana semipermeável para a separação dos compartimentos.



Fonte: Adaptado de Marcon (2011)

3.3. VARIAÇÕES DAS CCM

As células combustíveis microbianas podem ser diferenciadas quanto a configuração construtiva e de operação (MATHURIYA; JADHAV; GHANGREKAR, 2018).

No que se refere a construção existem CCM que podem ou não fazer o uso de membranas de separação entre os compartimentos (FANG et al., 2013; LIU et al., 2013; YADAV et al., 2012; ZHAO et al., 2013), o material e quantidade de eletrodos podem variar, assim como os métodos de aeração.

A respeito da operação dos sistemas, as diferenciações ficam voltadas à composição do substrato utilizado, modelo de alimentação dos sistemas, inserção de microrganismos específicos, tempo de detenção hidráulico para sistemas contínuos e intervalo de alimentação para sistemas em batelada (MATHURIYA; JADHAV; GHANGREKAR, 2018).

Atuais pesquisas (OON et al., 2015; SABA et al., 2019; TURKER et al., 2017; WANG et al., 2017 e WU et al., 2017) buscam estudar essas variações para viabilizar o uso de células combustíveis microbianas como fonte de energia elétrica, visando a redução de custos e a maior facilidade de construção e operação.

Inicialmente a separação do ambiente anódico e catódico era realizada por membranas de troca de íons como a Nafion® e Ultrex® (SCOTT et al., 2016 apud MATHURIYA; JADHAV; GHANGREKAR, 2018). No entanto, por serem materiais caros,

alternativas como o uso de fibra de vidro foram estudadas por Yadav et al. (2012) e Zhao et al. (2013).

A retirada da membrana de troca de íons para a separação dos ambientes aeróbio e anaeróbio é um avanço, pois é um material oneroso e de fácil obstrução dos poros (GHANGREKAR; SHINDE, 2007). Para que seja possível a não utilização de um separador, variações de alimentação do sistema e posicionamento do cátodo se fazem necessárias, a fim de proporcionar uma diferença de potencial redox natural.

Em um estudo realizado por Ahn e Logan (2012), em que foi utilizada a fibra de vidro para a separação do ânodo e cátodo, foi observada uma resistência interna de 33 Ω , valor muito inferior do que foi encontrado por Doherty et al. (2015) em um sistema em que não foi utilizada nenhum separador e resultou em uma resistência interna de 500 Ω .

Essa diferenciação de resistência ocorre devido a distância aplicada entre os eletrodos (cátodo e ânodo), pois com o uso de separadores é possível deixar os eletrodos próximos e ainda assim possuir uma maximização do gradiente redox, fator essencial para a obtenção de energia elétrica em CCMs (DOHERTY et al., 2015).

A substituição do uso de substratos como a glicose para o uso de águas residuárias reflete em economia para o processo. As águas residuárias podem ser oriundas de processos industriais, agrícolas ou esgoto doméstico.

Devido à necessidade de lançar um efluente de qualidade, que se enquadre nos padrões preconizados por normativas, é importante que os processos envolvidos na geração de eletricidade não prejudiquem a qualidade do efluente que será lançado após o tratamento.

Desta forma o cuidado com a composição dos materiais que serão inseridos nos sistemas é de extrema importância, visto que estarão expostos à ambientes oxidantes e redutores. Por isso, pesquisadores tem buscado a substituição dos eletrodos de metálicos por derivados de carbono, como o grafite e carvão.

Carbono e grafite são comumente usados como eletrodo em CCMs, uma vez que mostram sustentabilidade a longo prazo em relação à condutividade dos elétrons. Eles também exibem propriedades não oxidativas e oferecem uma ambiente de superfície benéfico para a fixação e crescimento de comunidades de biofilme eletroativo (LIU et al., 2014).

O grafite tem se mostrado superior ao níquel, ao aço inoxidável, ao latão, ao alumínio e ao cobre como material do eletrodo, pois não sofre corrosão e promove o crescimento bacteriano, diferentemente dos demais metais citados (SRIKANTH et al., 2011).

Embora os ânodos de carbono e grafite estabelecidos não sejam tão eletricamente condutores quanto os metais, eles são a escolha mais comum de bioeletrodos devido à alta área de superfície específica e porosidade e devido ao baixo custo (LIM et al., 2003).

Os leitos embalados de grânulos de grafite mostraram maiores rendimentos de geração de energia (WEI; LIANG; HUANG, 2011), enquanto leitos empacotados de grânulos de grafite ou carvão ativado granular também aumentou a eliminação de contaminantes orgânicos pela remoção parcial de orgânicos por adsorção (DORDIO; CARVALHO, 2013).

3.4. APLICAÇÃO DE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS EM WETLANDS CONSTRUÍDOS

3.4.1. *Wetlands* Construídos

Os *wetlands* construídos (WC) são sistemas projetados com a principal finalidade de realizar o tratamento de águas residuárias de forma semelhante à que ocorre naturalmente em áreas alagadas, pântanos e banhados (PELISSARI, 2017).

O tratamento se dá pelo processo de conversão da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes o qual pode ocorrer de forma física, química e biológica, tendo o solo, a vegetação e a luz solar como os principais agentes de transformação (PELISSARI, 2017).

Os WC têm como vantagem a possibilidade de serem projetadas de acordo com a necessidade específica e adequada as limitações de cada local. Cada sistema pode trabalhar com diferentes objetivos, visto que atualmente são utilizados para tratamento de efluentes domésticos, industriais e agrícolas.

A partir do estudo desenvolvido por Fonder e Headley (2013) a Figura 3 foi adaptada a fim de apresentar algumas das possíveis variações construtivas e operacionais já estudadas.

No entanto, de forma básica, é possível separar as variações em regime hidráulico adotado, meio filtrante, macrófita, sentido do fluxo, substrato, tempo de detenção hidráulica ou intervalo entre bateladas. As macrófitas e o meio filtrante exercem função estrutural em sistemas de WC, assim como a superfície do material filtrante, as raízes das plantas promovem um ambiente para que microorganismos se fixem e criem um biofilme (BERTIN; YANG; WESTON, 2003).

Cada uma das possíveis combinações resultará em um ambiente diferente, podendo favorecer ou não o desenvolvimento de ambientes anaeróbio e aeróbio, assim

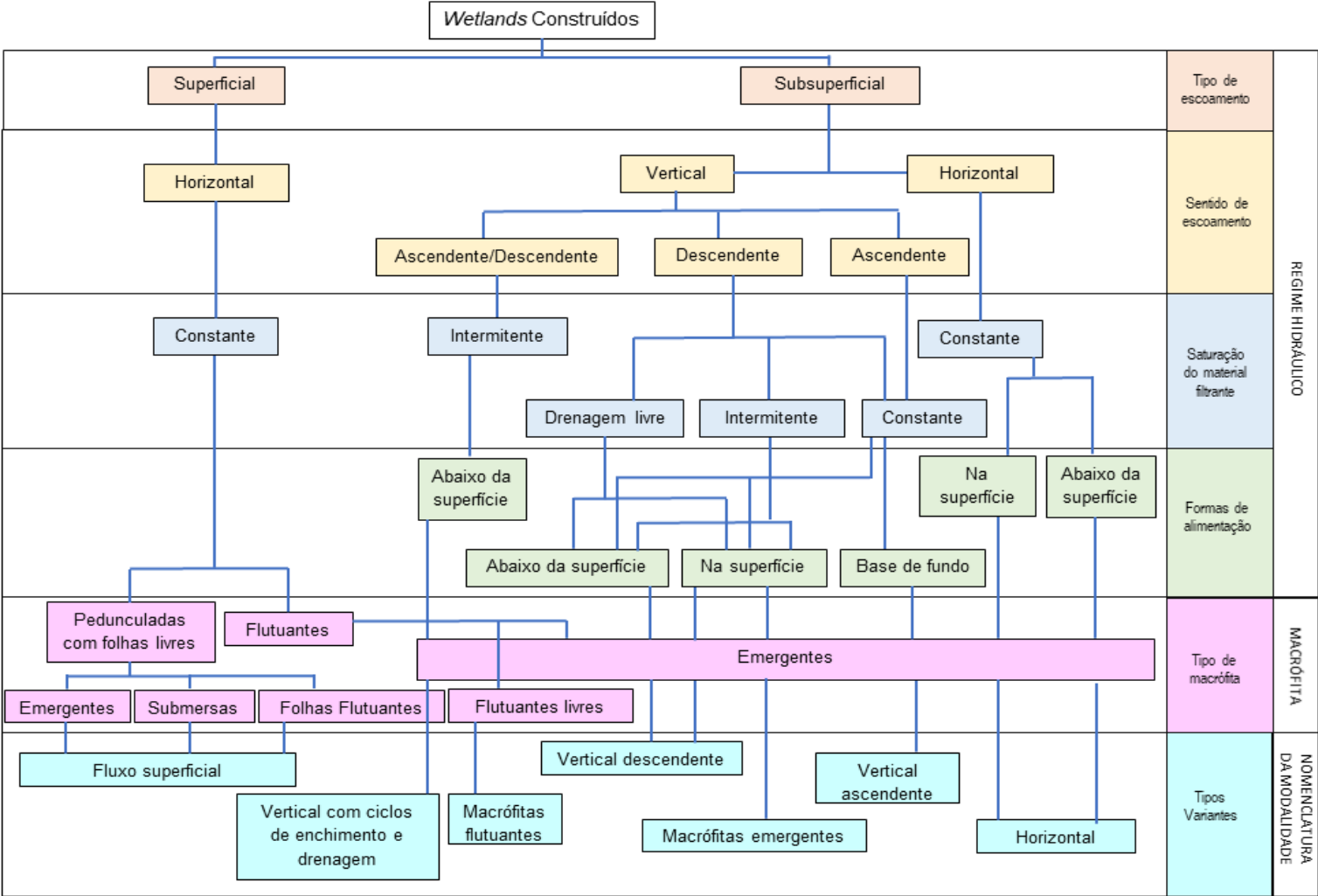
como interferir nos processos naturais de tratamento das águas residuárias devido ao favorecimento de crescimento de alguns microrganismos e tempo de contato com o afluente.

Estudos mais recentes apresentam resultados a respeito da geração de eletricidade a partir do tratamento de efluentes em WC contendo uma célula combustível microbiana.

Essa combinação, além de produzir energia elétrica, contribui para o melhoramento na eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea, redução da concentração de nutrientes como nitrogênio e fósforo e até mesmo a otimização do tratamento de corantes.

A aplicação da tecnologia de CCM acoplada a WC é possibilitada devido as possíveis configurações apresentadas.

Figura 3: Esquema da classificação dos wetlands construídos



Fonte: Adaptado de Fonder e Headley (2013).

3.4.2. Célula Combustível Microbiana aplicada em *Wetlands* Construídos

O tratamento de águas residuárias por *wetlands* construídos é uma tecnologia consolidada (VYMAZAL, 2014) e a inserção da célula combustível microbiana nesse sistema não gera interferência negativa ou prejudica a eficiência de tratamento de efluentes.

Wetlands construídos e células combustíveis microbianas são tecnologias compatíveis, pois ambas dependem da ação de bactérias para a remoção de contaminantes e produção de eletricidade a partir de águas residuárias, respectivamente (DOHERTY et al., 2015).

As WC podem proporcionar naturalmente um ambiente anaeróbio e aeróbio dependendo apenas da direção do fluxo de alimentação do sistema e a profundidade da área alagada, esse fator é necessário para o funcionamento das CCMs (CORBELLA; GARFÍ; PUIGAGUT, 2014; YADAV et al., 2012). Desta forma, as CCMs podem ser operadas em um sistema com apenas um compartimento e sem a necessidade de membrana separadora de íons.

Estudos apontam que a aplicação de CCM em sistemas de tratamento de águas residuárias, podem melhorar a eficiência de degradação de substâncias orgânicas devido ao aumento da disponibilidade de receptores de elétrons na zona anaeróbia (DE SCHAMPHELAIRE et al., 2008). Além de outros benefícios como a purificação do ar e assimilação de dióxido de carbono (SABA et al., 2019).

Fang et al. (2013) observaram um acréscimo de remoção de DQO em aproximadamente 13% quando inseriram uma CCM em sistema de WC. Neste mesmo estudo foi avaliada a remoção de corante, o qual teve uma elevação de remoção de 15%.

Doherty et al. (2015) realizaram um trabalho de revisão bibliográfica a respeito dos diferentes modelos construtivos e operacionais de CCM acopladas a WC. Diante dos resultados obtidos é possível observar uma tendência na utilização de sistemas verticais de fluxo ascendente com alimentação em modo contínuo (FANG et al., 2013, 2015; LIU et al., 2013, 2014; ZHAO et al., 2013).

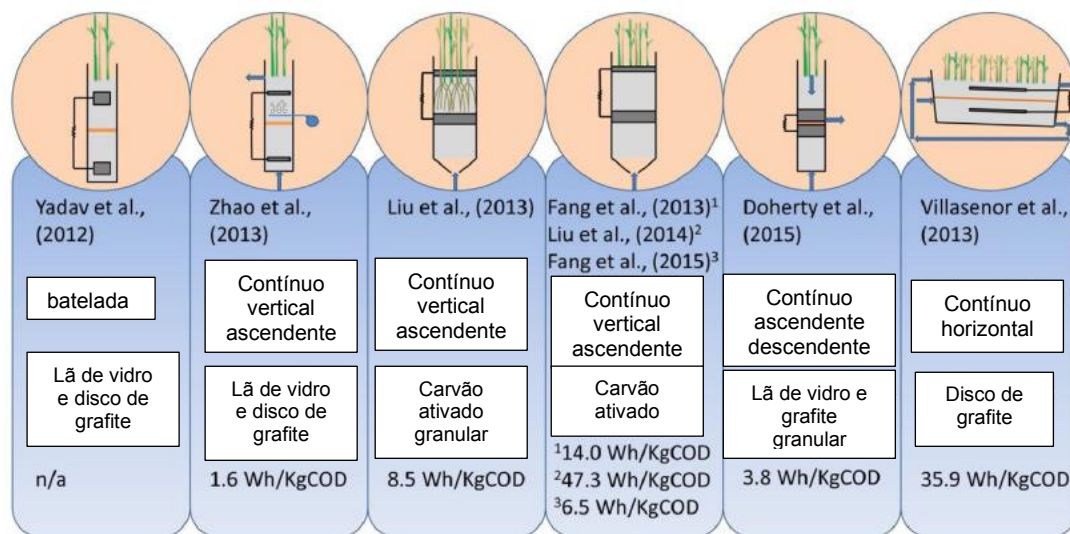
Sistema com alimentação em batelada também foram experimentados (YADAV et al., 2012), assim como sistemas com fluxo vertical ascendente a descendente simultaneamente (DOHERTY et al., 2015) e sistemas de *wetlands* construídos com o fluxo horizontal, utilizando a bentonita como separador entre cátodo e ânodo (VILLASEÑOR et al., 2013).

Demais modificações foram avaliadas a fim de otimizar a produção de eletricidade, como a inserção de aeração forçada na região do cátodo (ZHAO et al.,

2013) e o estudo de distância entre o ânodo e o cátodo a fim de diminuir a resistência interna entre os eletrodos (LIU et al., 2013, FANG et al., 2013; FANG et al., 2015).

Na Figura 4, retirada do artigo publicado por Doherty et al. (2015), é possível observar uma representação esquemática das configurações construtivas mais estudadas até o período do estudo.

Figura 4: Representação dos esquemas construtivos de células combustíveis microbianas aplicadas em *wetlands* construídos.



Fonte: Adaptado de Doherty et al. (2015).

Demais variações foram estudadas por Pant et al. (2010) onde uma investigação foi realizada a respeito da alimentação de WC-CCM com diversos substratos, avaliando concentrações de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO e quão lábeis eram os compostos presentes nesses afluentes.

A comparação de substratos trouxe um resultado importante, que desvincula a concentração de matéria orgânica carbonácea à geração de energia elétrica, ao contrário disso, foi constatado que valores muito altos de DQO diminuem o grau de conversão de elétrons (PANT et al., 2010). O que torna a aplicação dessa tecnologia favorável a ambientes que possuem esgoto sanitário, pois a concentração de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO para esgotos fracos está faixa de 200 mg L⁻¹.

Modificação de *wetlands* construídos existentes para WC-CCM ou estabelecimento de novos sistemas de produção de energia a partir de águas residuais é uma ideia benéfica, especialmente em países onde há vastas áreas de terra disponíveis, possuem temperatura moderada e necessitam implementar tratamento de águas residuárias e geração de energia.

3.5. Obtenção de energia elétrica a partir de CCM em WC

A conversão da energia eletroquímica em energia elétrica nos sistemas de célula combustível microbiana aplicadas em *wetlands* construídos são mensuradas mediante a aferição da corrente elétrica e da tensão geradas.

A partir desses dados é possível calcular a potência que uma CCM é capaz de gerar sob determinadas condições de construção e operacional.

Encontra-se na literatura a representação de eletricidade gerada a partir da densidade de potência, que é a potência em relação a área superficial do ânodo utilizado, conforme apresentado na Equação 1 (WU et al., 2017).

$$P = \frac{i \cdot U}{A}$$

Equação (1)

Em que:

P = Potência gerada em Watts (W)

i = Corrente aferida em ampere (A)

U = Tensão medida em Volts (V)

A = Área do ânodo medida em m².

Estudo apresentam dados de densidade de potência que variam de 17 mW/m² a 112 mW/m² (LIU et al., 2013; TÜRKER; YAKAR, 2017; WU et al., 2017; XU et al., 2018). De acordo com os valores obtidos nesses estudos a maior densidade de potência citada (112 mW/m²) foi obtida por WU et al. (2017) onde foi utilizado um sistema vertical de fluxo ascendente com aeração mecanizada no cátodo para o tratamento de lodo proveniente da suinocultura. Já a menor densidade de potência citada (17 mW/m²) foi verificada em um sistema vertical de fluxo ascendente tratando água residuária sintética onde utilizaram a fibra de vidro como membrana separadora do ânodo e cátodo e não houve a presença de aeração mecanizada (XU et al., 2018).

Devido à variação de substratos utilizados em WC-CCM, adota-se o cálculo de eficiência Coulômbica (EC), o qual revela a taxa de conversão de elétrons gerados a partir da degradação da matéria orgânica carbonácea em relação a quantidade de eletricidade gerada (LOGAN, 2008).

Zhao et al. (2013) adaptaram a equação de EC de Logan (2008) para um sistema alimentado com água residuária em modo contínuo. A adaptação pode ser vista na Equação 2.

$$EC = \frac{M i}{F q b (\Delta DQO)}$$

Equação (2)

Em que:

EC = eficiência Coulômbica (%)

M = massa molecular de O₂ (g O₂ /mol O₂) que é 32

i = Corrente (A)

F = Constante de Faraday (C/mol)

q = Vazão (L/s)

b = número de elétrons receptados por mol de O₂ (mol e⁻/ mol O₂) que são 4 e⁻

$\Delta DQO = DQO_{\text{afluente}} - DQO_{\text{efluente}}$ (g O₂/L).

Os valores de EC apresentados na literatura para o tratamento de águas residuárias são muito baixos, variando de 0,7 a 8,1% de EC. A baixa taxa de conversão entre os elétrons gerados e a corrente elétrica produzida pode ser oriunda de duas situações: a primeira é que quando se trata de substratos mais complexos como o esgoto doméstico é possível que seja gasta energia para a redução de outros aceitadores de elétrons na zona anódica (anaeróbia) que não seja o eletrodo e a segunda possibilidade é que o oxigênio possa chegar até a zona anaeróbia, capturando os elétrons antes de chegarem a zona aeróbia para serem reduzidos, impedindo assim que corrente elétrica seja gerada. (DEBABOV, 2008).

Zhao et al. (2013) observaram uma EC de 0,1% para um efluente de em média 3000 mg L⁻¹ de DQO, no entanto devido as variações do efluente utilizado, observaram que à medida em que a concentração de matéria carbonácea expressa em DQO diminuía a EC aumentava, apresentando o pico de eficiência com a concentração mais baixa de DQO aplicada 533 mg L⁻¹ onde a EC foi de 0,6%.

Estudos apontam uma variação de eficiência Coulômbica de 0,05 % a 3,9 %, seguindo o mesmo princípio observado por Zhao et al. (2013), onde afluentes com maiores valores de DQO apresentaram as menores EC (DOHERTY et al., 2015). É apresentado na Tabela 1 dados da literatura onde são expressas a relação entre a DQO do afluente, a eficiência de remoção (%) ligadas a densidade de potência gerada e a EC.

Tabela 1: Comparação da eficiência de remoção de DQO em relação à eficiência Coulômbica e densidade de potência gerada.

DQO inicial (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Eficiência Coulômbica (%)	Densidade de potência (mW m ⁻² de WC)	Referência
8000	75,0	0,05 – 0,06	7,44	Yadav et al. (2012)
180	85,7	0,58 – 1,71	5,62	Fang et al. (2013)
560	90,0 – 95,0	0,27	20,76	Villasenor et al. (2013)
1058	76,5	0,1 – 0,6	12,37	Zhao et al. (2013)
200	94,8	0,39 – 1,29	12,42	Liu et al. (2013)
250	95,0	2,8 – 3,9	44,63	Liu et al. (2014)
583	64,0	0,25	10,51	Doherty et al. (2015)
135	85,7	0,50	1,84	Fang et al. (2015)

Fonte: Adaptado de Doherty et al. (2015).

Conforme informações apresentadas a respeito do funcionamento e variações de células combustíveis microbianas operando juntamente com os *wetlands* construídos, é possível observar na Tabela 2 um compilado de informações que resume as informações fornecidas e mostra um panorama geral dos estudos já realizados e a energia elétrica mensurada em cada situação.

Tabela 2: Comparação do desempenho de células combustíveis microbianas acopladas em *wetlands* construídos. (continua)

Modo de operação da WC-CCM	Eletrodos		Tamanho do eletrodo (cm)	Máxima densidade de potência (mW m ⁻³)	Referências
	Ânodo	Cátodo			
Vertical ascendente e descendente	disco de grafite	disco de grafite	10	268	Doherty et al. (2015)
Vertical ascendente	Carvão ativado granular	Carvão ativado granular	15	852	Fang et al. (2015)
Vertical por batelada	grafite granular	tecido de carbono revestido com platina	-	320,8	Srivastava; Yadav; Mishra, (2015)

(continuação) Tabela 3: Comparação do desempenho de células combustíveis microbianas acopladas em *wetlands* construídos. (continua)

Modo de operação da WC-CCM	Eletrodos		Tamanho do eletrodo (cm)	Máxima densidade de potência (mW m ⁻³)	Referências
	Ânodo	Cátodo			
Vertical ascendente	Carvão ativado	Carvão ativado	30	93,0	Oon et al. (2016)
Vertical ascendente	Carvão ativado	Carvão ativado	15	184,75	Oon et al. (2017)

Fonte: Adaptado de Oon et al. (2017).

Diante das características apresentadas a respeito do funcionamento dos *Wetlands* construídos, das células combustíveis microbianas e dos resultados já obtidos da operação das duas tecnologias juntas, este trabalho visou realizar adaptações viáveis para a aplicação em sistemas brasileiros, visto que existem poucos trabalhos desenvolvidos na área. A união das duas tecnologias tem se mostrado vantajosa em questões ambientais e econômicas.

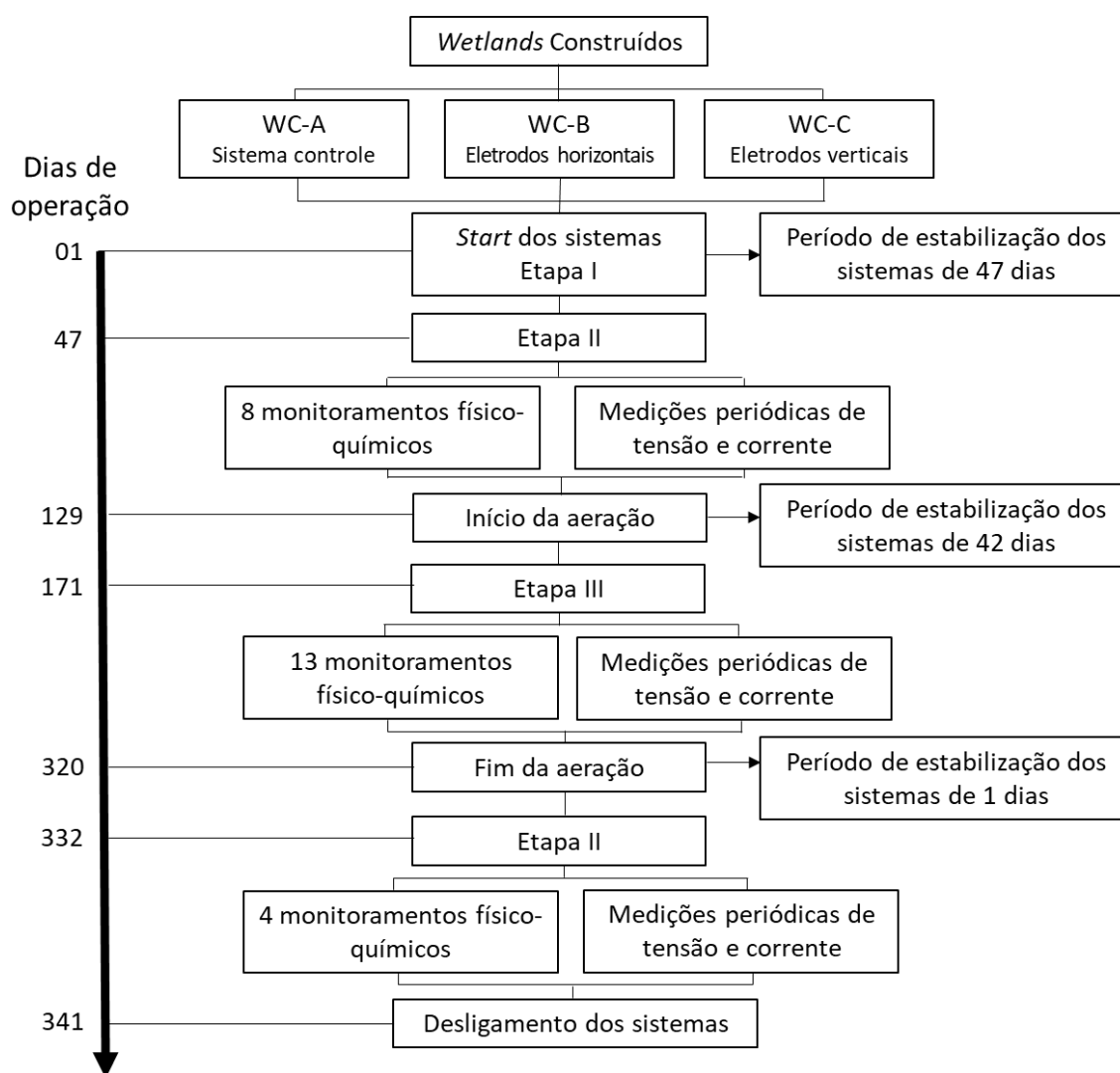
Portanto, a seguir serão descritas as metodologias de construção e operação dos sistemas de *wetlands* construídos com a célula combustível microbiana.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhadas as etapas de construção dos três sistemas de *Wetlands* construídos para tratamento de efluente doméstico com baixa concentração de matéria carbonácea (“esgoto fraco”), assim como a configuração das células combustíveis microbianas, operação e as metodologias de monitoramento e análises realizadas ao longo do projeto, com a finalidade de atingir os objetivos propostos.

O fluxograma exposto é uma representação sucinta do desenvolvimento das etapas, juntamente com uma linha cronológica de cada uma das atividades (Figura 5).

Figura 5: Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa juntamente com uma linha cronológica das atividades realizadas.



Fonte: autoria própria (2019).

4.1. LOCAL DE DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Curitiba, Sede Ecoville.

O município de Curitiba, capital do estado do Paraná está situado a uma elevação média de 935 m em relação ao mar e de acordo com a classificação climática Köppen a cidade possui clima temperado (Cfb), o qual é característico por apresentar verões amenos (ALVARES et al., 2013). Segundo dados do Instituto das Águas do Paraná houve precipitação de 1479,8 mm no ano de 2019.

4.2. APARATO EXPERIMENTAL

Foram construídos três sistemas de WC com diferentes configurações, visando quantificar a conversão de energia química em energia elétrica e avaliar as possíveis influências causadas pela inserção da célula combustível microbiana na qualidade do tratamento de esgoto.

O aparato experimental nomeado como WC-A é o sistema controle, ou seja, não recebeu a inserção de eletrodos, pois tem como finalidade representar o comportamento e a eficiência no tratamento de efluente doméstico de um sistema com as mesmas características construtivas e de operação, no entanto sem a presença de uma célula combustível microbiana.

Nos sistemas de WC-B e WC-C os eletrodos foram colocados nas posições horizontal e vertical, respectivamente. As informações detalhadas a respeito da configuração dos aparatos são apresentadas a seguir.

4.2.1. Configuração dos aparatos experimentais

Foram construídos três sistemas em escala de microcosmo (0,5 m x 0,4 m x 0,3 m), com área superficial de 0,2 m². Os sistemas foram confeccionados em caixas de polipropileno (PP) com volume total de 60 L e volume útil médio de 18,5 L.

O material filtrante utilizado nos sistemas foi a cerâmica vermelha (tijolo) sem prévia utilização, o qual foi colocado até a altura de 0,25 m em cada uma das caixas. A cerâmica foi quebrada em um moinho de bolas da marca Solab, modelo 36/120 da UTFPR Curitiba, câmpus Ecoville, a fim de que as arestas fossem arredondadas e não ocasionassem danos as macrófitas plantadas.

A granulometria média do material filtrante variou de 40 mm a 60 mm de comprimento e de 20 mm a 30 mm de largura. A medição foi definida de acordo com o relatado por Morais (2019), onde três alíquotas de 100 unidades de blocos cerâmicos

fracionados foram medidas com um paquímetro Mitutoyo. Os valores de volume útil e porosidade efetiva de cada um dos sistemas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 4: Volume útil e porosidade efetiva dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C.

Sistemas	Volume útil (L)	Porosidade (%)
WC-A	19,0	45
WC-B	18,0	46
WC-C	18,5	45

Fonte: Autoria própria (2019)

A diferença entre os volumes úteis e as porosidades deve-se ao fato da impossibilidade de assegurar que a cerâmica tenha dimensões idênticas em cada um dos sistemas, no entanto os resultados apresentaram valores muito próximos.

A alimentação dos sistemas foi realizada por encanamentos de 3/4 localizados na parte inferior que estão posicionados a 5,0 cm do fundo das caixas. Desta forma o afluyente entrava pela parte inferior do sistema com a tubulação em forma de H toda perfurada assentada ao fundo da WC e saía pela parte superior de forma subsuperficial, caracterizando fluxo vertical ascendente.

A tubulação utilizada para coleta do efluente estava localizada 0,1 m abaixo da borda superior da caixa de PP e estava coberta por material filtrante e macrófitas, impedindo que fosse formada lâmina livre de água nos sistemas.

Com a finalidade de realizar medições *in-situ* dos parâmetros oxigênio dissolvido (OD), potencial de oxirredução (POR) e temperatura, foi colocado em cada sistema dois pontos de medição, um superficial, localizado a 0,1 m da borda do sistema, e outro no fundo, inserida 0,03 m da base de cada sistema. O ponto de medição superficial estava na mesma altura da tubulação de saída do efluente e o ponto situado no fundo da caixa estava na mesma altura da tubulação de entrada do afluyente.

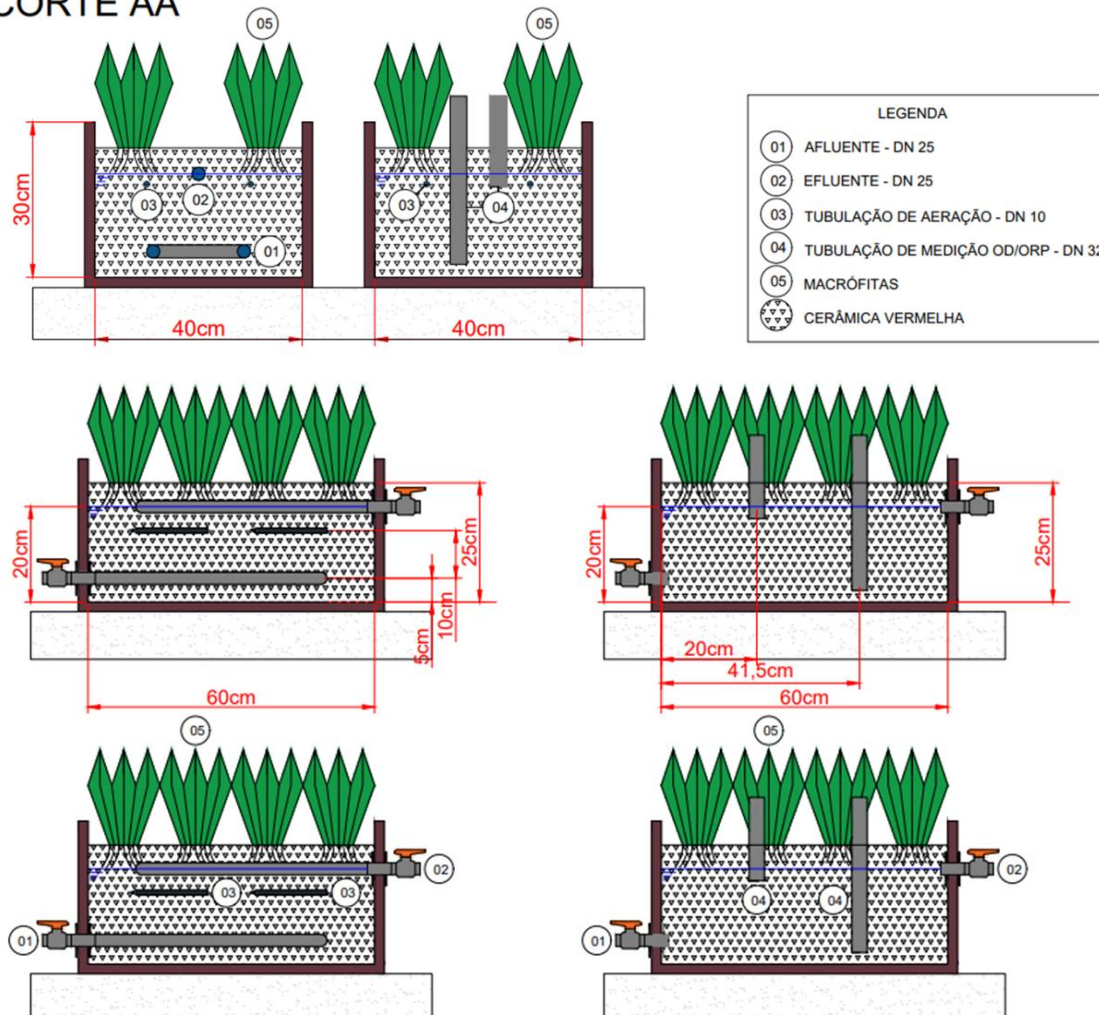
Próximo ao ponto de medição superficial e coleta do efluente (0,1 m de profundidade) foram inseridas em cada sistema duas mangueiras porosas da marca Boyu com 15 cm de comprimento, com a finalidade de promover a aeração subsuperficial. As mangueiras foram ligadas a um compressor de ar da marca *Yuting*, modelo ACO-007, com vazão de 90 L min⁻¹. Durante a etapa III, o compressor operou ininterruptamente. Foi utilizado um compressor para a aeração forçada dos três sistemas, portanto, estima-se que cada sistema recebeu injeção de 30 L min⁻¹ de ar, sendo dividido em duas mangueiras por unidade operacional.

Na Figura 6 é apresentado o esquema da configuração dos sistemas apresentado, vista em corte AA e BB. Vale salientar que a configuração construtiva dos

sistemas era igual, diferenciando-se apenas pela presença e posição dos eletrodos colocados.

Figura 6: Desenho esquemático da configuração dos sistemas em corte AA e BB.

CORTE AA



Fonte: Autoria própria (2020)

4.2.2. Cobertura vegetal

A macrófita aquática escolhida para ser utilizada nos sistemas foi a *Eichhornia crassipes*, conhecida popularmente como aguapé. Essa planta pode ser encontrada em abundância nos parques da cidade de Curitiba, principalmente naqueles que possuem contribuição de efluente sanitário clandestino, indicando com isso a boa adaptação dessa macrófita em ambientes impactados.

As plantas utilizadas neste trabalho foram coletadas no Parque Barigui e passaram por um período de adaptação de 2 semanas em uma caixa com 0,1 m³

alimentada com o afluente utilizado nos sistemas. Após esse período as plantas foram lavadas em água potável e transplantadas para cada sistema (4 unidades), correspondendo a uma densidade de 20 unidades por m².

Anteriormente ao transplante e após a adaptação, foi realizada medição do caule, folhas e raiz de cada uma das mudas. Após o transplante, semanalmente realizou-se verificação das plantas, a fim de observar necessidade de manejo ou de replantio das mudas. No entanto durante os 341 dias de operação foi necessário realizar apenas corte e retirada de folhas mortas.

As mudas de *Eichhornia crassipes* transplantadas para os sistemas e um exemplo das medições podem ser vistos na Figura 7.

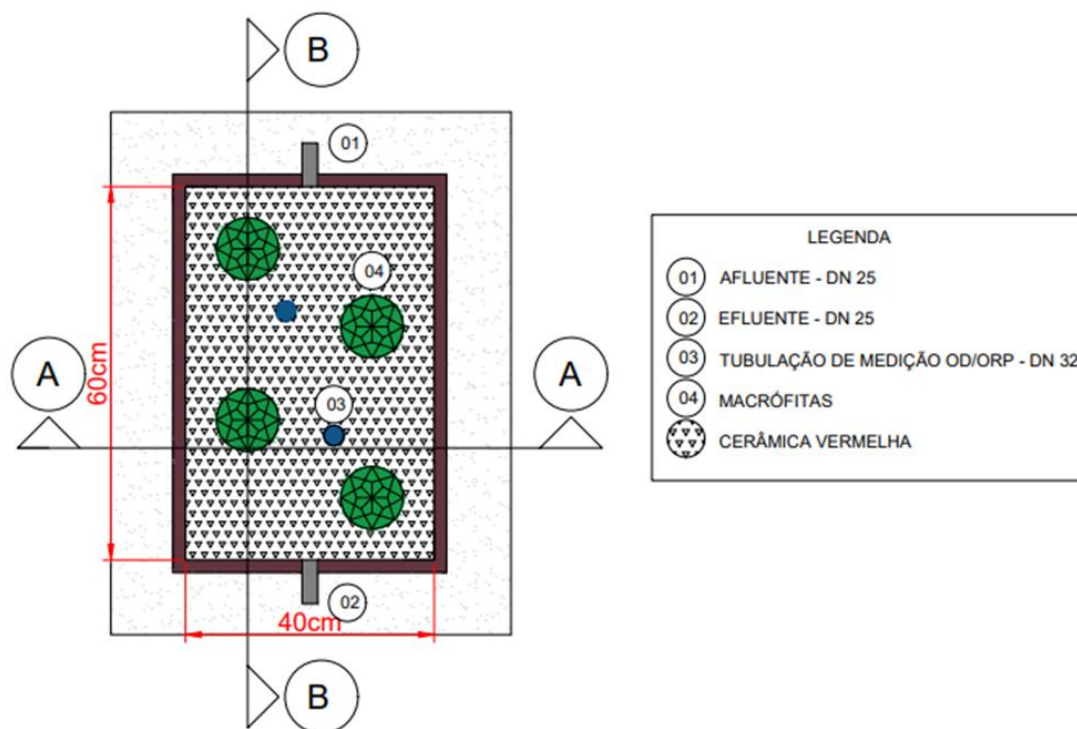
Figura 7: Registro do transplante da *Eichhornia crassipes* para os sistemas (a) e representação das medições realizadas na raiz (b) e caule (c).



Fonte: Autoria própria (2020)

Na Figura 8 é possível observar uma representação esquemática da vista superior dos sistemas após o transplante das mudas e a disposição em que foram colocadas.

Figura 8: Representação esquemática da vista superior dos sistemas após o transplante das plantas e disposição em que foram colocadas.



Fonte: Autoria própria (2020).

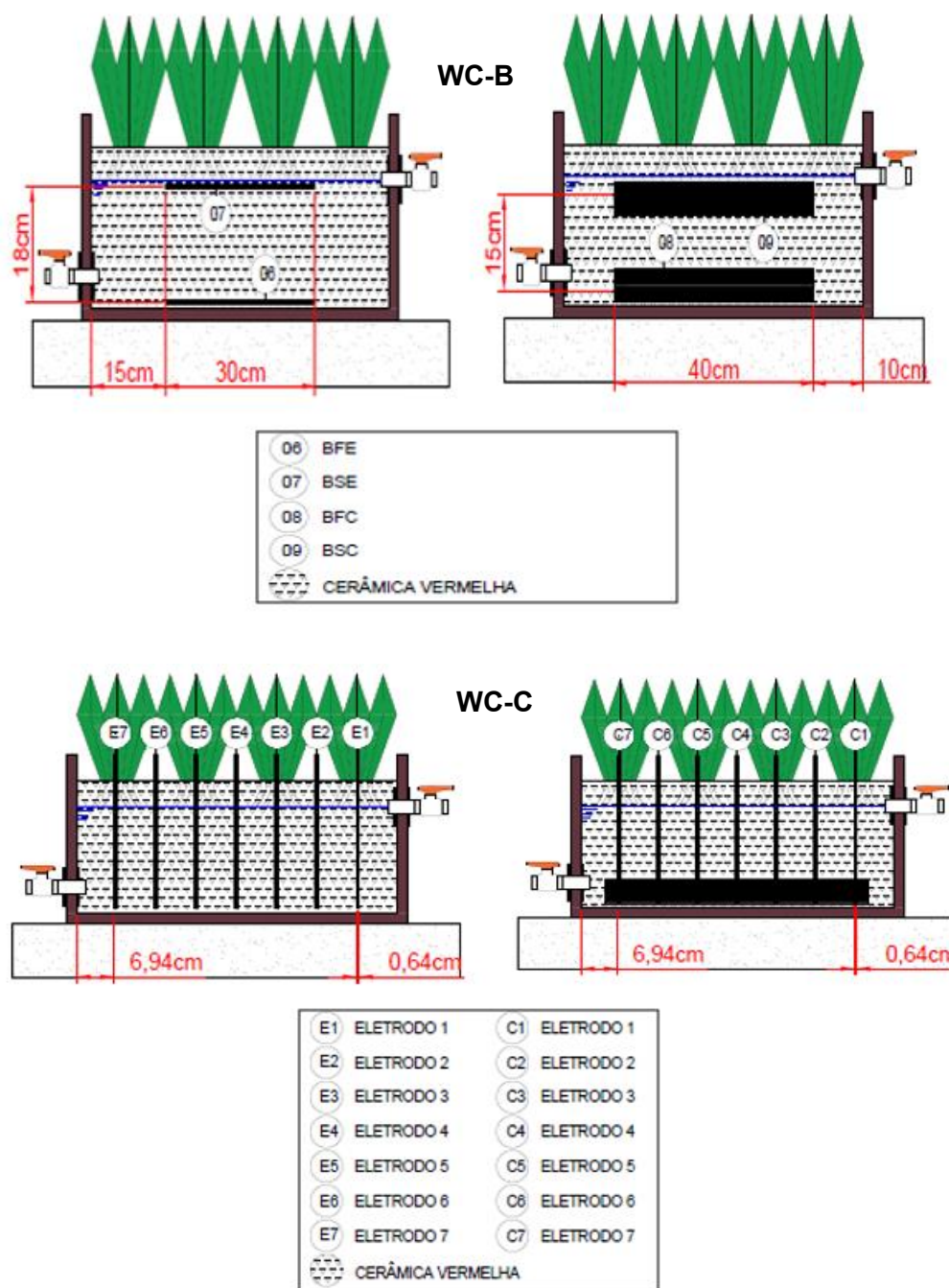
4.2.3. Eletrodos

Visando a recuperação de energia elétrica a partir das reações de oxirredução que ocorrem durante o tratamento de efluente sintético, foram inseridos eletrodos que atuaram como cátodos e ânodos nos sistemas WC-B (horizontal) e WC-C (vertical).

O material escolhido para os eletrodos foi o carvão, pois além de ser bom condutor o material não é corroído durante as reações que ocorrem nos sistemas, evitando que compostos indesejados sejam liberados no efluente.

A disposição dos eletrodos nos sistemas WC-B e WC-C podem ser vistas na Figura 9.

Figura 9: Representação da posição dos eletrodos dos sistemas WC-B e WC-C.



Fonte: Autoria própria (2020).

Foram inseridos no sistema WC-B quatro eletrodos: dois (BSE e BFE) constituídos apenas de uma haste de carvão, com comprimento de 30 cm e diâmetro de 0,64 cm, resultando em área superficial de 0,012 m² e dois (BSC e BFC) constituídos de haste de carvão e mais 450 g de carvão ativado da marca Norit® modelo 1240W, com 40 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, resultando em uma área superficial de

0,14 m². Os eletrodos BSE e BSC (B= sistema WC-B, S= superficial, E= haste de carvão e C= haste de carvão + carvão ativado) e foram posicionados na área superficial do sistema, e são os cátodos, já os eletrodos BFE e BFC foram posicionados ao fundo do sistema e são os ânodos do sistema.

Os eletrodos BSE e BFE (B= sistema WC-B, F= fundo, E= haste de carvão e C= haste de carvão + carvão ativado) foram envolvidos por um tubo PVC de 1" ou aproximadamente 25 mm para evitar a quebra do eletrodo quando colocado no sistema, já os eletrodos BSC e BFC tiveram a haste de carvão e o carvão ativados envoltos em um tecido de voil a fim de evitar a dispersão do carvão ativado granular dentro do sistema.

No sistema WC-C foram inseridos 14 eletrodos, onde 7 (E1 ao E7) foram dispostos de forma independente e vertical em um dos lados do sistema a uma distância média de 7 cm entre eles e 7 (C1 ao C7) foram colocados também de forma vertical na lateral oposta ao posicionamento dos demais, diferenciando-se pela interligação realizada com carvão ativado granular entre cada um dos eletrodos na parte inferior.

Os eletrodos E1 ao E7 possuíam comprimento de 30 cm e diâmetro de 0,64 cm, resultando em área superficial de 0,012 m² e o conjunto de 7 eletrodos interligados entre si (C1 ao C7) com 900 g de carvão ativado na marca Norit® modelo 1240W, resultaram em uma área superficial de 0,22 m².

4.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA

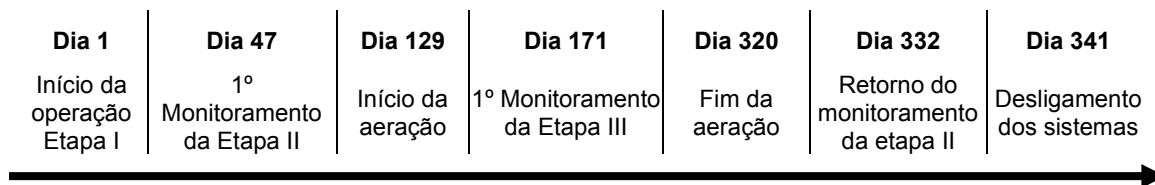
A operação dos sistemas foi dividida em três etapas. A primeira etapa é referente ao período da estabilização do sistema, com duração de 47 dias e não foi utilizada para verificar a eficiência do sistema, no entanto foram realizados 3 monitoramentos analíticos com a finalidade de obter valores preliminares da eficiência de tratamento dos sistemas.

Após o período de estabilização foi iniciada a Etapa II, onde o sistema operou por 82 dias sem aeração, neste período foram realizadas análises físico-químicas e medições de tensão e corrente. Posteriormente, foi iniciada a aeração nos sistemas, os quais ficaram no período de ambientação pelo período de 42 dias.

A Etapa III de monitoramento foi iniciada após esse período e durou 149 dias, onde foram realizados monitoramentos físico-químicos e medições de tensão e corrente periódicas. Posteriormente a conclusão dessa etapa, foi realizado o desligamento do sistema de aeração e depois de 12 dias de aclimação a etapa II foi retomada, a fim de complementar os resultados obtidos preteritamente.

O detalhamento de cada uma das etapas em forma de linha do tempo pode ser visto na Figura 10.

Figura 10: Linha do tempo da descrição das etapas de operação dos sistemas.



Fonte: Autoria própria (2020).

4.3.1. Caracterização do afluente

Inicialmente, para realizar a alimentação dos sistemas de *wetlands* construídos, foi utilizada a água de um córrego existente próximo ao Laboratório de Saneamento da UTFPR, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

A escolha desta água residuária é justificada pela similaridade das características físico-químicas em relação aos esgotos sanitários de baixa concentração (“fracos”), conforme classificação de Metcalf e Eddy (2016).

Para captação foi necessário construir uma pequena represa, para coletar a água do córrego. Assim, a água foi conduzida até uma caixa de equalização com capacidade de 3000 litros, mediante o uso de uma bomba submersa de água da marca Ferrari, modelo XKS-401 PW. O bombeamento foi realizado em média 3 vezes por semana no horário entre 18h30 e 20h00, a fim de coletar um efluente com características físico-químicas dentro da classificação proposta.

A utilização do efluente proveniente do córrego foi feita no mês de janeiro 2019, a partir do dia 02 de fevereiro até o fim do período de estabilização dos sistemas foi utilizado efluente sintético para a alimentação dos sistemas, devido a baixa concentração de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO ($>20,0 \text{ mg L}^{-1}$) que foi observada.

Para acelerar o processo de estabilização, 10 dias após a partida dos sistemas foram inseridos 900 ml de inóculo em cada sistema. O lodo utilizado foi proveniente de um reator anaeróbio de uma ETE situada na cidade de Curitiba-PR.

Na Tabela 4 é apresentada a composição química do efluente sintético utilizado na alimentação dos WC. A composição foi adaptada de Torres (1992), para que as características físico-químicas estivessem adequadas a classificação de Metcalf & Eddy (2016) para esgoto doméstico “fraco”.

Tabela 5: Composição do efluente sintético simulando esgoto sanitário “fraco”

Substância	Quantidade para 1 L (g)
Extrato de carne	0,06
Amido Solúvel PA (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	0,01
Farinha de trigo	0,2
Sacarose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	0,0175
Cloreto de Amônio PA – ACS (NH ₄ Cl)	0,038
Cloreto de sódio (NaCl)	0,25
Cloreto de Magnésio PA (CaCl ₂)	7 x 10 ⁻³
Fosfato de Potássio Mono. PA – ACS (KH ₂ PO ₄)	0,0132
Bicarbonato de Sódio PA – ACS (NaHCO ₃)	0,15

Fonte: Adaptado de Torres (1992)

4.3.2. Alimentação dos sistemas

A alimentação dos sistemas foi realizada de forma contínua em sentido vertical ascendente com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 h e saída do efluente de forma subsuperficial. O afluente (esgoto sanitário sintético) foi bombeado para cada um dos *wetlands* por bombas dosadoras ProMinent, modelo *Concept plus*, com vazão nominal de 5,2 L h⁻¹, a partir de um reservatório de armazenamento em Polipropileno (PP) de 250 L. Este reservatório foi alimentado duas vezes por semana com esgoto sanitário “fraco” (DQO < 250 mg L⁻¹) de acordo com classificação de Metcalf & Eddy (2016).

4.4. MONITORAMENTO DOS SISTEMAS

Os monitoramentos dos sistemas ocorreram em duas etapas: etapa II (período em que os sistemas foram operados sem a presença de aeração) e etapa III (período em que os sistemas receberam aeração forçada). Em cada uma das etapas foram realizados monitoramentos da qualidade do efluente através de análises físico-químicas e medições de conversão de energia química em energia elétrica mediante a aferição da corrente e tensão.

A etapa II contou com a realização de 12 monitoramentos analíticos e a etapa III com 13 monitoramentos analíticos. Em cada um dos monitoramentos foram realizadas

coletas de amostra afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C. As medições de corrente e tensão foram realizadas diariamente durante a operação dos sistemas.

4.4.1. Monitoramento do tratamento do efluente

As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento da UTFPR – Campus Curitiba, sede Ecoville de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON et al., 2005).

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros avaliados, métodos de análise, número do método e respectivas referências. As análises de DQO foram realizadas em duplicata, as demais em uniplicata.

Tabela 6: Parâmetros analisados e metodologia adotada para cada um.

Parâmetros	Método de análise	Número do método	Referência
T (°C)	-	-	-
pH	Potenciométrico	4500-H*B	Eaton et al. (2005)
POR (mV)	Potenciométrico	2580 POR	Eaton et al. (2005)
Turbidez (UNT)	Nefelométrico	2130 B	Eaton et al. (2005)
OD (mg L ⁻¹)	Polarográfico	4500-O B	Eaton et al. (2005)
DQO (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220 D	Eaton et al. (2005)
NTK (mg L ⁻¹)	Titulométrico	4500-N _{org} B	Eaton et al. (2005)
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	Titulométrico	4500-NH ₃ D	Eaton et al. (2005)
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	Colorimétrico	4500-NO ₂ ⁻ B	Eaton et al. (2005)
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Colorimétrico	4500-NO ₃ ⁻ E	Eaton et al. (2005)
P-PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500-P I	Eaton et al. (2005)

Legenda: T = temperatura; pH = Potencial Hidrogeniônico; OD = Oxigênio dissolvido; DQO = Demanda química de oxigênio; NTK = Nitrogênio total Kjeldahl; NH₄⁺ = Nitrogênio amoniacal; NO₂⁻ = Nitrito; NO₃⁻ = Nitrato; P total = Fósforo total.

4.4.2. Monitoramento da conversão de energia

Inicialmente para a realização das medições de tensão foram escolhidas as combinações de eletrodos que apresentaram maior tensão em cada um dos sistemas WC-B (BSE-BFC) e WC-C (E7-C4), essas medições foram realizadas com a utilização de um multímetro da Foxlux modelo FX-MD durante o período de 15 de janeiro de 2019 ao dia 20 de dezembro de 2019.

A partir do dia 18 de setembro de 2019 as medições com o multímetro passaram a ser realizadas em todas as combinações de eletrodos dos sistemas WC-B e WC-C. Neste período foram realizadas aferições de tensão e corrente, utilizando uma resistência de 1 Ω .

Devido as medições com o multímetro serem pontuais, foi desenvolvido um sistema de aquisição de dados em tempo real que operou mediante o uso de placas de interface do Arduino®. Inicialmente (do dia 28 de agosto ao dia 21 de novembro de 2019) foram ligados ao sistema o par de eletrodos BFE e BSC situados no sistema WC-B. A partir do dia 22 de novembro de 2019 os eletrodos BSC e BFC do sistema WC-B e os eletrodos E4 e E7 independentes foram ligados ao eletrodo C4 do sistema interligado de eletrodos do sistema WC-C, os quais foram adicionados ao sistema de captação de dados.

A Tabela 6 apresenta de forma resumida cada uma das fases de medição de tensão e corrente realizadas, as técnicas utilizadas, a combinação de eletrodos e as datas em que foram realizadas as medidas.

Tabela 7: Fases de medição de tensão e corrente ao longo da operação dos sistemas WC-B e WC-C

	Período	Combinação de eletrodos		Instrumento de medição	Medição	Resistência utilizada
		WC-B	WC-C			
Fase 1	15/01/2019 a 18/09/2019 Etapa II e III	BSE-BFC	E7-C4	Multímetro	Tensão	-
Fase 2	18/09/2019 a 20/12/2019 Etapa III	BSE-BFE BSE-BSC BSE-BFC BSC-BFE BSC-BFC BFC-BFE	E1-C4 E2-C4 E3-C4 E4-C4 E5-C5 E6-C6 E7-C7	Multímetro	Tensão e Corrente	1 Ω
Fase 3	28/08/2019 a 21/11/2019 Etapa II e III	BSC-BFE	-	Arduíno	Tensão e Corrente	1000 Ω
Fase 4	22/11/2019 a 20/12/2019 Etapa III	BSC-BFE BSC-BFC	E4-C4 E7-C4	Arduíno	Tensão e Corrente	1000 Ω

Fonte: autoria própria (2020)

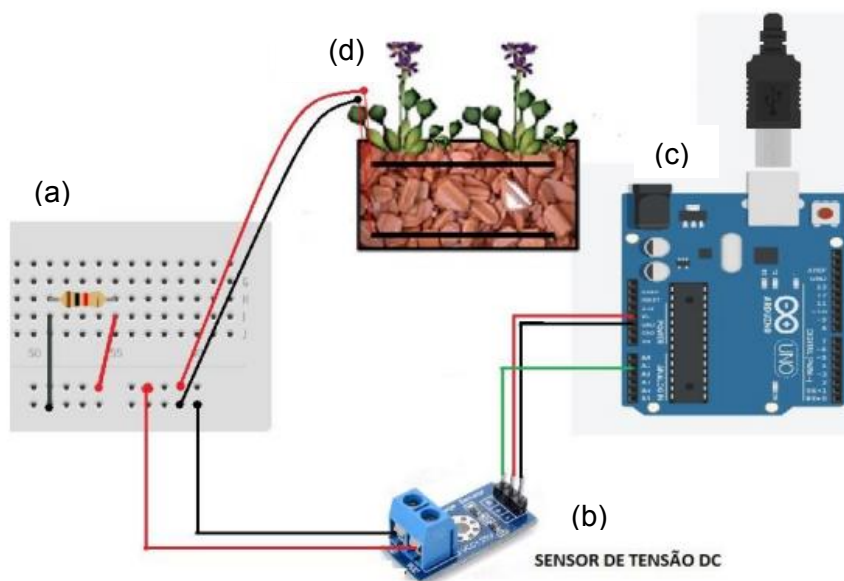
O sistema foi desenvolvido para aquisição de dados de tensão e corrente e mediante a utilização da ferramenta PLX-DAQ® foi possível organizar os dados em forma de planilha eletrônica. Para desenvolvimento do sistema citado fez-se necessária a utilização de uma protoboard de 830 furos, um resistor fixo de ¼ de Watts que possui

resistência de 1000 Ohms, um módulo sensor de tensão contínua e uma placa Arduino Uno R3.

Semanalmente, os dados obtidos foram conferidos com os valores obtidos mediante a medição pontual realizada com multímetro. A qual foi realizada em todas as combinações de eletrodos dos sistemas WC-B e WC-C até o encerramento da operação.

O sistema foi programado de acordo com a configuração apresentada na Figura 11. Onde a letra A representa a protoboard utilizada, a letra B é referente ao sensor de tensão adotado, a letra C é a placa Arduino e a letra D é a representação dos sistemas de WC-B e WC-C em que os eletrodos estão inseridos e ligados ao sistema de aquisição de dados.

Figura 11: Desenho esquemático do circuito eletrônico: (a) protoboard; (b) sensor de tensão; (c) placa Arduino e (d) representação esquemática dos sistemas WC-B e WC-C



Fonte: Adaptado de Santos et al. (2019)

O período de aquisição de dados automatizado não coincidiu com o período total de análises, no entanto entre os dias 28 de agosto a 20 de dezembro de 2019 o sistema captou medições de tensão e corrente a cada minuto, resultando em 115 dias de operação e 128.160 dados obtidos.

A parte lógica do sistema foi programada em linguagem C e utilizou-se o ambiente de desenvolvimento integrado do arduino executado em um computador. A programação utilizada pode ser vista no Apêndice I.

4.5. ESTATÍSTICA

Estatísticas descritivas foram utilizadas para avaliar os dados experimentais obtidos dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C quanto às análises físico-químicas de matéria orgânica em termos de DQO, NTK, N-Amon, Nitrito, Nitrato e P durante a etapa II e etapa III, diferenciadas pela intensificação do tratamento por meio da utilização de aeração forçada. Foram também avaliados os dados referentes a obtenção de energia elétrica convertida nos sistemas WC-B e WC-C.

O teste de *Shapiro-Wilk* foi aplicado para verificar a normalidade dos resultados. Para os resultados paramétricos foi realizado o teste ANOVA, com a aplicação do pós teste de *Tukey* para os resultados significantes ($p > 0,05$). Para os resultados não paramétricos foi aplicado o teste de *Kruskal-Wallis*, com a utilização do pós teste *Student-Newman-Keuls* para verificação da diferença significativa entre os sistemas estudados.

As hipóteses adotadas para a análise dos resultados físico-químicos na etapa II foram:

H0: Não há diferença de eficiência de tratamento entre os sistemas WC-B e WC-C (os quais possuem CCM) e o sistema controle WC-A.

H1: Há diferença de eficiência de tratamento entre os sistemas WC-B e WC-C (os quais possuem CCM) e o sistema controle WC-A.

As hipóteses adotadas para a análise dos resultados físico-químicos na etapa III foram:

H0: Não há diferença de eficiência de tratamento entre os sistemas WC-B e WC-C (os quais possuem CCM) e o sistema controle WC-A.

H1: Há diferença de eficiência de tratamento entre os sistemas WC-B e WC-C (os quais possuem CCM) e o sistema controle WC-A.

As hipóteses adotadas para a avaliação dos resultados físico-químicos obtidos entre a etapa II e etapa III foram:

H0: Não há diferença na eficiência de tratamento entre a etapa I e a etapa II.

H1: Há diferença na eficiência de tratamento entre a etapa I e a etapa II.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises físico-químicas obtidas ao longo da operação dos sistemas e as variações das condições operacionais, assim como a medição de eletricidade nas mesmas condições. Os resultados e discussões serão apresentados nos seguintes subitens: monitoramento prévio dos sistemas, avaliação dos WCs e geração de eletricidade.

5.1. MONITORAMENTO PRÉVIO DOS SISTEMAS

O período de estabilização dos sistemas foi iniciado no dia 14 de janeiro de 2019 e teve duração de 47 dias. Neste período o sistema não recebeu aeração forçada e foi operado com TDH de 24 h.

Inicialmente, no período de 14 de janeiro a 17 de fevereiro de 2019 o sistema foi alimentado com o efluente do córrego que passa dentro da área de estudo, no entanto, devido à baixa concentração de matéria orgânica carbonácea, a partir do dia 18 de fevereiro os sistemas passaram a receber efluente sintético.

Durante a etapa I de estabilização foram realizados três monitoramentos, onde o primeiro foi feito durante a alimentação dos sistemas com o efluente do córrego e os outros dois foram realizados após o início da suplementação. Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos nos três monitoramentos analíticos realizados durante o período de estabilização.

Tabela 8: Média dos resultados obtidos durante os três monitoramentos realizados no período de estabilização dos sistemas.

Parâmetros	1º Monitoramento (01/02/2019)				2º Monitoramento (19/02/2019)				3º Monitoramento (26/02/2019)			
	Afluente do córrego				Afluente suplementado							
	Afl	WC-A	WC-B	WC-C	Afl	WC-A	WC-B	WC-C	Afl	WC-A	WC-B	WC-C
Temperatura do Líquido (°C)	19,0	18,4	18,2	18,0	21,0	20,5	20,5	20,4	20,5	19,7	20,0	19,3
pH	7,63	7,41	7,57	7,44	7,08	7,09	7,31	7,30	6,57	7,21	7,14	7,33
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	0,59	0,36	0,30	0,33	-	-	-	-	0,35	0,24	0,40	0,45
POR (mV)	121	119	112	113	-	-	-	-	-10	-44	-33	-43
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	271	237	264	256	771	286	561	649	812	717	762	612
Turbidez (UNT)	-	-	-	-	11,6	1,04	4,11	6,45	12,3	14,4	12,2	9,11
DQO bruta (mg L ⁻¹)	67	12	14	9	146	19	36	59	261	118	160	38
% Remoção de DQO	NA	81	79	86	NA	87	75	60	NA	55	39	85
Fósforo Total (mgPO ₄ ³⁻ L ⁻¹)	0,61	2,37	0,64	0,59	9,07	0,57	1,00	2,06	10,36	2,11	3,40	1,04
% Remoção de Fósforo		*	*	*	NA	94	89	77	NA	80	67	90
NTK (mgN-NTK L ⁻¹)	14,96	6,56	8,70	7,92	24,72	9,82	15,72	18,50	27,32	17,5	19,4	14,18
% Remoção de NTK		56	42	47	NA	60	36	25	NA	36	29	48
N-amon (mgN-NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	11,58	3,54	7,28	5,74	14,18	5,82	10,64	12,3	18,62	12,66	14,3	10,4
% Remoção de N-amon		69	37	50	NA	59	25	13	NA	32	23	44
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	0,724	1,152	0,542	0,735	0,028	0,466	0,359	0,552	0,022	0,073	0,030	0,162
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	5,72	9,07	5,64	7,21	6,06	6,87	4,95	6,10	7,91	2,78	3,82	1,56

Legenda: pH: potencial hidrogeniônico; POR: Potencial de oxirredução; DQO: Demanda química de oxigênio; NTK: Nitrogênio total Kjeldahl; N-amon: Nitrogênio amoniacal; Afl: Afluente; *: Não houve remoção.

Durante o período de estabilização dos sistemas, a temperatura do líquido variou de 18,0 °C a 21,0 °C, de acordo com as medições feitas *in loco*. Segundo Kadlec e Wallace (2009) a faixa ótima de crescimento microbiano se dá entre 25,0 °C a 35,0 °C e podem ser fator limitante para remoção da matéria orgânica carbonácea e nitrogenada. A faixa de temperatura em que os sistemas operaram esteve fora da faixa ideal para o crescimento bacteriano.

O pH variou na faixa de 6,5 a 7,5 e está na faixa observada em esgotos sanitários (JORDÃO E PESSOA, 2005). Esses valores favorecem os processos de nitrificação e desnitrificação realizado por bactérias, favorecendo a remoção de nitrogênio por microorganismos (KADLEC E WALLACE, 2009).

Foram realizadas medições de oxigênio dissolvido *in loco* no primeiro e terceiro monitoramento da etapa I e os valores médios observados nos três sistemas resultaram de 0,24 mgO₂ L⁻¹ a 0,59 mgO₂ L⁻¹.

Os valores de POR decresceram ao longo do período de estabilização do sistema. Na medição realizada no primeiro monitoramento (01/02/2019) os valores ficaram entre 112 mV e 121 mV, o que indica ambiente aeróbio. No entanto, as concentrações de oxigênio estavam abaixo de 1,0 mgO₂ L⁻¹ em todas as medições. Na medição realizada na terceira campanha (26/02/2019) os valores diminuíram e ficaram na faixa de -44 mV a -10 mV, indicando ambiente anóxico em coerência com as concentrações de OD encontradas que variaram de 0,24 a 0,45 mgO₂ L⁻¹.

A diminuição nos valores do potencial de oxirredução já era esperada, pois ao longo do funcionamento dos sistemas o oxigênio presente no meio foi consumido pelas bactérias e, ao mesmo tempo, com o aumento da disponibilidade de matéria orgânica carbonácea as bactérias anaeróbias tinham condição de se desenvolver no meio.

Os valores de condutividade elétrica indicam a quantidade de íons presente no meio, o qual se dissocia em cátions e ânions e indica a condutância elétrica no meio aquoso mediante a presença de substâncias dissolvidas (LIBÂNIO, 2005). Enquanto os sistemas eram alimentados pela água do córrego (1º Monitoramento) foi observada menor condutividade elétrica (257 mS cm⁻¹) do que nos valores observados nas campanhas em que se utilizou o efluente sintético (646 mS cm⁻¹), indicando que houve maior quantidade de íons no efluente sintético do que na água do córrego.

Outros parâmetros que também apresentaram valores menores na primeira campanha foram: DQO, NTK, N-amon, nitrato e fósforo. O nitrito foi encontrado em maior concentração na água do córrego do que no afluente sintético. Tais valores corroboraram positivamente na escolha da utilização do efluente sintético, uma vez que as concentrações dos compostos em questão estavam abaixo da faixa para esgoto fraco.

A turbidez foi medida no segundo e terceiro monitoramento, no entanto não foi possível verificar uma tendência de comportamento, pois os valores apresentados no segundo monitoramento indicaram diminuição na turbidez nos três sistemas, enquanto no terceiro monitoramento foi constatado aumento na turbidez no sistema WC-A, a manutenção do mesmo valor no sistema WC-B e uma leve diminuição no sistema WC- C.

Pelo fato de haver baixa concentração de matéria orgânica carbonácea e nutrientes, a alimentação do sistema começou a ser realizada com o esgoto sintético, para que as características do efluente estivessem de acordo com os valores característicos de esgoto fraco estabelecido por Metcalf e Eddy (2016).

Os valores indicados são de 250 mg L⁻¹ de DQO, 20 mg L⁻¹ de NTK, 12 mg L de N-amon e 4 mg L⁻¹ de fósforo (METCALF E EDDY, 2016). Pode-se observar que na terceira campanha realizada todos os parâmetros citados estão de acordo com o esperado, com exceção do fósforo que apresentou concentração de 10 mg L⁻¹, indicando esgoto de concentração média (METCALF E EDDY, 2016).

Demais autores (OON et al., 2015, 2017; WANG et al., 2017) que utilizaram o esgoto sintético em células combustíveis microbianas acopladas em *wetlands* construídos, optaram por utilizar uma formulação que se enquadraria em um esgoto médio, uma vez que a DQO apresentou média de 400 mg L⁻¹.

Portanto, diante dos resultados obtidos no período de estabilização dos sistemas e após a realização dos ajustes necessários para melhor funcionamento do aparato experimental, foram iniciadas as campanhas de monitoramento do sistema com as variações operacionais pré-definidas.

5.2. AVALIAÇÃO DOS WCS

A etapa II operacional dos sistemas, a qual foi realizada sem a aeração forçada, ocorreu nos períodos de 01 de março a 21 de maio de 2019 e entre o dia 11 de novembro e 20 de dezembro de 2019. Foram realizadas durante o primeiro período 8 monitoramentos e no segundo período foram realizados 4 monitoramentos complementares, ambos com análises físico-químicas e medições de tensão e corrente nos sistemas WC-B e WC-C. Foi necessário realizar a complementação dos monitoramentos, a fim de validar os resultados de tensão e corrente após a implementação do sistema de aquisição de dados automatizado.

Entre o período de 03 de julho a 29 de novembro de 2019 foi realizada a etapa III de monitoramento, a qual estava submetida a aeração forçada. Durante esse período

foram realizados 13 monitoramentos com análises físico-químicas e medições de tensão e corrente nos sistemas WC-B e WC-C.

Durante todo o período operacional, o tempo de detenção hidráulico foi de 24 h, resultando na carga orgânica média afluyente de $25 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ na primeira etapa e de $15 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ na segunda etapa, em termos de DQO.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de média aritmética (x), desvio padrão (DP), valores mínimos (Mín) e máximos (Máx) obtidos durante os monitoramentos do sistema controle (WC-A), do sistema com eletrodos em posição horizontal (WC-B) e do sistema com eletrodos em posição vertical (WC-C) nas campanhas sem aeração (etapa II) e com aeração (etapa III) para as medições de temperatura do líquido, oxigênio dissolvido (OD) e potencial de oxirredução (POR) realizados *in loco*.

Tabela 9: Medições realizadas *in loco* nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C de parâmetros físico-químicos na operação dos sistemas com e sem aeração.

	Parâmetros	Afl	WC-A		WC-B		WC-C		
			AS	AF	BS	BF	CS	CF	
Etapa II (sem aeração)	T (°C)	X	20,1	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
		DP	0,7	1,5	1,6	1,6	1,7	1,6	1,7
		Mín	19,4	18,1	18,0	17,8	17,3	17,7	17,1
		Máx	22,3	23,3	23,8	23,4	23,5	23,2	23,6
		n	12	12	12	12	12	12	12
	OD (mg L ⁻¹)	X	0,22	0,24	0,27	0,30	0,22	0,24	0,21
		DP	0,16	0,16	0,19	0,20	0,13	0,17	0,12
		Mín	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05
		Máx	0,54	0,50	0,56	0,65	0,41	0,51	0,44
		n	12	12	12	12	12	12	12
	POR (mV)	X	-79,8	-59,8	-72,0	-89,7	-84,6	-85,3	-90,0
		DP	7,9	18,1	16,2	22,7	22,9	24,5	22,9
		Mín	-98,00	-111,00	-94,00	-120,00	-114,00	-118,00	-129,00
		Máx	-69,00	-36,00	-43,00	-48,00	-40,00	-34,00	-53,00
		n	12	12	12	12	12	12	12
Etapa III (com aeração)	T (°C)	X	19,6	20,5	20,1	19,7	19,6	20,1	19,9
		DP	2,3	4,0	3,8	3,7	3,8	4,0	4,0
		Mín	13,6	13,0	12,4	12,6	12,3	12,9	12,3
		Máx	22,4	25,4	25,1	24,2	24,1	24,7	24,4
		n	13	13	13	13	13	13	13
	OD (mg L ⁻¹)	X	0,30	0,45	0,11	1,12	0,42	0,26	0,10
		DP	0,65	0,30	0,05	0,82	0,40	0,12	0,05
		Mín	0,04	0,10	0,04	0,17	0,07	0,06	0,04
		Máx	2,54	1,27	0,26	2,88	1,15	0,49	0,23
		n	13	13	13	13	13	13	13
	POR (mV)	X	6,8	72,9	35,0	72,3	30,5	57,8	-19,1
		DP	34,2	75,7	41,8	70,2	33,3	72,0	36,3
		Mín	-44,0	-43,0	-17,0	-29,0	-8,0	-49,0	-100,0
		Máx	81,0	193,0	135,0	182,0	100,0	182,0	41,0
		n	13	13	13	13	13	13	13

Legenda: T: Temperatura do líquido no sistema; OD: Oxigênio dissolvido; POR: Potencial de oxirredução; n: número de amostras; Afl: Afluyente; AS: ponto de medição superficial do sistema WC-A; AF: Ponto de medição no fundo do sistema WC-A; BS: Ponto de medição superficial do

sistema WC-B; BF: Ponto de medição no fundo do sistema WC-B; CS: Ponto de medição superficial do sistema WC-C; CF: Ponto de medição no fundo do sistema WC-C; X: Média aritmética; DP: Desvio padrão; Mín: Valor mínimo; Máx: Valor máximo.

A medição superficial corresponde à altura de 5,0 cm abaixo do nível d'água e a medição no fundo é referente à altura de 3,0 cm acima do fundo da caixa.

Durante a campanha sem aeração, que ocorreu no verão, as temperaturas das amostras coletadas variaram na faixa de 17,0 °C a 24,0 °C e durante a campanha com aeração, que ocorreu entre o outono e o inverno, as temperaturas variaram na faixa de 12,0 °C a 19,0 °C.

Corbella et al. (2015) observaram a mesma faixa de temperatura durante o período em que avaliaram a produção de eletricidade em um sistema *wetland* horizontal alimentado por efluente doméstico tratado previamente por reator tipo UASB, onde foi apresentada maior potência nos meses em que a temperatura esteve entre 16°C e 26°C.

Segundo Sezerino et al. (2015) a faixa de temperatura ótima para o desenvolvimento de bactérias é de 25,0 °C a 35,0 °C. Portanto, tanto no verão quanto no inverno as temperaturas observadas nos sistemas resultaram inferiores à faixa recomendada, o que pode ser um fator limitante para os processos biológicos ocorridos nos *wetlands*.

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) obtidos nos sistemas variaram de 0,04 mg O₂ L⁻¹ e 0,65 mg O₂ L⁻¹ durante a etapa II e durante a etapa III ficaram entre 0,04 mg O₂ L⁻¹ e 2,88 mg O₂ L⁻¹. Os valores observados durante a etapa III evidenciaram a influência da inserção de aeração forçada nos sistemas.

Quando comparados os valores de OD entre as duas condições operacionais a que os sistemas foram submetidos, é possível verificar que houve diferença significativa entre as medições realizadas na superfície do sistemas WC-A (p=0,0442), na superfície do sistema WC-B (p=0,0098) e no fundo do sistema WC-C (p=0,071). Foi observada diferença significativa entre os sistemas quando submetidos a mesma condição operacional. Estatisticamente houve diferença significativa entre os sistemas WC-A e WC-C quando comparados ao sistema WC-B.

Valores similares foram observados por Fang et al (2013), onde em um reator com altura de 45,0 cm e 12,4 L de volume útil manteve média de OD de 0,24 mg L⁻¹ na altura de 0 a 30 cm, em um sistema operado de forma contínua com fluxo vertical ascendente e tempo de detenção hidráulica de 48 h, plantado com *Ipomoea aquatica* para o tratamento de corante azo vermelho X-3B.

Nos sistemas de CCM a presença de oxigênio no cátodo e a ausência no ânodo são de extrema importância, uma vez que o oxigênio age comoceptor de elétrons no cátodo fazendo com que haja oxidação no eletrodo e redução no ânodo, por

consequência a existência de uma zona aeróbia e zona anaeróbia geram diferença de potencial (DDP) entre o cátodo e ânodo, resultando na geração de tensão no sistema (ZHAO et al., 2013).

Com base nos valores do potencial de oxirredução (POR), juntamente com os valores de OD, os sistemas podem ser classificados de modo geral como anóxicos. Segundo Von Sperling (1996) valores de POR entre -100 mV e 100 mV caracterizam condição anóxica, o que pode ser confirmado com as baixas concentrações de oxigênio, as quais apresentaram valores inferiores a $2,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e segundo Metcalf e Eddy, 2005 é um indicativo de ambiente anóxico.

Tal característica foi verificada nas duas alturas de medição, ou seja, na leitura subsuperficial (5,0 cm abaixo da superfície) onde os valores ficaram entre -59,8 mV e -89,7 mV na etapa II e na etapa III ficaram entre 57,8 mV e 72,9 mV e na leitura no fundo do aparato experimental (20,0 cm abaixo da superfície) em que os valores da etapa II ficaram entre -90,0 mV e -72,0 mV e na etapa III ficaram entre -19,1 mV e 30,5 mV. Embora os valores observados estejam enquadrados na classificação de ambientes anóxicos é possível observar uma tendência à anaerobiose durante a etapa II e à aerobiose durante a etapa III, quando avaliados os valores de máximos e mínimos obtidos.

Segundo Corbella et al. (2014), para obter melhor densidade de potência é necessário haver diferença entre os gradientes de potencial redox. Portanto, esse pode ter sido um fator limitante deste estudo, uma vez que a variação média de POR entre zona anódica e catódica durante a etapa II foi de 5 mV nos sistemas WC-B e WC-C e durante a etapa III foi de 37 mV no sistema WC-B e de 76 mV no sistema WC-C.

Para um experimento realizado em uma *wetland* de fluxo subsuperficial, alimentado com efluente doméstico em fluxo contínuo e com alturas de medições de POR de 5,0 cm, 15,0 cm e 25,0 cm de profundidade, foram obtidos valores de diferença de gradiente redox de até 490 mV entre as alturas (CORBELLA et al., 2014).

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas no mesmo período das medições já apresentadas contendo a média aritmética (\bar{x}), desvio padrão (DP), valores mínimos (Mín) e máximos (Máx) obtidos para os parâmetros de pH, Condutividade, Turbidez, DQO, série Nitrogenada e Fósforo durante as etapas II e III, respectivamente.

Tabela 10: Resultados obtidos das análises realizadas nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C de parâmetros físico-químicos na operação dos sistemas sem aeração (etapa I).

Parâmetros	n	Afluyente				WC-A				WC-B				WC-C			
		X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx
pH	12	6,7	0,5	5,4	7,3	7,2	0,4	6,7	7,9	7,3	0,4	6,7	8,2	7,2	0,4	6,6	8,2
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	12	828	108	651	1079	816	96	579	950	808	90	588	925	825	100	637	992
Turbidez (UNT)	12	19	12	6	52	18	9	7	44	21	8	9	35	9	22	8	36
DQO bruta (mg L ⁻¹)	12	247	122	128	538	78	44	22	166	71	43	31	150	63	28	36	138
% Remoção de DQO	-	-	-	-	-	66	-	-	-	70	-	-	-	72	-	-	-
Fósforo Total (mgPO ₄ ⁻³ L ⁻¹)	12	9,7	1,2	7,5	12,1	4,3	2,5	0,9	8,1	4,1	3	1,6	6,8	3,0	0,9	0,8	4,3
% Remoção de fósforo	-	-	-	-	-	54	-	-	-	57	-	-	-	68	-	-	-
NTK (mgN-NTK L ⁻¹)	10	32,4	8,3	18,9	45,2	19,8	3,9	13,8	25,0	20,8	4,4	14,3	25,0	19,6	5,0	11,6	25,5
% Remoção de NTK	-	-	-	-	-	39	-	-	-	36	-	-	-	39	-	-	-
N-amon (mgN-NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	10	17,6	4,7	8,5	26,0	14,7	3,9	6,0	19,2	14,3	3,7	9,1	19,8	14,3	3,9	7,8	18,7
% Remoção de N-amon	-	-	-	-	-	16	-	-	-	19	-	-	-	19	-	-	-
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	12	0,019	0,006	0,011	0,031	0,029	0,015	0,009	0,064	0,039	0,023	0,011	0,093	0,037	0,018	0,010	0,079
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	12	10,1	3,7	3,9	19,0	3,2	2,0	1,3	8,3	2,8	2,0	1,1	8,5	2,4	1,2	0,7	5,2
% Remoção de Nitrato	-	-	-	-	-	64	-	-	-	70	-	-	-	74	-	-	-

Legenda: n: Número de análises realizadas; pH: potencial hidrogeniônico; DQO: Demanda química de oxigênio; NTK: Nitrogênio total Kjeldahl; N-amon: Nitrogênio amoniacal; X: Média aritmética; DP: Desvio padrão; Mín: Valor mínimo; Máx: Valor máximo (-): Não se aplica.

Tabela 11: Resultados obtidos das análises realizadas nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C de parâmetros físico-químicos na operação dos sistemas com aeração (etapa II).

Parâmetros	n	Afluyente				WC-A				WC-B				WC-C			
		X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx
pH	13	6,9	0,3	6,4	7,5	7,7	0,4	7,2	8,5	7,7	0,4	7,1	8,4	7,7	0,3	7,1	8,3
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	13	831	58	765	977	776	75	683	976	749	80	663	970	746	73	622	889
Turbidez (UNT)	13	19	10	5	42	3	2	1	7	1	1	0	3	1	1	0	4
DQO bruta (mg L ⁻¹)	13	168	47	118	275	17	4	12	26	12	5	0	17	15	6	3	23
% Remoção de DQO	-	-	-	-	-	89	-	-	-	92	-	-	-	90	-	-	-
Fósforo Total (mgPO ₄ ⁻³ L ⁻¹)	13	9,3	0,8	8,	10,7	2,8	1,3	1,6	6,0	3,3	1,5	1,1	6,1	2,9	1,3	1,2	6,3
% Remoção de fósforo	-	-	-	-	-	70	-	-	-	64	-	-	-	69	-	-	-
NTK (mgN-NTK L ⁻¹)	13	23,7	5,9	11,2	36,5	13,7	4,2	0	17,6	6,1	3,7	0	13,0	8,2	4,9	0	15,9
% Remoção de NTK	-	-	-	-	-	43	-	-	-	73	-	-	-	66	-	-	-
N-amon (mgN-NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	13	13,7	2,0	8,6	17,8	10,8	1,5	8,5	13,4	3,2	3,0	0,7	8,6	5,2	4,5	1,0	12,9
% Remoção de N-amon	-	-	-	-	-	18	-	-	-	76	-	-	-	59	-	-	-
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	13	0,013	0,007	0,008	0,035	0,246	0,238	0,027	0,869	0,186	0,163	0,048	0,628	0,310	0,194	0,124	0,889
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	13	8,9	3,8	0	16,3	2,1	1,9	0	7,3	7,4	5,0	0,1	15,6	5,5	3,5	0,5	11,0
% Remoção de Nitrato	-	-	-	-	-	80	-	-	-	73	-	-	-	60	-	-	-

Legenda: n: Número de análises realizadas; pH: potencial hidrogeniônico; DQO: Demanda química de oxigênio; NTK: Nitrogênio total Kjeldahl; N-amon: Nitrogênio amoniacal; X: Média aritmética; DP: Desvio padrão; Mín: Valor mínimo; Máx: Valor máximo (-): Não se aplica.

Os valores médios de pH nas amostras do afluente foram de 6,7 e 6,9 nas etapas II e III, respectivamente. Os valores médios dos efluentes dos sistemas durante a etapa II de operação ficaram entre 7,2 e 7,3. Na etapa III os três sistemas apresentaram média de pH de 7,7.

Considerando que 7,0 é a classificação de pH neutro os valores obtidos estão de acordo com a faixa de neutralidade, devido aos valores de pH terem se enquadrado entre 6,7 e 7,7. É possível observar um leve aumento no pH do afluente para os efluentes que passaram de 6,7 para 7,3 na etapa II e de 6,9 para 7,7 na etapa III, e aumento no pH dos efluentes durante a etapa com aeração, os quais passaram de 7,3 durante a etapa sem aeração para 7,7 após a intensificação.

Zhao et al. (2013) observaram um comportamento diferente de pH, o valor médio de pH do afluente foi de 7,8, enquanto o efluente apresentou média de pH de 7,3. O sistema operado era vertical de fluxo ascendente e contínuo com o TDH variando de 21,6 h a 30 h.

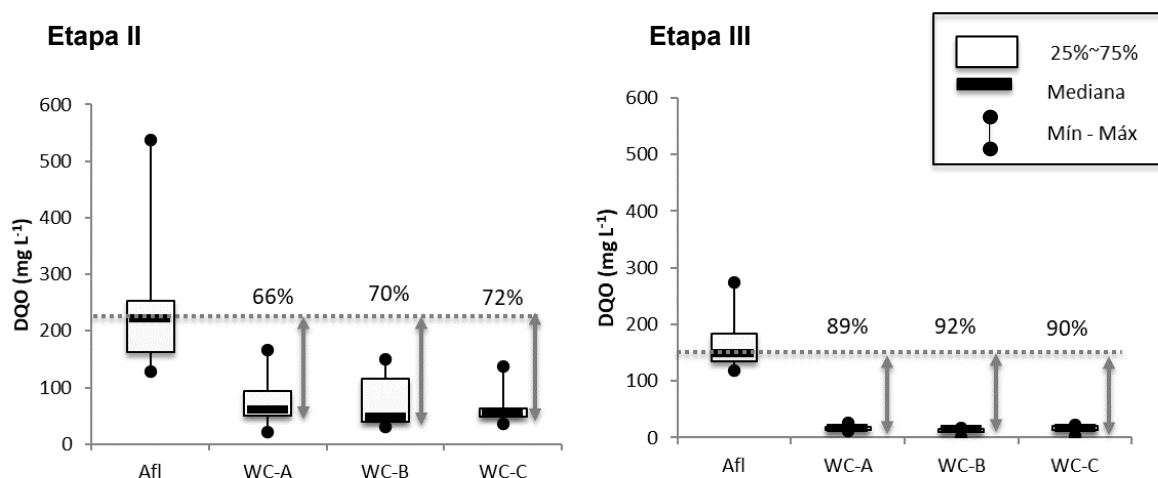
A condutividade elétrica observada nos sistemas foi de aproximadamente em 830 mS cm^{-1} no afluente e apresentou variação de 808 a 825 mS cm^{-1} nos efluentes durante a etapa II e variação de 746 a 776 nos efluentes durante a etapa III. Foi possível observar decréscimo na quantidade de íons livres no meio aquoso após o tratamento e entre as etapas operacionais.

Os valores médios de turbidez do afluente dos sistemas durante as duas etapas foi de 19 UNT. Durante a operação da etapa II o valor médio dos efluentes nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C foi de 18, 21 e 9 UNT, respectivamente e na etapa III o valor médio dos efluente foi de 3 UNT para o sistema controle (WC-A) e 1 UNT para os sistemas WC-B e WC-C que possuem a CCM. É possível observar o acréscimo de turbidez durante a etapa sem aeração (etapa II) e a diminuição da turbidez durante a etapa com aeração (etapa III).

5.2.1. Demanda Química de Oxigênio

Na Figura 12 são apresentadas as variações da matéria orgânica expressa em DQO em cada um dos aparatos experimentais ao longo do período de operação com e sem aeração, respectivamente.

Figura 12: Variação das concentrações de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO bruta nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C em forma de gráfico *box plot* durante as etapas I e II.



Fonte: Autoria própria (2019)

É possível observar na Figura 12 os pontos máximos, mínimos, 1º quartil, 3º quartil e mediana dos valores obtidos durante as 12 amostras realizadas na etapa II de operação dos sistemas e das 13 amostras realizadas na etapa III.

A média da DQO afluente na primeira etapa foi de 247 mg L⁻¹, e embora esteja acima do indicado por Metcalf e Eddy (2016) para esgoto fraco, adotou-se essa classificação, pois a DQO é inferior ao valor da concentração para esgoto médio (400 mg L⁻¹).

Embora as concentrações de matéria orgânica carbonácea expressas em DQO nas amostras do afluente tenham apresentado variação na etapa II, os sistemas mostraram-se estáveis pois os resultados dos efluentes apresentaram constância de concentrações. A DQO média nas amostras do efluente do sistema WC-A foi de 78 mg L⁻¹, do sistema WC-B foi de 71 mg L⁻¹ e do sistema WC-C foi de 63 mg L⁻¹.

As eficiências de remoção da matéria orgânica carbonácea nos sistemas ficaram na faixa de 66% a 72 %, onde o sistema WC-A apresentou remoção de 66% de DQO, o sistema B apresentou remoção de 70% e o sistema C apresentou remoção de 72%.

É possível encontrar em demais estudos a avaliação da qualidade de tratamento de águas residuárias em *wetlands* com célula combustível microbiana com e sem presença de aeração mecanizada, Fang et al. (2015) obtiveram remoção de 85,7% de matéria orgânica carbonácea juntamente com a remoção de corante sem utilizar aeração, em um sistema de fluxo vertical ascendente tratando efluente sintético e corante com TDH de 72 h.

Liu et al. (2014) obtiveram eficiência média de remoção de DQO de 95% utilizando um sistema com fluxo vertical ascendente, com volume útil de 1,4 L, para tratar efluente sintético com TDH de 72 h. Oon et al (2017) obtiveram remoção de 98% de DQO em um sistema de fluxo vertical ascendente, com volume de 5,8 L e TDH de 24 h para tratamento de esgoto sintético, com DQO afluente média de 645 mg L⁻¹. O sistema utilizou a planta subaquática *Elodea Nuttallii* com o objetivo de verificar a eficiência na transferência de oxigênio para o meio.

Em todos esses estudos pode-se observar eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea superior a obtida no presente estudo. Vale ressaltar que os demais autores operaram os sistemas em condição anaeróbia, diferentemente do obtido nos sistemas estudados, onde o meio mostrou-se anóxico.

Durante a etapa III nas amostras do afluente foi verificada DQO média de 168 mg L⁻¹. Tal valor é compatível com a classificação de esgoto fraco e está abaixo da média observada durante a etapa II de operação. A concentração média nas amostras do efluente na etapa III foi de 17 mg L⁻¹ no sistema WC-A, 15 mg L⁻¹ no sistema WC-B e 12 mg L⁻¹ no sistema WC-C.

Ainda que a concentração inicial de matéria orgânica carbonácea tenha ficado abaixo do observado na Etapa II, a eficiência de remoção melhorou. O sistema WC-A apresentou remoção de DQO de 89%, o sistema WC-B apresentou eficiência de remoção de 92% e o sistema WC-C apresentou remoção de 90%. Estatisticamente foi verificada diferença significativa entre as eficiências de remoção de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO entre as etapas II e III ($p < 0,01$).

Oon et al. (2015), obtiveram valores de eficiência semelhantes aos observados no presente estudo. O sistema *wetland* operou em fluxo vertical ascendente com fluxo contínuo e aeração forçada subsuperficial para tratar efluente sintético e obter energia mediante a inserção de eletrodos. Houve a diferenciação da altura do aparato que foi de 75,0 cm e, portanto, foi possível ter as zonas aeróbia e anaeróbia definidas. A eficiência obtida para remoção de DQO foi de 100%, para uma concentração inicial média de 320 mg L⁻¹. O TDH aplicado foi de 24 h e o volume útil do aparato utilizado era de 5,7 L.

Neste trabalho, Oon et al. (2015) realizaram medidas em diversas alturas e verificaram que a remoção de DQO na área anaeróbia foi de 58%, ou seja, inferior a obtida no presente estudo durante a etapa sem aeração. Portanto é possível observar a contribuição da aeração na remoção de matéria orgânica carbonácea.

No entanto, para atendimento de legislação estadual (SEMA 021/2009) as duas etapas atingiram os padrões de lançamento, o qual não deve passar de 225 mg L⁻¹, mesmo quando submetidas a cargas orgânicas elevadas (~450 mg L⁻¹) o sistema

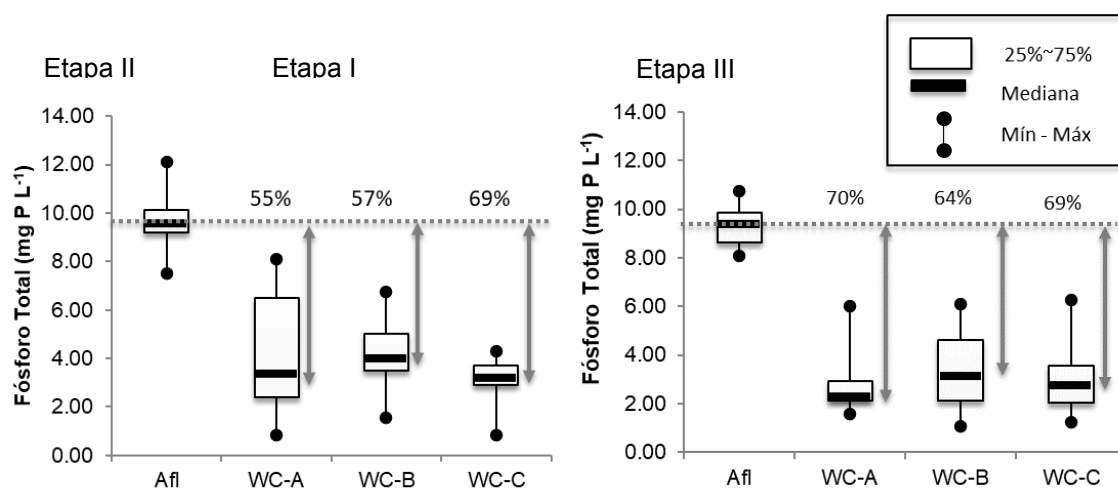
mostrou-se robusto e eficiente na remoção de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO.

Ainda, tem sido reportado estudos com a possível relação entre a inserção de células combustíveis microbianas em *wetlands* com o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea. No entanto até o presente momento tal fato não foi evidenciado para este parâmetro.

5.2.2. Fósforo total

Na Figura 13 são apresentados os resultados das concentrações de fósforo de amostras do afluente e dos efluentes dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante as etapas operacionais I e II.

Figura 13: Variação das concentrações de fósforo total nas amostras do afluente e efluente dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante as etapas II e III.



Fonte: Autoria própria (2019)

A concentração média de fósforo no afluente na etapa II foi de $9,7 \text{ mg L}^{-1}$, valor próximo ao encontrado em estações de tratamento no Brasil. A eficiência de remoção do fósforo foi de 55% no sistema WC-A, 57% no sistema WC-B e 69% no sistema WC-C, durante a etapa sem aeração.

A concentração média de fósforo no afluente durante a operação com aeração (etapa III) foi de $9,3 \text{ mg L}^{-1}$, valor similar ao encontrado na etapa II. As eficiências médias de remoção foram de 70% para o sistema WC-A, 64% para o sistema WC-B e 69% para o sistema WC-C.

A análise estatística não apresentou diferença significativa entre os sistemas e etapas, corroborando para o fato que a aeração não causa interferência no tratamento do fósforo.

Lima et al (2018) obtiveram remoção de até 87% em um sistema com a mesma escala, meio filtrante e macrófita utilizados neste trabalho, diferenciando apenas pelo tempo de detenção que foi de 48 h, visto que o sistema operou em modo de batelada. Com isso é possível observar a influência do tempo de detenção hidráulico na remoção do fósforo de águas residuárias.

Segundo Reed, Crites e Middlebrooks (1995) a aeração não influencia na remoção do fósforo, uma vez que o nutriente não tem como principal via de remoção a ação microbiana e sim a adsorção no material filtrante.

A remoção de fósforo em *wetlands* construídos está diretamente ligado ao material do maciço filtrante utilizado, conforme indicado por Zhao et al. (2013) ao utilizarem lodo de ETA (estação de tratamento de água) contendo alumínio como meio filtrante e obtiveram remoção de 66% de fósforo, em TDH variando de 21,6 h a 36 h.

Tais resultados corroboram para o fato de que a remoção de fósforo está ligada ao TDH e à composição do material em que estará em contato, a fim de que seja adsorvido.

Em um ensaio de adsorção de fósforo realizado com cerâmica vermelha durante o período de 96 h, foi verificada adsorção de 53% do composto nas primeiras 24 h, seguida de um período de estagnação de 48 h, para uma concentração inicial de 300 mg L⁻¹ (CABRAL, 2019). Neste mesmo trabalho a caracterização do material cerâmico *in natura* indicou como principal composição do material: carbono (10%), sílica (15%), oxigênio (53%), alumínio (12%) e ferro (7%), os quais favorecem a adsorção do fósforo.

Na Figura 14 é possível observar a variação da eficiência de remoção do fósforo nos sistemas estudados ao longo do tempo de operação.

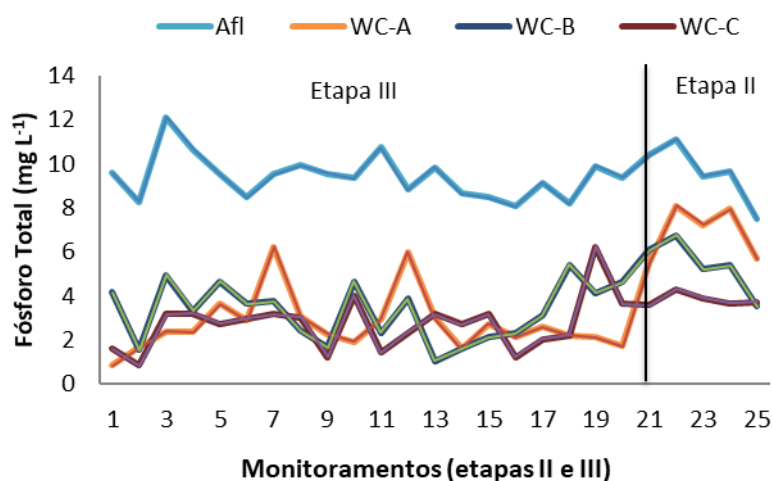


Figura 14: Variação da eficiência de remoção do fósforo nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C ao longo do tempo de operação.

É possível notar que a partir do monitoramento 21, a adsorção do fósforo no maciço filtrante começou a reduzir, o que pode indicar uma saturação do material adsorvente.

5.2.3. Série nitrogenada

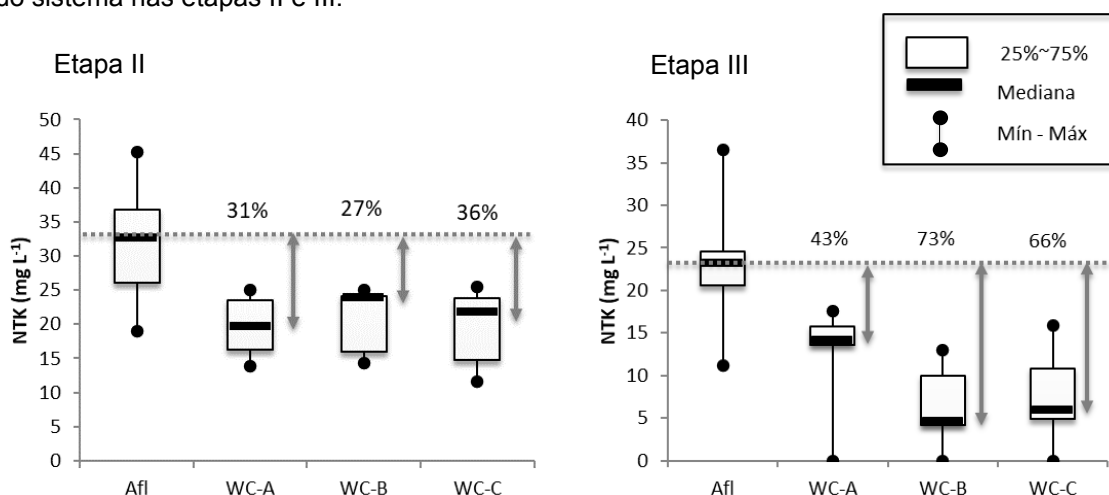
O comportamento do nitrogênio nos sistemas será explanado de acordo com a seguinte ordem: Nitrogênio total Kjeldahl, Nitrogênio amoniacal, Nitrito e Nitrato.

O princípio de remoção de nitrogênio pelo processo de nitrificação e desnitrificação não foi abordado, uma vez que não foi observada a quantidade necessária de oxigênio no meio para que a via metabólica fosse realizada.

5.2.3.1. Nitrogênio total Kjeldahl

Na Figura 15 são apresentados os resultados obtidos na remoção de Nitrogênio Total Kjeldahl nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C nas condições operacionais em que os sistemas foram submetidos.

Figura 15: Variação da remoção de NTK nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação do sistema nas etapas II e III.



Fonte: Autoria própria (2019)

A concentração média de NTK nas amostras do afluente durante a etapa II foi de 32 mg L⁻¹ e ficou entre o valor de classificação de esgoto fraco (20,0 mg L⁻¹) e esgoto médio (40,0 mg L⁻¹), segundo Metcalf e Eddy (2016). As concentrações dos efluentes foram de 20 mg L⁻¹ nos sistemas WC-A e WC-C e 21 mg L⁻¹ no sistema WC-B.

Resultando na remoção de 31% de NTK no sistema WC-A, 27% no sistema WC-B e de 36% no sistema WC-C.

Jiang et al. (2011) em um sistema com 20 L de volume útil, tratou efluente doméstico em sistema de alimentação contínuo, com fluxo vertical ascendente com tempo de detenção hidráulico de 20 horas e obteve a remoção de 30% de NTK sob condições anóxicas. O sistema consistia em uma célula combustível microbiana com 12 hastes de grafite inserida em carvão ativado granular, o qual foi utilizado como meio filtrante e um cátodo superficial, o qual estava em contato com o meio líquido e o ar.

A concentração afluyente de NTK nos sistemas durante a etapa III foi em média de 24 mg L⁻¹. Observando a Figura 20, podemos verificar uma diferença de eficiência de remoção de NTK entre os sistemas. O sistema WC-A teve aumento de 12 pontos percentuais com o início da aeração na remoção de NTK, enquanto os sistemas que possuem a célula combustível microbiana tiveram uma elevação para 46 pontos percentuais no sistema WC-B e de 30 pontos percentuais no sistema WC-C.

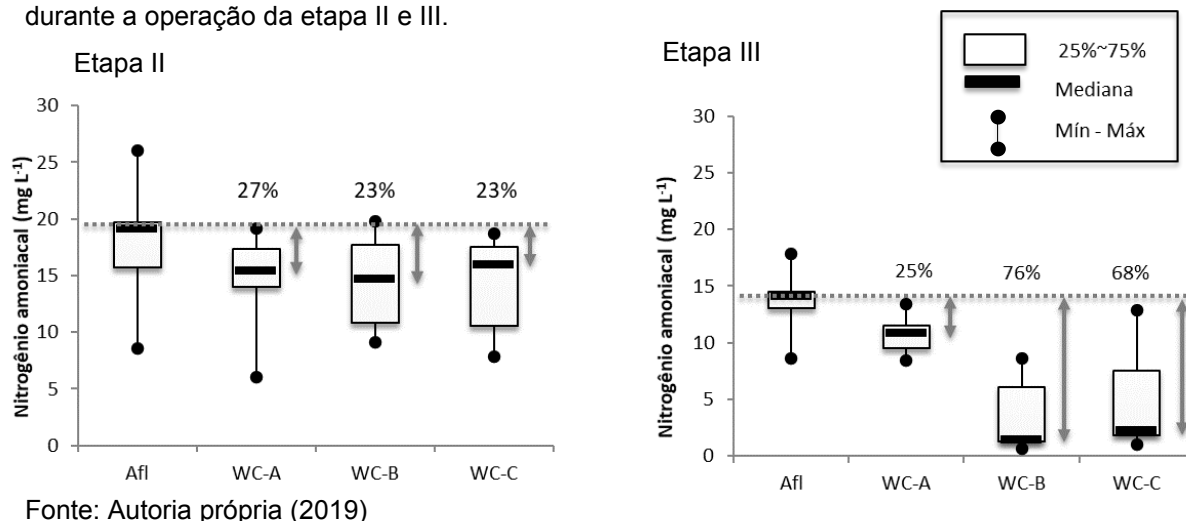
Embora a elevação da eficiência possa ser atribuída a condição de aeração dos sistemas, o sistema WC-A (sistema controle) indica que não, pois não houve diferenciação estatística significativa ($p=0,219$) na eficiência entre as duas condições operacionais. Para os sistemas WC-B e WC-C a análise estatística indicou diferença significativa entre as etapas operacionais ($p=0,001$ para o sistema WC-B e $p<0,01$ para o sistema WC-C) e entre eles e o sistema controle ($p=0,001$ para os sistemas WC-A e WC-B e $p=0,019$ para os sistemas WC-A e WC-C).

Desta forma, pode-se observar que a combinação da aeração com a CCM resultou em maior eficiência na remoção de NTK, não sendo significativo método de CCM adotado.

5.2.3.2. Nitrogênio amoniacal

Na Figura 16 é possível observar a variação nas concentrações de nitrogênio amoniacal durante as etapas II e III de operação. Os valores contidos são referentes as amostras dos afluentes e efluentes dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C.

Figura 16: Variação da remoção de Nitrogênio amoniacal nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação da etapa II e III.



Conforme observado na Figura 16, a redução de nitrogênio amoniacal nas amostras dos efluentes da etapa II foram menores do que as amostras coletadas durante a etapa III, para os sistemas WC-B e WC-C, no entanto nota-se que a eficiência do sistema WC-A permaneceu igual.

A concentração média do afluente na etapa II foi de 18 mg L⁻¹ e foi observada a redução de 27% no sistema WC-A e 23% nos sistemas WC-B e WC-C, resultando em concentrações médias de N-amon de 14 mg L⁻¹.

Os baixos valores de eficiência no tratamento são coerentes com o esperado, uma vez que uma das principais vias de remoção de NH₄⁺ ocorre na presença de oxigênio mediante a ação de *nitrossomonas* e *nitrobacter*, responsáveis pelo processo de nitrificação (LIU et al, 2013b)

No entanto, Oon et al. (2017) avaliaram a remoção de nitrogênio amoniacal na ausência de aeração forçada e com variação de vazão de ar. Durante a etapa sem aeração obtiveram eficiência de remoção de 47%, valor superior ao observado neste trabalho.

Para a remoção de nitrogênio amoniacal em ambientes com ausência de oxigênio (anaeróbios) considera-se a atuação das bactérias anamox, a qual realiza a oxidação de amônio em N₂ em ambientes com baixa concentração de carbono.

Diferentemente do processo sem aeração, na etapa de operação III as reduções de concentração de nitrogênio amoniacal ficaram mais evidentes. As maiores diferenças foram observadas nos sistemas com a célula combustível microbiana (sistemas WC-B e WC-C). O sistema WC-A apresentou remoção de 25% de N-amon na etapa com aeração, 2% a menos do que observado na etapa anterior. Tal resultado não apresentou significância estatística entre as etapas.

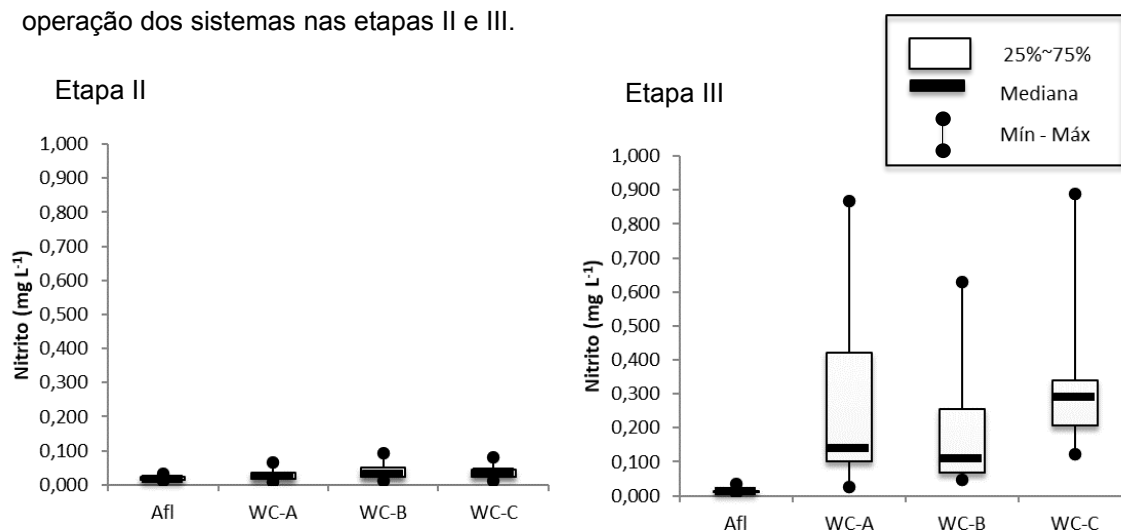
Os sistemas WC-B e WC-C, apresentaram remoção de 76% e 68%, respectivamente. Tais valores representam elevação de 53% na remoção de N-amon no sistema WC-B e de 45% no sistema WC-C. Os dados foram tratados estatisticamente e confirmaram a influência positiva da aeração nos sistemas com CCM ($p=0,002$ para o sistema WC-B e $p=0,006$ para o sistema WC-C).

Os resultados obtidos após a inserção de oxigênio no meio apresentaram-se próximos ao observado na literatura, onde sistemas com as mesmas condições operacionais apresentaram remoção de até 77% de nitrogênio amoniacal (ZHAO et al, 2013).

5.2.3.3. Nitrito

Na Figura 17 são apresentadas as concentrações médias de nitrito observadas no afluente e no efluente dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante as etapas II e III.

Figura 17: Variação da remoção de Nitrito nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação dos sistemas nas etapas II e III.



Fonte: Autoria própria (2019)

É possível observar na Figura 17 que a produção de nitrito foi menor durante a etapa sem aeração, em comparação com a etapa que recebeu aeração mecanizada. A concentração média de nitrito nas amostras de afluente da etapa II foi de $0,019 \text{ mg L}^{-1}$. As concentrações dos efluentes foram de $0,029 \text{ mg L}^{-1}$, $0,039 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,037 \text{ mg L}^{-1}$ nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C, respectivamente.

Durante a operação dos sistemas submetidos a aeração (etapa III) a produção de nitrito foi elevada. O valor médio da concentração nas amostras do afluente foi de

0,013 mg L⁻¹, enquanto os valores médios das amostras dos efluentes foram de 0,246 mg L⁻¹, 0,186 mg L⁻¹ e 0,310 mg L⁻¹ nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C, respectivamente.

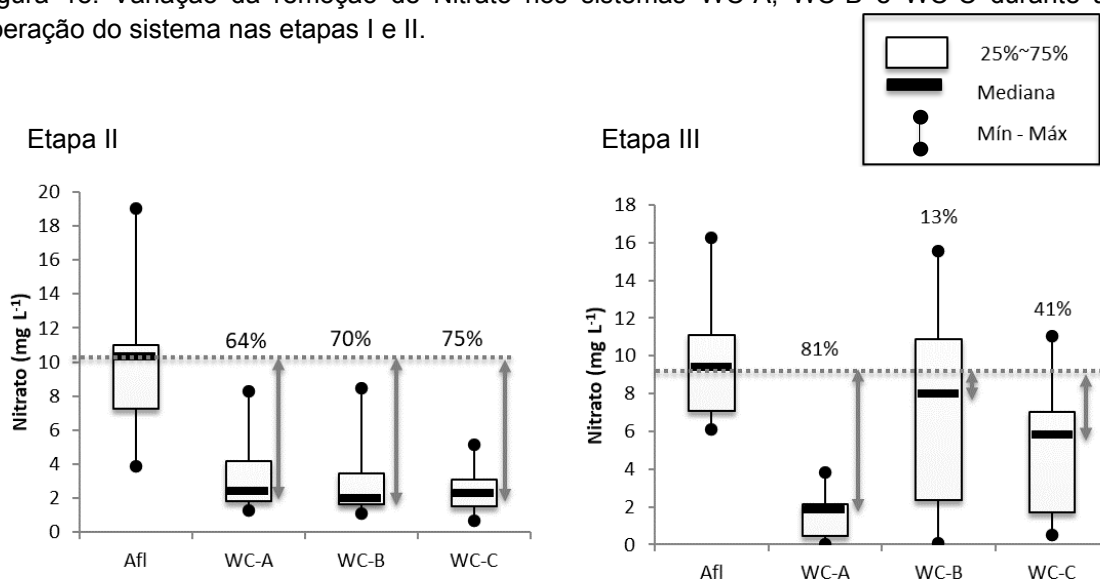
A produção de nitrito pode ser atribuída ao início da aeração do meio, uma vez que os valores cresceram de forma expressiva quando comparados com a etapa sem aeração e não apresentaram diferença significativa entre os sistemas com CCM e o sistema controle.

Zhao et al. (2013) utilizando um sistema com as mesmas características e fazendo o uso de aeração forçada, obtiveram maior produção de nitrito em relação ao presente estudo. O afluente do sistema apresentava concentração de 0,08 mg L⁻¹ e passou para 4,12 mg L⁻¹ após o tratamento.

5.2.3.4. Nitrito

Os valores de nitrito são apresentados na Figura 18 em forma de gráfico, onde são expostas as médias das concentrações na entrada e saída dos sistemas nas etapas I e II.

Figura 18: Variação da remoção de Nitrito nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C durante a operação do sistema nas etapas I e II.



Fonte: Autoria própria (2019)

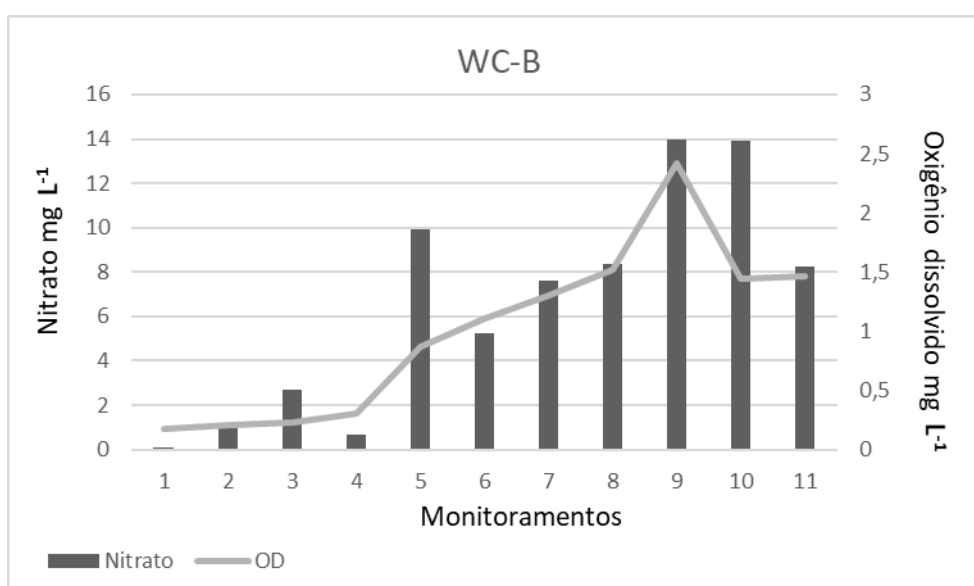
A concentração de nitrito na entrada dos sistemas durante a etapa II foi em média de 10,1 mg L⁻¹ e foram observadas reduções de 64%, 70% e 75% nos sistemas WC-A, WC-B e WC-C, respectivamente.

Durante o monitoramento analítico da etapa III foi observada um decréscimo na eficiência de remoção de nitrito, chegando a haver geração do composto em algumas

amostragens. A concentração média afluente durante a etapa III foi de $8,9 \text{ mg L}^{-1}$ e as eficiências de remoção foram de 81%, 13% e 41% nos efluentes das amostras dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C.

Foi possível observar redução na remoção de nitrato nos sistemas WC-B e WC-C durante a operação com aeração mecanizada. A maior redução foi observada no sistema WC-B, onde na etapa II apresentou remoção de 70% e na etapa III passou para 13%. Acredita-se que há relação de decréscimo de eficiência em virtude do aumento de oxigênio dissolvido no sistema. Essa relação pode ser vista na Figura 19.

Figura 19: Relação entre o aumento na concentração de nitrato e a concentração de oxigênio dissolvido no sistema WC-B durante a operação da etapa III.



Fonte: Autoria própria (2020)

A remoção de nitrato e nitrito podem estar associadas ao uso desses compostos como aceptores de elétrons no funcionamento da célula combustível microbiana, assim como podem ser utilizados para o crescimento microbiano (JIANG et al, 2011). Portanto é possível relacionar a maior disponibilidade de oxigênio com o menor consumo de nitrato.

5.3. Energia Elétrica Recuperada

Durante a fase 1 a medição de tensão foi realizada em dois pares de eletrodos; 1 par do sistema WC-B (BSE-BFC) e 1 par no sistema WC-C (E7-C4). Na Tabela 11 são apresentados os valores médios de tensão obtidos nas duas condições operacionais aplicadas (com aeração e sem aeração), assim como os valores de máximo e mínimo obtidos e o desvio padrão.

Tabela 12: Tensão medida durante as etapas operacionais

	Etapa II (sem aeração)					Etapa III (com aeração)			
	n	X (mV)	DP	Mín	Máx	X (mV)	DP	Mín	Máx
WC-B	16	364	151	84	664	370	124	219	574
WC-C	13	95	110	0	314	308	181	19	672

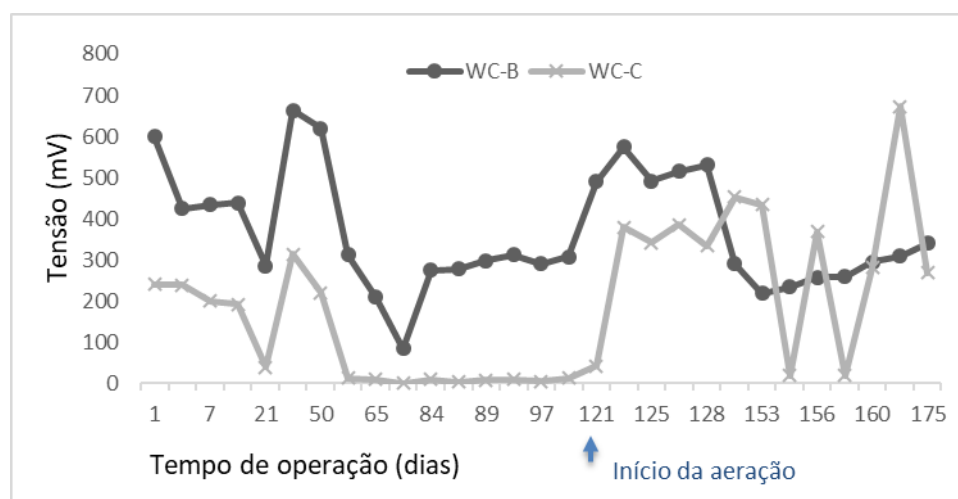
Legenda: n: Número de medições; X: média; DP: desvio padrão; Min: Mínimo; Máx: Máximo.

Com base nos dados expostos, é possível observar que mesmo com grandes variações evidenciadas pelo desvio padrão, os valores médios de tensão medidas no sistema WC-B ficaram próximos durante a etapa II e III, onde as médias observadas foram de 364 mV e de 370 mV, respectivamente, indicando que nesse sistema a inserção da aeração não alterou os valores de tensão.

O mesmo comportamento não foi observado para o sistema WC-C pois durante a etapa II o valor de tensão média de 95 mV e na etapa III foi de 308 mV. Com isso é possível verificar a influência positiva causada pela aeração do meio, uma vez que a média apresentada durante a etapa III foi aproximadamente três vezes maior do que durante a etapa II.

O comportamento dos valores de tensão observados na fase 1 podem ser vistos na Figura 20, onde os dados foram compilados durante o período de operação (etapas I e II) dos sistemas.

Figura 20: Valores de tensão obtidos do longo do período de operação das etapas I e II dos sistemas WC-B e WC-C.



Fonte: Autoria própria (2019)

Os valores apresentados na Figura 20 foram coletados pontualmente durante as etapas de estabilização e operação dos sistemas. É possível visualizar grande variação nos valores obtidos e a resposta positiva do sistema WC-C com o início da aeração.

A média de tensão observada no sistema WC-B foi de 370 mV, com máximo de 664 mV, valores semelhantes são encontrados na literatura. Zhao et al., 2013 obteve geração contínua de tensão com média de 371 mV e pico de 465 mV.

Assim como no presente estudo, Wu et al., (2017) também observou em seu experimento grande flutuação de valores para a geração de tensão. Em um sistema muito semelhante ao WC-B foram encontrados valores que variaram de 100 mV a 400 mV ao longo de 100 dias de operação sob aeração.

Um sistema operado em modo de batelada, mas com valores de OD próximos ao apresentado no presente estudo, ou seja, menores do que $1,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, obteve a verificação de valores de tensão no intervalo de 180 mV a 350 mV (WANG et al, 2017).

A variação na configuração de um sistema desenvolvido por Liu et al., (2019), onde o sistema possui fluxo vertical descendente e posteriormente ascendente, proporcionou uma separação dos ambientes anaeróbio, aeróbio e anóxico, com isso valores superiores de tensão foram observados. Os valores variaram de 598 mV a 713 mV.

Oon et al., (2017) avaliou a variação de potência de aeração e a geração de eletricidade, a fim de entender a relação do oxigênio no processo. A quantidade de ar aplicado variou de 0 ml a 1900 ml min^{-1} . Os valores de tensão apresentaram aumento, pois com a ausência de aeração o valor médio foi de 302 mV e foi crescendo gradualmente até atingir a média de 545 mV sob a aeração de 600 ml min^{-1} . Com o aumento da aeração foi observado um leve decréscimo no valor de tensão obtido, o qual passou para 529 mV na potência máxima de aeração.

Desta forma, os valores obtidos durante o presente estudo mostraram-se satisfatórios em comparação ao encontrado na literatura. No entanto, tendo como objetivo o entendimento sobre a geração de eletricidade, também é necessário ter dados a respeito da corrente elétrica e por consequência a potência elétrica gerada.

Tais dados foram obtidos durante a Fase 2, onde foram feitas aferições de corrente e tensão mediante a utilização de um multímetro. As medições foram realizadas entre várias combinações possíveis entre os eletrodos dos sistemas WC-B e entre todos os eletrodos independentes (E1 ao E7) e o eletrodo interligado C4 do sistema WC-C.

Para a medição de corrente foi utilizada a resistência de 1Ω . Os valores médios de corrente e tensão, assim como o desvio padrão e valores máximos e mínimos aferidos durante as etapas II e III podem ser vistos nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 13: Valores de tensão, corrente e potência medidos com multímetro durante a etapa II.

Eletrodos	Tensão (mV)				Corrente (mA)				Potência (mW)					
	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx		
WC-B	BSE	BFE	390,5	87,0	329,0	452,0	1,31	0,27	1,12	1,50	0,52	0,22	0,37	0,68
	BSE	BSC	661,5	70,0	612,0	711,0	2,34	0,41	2,05	2,63	1,56	0,44	1,25	1,87
	BSE	BFC	285,0	49,5	250,0	320,0	1,12	0,47	0,79	1,45	0,33	0,19	0,20	0,46
	BSC	BFE	307,5	16,3	296,0	319,0	2,90	0,47	2,56	3,23	0,89	0,19	0,76	1,03
	BSC	BFC	300,0	28,0	280,0	319,0	2,27	2,91	0,21	4,32	0,72	0,93	0,06	1,38
	BFC	BFE	66,5	53,0	29,0	104,0	0,38	0,21	0,23	0,53	0,02	0,01	0,02	0,02
WC-C	E1	C4	14,5	14,8	4,0	25,0	0,25	0,35	0	0,49	0,01	0,01	0	0,01
	E2	C4	15,5	7,8	10,0	21,0	0,19	0,27	0	0,38	0	0,01	0	0,01
	E3	C4	15,5	2,1	14,0	17,0	0,16	0,16	0,04	0,27	0	0	0	0
	E4	C4	14,5	19,1	1,0	28,0	0,15	0,21	0	0,29	0	0,01	0	0,01
	E5	C4	40,5	16,3	29,0	52,0	0,23	0,29	0,02	0,43	0,01	0,01	0	0,01
	E6	C4	15,0	21,2	0	30,0	0,20	0,25	0,02	0,37	0,01	0,01	0	0,01
	E7	C4	14,0	15,6	3,0	25,0	0,18	0,25	0	0,36	0	0,01	0	0,01

Fonte: Autoria própria (2020).

Entre os valores observados na Tabela 12, é possível verificar que o par de eletrodos que apresentou maior potência elétrica no sistema WC-B foi o BSE ligado com o BSC. Devido ao fato do sistema WC-C ter apresentado valores baixos de tensão e corrente, o resultado foi de potência 0 mW ou tendendo a 0 mW.

Tabela 14: Valores de tensão, corrente e potência medidos com multímetro durante a etapa III.

Eletrodos	Tensão (mV)				Corrente (mA)				Potência (mW)					
	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx	X	DP	Mín	Máx		
WC-B	BSE	BFE	365,7	158,7	131,0	598,0	0,53	0,32	0,16	1,35	0,23	0,22	0,02	0,81
	BSE	BSC	95,1	48,4	21,0	156,0	0,19	0,16	0	0,44	0,03	0,03	0	0,07
	BSE	BFC	434,2	29,6	370,0	474,0	0,92	0,40	0,48	1,69	0,40	0,18	0,18	0,77
	BSC	BFE	420,4	186,0	23,0	743,0	1,55	1,20	0,49	4,72	0,71	0,61	0,02	1,85
	BSC	BFC	511,1	62,0	362,0	584,0	5,94	1,30	4,49	8,68	3,08	0,96	1,80	5,07
	BFC	BFE	154,7	88,8	34,0	333,0	0,57	0,42	0,09	1,79	0,09	0,08	0	0,29
WC-C	E1	C4	265,2	127,5	18,0	443,0	0,29	0,19	0,04	0,84	0,08	0,07	0	0,33
	E2	C4	258,8	120,2	5,0	428,0	0,40	0,18	0	0,77	0,12	0,07	0	0,28
	E3	C4	324,2	153,6	20,0	543,0	0,55	0,30	0,06	1,11	0,21	0,16	0	0,50
	E4	C4	387,5	228,6	6,0	658,0	0,64	0,34	0,01	1,08	0,30	0,21	0	0,62
	E5	C4	535,2	134,4	144,0	688,0	0,11	0,07	0,04	0,31	0,06	0,04	0,01	0,17
	E6	C4	592,5	152,5	116,0	733,0	0,52	0,27	0,22	1,20	0,33	0,20	0,03	0,8
	E7	C4	450,6	212,3	6,0	684,0	0,71	0,39	0,02	1,35	0,38	0,26	0	0,80

Fonte: Autoria própria (2020).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 13, é possível observar que com o início da aeração nos sistemas o aumento de tensão, corrente e consequentemente potência foi evidente. Durante a etapa II o par de eletrodo BSC-BFC apresentou média 0,72 mW, e durante a etapa III apresentou média de 3,08 mW, sendo o par com maior valor obtido na última etapa.

O sistema WC-C foi o que apresentou maior acréscimo na conversão em energia elétrica a partir da inserção da aeração, pois durante a etapa II apresentou potência de 0,01 mW e passou para 0,38 mW na etapa III, no entanto os valores encontrados ficaram abaixo dos observados no sistema WC-B.

A fase 3 de medições foi iniciada a partir do dia 27 de agosto de 2019, onde o uso do sistema de aquisição de dados (arduíno) possibilitou obter valores de corrente e tensão do par de eletrodos (BSC e BFE) do sistema WC-B. As leituras feitas pelo sistema foram realizadas a cada minuto ao longo do período em que esteve ligado. Os valores captados a cada dia foram compilados a fim de gerar a média dos valores obtidos a cada dia.

Ao todo foram 89 dias de monitoramento pelo sistema automatizado, pois entre o período de 27 de agosto a 20 de dezembro de 2019 em alguns dias não foi possível fazer o registro dos dados devido a interferências do equipamento. Os valores médios, desvio padrão, mínimos e máximos de tensão, corrente e potência são apresentados na Tabela 14.

Tabela 15: Valores de tensão, corrente e potência obtidos mediante a ligação dos eletrodos BSC e BFE do sistema WC-B ligados ao sistema de aquisição de dados

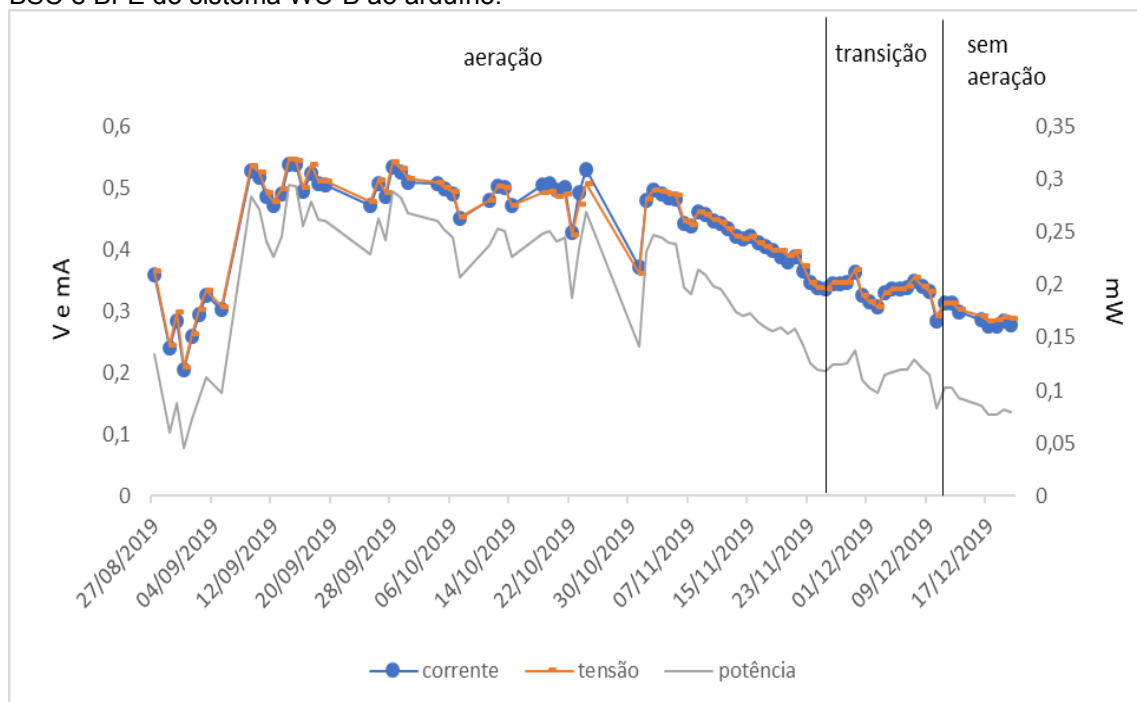
Medidas elétricas	Número de dados	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
Tensão (V)	128.160	0,41	0,09	0,20	0,54
Corrente (mA)	128.160	0,41	0,09	0,21	0,55
Potência (mW)	128.160	0,17	0,07	0,04	0,30

Fonte: Autoria própria (2019)

O comportamento detalhado das medições de corrente, tensão e potência adquiridas pelo arduíno durante a etapa com aeração, a transição entre as etapas e a etapa sem aeração podem ser vistas na Figura 21.

Vale salientar que a diferença dos valores de corrente observados entre a mediação com multímetro e com o sistema automatizado de aquisição de dados é resultado da diferença de resistência utilizada, pois para a medição automatizada foi colocada uma resistência de 1000 Ω .

Figura 21: Variação da corrente, tensão e potência adquirido a partir da ligação dos eletrodos BSC e BFE do sistema WC-B ao arduíno.



Fonte: Autoria própria (2020)

A partir do gráfico ilustrado na Figura 21 é possível observar a diminuição da potência em detrimento da diminuição da corrente e tensão do sistema após a retirada da aeração mecanizada nos sistemas. Embora o maior período de operação sem aeração (etapa II) tenha ocorrido antes da inserção da aeração forçada, o gráfico mostra apenas o período que ocorreu após a etapa III, pois anteriormente não foi possível medir a corrente elétrica nos sistemas.

Durante as fases 2 e 3, período em que o sistema de aquisição de dados e as medições com o multímetro foram realizadas concomitantemente, foi possível observar a diminuição de 50 mV nas medidas realizadas pelo sistema automatizado.

5.3.1. Densidade de potência e Eficiência Coulômbica

Com base nos dados apresentados, foram realizados os cálculos para obtenção da densidade de potência, expressa em mW m^{-2} , e a eficiência Coulômbica que expressa em porcentagem a taxa de conversão de elétrons gerados a partir da degradação da matéria orgânica carbonácea (energia química) em relação a quantidade de corrente elétrica obtida.

Na Tabela 15 é possível observar os resultados de densidade de potência e eficiência Coulômbica para cada par de eletrodo (ânodo e cátodo) medido durante as etapas II e III de operação dos sistemas.

Tabela 16: Valores de densidade de potência e eficiência Coulômbica (EC) em relação a cada par de eletrodos medidos nos sistemas WC-B e WC-C.

Sistema	Etapa operacional	Par de eletrodos		Área do ânodo (m ²)	Densidade de potência (mW m ⁻²)	ΔDQO (g L ⁻¹)	EC%	
		cátodo	ânodo					
WC-B	Etapa II	BSE	BFE	0,012	43,3	0,176	0,62	
		BSE	BSC	0,14	11,1	0,176	0,94	
		BSE	BFC	0,14	2,4	0,176	1,07	
		BSC	BFE	0,012	74,2	0,176	1,07	
		BSC	BFC	0,14	5,1	0,176	6,65	
		BFC	BFE	0,012	1,7	0,176	0,48	
	Etapa III	BSE	BFE	0,012	19,2	0,156	1,37	
		BSE	BSC	0,14	0,2	0,156	0,49	
		BSE	BFC	0,14	2,9	0,156	2,37	
		BSC	BFE	0,012	59,2	0,156	4,00	
		BSC	BFC	0,14	22,0	0,156	15,32	
		BFC	BFE	0,012	7,5	0,156	1,47	
		WC-C	Etapa II	E1	C4	0,22	0	0,184
	E2			C4	0,22	0	0,184	0,59
E3	C4			0,22	0	0,184	0,35	
E4	C4			0,22	0	0,184	0,46	
E5	C4			0,22	0	0,184	0,63	
E6	C4			0,22	0	0,184	0,55	
E7	C4			0,22	0	0,184	0,55	
Etapa III	E1		C4	0,22	0,4	0,153	0,76	
	E2		C4	0,22	0,5	0,153	1,05	
	E3		C4	0,22	0,9	0,153	1,45	
	E4		C4	0,22	1,4	0,153	1,68	
	E5		C4	0,22	0,3	0,153	0,29	
	E6		C4	0,22	1,5	0,153	1,37	
	E7		C4	0,22	1,7	0,153	1,87	

Fonte: Autoria própria (2020)

Para o cálculo de densidade de potência utilizou-se a área do ânodo que variou de acordo com a composição e formato de cada eletrodo e para o cálculo de eficiência Coulômbica foi utilizada a variação da concentração da matéria orgânica carbonácea expressa em DQO, que se dá pela subtração da concentração do afluente pelo efluente.

Os valores apresentados na Tabela 15 indicam que no sistema WC-B o par de eletrodos que apresentou maior densidade de potência nas etapas II e III foi o BSC-BFE. Durante a etapa II a densidade de potência média obtida foi de 74,2 mW m⁻² e durante a etapa III o valor médio de densidade de potência para a mesma combinação de eletrodos foi de 59,2 mW m⁻². Os valores obtidos no presente trabalho foram maiores do que o encontrado por Xu et al. (2018) onde em um sistema de fluxo vertical ascendente, utilizando o lodo proveniente de ETA contendo resíduo de alumínio como

meio filtrante, utilizando o carvão ativado granular como eletrodos (cátodo e ânodo) e utilizando o esgoto sintético como substrato, obtiveram densidade de potência de 17 mW m^{-2} .

Pode-se observar que os valores de potência do par BSC-BFC na etapa II de $0,93 \text{ mW}$ e na etapa III de $0,96 \text{ mW}$ são maiores do que o apresentado pelo par BSC-BFE de $0,19 \text{ mW}$ na etapa II e de $0,61 \text{ mW}$ na etapa III, no entanto devido ao fato da área do eletrodo ser considerado para o cálculo de densidade de potência o resultado favoreceu ao eletrodo com menor área.

Os valores de eficiência Coulômbica no sistema WC-B foram maiores para o par de eletrodos BSC-BFC, durante a etapa II a EC média foi de $6,65 \%$ e durante a etapa III o valor quase triplicou e passou para $15,32 \%$. O resultado obtido foi maior do que o encontrado por Fang et al. (2013) onde obtiveram uma EC de $1,71 \%$ e menor do que observado por Liu et al. (2017) onde obtiveram $10,28\%$ de EC. Para esse parâmetro de avaliação de eficiência de obtenção de energia elétrica, a área do eletrodo não é considerada e sim a geração de corrente elétrica e variação da DQO.

A variação de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO foi parecida para as duas etapas operacionais ($0,176 \text{ g L}^{-1}$ na etapa II e $0,156 \text{ g L}^{-1}$ na etapa III), portanto, nesse caso eletrodos com maior área favorecem a recepção de elétrons oriundos do metabolismo de bactérias eletrogênicas, resultando em maior corrente elétrica e por consequência maior EC.

A densidade de potência obtida no sistema WC-C durante a etapa II foi 0 mW m^{-2} , pois os valores de tensão e corrente foram muito baixos. Com o início da aeração, durante a etapa III, o valor médio de densidade de potência para o par de eletrodos E7-C4 foi de $1,7 \text{ mW m}^{-2}$. O maior valor de densidade de potência encontrado no sistema WC-C ficou próximo aos menores valores obtidos no sistema WC-B, indicando que a configuração adotada não foi eficiente para a recuperação de energia elétrica.

Os valores de eficiência Coulômbica no sistema WC-C durante a etapa II foi de $0,77 \%$ para o par de eletrodos E1-C4 e durante a etapa III foi de $1,87 \%$ para o par de eletrodos E7-C4, o valor ficou próximo ao encontrado por Liu et al. (2013), onde obtiveram $1,29 \%$ de EC em um sistema construtivamente semelhante ao sistema WC-B.

Quando comparados os dois sistemas WC-B e WC-C pode-se observar o melhor desempenho do sistema WC-B para a conversão da energia química em energia elétrica. Considerando que os sistemas foram construídos e operados da mesma forma e que o material utilizado para os eletrodos foi o mesmo, conclui-se que o fator

determinante para a diferença de eficiência obtida foi oriundo do posicionamento dos eletrodos.

Segundo Erable et al, (2011) sistemas em que eletrodos são utilizados de forma vertical, conforme o sistema WC-C, são eficientes para a melhora na qualidade do efluente tratado, no entanto não são promissores para a obtenção de energia elétrica. No entanto, quando comparados os valores de eficiência obtidos no presente trabalho, não foram constatadas diferenças significativas entre os sistemas com célula combustível microbiana (WC-B e WC-C), mas foi observada entre os sistemas com CCM e o sistema controle (WC-A).

5.4. Respostas às hipóteses estatísticas

Durante a etapa II não foram observadas diferenças significantes entre os sistemas WC-A, WC-B e WC-C no que diz respeito a resultados físico químicos.

Durante a etapa III foram observadas diferenças significativas para os resultados físico químicos para o parâmetro NTK. A diferença foi observada entre os sistemas WC- A e WC-B e os sistemas WC-A e WC-C.

A análise estatística feita entre as etapas II e III apresentou diferença estatística para os parâmetros DQO, NTK e Namon. Para os resultados de concentração de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO as eficiências dos sistemas WC-A, WC-B e WC-C foram significativamente diferentes entre as etapas II e III. Para os parâmetros NTK e Namon, as diferenças significativas entre as etapas II e III foram observadas nos sistemas com CCM (WC-B e WC-C).

A apresentação dos resultados estatísticos significativos do programa utilizado pode ser vista no Apêndice II.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos é possível chegar a algumas conclusões:

O modelo construtivo adotado para os sistemas construídos WC-A, WC-B e WC-C, levando em conta a modificação e intensificação utilizadas, mostrou-se satisfatórias para as eficiências de remoção de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO e nutrientes, quando comparadas com valores da literatura e legislação vigente. Para a matéria orgânica carbonácea, a eficiência média foi de 90% resultando em um efluente com DQO de 16 mg L⁻¹. O fósforo teve redução média de 68% na concentração inicial, resultando em um efluente contendo em média 1,3 mg L⁻¹ de fósforo. O NTK apresentou redução média de 61% apresentando efluentes com concentrações que variaram de 6,0 a 13,0 mg L⁻¹, sendo que o sistema WC-A foi o que apresentou menor eficiência.

Os sistemas WC-B e WC-C, os quais possuem CCM, apresentaram aumento de 51% e 43% na eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal em relação ao sistema controle (WC-A), no entanto não foi verificada diferença significativa na eficiência de remoção de fósforo.

A utilização da aeração apresentou benefícios tanto para a melhora na eficiência de tratamento quanto na recuperação de energia elétrica. A presença de aeração promoveu um ambiente misto no sistema, ou seja, uma área tendendo a aerobiose e outra a anaerobiose, sendo possível perceber os benefícios dos dois ambientes.

O sistema WC-B apresentou maior eficiência de conversão de energia química em energia elétrica do que o sistema WC-C. Mesmo com valores de tensão próximos, os valores de corrente elétrica obtidos no sistema WC-B influenciaram em uma maior potência. Onde o sistema WC-B apresentou valores de 3,08 mW e o sistema WC-C apresentou valores de 0,38 mW.

O par de eletrodo BSC-BFC do sistema WC-B mostrou-se eficiente na recuperação de energia elétrica de acordo com dados já reportados na literatura utilizando o parâmetro de eficiência Coulômbica a qual foi de 15,32 %, enquanto as demais combinações não ultrapassaram 4%. Em relação a densidade de potência o par BSC-BFE apresentou maior valor o qual foi de 74,2 mW m⁻², enquanto as demais combinação foram inferiores a 22 mW m⁻², esse resultado é devido área do ânodo BFE (0,012 m²) ser inferior a área do ânodo BFC (0,14 m²).

Como sugestão para trabalhos futuros, são recomendados:

- Utilizar ânodo com maior área, uma vez que tal variável influência diretamente na captação de elétrons no sistema.

- Modificações construtivas que promova uma separação mais efetiva das zonas aeróbia e anaeróbia.
- Alteração na configuração de utilização dos eletrodos no sistema WC-C, fazendo de cada eletrodo um possível sistema independente.
- Estudar outras macrófitas que possam contribuir com quantidade expressiva de O_2 para o meio, visando a não necessidade de inserir aeração mecanizada.

REFERÊNCIAS

- ALVARES, Clayton Alcarde et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013. DOI: 10.1127/0941-2948/2013/0507
- AHN, Y.; LOGAN, B. E. A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 5, p. 2241–2248, 2012.
- CATAL, T. et al. Electricity generation from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 4, p. 849–854, 2008.
- CORBELLA, C. et al. MFC-based biosensor for domestic wastewater COD assessment in constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 218–226, 10 abr. 2019.
- COHEN, B. **The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell**. J. Bacteriol, v. 21, n. 1, p. 18-19, 1931.
- CORBELLA, C.; GARFÍ, M.; PUIGAGUT, J. Vertical redox profiles in treatment wetlands as function of hydraulic regime and macrophytes presence: Surveying the optimal scenario for microbial fuel cell implementation. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 754–758, 2014.
- DE SCHAMPHELAIRE, L. et al. Microbial fuel cells generating electricity from rhizodeposits of rice plants. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 3053–3058, 2008.
- DEBABOV, V. G. Debabov 2008-review-elctricity from microorganisms.pdf. v. 77, n. 2, p. 149–157, 2008.
- DOHERTY, L. et al. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland - Microbial fuel cells. **Water Research**, v. 85, p. 38–45, 2015.
- DORDIO, A. V.; CARVALHO, A. J. P. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252–253, p. 272–292, 2013.
- EATON, Andrew. D.; CLESCERI, Lenore. S.; RICE, Eugene. W.; GREENBERG, Arnold. B. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.

ERABLE, B.; ETCHEVERRY, L.; BERGEL, A. From microbial fuel cell (MFC) to microbial electrochemical snorkel (MES): maximizing chemical oxygen demand (COD) removal from wastewater. **Biofuling**, v.27, n. 3, p. 319-326, 2011.

FANG, Z. et al. Performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye and bioelectricity generation. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 165–171, 2013.

FANG, Z. et al. Electricity production from Azo dye wastewater using a microbial fuel cell coupled constructed wetland operating under different operating conditions. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 68, p. 135–141, 2015.

FANG, Z. et al. Biorefractory wastewater degradation in the cathode of constructed wetland-microbial fuel cell and the study of the electrode performance. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 129, n. February, p. 1–9, 2018.

FONDER, N.; HEADLEY, T. The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system. **Ecological Engineering**, v. 51, p. 203–211, 2013.

GHANGREKAR, M. M.; SHINDE, V. B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2879–2885, 2007.

INSTITUTO DAS AGUÁS DO PARANÁ, Relatório das alturas anuais de precipitação. Disponível em: <<http://www.sih-web.aguasparana.pr.gov.br/sih-web/gerarRelatorioAlturasAnuaisPrecipitacao.do?action=carregarInterfacelInicial>> Acessado em: 15 de fevereiro de 2020.

ISABEL SAN-MARTÍN, M. et al. Pilot-scale bioelectrochemical system for simultaneous nitrogen and carbon removal in urban wastewater treatment plants. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 126, n. 6, p. 758–763, 2018.

JIANG, D. et al. A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the power production in wastewater treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 876–884, 2011.

JORDÃO Pacheco; PESSÔA Arruda C. **Tratamento de Esgoto Doméstico**. 4a ed. ABES. Rio de Janeiro, Brasil. 932 pp. (2005)

JUNG, R. K. et al. Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 1004–1009, 2007.

KADLEC, Robert. H.; WALLACE, Scott. D. **Treatment wetlands**. Boca Raton: CRC, Press 2 ed, 2009.

LEHNEN, D. R. Desenvolvimento de células de combustível microbiana. p. 79, 2014.
LIM, P. E. et al. The effect of heavy metals on nitrogen and oxygen demand removal in constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 301, n. 1–3, p. 13–21, 2003.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2005.

LIMA, M. X. et al. Performance of different substrates in constructed wetlands planted with *E. crassipes* treating low-strength sewage under subtropical conditions. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 1365–1373, 2018.

LIU, F. et al. Organic matter and ammonia removal by a novel integrated process of constructed wetland and microbial fuel cells. **RSC Advances**, v. 9, n. 10, p. 5384–5393, 2019.

LIU, L. et al. Effect of aeration modes and influent COD/N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 57, p. 10–16, 2013.

LIU, S. et al. Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland - Microbial fuel cell systems. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 575–583, 2014.

LOGAN, B. et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 3341–3346, 2007.

LOGAN, B. E. et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5181–5192, 2006.

MARCON, L. R. C. Potencialidade da célula combustível microbiana para geração de energia elétrica a partir de esgoto sanitário. p. 1–113, 2011.

MATHURIYA, A. S.; JADHAV, D. A.; GHANGREKAR, M. M. Architectural adaptations of microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 22, p. 9419–9432, 2018.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3. ed. Estados Unidos, McGraw-Hill. 2003.

OMER, A. M. Energy, environment and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2265–2300. doi:10.1016/j.rser.2007.05.001ent and sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 9, p. 2265–2300, 2008.

OON, Y. L. et al. Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 270–275, 2015.

OON, Y. L. et al. Synergistic effect of up-flow constructed wetland and microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 190–197, 2016.

OON, Y. L. et al. Role of macrophyte and effect of supplementary aeration in up-flow constructed wetland-microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 265–275, 2017.

PANT, D. et al. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1533–1543, 2010.

PELLISSARI, Catiane. **Dinâmica Microbiana Nitrificante e Desnitrificante em Wetland Construído Vertical**. 2017. 213f. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

PENTEADO, E. D. et al. Influence of carbon electrode material on energy recovery from winery wastewater using a dual-chamber microbial fuel cell. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 11, p. 1333–1341, 2017.

RACHINSKI, S. et al. Pilhas de combustíveis microbianas utilizadas na produção de eletricidade a partir de rejeitos orgânicos: Uma perspectiva de futuro. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1773–1778, 2010.

REED, Sherwood C.; CRITES, Ronald W.; MIDDLEBROOKS, E. Joe. **Natural systems for waste management and treatment**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1995.

REGMI, R.; NITISORAVUT, R.; KETCHAIMONGKOL, J. A decade of plant-assisted microbial fuel cells: looking back and moving forward. **Biofuels**, v. 9, n. 5, p. 605–612, 2018.

SABA, B. et al. Microbial phyto-power systems – A sustainable integration of phytoremediation and microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 127, p. 1–11, 2019.

SANTOS, Ana Silvia Pereira. **Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador em diferentes meios suporte plásticos**. 2005. p. 81. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2005.

SCOTT, K; YU, E. H. **Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. 1st Ed. Cambridge: Woodhead Publishing 2016.

SEZERINO, P.; BENTO, A. P.; DECEZARO, S. T.; MAGRI, M. E.; PHILIPPI, L. S. Experiências brasileiras com wetlands construídos aplicados ao tratamento de águas residuárias: parâmetros de projeto para sistemas horizontais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 151-158. Jan./Mar. 2015.

SINGH, L; MAHAPATRA, D. M. **Waste to Sustainable Energy: MFCs – Prospect trought Prognosis**. 1st Ed. Flórida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019.

SRIKANTH, S. et al. Synergistic interaction of biocatalyst with bio-anode as a function of electrode materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 3, p. 2271–2280, 2011.

SRIVASTAVA, P.; YADAV, A. K.; MISHRA, B. K. The effects of microbial fuel cell integration into constructed wetland on the performance of constructed wetland. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 223–230, 2015.

SUN, J. et al. Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 13, p. 3185–3192, 2009.

TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. São Carlos, 1992. **Dissertação de mestrado** – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1992.

TÜRKER, O. C.; YAKAR, A. A hybrid constructed wetland combined with microbial fuel cell for boron (B) removal and bioelectric production. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 411–421, 2017.

VILLASEÑOR, J. et al. Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland - Microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates. **Water**

Research, v. 47, n. 17, p. 6731–6738, 2013.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 1996.

VON SPERLING, M. Comparison of simple, small, full-scale sewage treatment systems in Brazil: UASB–maturation ponds–coarse filter; UASB–horizontal subsurface-flow wetland; vertical-flow wetland (first stage of French system). **Water Science & Technology**, v. 71, p. 329 - 337, 2015.

VYMAZAL, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 724–751, 2014.

WANG, B. et al. The adoption and mechanism of KIO₄ for redox-equilibrated stabilization of FeO₄²⁻ as an equalizer in water. **Ionics**, v. 22, n. 10, p. 1967–1972, 2016.

WANG, J. et al. Bioelectricity generation, contaminant removal and bacterial community distribution as affected by substrate material size and aquatic macrophyte in constructed wetland-microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 245, n. September, p. 372–378, 2017.

WEI, J.; LIANG, P.; HUANG, X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9335–9344, 2011.

WETSER, K. et al. Electricity generation by a plant microbial fuel cell with an integrated oxygen reducing biocathode. **Applied Energy**, v. 137, p. 151–157, 2015.

WU, S. et al. Treatment of anaerobic digestate supernatant in microbial fuel cell coupled constructed wetlands: Evaluation of nitrogen removal, electricity generation, and bacterial community response. **Science of the Total Environment**, v. 580, p. 339–346, 2017.

XU, L. et al. Influence of glass wool as separator on bioelectricity generation in a constructed wetland-microbial fuel cell. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 116–123, 2018.

YADAV, A. K. et al. Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal. **Ecological Engineering**, v. 47, p. 126–131, 2012.

YANG, Q.; ZHAO, H.; LIANG, H. H. Denitrification of overlying water by microbial

electrochemical snorkel. **Bioresource technology**, v. 197, p. 512–514, 2015.

ZHAO, Y. et al. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: Batch and continuous flow trials. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 364–370, 2013.

APÊNDICE I

```

1. #include"RTClib.h"
2. #include<SD.h>
3. #include <SPI.h>
4. // Pino CS do cartao SD
5. int Pino_CS = 10;
6. RTC_DS1307 rtc;
7. File file;

8. const int potenciometro = A0; // pino de entrada do potenciômetro
9. float valor = 0;
10. float resistencia = 0;
11. const int pinoSensor = A2; //PINO ANALÓGICO EM QUE O SENSOR ESTÁ CONECTADO
12. float tensaoEntrada = 0.0; //VARIÁVEL PARA ARMAZENAR O VALOR DE TENSÃO DE
    ENTRADA DO SENSOR
13. float tensao = 0.0; //VARIÁVEL PARA ARMAZENAR O VALOR DA TENSÃO MEDIDA PELO
    SENSOR
14. float potencia = 0.0;
15. float corrente= 0.0;

16. float valorR1 = 30000.0; //VALOR DO RESISTOR 1 DO DIVISOR DE TENSÃO
17. float valorR2 = 7500.0; // VALOR DO RESISTOR 2 DO DIVISOR DE TENSÃO
18. int leituraSensor = 0; //VARIÁVEL PARA ARMAZENAR A LEITURA DO PINO ANALÓGICO

19. void setup() {
20. Serial.begin (57600);
21. //Serial.println();
22. //Serial.println(" Iniciando cartao SD...");
23. if (!SD.begin(Pino_CS))
24. {
25. //Serial.println (" Falha na inicialização do SD!");
26. return;
27. }
28. //Serial.println("Cartão SD iniciado. ok");
29. //Serial.println();
30. // Verificar condições do RTC
31. if (!rtc.begin())
32. {
33. //Serial.println (" RTC nao encontrado!");
34. while (1);
35. }
36. //if (rtc.isrunning())
37. //{
38. //Serial.println("RTC nao operante!");
39. // rtc.adjust (DateTime (F(__DATE__),F(__TIME__)));
40. //}
41. pinMode(potenciometro, INPUT);
42. pinMode(pinoSensor, INPUT); //DEFINE O PINO COMO ENTRADA
43. Serial.begin(9600);

44. }

45. void loop() {
46. valor = analogRead(potenciometro);
47. resistencia = (valor-10)*1.45;
48. //Serial.println(resistencia);

49. {

50. leituraSensor = analogRead(pinoSensor); //FAZ A LEITURA DO PINO ANALÓGICO E
    ARMAZENA NA VARIÁVEL O VALOR LIDO
51. tensaoEntrada = (leituraSensor * 5.0) / 1024.0; //VARIÁVEL RECEBE O RESULTADO DO
    CÁLCULO
52. tensao = tensaoEntrada / (valorR2/(valorR1+valorR2)); //VARIÁVEL RECEBE O VALOR DE
    TENSÃO DC MEDIDA PELO SENSOR

```

```

53. //Serial.print("Tensao = "); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
54. //Serial.print(tensao,2); //IMPRIME NA SERIAL O VALOR DE TENSÃO DC MEDIDA E LIMITA O
    VALOR A 2 CASAS DECIMAIS
55. //Serial.println(" V"); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
56. //Serial.print(",");
57. {
58. corrente= (tensao /(resistencia))*1000;
59. //Serial.print("Corrente = ");
60. //Serial.print (corrente, 2);
61. //Serial.println(" ");
62. //Serial.print(",");

63. potencia = (corrente*tensao);
64. //Serial.print("Potencia = " );

65. DateTime now = rtc.now();
66. //Serial.print("Data/hora: ");
67. Serial.print(now.day()<10?"0":"");
68. Serial.print(now.day(),DEC);
69. Serial.print('/');
70. Serial.print(now.month()<10?"0":"");
71. Serial.print(now.month(), DEC);
72. Serial.print('/');
73. Serial.print(now.year()<10?"0":"");
74. Serial.print(now.year(), DEC);
75. Serial.print(',');
76. Serial.print(now.hour()<10?"0":"");
77. Serial.print(now.hour(), DEC);
78. Serial.print(':');
79. Serial.print(now.minute()<10?"0":"");
80. Serial.print(now.minute(), DEC);
81. Serial.print(':');
82. Serial.print(',');
83. Serial.print(now.second()<10?"0":"");
84. Serial.print(now.second(), DEC);
85. Serial.print(",");
86. Serial.print(" Tensao: ");
87. Serial.print (tensao,2);
88. Serial.print(",");
89. Serial.print (" Corrente: ");
90. Serial.print (corrente,2);
91. Serial.print(",");
92. Serial.print(" Potencia: ");
93. Serial.println (potencia,2);

94. // Gravação do cartão
95. file= SD.open ("dados.csv",FILE_WRITE);
96. //file.print("Data/hora: ");
97. file.print(now.day()<10?"0":"");
98. file.print(now.day(),DEC);
99. file.print('/');
100.file.print(now.month()<10?"0":"");
101.file.print(now.month(), DEC);
102.file.print('/');
103.file.print(now.year()<10?"0":"");
104.file.print(now.year(), DEC);
105.file.print(',');
106.file.print (now.hour() <10?"0":"");
107.file.print(now.hour(),DEC);
108.file.print(':');
109.file.print (now.minute() <10?"0":"");
110.file.print(now.minute(),DEC);
111.file.print(':');
112.file.print (now.second() <10?"0":"");
113.file.print(now.second(),DEC);

```

```
114.file.print(",");
115.file.print(tensao,2);
116.file.print(",");
117.file.print(corrente,2);
118.file.print(",");
119.file.println(potencia,2);
120.file.close();
```

```
121.}
122.delay(60000);
123.}
124.}
```

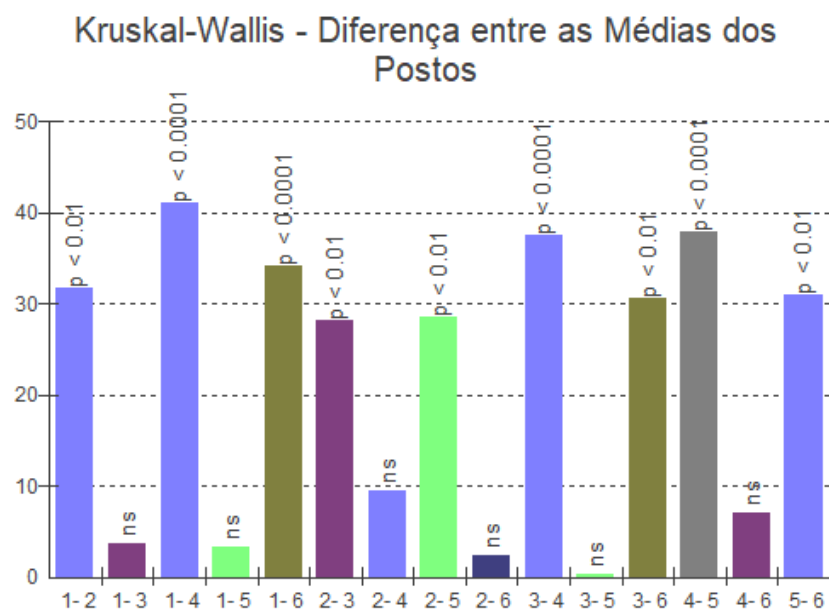
APÊNDICE II

Testes estatísticos

DQO

Teste de Kruskal-Wallis

Arquivo Editar Configurações

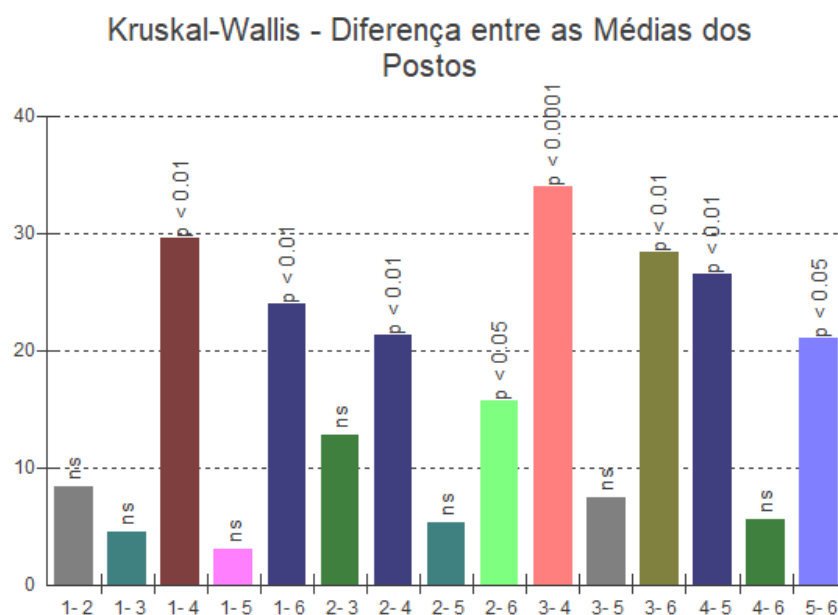


Legenda: 1: WC-A etapa II; 2: WC-A etapa III; 3: WC-B etapa II; 4: WC-B etapa III, 5: WC-C etapa II e 6: WC-C etapa III.

NTK

Teste de Kruskal-Wallis

Arquivo Editar Configurações

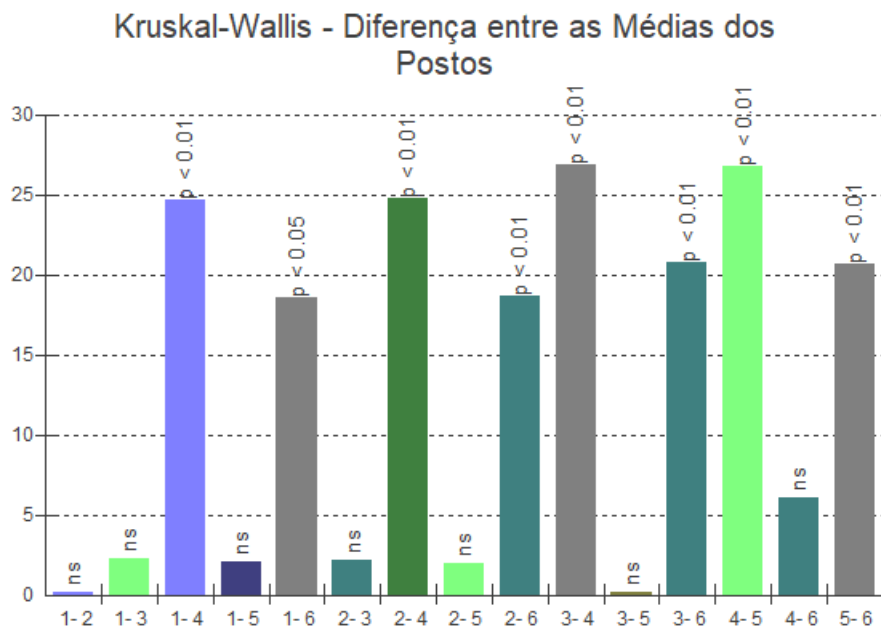


Legenda: 1: WC-A etapa II; 2: WC-A etapa III; 3: WC-B etapa II; 4: WC-B etapa III, 5: WC-C etapa II e 6: WC-C etapa III.

Namon

Teste de Kruskal-Wallis

Arquivo Editar Configurações



Legenda: 1: WC-A etapa II; 2: WC-A etapa III; 3: WC-B etapa II; 4: WC-B etapa III, 5: WC-C etapa II e 6: WC-C etapa III.