



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS

SIMONE PERAZZOLI

**Célula Microbiana de Dessalinização com Biocátodo Anóxico para
simultânea remoção de carbono e nitrogênio, geração de
bioeletricidade e dessalinização**

Florianópolis, SC
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS

SIMONE PERAZZOLI

**Célula Microbiana de Dessalinização com Biocátodo Anódico para
simultânea remoção de carbono e nitrogênio, geração de
bioeletricidade e dessalinização**

Tese de Doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Centro
Tecnológico da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito para a
obtenção do Grau de Doutora em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Moreira
Soares

Florianópolis, SC
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Perazzoli, Simone

Célula microbiana de dessalinização com biocátodo anóxico para simultânea remoção de carbono e nitrogênio, geração de bioeletricidade e dessalinização / Simone Perazzoli ; orientador, Hugo M. Soares, 2018.
170 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Sistemas Bioeletroquímicos. 3. Monitoramento de Processos. 4. Tecnologias de Big Data. 5. Reúso de Água. I. Soares, Hugo M.. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Célula Microbiana de Dessalinização com Biocátodo Anódico para simultânea remoção de carbono e nitrogênio, geração de bioeletricidade e dessalinização

Por

Simone Perazzoli

Tese julgada para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química área de Concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua fase final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
Orientador

Prof. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Germán Ayala Valencia
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Universidade Federal de Santa Catarina

Dra. Estela de Oliveira Nunes
Embrapa

Florianópolis, 19 de Novembro de 2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas oportunidades que nela surgiram.

Aos meus familiares, pelo apoio e compreensão. Agradeço aos meus pais, pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação como profissional e, acima de tudo, como ser humano. Foi um longo caminho com muitos desafios até chegar aqui. Sempre tê-los-ei em meu coração e serei eternamente grata por tê-los em minha vida.

Especialmente, agradeço ao José Pedro, pelo companheirismo, amizade, carinho, dedicação, conselhos, paciência e sobretudo amor. Infinitamente grata pelo apoio técnico e intelectual e pelas horas passadas no laboratório durante os finais de semana para que esse trabalho pudesse se concretizar. Principalmente, pelas vezes em que acreditou muito mais que eu mesma na realização desse trabalho.

Ao Professor Orientador Dr. Hugo Moreira Soares pela oportunidade, disponibilidade, confiança e orientação. E aos demais Professores que muito contribuíram para minha formação. Incluo aqui um agradecimento especial à Dra. Estela Nunes, que me guiou nessa jornada, desde a Iniciação Científica.

À Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal de Rio Grande (FURG) e ao Prof. Dr. Fabrício Santana, pois possibilitaram a realização dos estudos iniciais que serviram de base para a execução desse trabalho.

Aos amigos que me acompanharam durante essa jornada e aos amigos que ganhei por conta dela. Especialmente à Núbia, Michaela, Dete, Jake, Fabiano, Camila, Samara e Angelo. Meus agradecimentos aos amigos e colegas de Rio Grande, que sempre levarei em meu coração. Cito aqui as meninas da “Casa Azul” (Mariah, Aninha e Camila), o pessoal da EMA/FURG e do LEOC/FURG (são muitos, por isso não citarei nomes); à Duda e Helen, que me acolheram e me auxiliaram quando precisei tomar decisões importantes. Sou muito grata pela amizade e parceria de vocês. Afinal, amigos são presente de Deus!

Aos amigos e colegas do EQA, do Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos – LTBR, do Laboratório de Controle Ambiental – LCA e demais laboratórios. Deixo um agradecimento especial ao Rei e ao Guilherme, pela dedicação e comprometimento com as atividades durante o estágio de Iniciação Científica.

Aos Laboratórios LVA (UFSC), LMM/CCA (UFSC), Central de Análises (EQA/UFSC), LCA (FURG), LEB (FURG), LACON (FURG), pela disponibilidade de materiais e equipamentos e ao LCME (UFSC) e

CEMESUL (FURG) pela disponibilidade e possibilidade de realização das análises de microscopia.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela disponibilidade do espaço físico e dos recursos necessários para o desenvolvimento da pesquisa, e a CAPES e CNPQ pela concessão da bolsa.

“Talvez seja este o segredo. Não é o que fazemos, mas o motivo por que fazemos”
(T. Lannister – Game of Thrones)

RESUMO

Sistemas Bioeletroquímicos, nomeadamente as Células Microbianas de Dessalinização, vêm surgindo como uma alternativa promissora para complementar as tradicionais tecnologias de dessalinização. Tais sistemas têm como princípio a ação de microrganismos na conversão da energia armazenada nas águas residuais em bioeletricidade e utilizá-la *in situ* para conduzir o processo de dessalinização. No entanto, existem vários desafios a serem superados, antes da aplicação em escala real. Considerando esses aspectos, foi desenvolvida uma Célula Microbiana de Dessalinização operando com biocátodo anóxico, para a conversão bioeletroquímica de carbono e nitrogênio, presentes em efluentes, em eletricidade e concomitante dessalinização. Além disso, visando o escalonamento do processo, implementou-se uma solução computacional fundamentada em *Big Data* para gestão dos dados obtidos durante a operação do sistema. Os resultados mostram geração de eletricidade equivalente a $0,425 \text{ W m}^{-3}$ com eficiências de dessalinização, remoção de matéria orgânica e nitrato equivalentes a 43,69%, 99,85% e 92,11%, respectivamente. Protobactéria foi o Filo dominante, tanto no ânodo (88,45%), como no biocátodo anóxico (97,13%). Enquanto, uma grande diversidade de espécies foi desenvolvida na câmara anódica, o biocátodo apresentou menor abundância, com predomínio de *Paracoccus* (73,2%) e *Nitrosomonas* (18,2%), ambos relacionados com o processo de desnitrificação autotrófica. A solução computacional integrada baseada em *Big Data* para aquisição, monitoramento e processamento em tempo real de dados gerados durante a operação do reator Anox-Bio-MDC foi implementada e validada com sucesso. Tal ferramenta é fundamental para o avanço da tecnologia. Esses achados são promissores e trazem oportunidades para o desenvolvimento e aplicação dessa tecnologia no tratamento de efluentes visando o reúso de águas e conservação dos recursos naturais.

Palavras-chave: Sistemas Bioeletroquímicos, Bioenergia, Células de Dessalinização Microbianas, Monitoramento de Processos, Tecnologias de *Big Data*, Reúso de Água.

ABSTRACT

Bioelectrochemical systems, namely microbial desalination cells are a promising alternative for traditional desalination technologies. These systems have as principle the conversion of energy stored in wastewater directly into electricity by microorganisms and utilize it *in situ* to drive desalination process. However, there are several challenges to be overcome in order to scale up it from laboratory research. Regarding it, the present study proposes the development of a Microbial Desalination Cells with anoxic biocathode for the bioelectrochemical conversion of carbon and nitrate with concomitant bioelectricity generation and desalination. In addition, envisaging the process scalability, the development and implementation of a computational solution based on *Big Data* to manage the data generated during the system operation is proposed. Results show an electricity generation equivalent to 0.425 W m⁻³ with desalination, organic matter and nitrate removal efficiencies of 43.69%, 92.11% and 99.85%, respectively. Protobacteria was the dominant Phyla in the anode (88.45%) and anoxic biocathode (97.13%). While a relative higher bacterial abundance was developed in the anode chamber, the biocathode showed more selected microorganisms, with predominance of *Paracoccus* (73.2%) and *Nitrosomonas* (18.2%) species, both related to the denitrification process. The *Big Data*-based pipeline for data acquisition, monitoring, and real-time processing during the Anox-Bio-MDC reactor operation was successfully implemented and validated, proving to be fundamental for the advancement of BES technologies. These findings are promising and provide us new opportunities to the development and application of this technology in the sector of wastewater treatment producing cleaner water and conserving natural resources.

Keywords: Bioelectrochemical Systems, Bioenergy, Microbial Desalination Cells, Process Monitoring, *Big Data* Technologies, Water Reuse.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores a serem considerados durante monitoração de BES.....	58
Tabela 2 - Principais configurações de MDCs, características e vantagens.....	62
Tabela 3 - Condições operacionais do reator Anox-Bio-MDC	75
Tabela 4 - Determinações analíticas	76
Tabela 5 - Resumos dos coeficientes elétricos obtidos durante a operação do reator Anox-Bio-MDC.	99
Tabela 6 – Comparativo entre estudos reportados na literatura empregando MDC com biocátodo.....	109
Tabela 7 – Coeficientes obtidos a partir dos ensaios cinéticos.....	110

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução no desenvolvimento dos sistemas bioeletroquímicos.....	33
Figura 2 - Representação esquemática do mecanismo direto de transferência de elétrons via citocromos presentes na superfície externa da membrana celular.....	37
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo direto de transferência de elétrons por meio da condução por nanofios.....	38
Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo indireto de transferência de elétrons via mediadores.	39
Figura 5 – Exemplo de uma curva de polarização (a) e de densidade de potência (b) para uma MFC tendo amido como substrato doador de elétrons.	44
Figura 6 - Representação esquemática das tecnologias BES.....	46
Figura 7 – Representação esquemática do Ciclo do Nitrogênio.....	49
Figura 8 - Mecanismos de remoção/recuperação de nitrogênio em BES.....	50
Figura 9 - Materiais comumente empregados na confecção de eletrodos.....	53
Figura 10 – Benefícios das MDCs para o tratamento de efluentes.	59
Figura 11 - Representação esquemática de uma MDC.	60
Figura 12 – Relação entre o volume de dados gerados e a potência produzida em BES.	66
Figura 13 – Modelo genérico de uma solução computacional de <i>Big Data</i> integrada para a aquisição, monitoramento e processamento de dados obtidos durante a operação de BES.	67
Figura 14 - Esquema Ilustrativo do reator Anox-Bio-MDC, onde: 1 – Canal Anódico; 2 – Canal de Dessalinização; 3 – Canal Catódico; 4 – AEM; 5 – CEM; 6, 7 e 8 – Afluentes (entrada) de 1, 2 e 3, respectivamente; 9,10 e 11 – Bombas de Alimentação; 12, 13 e 14 – Efluentes (saída) de 1, 2 e 3; 15 – Circuito Externo; 16 – Eletrodo Anódico; 17 – Eletrodo Catódico; 18 e 19 – Sistema de aquisição de dados, composto por um Microcontrolador Arduino (18) conectado a um notebook (19).	73
Figura 15 - Etapas da análise de Diagnóstico Microbiológico Digital..	78
Figura 16 - Distribuição granulométrica das partículas de carvão ativado.....	83

Figura 17 – Morfologia dos grânulos de carvão ativado, usado como eletrodo na construção do reator, onde: (a) vista vertical e (b) vista horizontal.	84
Figura 18 – Imagem de MEV-EDS das membranas usadas na construção do reator, onde: (a, b) membrana de troca aniônica e (c, d) membrana de troca catiônica.	85
Figura 19 - Representação esquemática da solução computacional, onde as letras em caixa alta representam as interfaces para comunicação entre as ferramentas utilizados, sendo: (A) sensor analógico, (B) biblioteca PySerial, (C) biblioteca KafkaProducer, (D) API Spark Streaming, (E) Elasticsearch Conector – Es Spark e (F) Elasticsearch Index.	86
Figura 20 - Interface do Arduino, mostrando o carregamento do código para calibração do sensor de condutividade.	87
Figura 21 - Interface para calibração do sensor de condutividade.	88
Figura 22 - Interface gráfica para acompanhamento dos dados de condutividade utilizando a biblioteca PyQtGraph.	88
Figura 23 - Interface gráfica para aquisição dos dados de tensão utilizando a biblioteca PyQtGraph.	89
Figura 24 - Armazenamento de dados na Plataforma S3 da Amazon.	91
Figura 25 - Visualização de dados usando a interface web Kibana.	93
Figura 26 - Plataforma de visualização Kibana, com detalhamento da interface gráfica.	94
Figura 27 - Operação do reator sob condições de circuito aberto (OCV).	95
Figura 28 - Curva de polarização obtida durante a operação do reator Anox-Bio-MDC, onde os marcadores circulares se referem à curva de potência (eixo 1) e os marcadores retangulares se referem à curva de tensão (eixo 2).	97
Figura 29 - Variação de tensão em função da resistência externa aplicada.	98
Figura 30 - Variação das densidades de corrente (eixo 1) e de potência (eixo 2) em função da resistência externa aplicada.	99
Figura 31 - Cinética de consumo de matéria orgânica para as condições operacionais de OCV e CCV.	100
Figura 32 - Velocidades de consumo de matéria orgânica para as condições de OCV e CCV.	101
Figura 33 - Cinéticas de consumo de N-NO_3^- para as condições operacionais de OCV e CCV.	102
Figura 34 – Velocidades de consumo de N-NO_3^- para as condições operacionais de OCV e CCV.	103

Figura 35 - Cinéticas de formação de N-NO_2^- para as condições operacionais de OCV e CCV.	104
Figura 36 - Velocidade de formação de N-NO_2^- para as condições operacionais de OCV e CCV.	104
Figura 37 – Volume de líquido no canal de dessalinização ao final de um ciclo operacional (TRH=8 dias) para as soluções A, B, C e D.	106
Figura 38 - Cinética de dessalinização para as soluções A (10 gNaCl L^{-1}), B (20 gNaCl L^{-1}), C (35 gNaCl L^{-1}) e D (água do mar), respectivamente.....	107
Figura 39 – Correlação entre as eficiências de dessalinização e a condutividade da solução salina.	108
Figura 40 - Morfologia do biofilme desenvolvido, onde: (a) superfície do eletrodo anódico e (b) biofilme desenvolvido; (c) superfície do eletrodo catódico e (b) biofilme desenvolvido (d).	111
Figura 41 – Filos a que pertencem os microrganismos identificados no canal anódico.....	113
Figura 42 – Gêneros pertencentes à população microbiana desenvolvida no canal anódico (número de sequências >100).	114
Figura 43 - Filos a que pertencem os microrganismos identificados no biocátodo.	116
Figura 44 – Gêneros pertencentes à população microbiana desenvolvida no biocátodo (número de sequências >100).	117
Figura 45 - Espécies de microrganismos identificados no ânodo (a) e biocátodo (b), considerando número de sequências >100.	119
Figura 46 - Representação esquemática de uma proposta para aplicação de MDCs.	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Ampere
AEM - Membrana de troca aniônica
AFMBR - Biorreator anaeróbio de membranas com leito fluidizado
Amazon S3 - Amazon Simple Storage Service
Anox-Bio-MDC - Célula Microbiana de Dessalinização operando com biocátodo anóxico
API - Interface de Programação de Aplicativos
AQDS - Antraquinona-2,6-disulfonado
ATP - Adenosina trifosfato
AWS - Amazon Web Servers
BES - Sistemas bioeletroquímicos
BET - Brunauer, Emmett, Teller (desenvolvedores do método de determinação de área superficial específica)
BF - Filtros biológicos
BOAs - Bactérias oxidadoras de amônio
BONs - Bactérias oxidadoras de nitrito
CCV - Operação em Circuito Fechado
CE - Eficiência de Coulomb
CEM - Membrana de troca catiônica
CFC - Célula à combustível química
CMDc - Célula microbiana capacitiva de dessalinização
COT - Carbono orgânico Total
CPMDC - MDC fotossintética operando em modo contínuo
DC/OS: *Datacenter Operational System*
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
ddp - Diferença de potencial elétrico
DMD - Diagnóstico microbiológico digital
DQO - Demanda química de oxigênio
 E_{cel} - diferença de potencial elétrico
 E_{mfc} - Força eletromotriz desenvolvida no sistema
 E°_{mfc} - Força eletromotriz no estado padrão
 EF_d - Eficiência de dessalinização
 EF_{DQO} - Eficiência de remoção de matéria orgânica
 EF_{NO_3} - Eficiência de conversão de nitrato
EPH - Eletrodo padrão de hidrogênio
ETE - Estação de tratamento de efluentes
 F - Constante de Faraday

GAC - Carvão ativado granular
GB - Gigabytes
GFS - *Google File Systems*
HD - *Hard Drive* (disco rígido)
HDFS - *Hadoop Distributed File System*
HQN - 2-hidroxi-1,4-naftoquinona
 I - Corrente elétrica
 I_v - densidade de corrente
LSV - Voltametria de varredura linear
MBR - Biorreatores de membranas
MCDC - Célula microbianas de dessalinização operando em modo capacitivo
MDC - Célula microbianas de dessalinização
MEC - Célula de eletrólise microbiana
MEDCC - Célula microbiana de eletrólise reversa e produção de químicos
MES - Célula de eletrossíntese microbiana
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MFC - Célula a combustível microbiana
MMC - Célula microbiana metanogênica
MNRC - Célula microbiana para recuperação de nutrientes
MREC - Célula microbiana de eletrólise-eletrodíalise reversa
MRFC - Célula a combustível microbiana de eletrodíalise reversa
MSC - Célula microbiana para produção de estruvita
 $N-NH_3$ - Nitrogênio na forma de amônia
 $N-NH_4^+$ - Nitrogênio na forma de íon amônio
 $N-NO_2^-$ - Nitrogênio na forma de nitrito
 $N-NO_3^-$ - Nitrogênio na forma de nitrato
OCV - Operação em circuito aberto
 P - Potência elétrica
PBMD - Célula microbianas de dessalinização fotossintética conectada a um fotobiorreator
PMDC - Célula microbianas de dessalinização fotossintética
PTFE - Politetrafluoretileno
 P_v - densidade de potência
PVC - Policloreto de polivinila
Re - Resistência externa
RED - Eletrodíalise reversa
 $-r_d$ - Velocidade de dessalinização
 $-r_{DQO}$ - Velocidade de consumo de matéria orgânica, expressa em termos de DQO

r_{NO_2} - Velocidade de acúmulo de nitrito
 $-r_{NO_3}$ - Velocidade de consumo de nitrato
RO - Osmose inversa
SBR - Reatores que operam em bateladas sequenciais
SHARON - *Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*
sMFC - Célula a combustível microbiana inoculada com sedimento
SND - Nitrificação e desnitrificação simultâneas
SPMDC - Célula microbiana de dessalinização fotossintética operando em modo de batelada
SSF - Sólidos suspensos fixos
SST - Sólidos suspensos totais
SSV - Sólidos suspensos voláteis
TRH - Tempo de retenção hidráulico
V - Volts
W - Watts
USB - Universal serial bus
ZB - Zetabytes
 ΔG - Variação da Energia livre de Gibbs
 ΔG° - Variação da Energia Livre de Gibbs específica no estado padrão
 Ω - Ohm
 $\eta_{ativação}$ - Sobrepotencial de ativação
 η_{massa} - Sobrepotencial de transferência de massa
 η_{metab} - Sobrepotencial relacionado ao metabolismo microbiano
 η_Ω - Sobrepotencial ôhmico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	32
1.1.1	Objetivo Geral.....	32
1.1.2	Objetivos Específicos	32
2	SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS (BES)	33
2.1	MICROORGANISMOS ELETROCATALISADORES	34
2.1.1	Exoeletrogênicos.....	34
2.1.2	Eletrotróficos	35
2.1.3	Mecanismos de transferência de elétrons	36
2.1.3.1	Transporte extracelular direto	37
2.1.3.1.1	Compostos presentes na membrana.....	37
2.1.3.1.2	Nanofios e biofilme eletroativo.....	37
2.1.3.1.3	Transporte extracelular indireto: Mediadores exógenos e endógenos.....	38
2.2	PARÂMETROS ELÉTRICOS E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	39
2.2.1	Diferença de potencial (ddp) ou tensão	39
2.2.2	Corrente elétrica.....	42
2.2.3	Potência elétrica	43
2.2.4	Eficiência de Coulomb	43
2.2.5	Curva de Polarização	44
2.3	CONFIGURAÇÕES DE REATORES ENVOLVENDO SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS.....	46
2.4	INTEGRAÇÃO DE BES PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	47
2.4.1	Remoção de compostos nitrogenados.....	48
2.4.1.1	Mecanismos de remoção/recuperação de nitrogênio em BES.....	50
2.4.1.1.1	Desnitrificação eletroautotrófica.....	51
2.5	DESAFIOS ENVOLVENDO AUMENTO DE ESCALA	52
2.5.1	Transferência de elétrons e eletrodos	52

2.5.2	Membranas e separadores	53
2.5.3	<i>Design</i> de reator.....	54
2.5.4	Monitoramento e controle dos processos.....	55
2.5.4.1	Monitoramento de BES.....	57
3	TRATAMENTO DE EFLUENTES USANDO CÉLULAS MICROBIANA DE DESSALINIZAÇÃO	59
3.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS	59
3.2	CÉLULAS MICROBIANAS DE DESSALINIZAÇÃO OPERANDO COM CÁTODO BIOLÓGICO: BIO-MDC.....	61
3.2.1	Biocátodos aeróbios.....	63
3.2.2	Biocátodos anóxicos.....	64
3.3	SOLUÇÃO COMPUTACIONAL DE <i>BIG DATA</i> INTEGRADA PARA AQUISIÇÃO, MONITORAÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS EM TEMPO REAL DURANTE A OPERAÇÃO DE REATORES BIOELETROQUÍMICOS	65
3.3.1	Aquisição e coleta de dados.....	67
3.3.2	Barramento de dados	68
3.3.3	Processamento de dados.....	69
3.3.4	Armazenamento de dados	70
3.3.5	Gerenciamento de dados	70
3.3.6	Interface do usuário	71
4	MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1	DESCRIÇÃO DA INFRAESTRUTURA DISPONÍVEL PARA EXECUÇÃO DO PROJETO.....	72
4.2	PLANO DE AÇÃO	72
4.2.1	Projeto e Construção do reator.....	72
4.2.1.1	Eletrodos.....	73
4.2.1.2	Membranas.....	74
4.2.2	Estabelecimento do processo	74
4.2.2.1	Inóculo e meio de cultivo	74
4.2.2.2	Condições operacionais.....	75
4.2.2.2.1	Influência da resistência externa no desempenho do sistema	75

4.2.2.2.2	Influência da condutividade da solução salina no canal de dessalinização.....	76
4.2.3	Análises Físico – Químicas.....	76
4.2.4	Caracterização eletroquímica.....	76
4.2.4.1	Análise de Polarização.....	77
4.2.5	Identificação da comunidade microbiana e formação de biofilme.....	77
4.2.5.1	Morfologia.....	77
4.2.5.2	Diagnóstico microbiológico digital.....	77
4.2.6	Desenvolvimento da solução computacional de <i>Big Data</i> integrada: Plataforma <i>DracarySP</i>	79
4.2.6.1	Monitoramento, coleta e aquisição de dados.....	79
4.2.6.2	Barramento de dados.....	80
4.2.6.3	Processamento de dados.....	80
4.2.6.4	Armazenamento de dados.....	80
4.2.6.5	Visualização dos dados.....	81
4.2.7	Cálculos.....	81
4.2.7.1	Tratamento de dados.....	81
4.2.7.2	Cálculos Eletroquímicos.....	81
4.2.7.3	Cálculos Cinéticos.....	81
4.2.7.4	Eficiência do processo.....	82
5	RESULTADOS.....	83
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS USADOS NA CONSTRUÇÃO DO REATOR ANOX-BIO-MDC.....	83
5.1.1	Eletrodos.....	83
5.1.2	Membranas.....	84
5.2	FERRAMENTA COMPUTACIONAL PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL: <i>DracarySP</i>	86
5.2.1	Monitoramento, aquisição e coleta de dados.....	87
5.2.1.1	Condutividade.....	87
5.2.1.2	Tensão.....	89

5.2.2	Barramento	90
5.2.3	Processamento e armazenamento	90
5.2.4	Visualização	92
5.3	STARTUP E ACLIMATAÇÃO.....	95
5.3.1	Potencial máximo em circuito aberto	95
5.3.2	Geração de bioeletricidade.....	96
5.3.2.1	Curva de Polarização.....	96
5.3.2.2	Efeito da resistência externa sobre o desempenho do reator Anox-Bio-MDC.....	97
5.3.3	Conversão de Matéria Orgânica	100
5.3.4	Conversão de Nitrogênio.....	102
5.3.4.1	Consumo de Nitrato.....	102
5.3.4.2	Formação de Nitrito.....	103
5.4	DESSALINIZAÇÃO.....	105
5.5	MORFOLOGIA E IDENTIFICAÇÃO DA COMUNIDADE MICROBIANA DESENVOLVIDA NOS ELETRODOS	110
5.5.1	Morfologia	110
5.5.2	Perfil Microbiológico e abundância de espécies	112
5.5.2.1	Diversidade no ânodo.....	112
5.5.2.2	Diversidade no biocátodo.....	115
5.6	PERSPECTIVAS.....	120
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
8	PUBLICAÇÕES	125
9	REFERÊNCIAS	126
	APÊNDICES.....	157

1 INTRODUÇÃO

A gestão dos recursos hídricos é fortemente influenciada pela escassez de água doce e um dos maiores desafios da atualidade é o uso racional desses recursos. De acordo com Relatório Mundial das Nações Unidas para o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, nas últimas décadas o consumo de água cresceu duas vezes mais do que a população mundial e a estimativa é que a demanda aumente em 55% até 2050. No meio industrial, estima-se que essa demanda cresça em até 400% no mesmo período (UNESCO, 2015). Associado a isso, o aumento dos custos relativos ao tratamento de efluentes vem promovendo um novo paradigma quanto à racionalização de uso, adequação de tratamento e aplicabilidade crescente de técnicas de reúso de água. Assim, se torna fundamental a adoção de estratégias que viabilizem a racionalização do uso da água, contrapondo a equivocada tendência de tratar esse recurso natural como abundante e, desse modo, disponível infinitamente (MIRRE; YOKOYAMA; PESSOA, 2011).

As tecnologias convencionais de tratamento de águas residuais são principalmente direcionadas para a purificação e não recuperação de recursos. Um exemplo de processos biológicos bastante difundido é o de lodos ativados (SHARIATI et al., 2011), com alternativas como reatores que operam em bateladas sequenciais (SBR) e biorreatores de membranas (MBR) (LEE et al., 2004; VIERO et al., 2008). No entanto, essas tecnologias demandam grande quantidade de energia no processo de aeração da água residual, devido a elevada taxa de transferência de oxigênio necessária para os microrganismos envolvidos no processo (REN et al., 2013). Porém, esse alto consumo de energia pode ser compensado, através da adoção de processos inovadores de engenharia (CHEN et al., 2015).

Nesse âmbito, surgem os sistemas bioeletroquímicos (BES), os quais apresentam uma variedade de configurações e potencial para aplicações diversas. Alguns exemplos de aplicação são: tratamento de águas residuais, produção de biocombustíveis, dessalinização de água, como fonte de energia para regiões remotas e biossensores (LOGAN et al. 2015). Dentre os atuais BES, as Células Microbianas de Dessalinização (MDC) vem chamando atenção da comunidade científica, trazendo novas oportunidades no setor. Esse tipo de sistema possibilita a conversão direta da energia armazenada nos resíduos em bioeletricidade, a qual é utilizada *in situ* para realizar o processo de dessalinização (PERAZZOLI et al., 2017). MDCs podem ser utilizadas em um módulo

único para remoção simultânea de compostos orgânicos, nutriente e sais com produção de energia ou como pré-tratamento para processos convencionais de dessalinização tal como a osmose inversa (RO), minimizando o consumo energético (DONG et al., 2017; SABA et al., 2017; SAEED et al., 2015).

Existem diversos estudos que provam com sucesso o conceito de MDCs usando católitos químicos como o ferricianeto de potássio (SABA et al., 2017; VAGHARI et al., 2013; WEI; HAN; SHEN, 2012). No entanto, devido à toxicidade de compostos dessa natureza, novas alternativas vem sendo desenvolvidas, tais como o cátodo de ar (SAEED et al., 2015; ZUO et al., 2016) e biocátodos (LIANG et al., 2016; ZUO et al., 2018). Em contraste com os cátodos químicos, os biocátodos são inovadores pois promovem as reações de redução eletroquímica na câmara catódica usando microrganismos como catalisadores. Além disso, possibilitam a remoção e recuperação de nutrientes, além da síntese de bioprodutos com alto valor comercial (TURSUN et al., 2016). Portanto, os biocátodos aparecem como uma alternativa promissora, devido ao seu potencial de autorregeneração, escalabilidade e custo sustentável (AL-MAMUN et al., 2018).

Na ausência de oxigênio, diversos compostos tais como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), dentre outros, podem ser empregados como aceptor final de elétrons em BES (CLAUWAERT et al., 2007; HE; ANGENT, 2006). Porém, devido à complexidade do estabelecimento de microrganismos eletrotróficos, o desenvolvimento desse processo é um grande desafio (MORITA et al., 2011). Por esse motivo, são escassos os estudos envolvendo MDCs operando com biocátodos anóxicos, havendo, portanto, a necessidade de estudos para o melhor entendimento desse tema.

Ademais, por se tratar de uma tecnologia emergente, há muitos desafios a serem superados antes da aplicação em escala real (LOGAN; RABAEY, 2012). Nesse sentido, a adoção de estratégias confiáveis para monitoramento on-line e em tempo real são fundamentais para que se alcance um processo de tratamento robusto e estável (LI; YU; HE, 2014). Nesse contexto, as atuais plataformas de *Big Data* aparecem como uma opção interessante, possibilitando a extração de conhecimento e valor a partir de um ambiente complexo. Os dados obtidos servem de base para a tomada de decisões por meio de recomendações e detecção automática de possíveis falhas, comportamento anormal e/ou novas tendências (OUSSOUS et al., 2017).

Considerando a versatilidade e potencial para aplicação das respectivas tecnologias, esse trabalho propõe o desenvolvimento de uma Célula Microbiana de Dessalinização operando com biocátodo anóxico (Anox-Bio-MDC) para remediação de águas residuais. A referida tecnologia busca a remoção anódica de carbono (C) e catódica de nitrogênio (N) com concomitante geração de bioeletricidade e dessalinização. Além disso, visando o escalonamento do processo, propõe-se o desenvolvimento e implementação de uma solução computacional fundamentada em *Big Data* para gestão dos dados obtidos durante a operação do sistema.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo Geral**

Desenvolvimento de uma Célula Microbiana de Dessalinização operando com Biocátodo Anóxico (Anox-Bio-MDC) para remoção simultânea de C e N, geração de bioeletricidade e dessalinização *in situ*.

1.1.2 **Objetivos Específicos**

- ✓ Projetar, construir e operar um reator Anox-Bio-MDC em escala laboratorial;
- ✓ Estabelecer o processo de desnitrificação eletroautotrófica no biocátodo;
- ✓ Caracterizar os componentes usados na construção do reator bioeletroquímico (eletrodos e membranas);
- ✓ Avaliar o efeito da resistência externa sobre o desempenho do reator Anox-Bio-MDC;
- ✓ Avaliar o efeito da concentração salina no processo de dessalinização;
- ✓ Caracterizar a comunidade microbiana majoritária desenvolvida nos canais anódico e catódico;
- ✓ Desenvolver e consolidar uma plataforma de *Big Data* integrada para aquisição, monitoramento e processamento em tempo real de dados gerados durante a operação do reator Anox-Bio-MDC.

2 SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS (BES)

A capacidade de organismos produzirem eletricidade é uma curiosidade científica muito antiga. Os primeiros estudos sobre a interação da eletricidade em animais datam os anos 1790, com as experiências de Luigi Galvani (GALVANI, 1791). Posteriormente, Haacke (1895) e Klein (1898) mostraram que a corrente elétrica observada nas plantas é, essencialmente, uma manifestação de fenômenos vitais, e que as diferenças de potencial elétrico estão ligadas aos processos de respiração e de assimilação de C.

Os BES, conhecidos pela habilidade de utilizar o metabolismo microbiano para geração de energia elétrica, síntese e recuperação de bioprodutos, foram descritos pela primeira vez por Potter (POTTER, 1910, 1911). De maneira geral, BES representam um grupo de tecnologias capazes de produzir energia, tratar poluentes (líquidos ou gasosos), recuperar e/ou produzir novos compostos químicos (VILAJELIU-PONS, 2017). Desde então, vários conceitos e desenvolvimentos práticos foram explorados. Como exemplo, tem-se o experimento de Cohen (1931), no qual o autor construiu uma bateria biológica, as investigações de Karube e colaboradores (1976) sobre catalisadores, além dos trabalhos de Bennetto (1990) sobre uso de mediadores sintéticos, resultando no desenvolvimento das células biológicas estudadas atualmente. Uma linha do tempo que sintetiza os principais eventos relacionados à evolução e desenvolvimento de BES é apresentada na Figura 1.

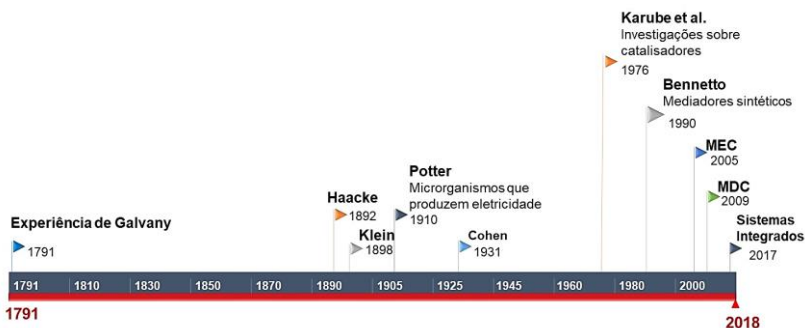


Figura 1 - Evolução no desenvolvimento dos sistemas bioeletroquímicos.

Avanços significativos na compreensão dos mecanismos de transferência de elétrons, desenvolvimento de interfaces

bioeletrocatalíticas mais eficientes e desenvolvimento de materiais inovadores para a construção de eletrodos, com baixo custo e maior durabilidade já foram alcançados. No entanto, ainda são necessárias melhorias e há muito trabalho a ser realizado para viabilizar a comercialização dessa tecnologia (SANTORO et al., 2017; TRAPERO et al., 2017).

2.1 MICRORGANISMOS ELETROCATALISADORES

A eletrocatalise microbiana se refere ao uso de microrganismos para catalisar reações de oxidação e redução de compostos orgânicos e inorgânicos na superfície de eletrodos. Microrganismos eletrocatalisadores são aqueles capazes de transportar elétrons para dentro e/ou fora da célula, usando um eletrodo sólido comoceptor de elétrons - no ânodo (exoeletrogênicos) ou doador de elétrons - no cátodo (eletrotróficos) (GILDEMYN; ROZENDAL; RABAEY, 2017), conforme veremos a seguir.

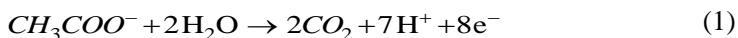
2.1.1 Exoeletrogênicos

Microrganismos exoeletrogênicos são aqueles capazes de transferir elétrons extracelularmente, para um composto químico ou material que não é oceptor de elétrons imediato. O termo exoeletrogênico é a nomenclatura predominante, porém, outros termos têm sido empregados, tal como: microrganismos anodofilicos ou que respiram na superfície do ânodo (LOGAN, 2009). Por muitos anos, acreditou-se que esses microrganismos necessitavam de um sistema de transporte de elétrons artificial para que efetivamente fossem capazes de utilizar um eletrodo comoceptor de elétrons (BENNETTO, 1990; TANAKA; VEGA; TAMAMUSHI, 1983). No entanto, pesquisas têm demonstrado que ambientes anaeróbios como sedimentos aquáticos, solos, efluentes e lodos provenientes de estações de tratamento (ETE) são ricas fontes de microrganismos exoeletrogênicos (LOGAN; REGAN, 2006; LOVLEY, 2006; LOVLEY; NEVIN, 2011; REN et al., 2011).

As comunidades bacterianas exoeletrogênicas apresentam uma complexa diversidade de microrganismos, sendo que os pertencentes aos filos *Proteobacteria* e *Firmicutes* são os mais abundantes (BEYENAL; BABAUTA, 2015). Atualmente, *Geobacter*, *Shewanella* e *Pseudomonas* são as espécies mais investigadas e utilizadas como modelo de estudo (KORTH et al., 2015; LOGAN, 2009; LOVLEY, 2006; MD

KHUDZARI; TARTAKOVSKY; RAGHAVAN, 2016). Outras bactérias como *Rhodoferrax* sp., *Klebsiella* sp., *Aeromonas* sp., *Paracoccus* sp., *Escherichia coli*, *Geothrix* sp., *Citrobacter* sp., *Clostridium* sp., *Enterobacter* sp. e *Burkholderia* sp. também têm demonstrado propriedades eletroativas (DULON et al., 2006; FENG et al., 2014).

As primeiras aplicações de exoeletrogênicos foram estudadas usando efluente sintético, tendo o acetato como fonte de C (BOND et al., 2002; LOGAN; REGAN, 2006; THORNE et al., 2011), cuja reação de oxidação é apresentada na Equação 1.



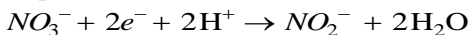
Diversos outros substratos têm sido empregados como doadores de elétrons, tais como glicose e frutose (RABAEY; VERSTRAETE, 2005). Entre os efluentes com potencial de aplicação, enfatiza-se desde os efluentes sanitários (KIM; YANG; LOGAN, 2015) até os diversos efluentes industriais de alimentos e bebidas (DONG et al., 2015; PATIL et al., 2009), papel e celulose (CHENG; KIELY; LOGAN, 2011), têxtil (PUSHKAR; MUNGRAY, 2016), do agronegócio (KIM et al., 2008; NIMJE et al., 2012; ZHUANG et al., 2012a), lixiviados de aterros sanitários (ISKANDER et al., 2016) e, mais recentemente, efluentes salinos (CARMALIN SOPHIA et al., 2016; KIM; LOGAN, 2013).

2.1.2 Eletrotróficos

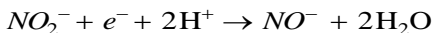
A descoberta de microrganismos eletrotróficos, ou seja, que podem aceitar elétrons diretamente da superfície de eletrodos catódicos para a redução de compostos vem estimulando a investigação para diversas aplicações (LOVLEY, 2011; LOVLEY; NEVIN, 2011). Porém, em contraste com os exoeletrogênicos, há poucos estudos para sua caracterização. Dentre os microrganismos já identificados, destaca-se *Mariprofundus ferrooxydans* (redutoras de O_2), *Thiobacillus* sp., *Rhodocyclales* e *Burkholderiales* (redutoras de NO_3^-) (VILAJELIU-PONS, 2017). Rhoads, Beyenal e Lewandowski (2005) demonstraram que algumas espécies de *Geobacter* são capazes de receber elétrons diretamente, e usá-los para reduzir NO_3^- a nitrito NO_2^- via desnitrificação eletroautotrófica em um processo que envolve 4 etapas, tendo o gás N_2 como produto final, conforme apresentado na Equação 2 (AN et al., 2015a; VIRDIS et al., 2008):

Desnitrificação eletroautotrófica (2)

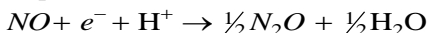
Etapa I:



Etapa II:

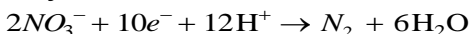


Etapa III:



Etapa IV: $\frac{1}{2}N_2O + e^- + H^+ \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$

Reação Global:



Além da remoção de contaminantes, estudos recentes usando resíduos como matéria-prima têm demonstrado o potencial dessas bactérias para recuperação de produtos de interesse comercial, por exemplo: metano, hidrogênio, acetato, etanol, 1-3 propanodiol, succinato e butanodiol (LOGAN; RABAEY, 2012; LOGAN, 2010; LUCAS et al., 2015).

2.1.3 Mecanismos de transferência de elétrons

A membrana celular microbiana é constituída por uma dupla camada lipídica não condutora, a qual separa o citoplasma (onde ocorre a geração metabólica dos elétrons) dos aceptores finais. Assim, a transferência de elétrons do microrganismo para o eletrodo ocorrerá apenas se a membrana celular apresentar proteínas e/ou outras estruturas condutoras (LOVLEY, 2006). Portanto, para que o microrganismo utilize um eletrodo como aceptor de elétrons ele necessita de um sistema de transporte físico extracelular. Atualmente, existem de 2 mecanismos principais já identificados (CHOI; SANG, 2016; RINALDI et al., 2008; SCHRÖDER, 2007), sendo eles:

a) *Transferência direta*, conduzida por (1) compostos eletroquimicamente ativos presentes na membrana celular, (2) estruturas condutoras produzidas pelo próprio microrganismo, conhecidas como nanofios ou (3) biofilme eletrocondutivo;

b) *Transferência indireta* via (1) mediadores químicos solúveis, produzidos pelo próprio microrganismo ou (2) adicionadas ao meio reacional.

2.1.3.1 Transporte extracelular direto

2.1.3.1.1 Compostos presentes na membrana

Para que ocorra a transferência direta de elétrons, é necessário que haja contato físico e/ou elétrico entre a membrana celular e o eletrodo. Isso é possível devido à existência de um conjunto de proteínas, identificadas como citocromos, especialmente do tipo-c, que possuem a capacidade de transportar os elétrons do interior do microrganismo para o meio extracelular (Figura 2). Essas proteínas são encontradas em bactérias redutoras de metais, tais como *Geobacter* spp., *Shewanella* spp. e *Rhodferax* spp. (RINALDI et al., 2008; SCHRÖDER, 2007).

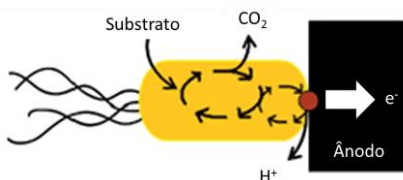


Figura 2 - Representação esquemática do mecanismo direto de transferência de elétrons via citocromos presentes na superfície externa da membrana celular.

Fonte: Adaptada de Rinaldi et al. (2008).

2.1.3.1.2 Nanofios e biofilme eletroativo

Investigações científicas têm demonstrado que algumas bactérias, a exemplo da *G. sulfurreducens* e *S. oneidensis*, podem sintetizar filamentos, conhecidos como *fili* ou *nanofios*, que as conectam eletricamente a um eletrodo sólido (REGUERA et al., 2005). A presença de nanofios indica que há o desenvolvimento de biofilmes eletroquimicamente ativos mais espessos sobre a superfície do eletrodo (Figura 3). Desse modo, além dos microrganismos em contato direto com o eletrodo, aqueles mais distantes também contribuem com a geração de corrente elétrica (RINALDI et al., 2008; SCHRÖDER, 2007).

Essas terminações condutivas podem ocorrer entre diferentes espécies em um mesmo ambiente (terminações condutivas interespecies), o que possibilita a transferência de elétrons diretamente de um microrganismo a outro. Nesse caso, uma bactéria não eletroativa pode

descarregar seus elétrons em uma célula eletroquimicamente ativa, cooperando na produção de eletricidade, sem a necessidade de mediadores exógenos (DUBÉ; GUIOT, 2015; ROTARU et al., 2014).

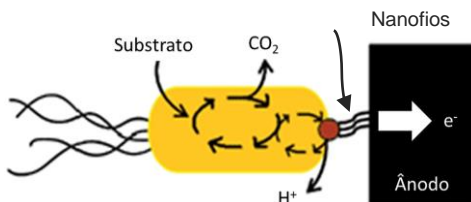


Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo direto de transferência de elétrons por meio da condução por nanofios.

Fonte: Adaptada de Rinaldi et al. (2008).

2.1.3.1.3 Transporte extracelular indireto: Mediadores exógenos e endógenos

Mediadores são compostos químicos capazes de promover reações reversíveis de oxirredução e, desta forma, possibilitam a transferência de elétrons entre dois sítios de reações eletroquímicas. Conforme pode ser observado na Figura 4, o composto na forma oxidada (Med^{ox}) difunde para o interior da membrana celular, onde capta os elétrons das coenzimas, passando à forma reduzida (Med^{red}). Na sequência, ele é difundido para o exterior da célula até encontrar o eletrodo, onde os elétrons são descarregados, reestabelecendo o estado oxidado. Esse processo é cíclico e ocorre continuamente, desde que haja substrato disponível para os microrganismos (LOVLEY, 2006).

Diversos compostos, tal como tionina, ferricianeto de potássio, Fe(III)EDTA, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HQN), antraquinona-2,6-disulfonado (AQDS), vermelho de toluileno, azul de metileno, safranina O, resazurina e ácidos húmicos tem sido empregados como mediadores em BES (BENNETTO, 1990; MOHAN; MANOJ MUTHU KUMAR; DAS, 2008; SUND et al., 2007; TANAKA; VEGA; TAMAMUSHI, 1983). Porém, dentre os principais problemas das adições desses produtos, destaca-se o alto custo e possíveis efeitos tóxicos.

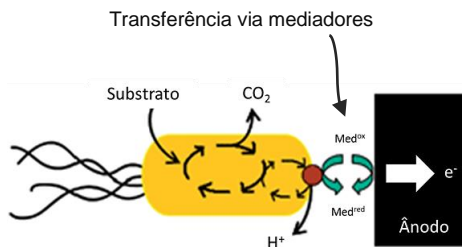


Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo indireto de transferência de elétrons via mediadores.

Adaptada de Rinaldi et al. (2008).

Por outro lado, alguns microrganismos utilizam seus próprios metabólitos para carrear elétrons, ou seja, mediadores endógenos. Esse é o caso das fenazinas produzidas por *P. aeruginosa* (BOSIRE; ROSENBAUM, 2017; QIAO et al., 2017a), flavinas e riboflavinas produzidas pela *S. oneidensis* (KOTLOSKI; GRALNICK, 2013; MARSILI et al., 2008) e hidroquinona excretada pela *E. coli* (QIAO et al., 2008), dentre outros. Há casos ainda, em que os microrganismos podem empregar mais de um mecanismo de transferência de elétrons, tal como a *S. oneidensis* e *P. aeruginosa* que, além de nanofios podem ainda produzir mediadores exógenos.

2.2 PARÂMETROS ELÉTRICOS E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

2.2.1 Diferença de potencial (ddp) ou tensão

O processo de respiração dos organismos envolve a transferência entre um doador e um receptor de elétrons que é difundido nas células (NELSON; COX; LEHNINGER, 2014). Portanto, a quantidade de energia obtida está diretamente associada à diferença de potencial entre o doador e o receptor de elétrons. Desse modo, a quantidade máxima de energia pode ser mensurada em termos da diferença de energia livre de Gibbs (ΔG), conforme pode ser observado na Equação 3:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

Sendo n o número de moles de elétrons por mol da molécula envolvida na reação (mol mol^{-1}), F a constante de Faraday (definida como

a quantidade de carga em um mol elétrons, $C \text{ mol}^{-1}$) e E a diferença de potencial elétrico entre o doador e o aceitor de elétrons (Volts).

Em uma célula combustível, seja ela química e/ou biológica, a produção de eletricidade ocorre somente quando reação global é termodinamicamente favorável. Assim, a tendência para que a reação ocorra pode ser avaliada em termos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG), conforme apresentado na Equação 4 (SKOOG et al., 2014):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k \quad (4)$$

Sendo ΔG° a variação da energia livre de Gibbs específica no estado padrão ($J \text{ mol}^{-1}$), R a constante dos gases ideais ($J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$), T a temperatura absoluta do sistema (K), e k a constante de equilíbrio químico da reação.

No caso dos BES, a energia livre de Gibbs é avaliada em termos da diferença de potencial elétrico (ddp, E_{cel}) ou força eletromotriz desenvolvida no sistema (E_{emf}), medida em volts (V), a qual é definida como a ddp entre o ânodo e o cátodo (LOGAN, 2008). Essas grandezas se correlacionam da seguinte maneira:

$$\Delta G = -nE_{emf} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -nE_{emf}^\circ \quad (6)$$

Sendo n o número de elétrons transferidos e E_{emf}° a força eletromotriz no estado padrão.

Substituindo as Equações 5 e 6 na Equação 4, obtêm-se a Equação de Nernst (Equação 7), que possibilita realizar o cálculo teórico da ddp máxima de uma célula (LOGAN, 2008; SKOOG et al., 2014).

$$E_{emf} = E_{emf}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln k \quad (7)$$

A reação de oxirredução pode ainda ser analisada em termos das semi-reações. Para isso, faz-se necessária a determinação do potencial padrão de cada meia-célula, por meio de um contra eletrodo de referência, tal como o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Em BES, é comum o uso de eletrodo padrão de cloreto de prata ($Ag/AgCl$). Nesse caso, a conversão para o potencial no EPH é realizada pela adição de 0,222 V ao potencial obtido com o eletrodo de $Ag/AgCl$. Conhecido o potencial padrão da semi-reação e a concentração das diferentes espécies químicas

envolvidas na semi-reação, o potencial teórico da meia-célula é obtido (Equação 7). Uma vez que a ddp do ânodo (E_a) e do cátodo (E_c) são conhecidas, a ddp máxima da célula é calculada a partir da Equação 8 (SKOOG et al., 2014).

$$E_{emf} = E_a - E_c \quad (8)$$

Porém, a ddp observada em uma célula à combustível biológica (E_{cel}) é sempre inferior à teórica (E_{emf}) devido a ocorrência de sobrepotenciais elétricos. Esses sobrepotenciais são definidos como a ddp necessária para superar todas as resistências associadas à transferência de cargas durante a reação de oxirredução (RABAEY; VERSTRAETE, 2005) e estão divididos em (RISMAMI-YAZDI et al., 2008; LOGAN, 2008):

- a) Sobrepotenciais relacionados ao metabolismo microbiano (η_{metab});
- b) Sobrepotenciais de ativação ($\eta_{ativação}$);
- c) Sobrepotenciais ôhmicos (η_{Ω});
- d) Sobrepotenciais de concentração ou transferência de massa (η_{massa})

Com relação aos η_{metab} , quanto maior a ddp entre o substrato e o eletrodo, maior será o ganho energético do metabolismo microbiano, porém, menor é a ddp alcançada. Assim, para maximizar a ddp, o potencial do ânodo deve ser mantido o mais baixo possível, sem afetar a respiração bacteriana. Caso contrário, a fermentação do substrato será energeticamente favorável, limitando a geração de corrente elétrica (LOGAN, 2008).

Para que as reações de oxidação ou redução ocorram, é necessária uma quantidade mínima de energia, conhecida como energia de ativação. Os $\eta_{ativação}$, portanto, ocorrem durante a transferência de elétrons entre o mecanismo de transferência de elétrons e o eletrodo (ânodo), ou do eletrodo para um composto químico (cátodo). Dentre as estratégias empregadas para reduzir esses sobrepotenciais, inclui-se o aumento da temperatura de operação do sistema, o aumento da área superficial dos eletrodos, a incorporação de catalisadores aos eletrodos e a utilização de mediadores artificiais (LOGAN et al., 2006; RISMANI-YAZDI et al., 2008).

Já os η_{Ω} representam a ddp necessária para realizar o transporte de cargas (prótons e elétrons) no sistema. Inclui-se aqui a resistência ao fluxo de elétrons através do eletrodo e suas interconexões e a resistência ao fluxo de íons através da membrana e nos eletrólitos da célula. Normalmente, esse sobrepotencial é dominado pelas resistências iônicas, uma vez que a condutividade de diversos eletrólitos, tal como efluentes

domésticos ou industriais, é menor que a condutividade elétrica dos materiais dos eletrodos. Dentre as estratégias para reduzir esses sobrepotenciais, são destacadas as seguintes: redução da distância entre os eletrodos de ambos os compartimentos e aumento da condutividade iônica do eletrólito pela adição de sal e/ou soluções tampão (LOGAN, 2008; ROZENDAL et al., 2008a).

Por último, tem-se os η_{massa} . Esses sobrepotenciais ocorrem principalmente em altas densidades de corrente, onde os fenômenos de transferência de massa coordenam o processo. Quando uma célula é operada em altas densidades de corrente (baixa R_e) há a formação de gradientes de concentração das espécies eletroativas sobre a superfície dos eletrodos, resultando no aumento do potencial elétrico anódico ou na redução do potencial elétrico catódico. As limitações no transporte de massa associadas ao fluxo de substrato para o biofilme também são classificados como sobrepotenciais de concentração (LOGAN, 2008; LOGAN et al., 2006; RISMANI-YAZDI et al., 2008).

2.2.2 Corrente elétrica

Em geral, a ddp ou tensão máxima observada em BES varia entre 0,3 a 0,7 V. Essa tensão, a qual é governada pela Lei de Ohm, provém da relação entre a resistência externa do sistema, R_e (Ω), e a corrente elétrica produzida, I (A), conforme pode mostrado na Equação 9 (LOGAN, 2008):

$$E_{\text{cel}} = \frac{I}{R_e} \quad (9)$$

Como a corrente gerada por uma única célula é muito baixa, geralmente faz-se a medida de tensão. Assim, a corrente é calculada a partir relação entre a tensão e a resistência externa (Equação 10).

$$I = \frac{E_{\text{cel}}}{R_e} \quad (10)$$

Cabe ressaltar que a maior tensão produzida em uma célula é aquela obtida durante a operação em circuito aberto (OCV), que pode ser medida com o circuito desconectado (resistência infinita, corrente zero). Assim, à medida que as resistências externas diminuem, se observa um ganho na corrente elétrica (LOGAN, 2008; LOGAN et al., 2006).

2.2.3 Potência elétrica

A potência elétrica (P), medida em watts (W), é calculada a partir do produto da tensão produzida pela célula (E_{cel}) e a corrente (I) que passa através do circuito, conforme mostrado na Equação 11:

$$P = IE_{cel} \quad (11)$$

Considerando que a corrente produzida por uma célula é calculada através da relação entre a tensão e a resistência externa (Equação 12), tem-se:

$$P = \frac{E_{cel}^2}{Re} \quad (12)$$

Tanto a corrente quanto a potência elétrica podem ser normalizadas pela área do eletrodo ou ainda pelo volume de reator. Essa informação é importante, principalmente, para fins de dimensionamento dos reatores, bem como, um meio de comparação com as células à combustível químicas (LOGAN, 2008). Assim, tem-se:

$$I_v = \frac{E_{cel}}{v Re} \quad (13)$$

$$P_v = \frac{E_{cel}^2}{v Re} \quad (14)$$

Sendo I_v a densidade de corrente, P_v a densidade de potência e v o volume do reator (geralmente considera-se o volume da câmara anódica).

2.2.4 Eficiência de Coulomb

Em BES, a eficiência de Coulomb (CE) é um parâmetro essencial para determinar o grau de eletroatividade microbiana no sistema. Esse parâmetro expressa a fração de carga transferida para o circuito *versus* a quantidade total disponível no doador de elétrons. A CE pode ser calculada de acordo com a Equação 15 (LOGAN, 2008; LOGAN et al., 2006):

$$CE (\%) = \frac{\int_0^t I dt}{F \gamma_s v_a \Delta S_{DE}} \quad (15)$$

Sendo t o tempo de duração de um ciclo operacional (s), I a corrente elétrica produzida no tempo t , F a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹), γ_s a quantidade total de moles de elétrons que pode ser oxidada

por grama de doador de elétrons (mol g^{-1}), v_a o volume do canal anódico (m^3), S_{DE} a concentração mássica do doador de elétrons (g m^{-3}) e ΔS_{DE} a quantidade de doador de elétrons consumida no tempo t .

2.2.5 Curva de Polarização

A curva de polarização é utilizada para caracterizar a corrente como uma função da tensão produzida em uma célula. Assim, ao alterarmos a resistência externa (R_e) do circuito (carga), obtemos uma nova tensão e, portanto, uma nova corrente naquela resistência. Assim, para obter uma curva de polarização, emprega-se uma série de resistores no circuito, sendo mensurada a tensão desenvolvida em cada R_e . Esses valores são registrados quando o processo atinge o estado estacionário (ddp constante) e transformados em valores de corrente elétrica de acordo com a Lei de Ohm (Equação 11). Conforme pode ser observado na Figura 5, a curva de polarização é dividida em três regiões (LOGAN et al., 2006), sendo:

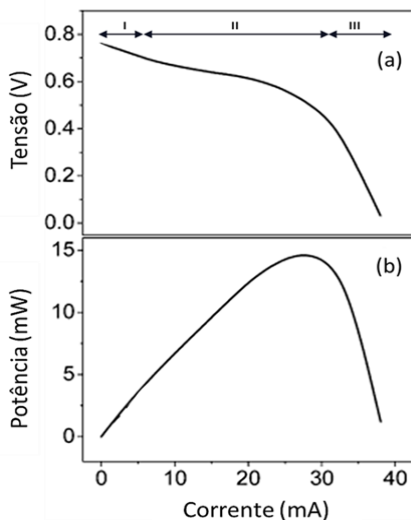


Figura 5 – Exemplo de uma curva de polarização (a) e de densidade de potência (b) para uma MFC tendo amido como substrato doador de elétrons.

Fonte: Adaptada de Niessen, Schröder e Scholz (2004).

I. A tensão máxima na densidade de corrente igual a zero (circuito aberto, OCV), havendo uma diminuição acentuada da tensão com o aumento da corrente: nesta zona os sobrepotenciais por ativação são dominantes;

II. A tensão cai de forma mais lenta sendo razoavelmente linear com a corrente: nesta zona os sobrepotenciais ôhmicos são dominantes, esta região segue a lei de Ohm;

III. Há uma rápida queda da tensão em altas densidades de corrente, sendo essa região dominada pelos sobrepotenciais de concentração.

Cabe destacar que ainda não há uma padronização em relação às condições que devem ser estabelecidas em uma célula para obtenção das curvas de polarização. Em alguns casos, são usados intervalos de tempo para troca de resistores que variam de minutos para horas, sendo a análise realizada em um único ciclo; enquanto que em outros casos, a análise pode durar dias, visto que são realizados vários ciclos de alimentação para cada resistor avaliado. Essa análise ainda pode ser realizada com o auxílio de um potenciostato, conhecida como voltametria de varredura linear (LSV) (LOGAN, 2008). Estudos mostram que durante a análise pode ocorrer quedas acentuadas na tensão, à mediada que aumenta a densidade de corrente, levando à um fenômeno conhecido como “*overshoot*”, que está diretamente relacionado com a resposta dos microrganismos à nova R_e (HEILMANN; LOGAN, 2006).

Com a finalidade de identificar a melhor metodologia para eliminar os erros de medição, Watson e Logan (2011) compararam diferentes métodos de polarização, incluindo ciclo único, múltiplos ciclos e LSV. No estudo, o “*overshoot*” foi observado nas análises de LSV e de variação das resistências em um único ciclo (troca de R_e em intervalos de 20 minutos). Porém, quando a troca de resistências foi realizada durante múltiplos ciclos de alimentação (intervalos de 1 a 2 dias), esse fenômeno foi completamente eliminado. Portanto, apesar de demandar maior tempo de análise, a metodologia dos múltiplos ciclos se torna atrativa pois, quando o intervalo de tempo de troca das resistências é suficiente para que o biofilme eletroativo se ajuste à nova resistência, há um aumento irreal da corrente produzida, mesmo em baixas tensões (WATSON; LOGAN, 2011).

2.3 CONFIGURAÇÕES DE REATORES ENVOLVENDO SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS

O princípio fundamental para o funcionamento dos reatores bioeletroquímicos está relacionado com a oxidação biológica no ânodo, conforme detalhado no item 3.1. No entanto, a maneira de usar esses elétrons no cátodo mostra o quão atraente é essa tecnologia, criando inúmeras possibilidades de aplicação, tal como a produção de biomassa de algas (SARATALE et al., 2017b), recuperação de nutrientes (CUSICK et al., 2014; JIANG et al., 2017; LIU et al., 2017a; NANCHARAI AH; VENKATA MOHAN; LENS, 2016; WANG et al., 2017c), produção de biocombustíveis (KITCHING; BUTLER; MARSILI, 2017; ROZENDAL et al., 2006; VAN EERTEN-JANSEN et al., 2013; ZHEN et al., 2015), remoção de metais e compostos recalcitrantes (CHUNG et al., 2016; LI et al., 2017; LUO et al., 2009; NANCHARAI AH; MOHAN; LENS, 2015; TAO et al., 2011; XAFENIAS; ZHANG; BANKS, 2013), dentre outros. Considerando todas essas possibilidades, BES são especificados em diferentes designações. Alguns pesquisadores trazem a denominação “MxC”, onde x representa diferentes aplicações das células bioeletroquímicas (HARNISCH; SCHRÖDER, 2010; LUO et al., 2016; TORRES et al., 2010). Na Figura 6 é apresentado um esquema das possibilidades para aplicação dessas tecnologias e suas principais configurações são apresentadas no Apêndice 1.

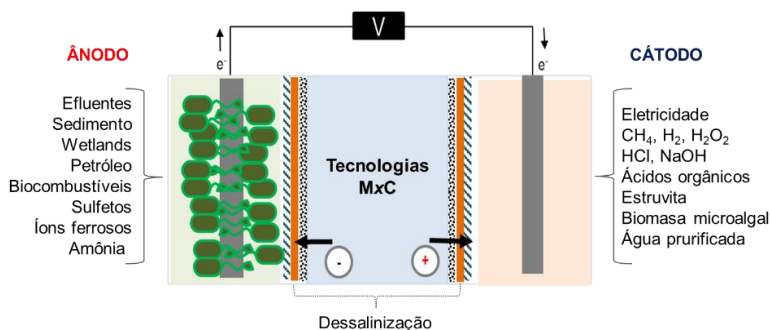


Figura 6 - Representação esquemática das tecnologias BES.

2.4 INTEGRAÇÃO DE BES PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os resíduos orgânicos contêm um alto teor energético. Os efluentes sanitários, por exemplo, apresentam um valor energético de aproximadamente $7,6 \text{ kJ L}^{-1}$ e, quando misturado com efluentes industriais, esse valor pode chegar a $16,8 \text{ kJ L}^{-1}$ (HEIDRICH; CURTIS; DOLFING, 2011). Considerando um cenário que recebe uma contribuição diária de DQO de entre 60 a $120 \text{ g DQO habitante}^{-1} \text{ d}^{-1}$ e um valor energético do efluente de $14,7 \text{ kJ g DQO}^{-1}$; para uma população estimada em 7,3 bilhões¹, a energia disponível estimada é de $2,35 \text{ a } 4,70 \times 10^{15} \text{ kJ ano}^{-1}$.

No entanto, este potencial ainda é pouco explorado, principalmente quando se faz uso de tecnologias tradicionais para o tratamento desses resíduos. Em condições aeróbicas, por exemplo, observa-se um consumo de $0,5 \text{ kWh m}^{-3}$ para atender aos requisitos de aeração, o que nos dá um consumo *per capita* de $30 \text{ kWh habitante}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (WEI et al., 2003), além da geração de grandes quantidades de lodo ($\sim 0,4 \text{ kg}$ por kg de DQO oxidada) (RABAEY; VERSTRAETE, 2005). Por outro lado, BES consomem pequenas quantidades de energia e simultaneamente geram produtos úteis, como eletricidade, H_2 , CH_4 , além de diversos outros produtos químicos (RABAEY; ROZENDAL, 2010; ROZENDAL et al., 2008b).

Estudos mostram que BES podem ser acoplados à ETES convencionais para substituir, por exemplo, sistemas de lodo ativado. Essa estratégia permite produzir entre 10 a 20% de energia excedente, a qual pode ser aplicada em outros processos. A baixa produção de biomassa é outro fator positivo, contribuindo com a redução de custos na disposição final do lodo. Para se ter uma ideia, a quantidade de novas células de bactérias eletroquimicamente ativas produzidas por unidade de substrato degradado (rendimento celular) varia entre $0,07 - 0,16 \text{ gSSV gDQO}^{-1}$, o que é muito inferior àquele observado em lodos ativados ($0,35 - 0,45 \text{ g SSV g DQO}^{-1}$). Em termos de processo, isso significa uma redução de volume de lodo entre 50 a 70% e, conseqüentemente, 20 a 30% dos custos operacionais envolvidos em ETES (PANT et al., 2010).

A integração de uma MFC a um biorreator anaeróbio de membranas com leito fluidizado (AFMBR) para tratamento de efluente sanitário foi estudada por Ren, Ahn e Logan (2014). De acordo com os

¹ População Mundial (Disponível em :<<https://esa.un.org/unpd/wpp>>)

autores, esse sistema pode alcançar altos níveis de remoção de DQO (92,5%) e sólidos suspensos totais (> 99,0%). Cusick, Kiely e Logan (2010) realizaram uma comparação econômica, relacionando os parâmetros de eficiência de remoção de C e recuperação de energia em BES tratando efluentes vinícolas e sanitários. De acordo com os autores, a remoção de DQO e recuperação energética foram maiores em MFCs comparado às MECs. Apesar do menor rendimento, a produção de H_2 em MECs usando efluentes ($\$3,51$ a $4,51 \text{ kgH}_2^{-1}$) como fonte de C também pode ser rentável, com base em requisitos de energia elétrica, quando comparado ao valor estimado para comercialização ($\$6.0 \text{ kgH}_2^{-1}$).

Ainda no contexto das conversões bioeletroquímicas, as MDCs trazem novas oportunidades no *nexus* água-energia, possibilitando a conversão direta da energia armazenada nos resíduos em bioeletricidade, a qual é utilizada *in situ* para realizar o processo de dessalinização, contribuindo com a produção de água de reúso (PERAZZOLI et al., 2017). MDCs podem ser utilizadas em um módulo único para remoção simultânea de compostos orgânicos e sais com produção de energia ou como pré-tratamento para processos convencionais de dessalinização minimizando o consumo energético requerido por essas tecnologias (DONG et al., 2017; SABA et al., 2017; SAEED et al., 2015).

2.4.1 Remoção de compostos nitrogenados

O nitrogênio é um elemento essencial, fazendo parte da constituição de proteínas, ácidos nucleicos em todos os seres vivos (BITTON, 2005). Na natureza, é encontrado nos mais diversos estados de oxidação, sendo que sua valência varia entre -3 (NH_4^+) a +5 (NO_3^-) e as reações que levam a oxidação ou redução desse composto são realizadas principalmente por microrganismos. Porém, o ciclo do N (Figura 7) tem sido alterado devido a fatores como o aumento da produtividade agrícola, uso de fertilizantes e queima de combustíveis fósseis para geração de energia (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010), levando ao acúmulo e poluição das águas, solos e atmosfera.

Nesse sentido, a remoção de compostos nitrogenados presentes em águas residuais é fundamental. Dentre as etapas envolvidas no Ciclo do Nitrogênio, as etapas de nitrificação e desnitrificação estão presentes nos sistemas biológicos de tratamento de efluentes. Na nitrificação, o nitrogênio amoniacal (NH_4^+) é convertido a nitrito (NO_2^-) e, sequencialmente, a nitrato (NO_3^-), tendo o O_2 como aceptor de elétrons (Equação 16).

Nitrificação

(16)

Etapa I:



Etapa II:



Reação Global:



Posteriormente, ocorre a desnitrificação, onde o NO_3^- é transformado em N_2 . Em ambos os processos pode ocorrer a produção de óxido nitroso (N_2O), um gás de efeito estufa. No caso da nitrificação, a presença de N_2O é reportada na chamada “desnitrificação nitrificante” decorrente de condições como variação na concentração de oxigênio ou alta salinidade, por exemplo (CHANDRAN et al., 2011; ZHAO et al., 2014).

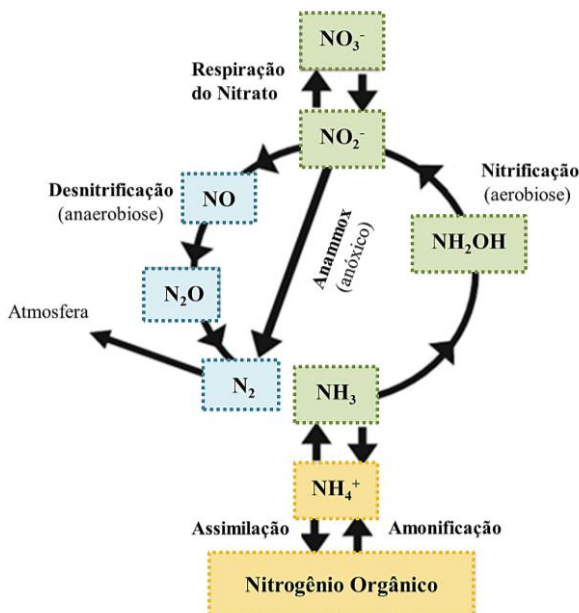


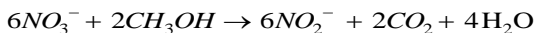
Figura 7 – Representação esquemática do Ciclo do Nitrogênio.

Cabe ressaltar que, diferentemente da desnitrificação eletroautotrófica (Equação 2), a desnitrificação convencional, por ser um processo heterotrófico, requer o fornecimento de elétrons através de uma

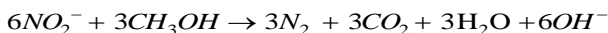
fonte de matéria orgânica. O processo é descrito de uma forma simplificada na Equação 17, usando metanol como fonte de energia (WIESMANN; CHOI; DOMBROWSKI, 2007).

Desnitrificação heterotrófica (17)

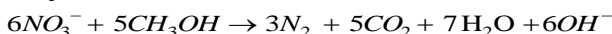
Etapa I:



Etapa II:



Reação Global:



No entanto, esse processo é caracterizado pelo consumo de grandes quantidades de energia, representando um dos maiores custos em ETEs. Por essa razão, os novos processos têm buscado a redução do uso de energia e é nesse contexto que emergem os BES (ZHAO et al., 2016a).

2.4.1.1 Mecanismos de remoção/recuperação de nitrogênio em BES

Existem diversos mecanismos envolvidos na remoção/recuperação de nitrogênio em BES (Figura 8).

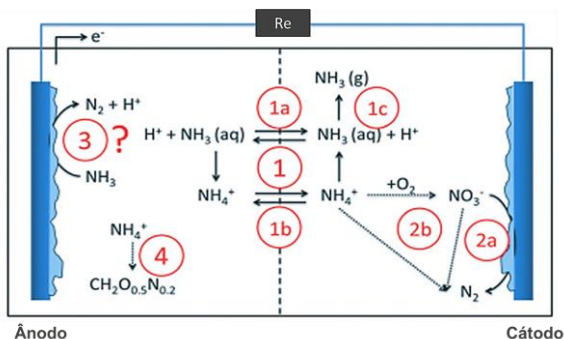


Figura 8 - Mecanismos de remoção/recuperação de nitrogênio em BES. Fonte: Adaptada de Rodríguez Arredondo et al. (2015).

O primeiro mecanismo de remoção/recuperação de amônio é baseado no transporte ativo e passivo através da membrana de troca iônica, combinado com equilíbrio ácido/base [1]. Em efluentes com altas concentrações, amônio é o principal íon transportado através da

membrana, seja de forma passiva, como NH_3 [1a] ou ativa, como NH_4^+ [1b]. No cátodo, pode deixar o sistema à medida que o equilíbrio químico muda de NH_4^+ para NH_3 devido ao aumento do pH do sistema [1c]. O segundo mecanismo envolve a redução biológica de NO_3^- a N_2 no cátodo (Equação 2) [2], por meio do processo de desnitrificação eletroautotrófica [2a]. Neste caso, o NO_3^- precisa ser formado primeiro, por exemplo, através de oxidação biológica de NH_4^+ na presença de O_2 [2b]. Alternativamente, NH_4^+ e NO_2^- podem ser convertidos em N_2 via ação de bactérias *Anammox*. O terceiro mecanismo sugere a conversão biológica direta de NH_3 a N_2 no ânodo, porém, há poucas evidências que comprovem essa rota [3]. Por último, tem-se a incorporação de NH_4^+ na biomassa durante o crescimento microbiano [4] (RODRÍGUEZ ARREDONDO et al., 2015).

2.4.1.1.1 Desnitrificação eletroautotrófica

Ao contrário da desnitrificação convencional (Equação 19), a desnitrificação bioeletroquímica (Equação 2) é realizada por bactérias desnitrificantes eletroautotróficas que são capazes de aceitar elétrons diretamente, a partir de um dador de elétrons sólido (por exemplo, o eletrodo catódico). Em um estudo realizado por Clauwaert et al. (2007), os autores mostraram que a desnitrificação completa poderia ser realizada por microrganismos no cátodo de uma MFC, possibilitando assim, a produção de eletricidade acoplada a redução biológica de NO_3^- ($0,146 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$).

No ano seguinte, Virdis e colaboradores (2008) acoplaram uma MFC a um reator de nitrificação externo. Os autores relatam velocidade de remoção de $0,41 \text{ kg N}_{\text{total}} \text{ per m}^{-3} \text{ NCC}$ (volume de líquido no canal catódico) e eficiência de remoção de N_{total} 67,4%. Em 2010, o mesmo grupo (VIRDIS et al., 2010) projetou um sistema para simultânea nitrificação e desnitrificação catódica (SND) em MFC, eliminando assim, a necessidade de um reator nitrificante externo. Nesse caso, o sistema consistiu na aeração intermitente do cátodo, possibilitando a remoção de 94% do N afluente. Recentemente, o processo de desnitrificação autotrófica de águas subterrâneas via MEC foi avaliado por Cecconet et al. (2018). De acordo com os autores, a velocidade máxima de remoção de NO_3^- foi de $\sim 0,062 \text{ kgN-NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, porém, foi observado um acúmulo de NO_2^- quando as concentrações de nitrato na alimentação do sistema foram superiores a $100 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$.

2.5 DESAFIOS ENVOLVENDO AUMENTO DE ESCALA

Os sistemas bioeletroquímicos são promissores e, por serem tecnologias emergentes, há muitas oportunidades e desafios a serem superados para viabilizar a comercialização dessa tecnologia (LOGAN; RABAEY, 2012). Apesar dos avanços ocorridos nas últimas décadas, os principais desafios envolvidos são: aperfeiçoamento da transferência de elétrons, desenvolvimento de novos materiais para fabricação de eletrodos, redução dos custos das membranas e separadores, melhoria do design e configurações de reator, além da implementação de ferramentas automatizadas para monitoramento e controle de processos.

2.5.1 Transferência de elétrons e eletrodos

É importante ressaltar que para viabilizar a aplicação de BES, é fundamental uma melhor compreensão das rotas bioquímicas utilizadas pelas bactérias exoeletrogênicas e eletrotóxicas, conforme discutido no item 2.1 (BEYENAL; BABAUTA, 2015; BOND; LOVLEY, 2003; CHEN et al., 2010; KORTH et al., 2015; LAMBERG; BREN, 2016; LOGAN, 2009; LOVLEY, 2006; QIAO et al., 2017a; WANG et al., 2017a; ZHANG et al., 2017b). Com relação aos materiais utilizados na confecção dos eletrodos, esses devem ser biocompatíveis, condutores, porosos, recicláveis, escaláveis e de baixo custo. Além disso, eles também devem possuir alta área superficial, resistência à corrosão e alta resistência mecânica (KALATHIL; PATIL; PANT, 2017; MUSTAKEEM, 2015). Diversos materiais têm sido utilizados como eletrodo em BES, incluindo metais, carbono e carvão ativado (SONAWANE et al., 2017), como pode ser observado na Figura 9.

Eletrodos de pasta de carbono também podem ser úteis para esta aplicação. Estes eletrodos são feitos de uma pasta de carbono granulado misturado com óleo mineral (ex.: Nujol), óleo de parafina ou graxa de silicone. No entanto, eles têm a desvantagem de serem propensos a danos mecânicos durante o uso (GOVIND, 2015; LAMBERG; BREN, 2016). Outra possibilidade, decorrente dos avanços recentes da nanotecnologia, é o desenvolvimento de eletrodos em três dimensões (chamados de eletrodos de segunda geração). Como exemplo, tem-se os materiais a base de grafeno (CAI et al., 2016; DAI et al., 2016; TANG et al., 2015a), nanotubos de carbono (CUI et al., 2015; HE et al., 2015), nanofibras de carbono (CHAE et al., 2014; KARRA et al., 2014; PENG et al., 2016) e diversos compósitos (CUI et al., 2015; DAI et al., 2016; TANG et al.,

2015a; WANG et al., 2015; YASRI; NAKHLA, 2017; ZHAO et al., 2015).

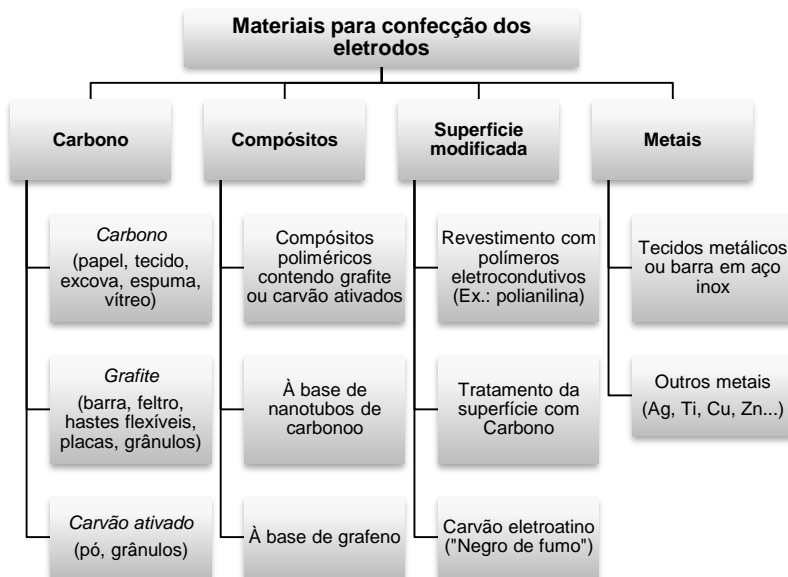


Figura 9 - Materiais comumente empregados na confecção de eletrodos. Fonte: Sonawane et al. (2017), Han et al. (2018).

Cabe aqui observar que, quando o objetivo principal é tratar as águas residuais, o material dos eletrodos precisa ser simples e econômico. Estudos têm demonstrado que um material economicamente viável para essa aplicação deve ter um custo inferior a US\$110 m⁻² (FOLEY et al., 2010; ROZENDAL et al., 2008a; SLEUTELS et al., 2012).

2.5.2 Membranas e separadores

Outro fator limitante está relacionado com as membranas e separadores. De acordo com Daud et al. (2015), os separadores devem apresentar baixo custo, baixo fluxo de O₂, permitir maior transferência de prótons e estabilidade a longo prazo. No caso das membranas, os principais desafios envolvem os fenômenos de incrustação decorrente do desenvolvimento de biofilme (*fouling*) e deposição de cátions causadores de dureza (*scaling*) (SANTORO et al., 2017).

Diversos estudos vêm explorando a aplicação de membranas e separadores alternativos, demonstrando que os materiais porosos apresentam bom desempenho como separadores. Materiais à base de argila, tal como cerâmica, terracota e mulita são promissores para essa finalidade, no entanto, desafios como o aumento da porosidade, a condutividade dos prótons e a maior resistência precisam ser superados (GEISE et al., 2014; WINFIELD et al., 2016; XU et al., 2015). Khalili et al. (2017) avaliaram a influência da dois tipos de cerâmicas para aplicação como separadores em uma MFCs, sendo: parede não esmaltada e piso não esmaltado, ambas comercialmente disponíveis. De acordo com os autores, a MFC projetada com separador feito a partir de cerâmica de parede não esmaltada (espessura de 9 mm) apresentou os melhores resultados (321 mW m^{-2}). Ainda, os autores concluíram que devido ao baixo custo de produção, alta resistência mecânica e maior densidade de potência produzida, esses separadores podem ser uma alternativa adequada para substituição de membranas poliméricas, tal como a Nafion 117 (Sigma Aldrich®).

Recentemente, membranas de quitosana, um biopolímero ecológico e com baixo custo de produção, foram envisionedas para aplicação em BES (IKRAM et al., 2017). Salar-García et al. (2017) avaliaram o desempenho de MFC cerâmicas usando silicone, cloreto de polivinila, sílica coloidal e quitosana como aglutinante para eletrodos catódicos produzidos à base de materiais carbonáceos. Os resultados confirmam que a sílica coloidal e a quitosana foram as opções mais sustentáveis. De acordo com os autores, os cátodos preparados com 2,5% de quitosana apresentaram uma potência máxima de $510 \text{ } \mu\text{W}$, o que representa $\sim 60,3\%$ da potência observada em MFCs que utilizam aglutinantes tradicionais como o politetrafluoretileno (PTFE). Além disso a DQO removida pela MFC contendo quitosana foi de 26%, comparada com 23,5%, para aquela contendo PTFE como aglutinante.

Como pode ser observado, os estudos apresentados aqui relatam a aplicação potencial desses materiais alternativos para o avanço de BES, uma vez que eles apresentam desempenho semelhante às membranas convencionais de troca iônica, além de serem substancialmente menos dispendiosos.

2.5.3 *Design de reator*

Conforme mencionado anteriormente, o desenvolvimento bem-sucedido de BES para futura comercialização pode ser limitado pela

redução da potência produzida decorrente do aumento de escala. Neste caso, o principal desafio é manter a geometria do reator em relação aos eletrodos. Para melhor elucidar essa questão, em estudos que avaliaram diferentes configurações de MFC tratando efluentes da agroindústria, foi observado uma significativa redução da densidade de potência com o aumento do volume do reator, quando a área superficial do eletrodo não foi mantida nas mesmas proporções (LOGAN et al., 2015). Zhuang et al. (2012a, 2012b) obtiveram uma densidade de potência de 4.1 W m^{-3} usando um reator com volume de 5,7 L e área superficial específica de eletrodo de $62 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, comparado com 1.1 W m^{-3} usando um reator de 5.0 L MFC área superficial específica de eletrodo de $5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (ZHAO; SONG, 2014) e 1 W m^{-3} em um reator de 90 L com área superficial específica de eletrodo de $6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (DONG et al., 2015).

Desta forma, mais pesquisas precisam ser realizadas, melhorando a compreensão desses fenômenos, permitindo encontrar soluções adequadas para essas lacunas. É fundamental o desenvolvimento de material de baixo custo e efetivos, associado a estudos em escala piloto para uma melhor avaliação do processo. Outro fator importante é a observação de parâmetros como longevidade e comportamento dos materiais com as variações na composição e temperatura dos efluentes (ex.: controle de *fouling* dos eletrodos) a serem tratados nesses dispositivos (HATZELL; HATZELL; LOGAN, 2014; LOGAN; ELIMELECH, 2012).

2.5.4 Monitoramento e controle dos processos

A expansão bem-sucedida de novas tecnologias é altamente dependente do desenvolvimento de estratégias confiáveis para monitoramento, controle e otimização de processos. A adoção de estratégias de monitoramento on-line e controle em tempo real é fundamental para que se alcance um processo de tratamento robusto e estável (LI; YU; HE, 2014). Para elucidar, o mercado global para sistemas de controle e monitoramento voltados ao segmento de tratamento de águas e efluentes movimentou cerca de US\$21,3 bilhões em 2016, com uma estimativa de crescimento para US\$30,1 bilhões em 2021. Nos próximos anos, espera-se que os investimentos em soluções avançadas de gerenciamento e análise de dados cresçam em torno de 11,9% ao ano (GLOBAL WATER INTELLIGENCE, 2016).

Porém, em decorrência desses avanços, se observa a produção de um grande volume de dados que precisam ser processados e

transformados em informações que agreguem valor ao processo. É nesse contexto que emerge o *Big Data*. O termo se refere a grandes conjuntos de dados (*dataset*) dos mais diversos formatos (estruturados, não estruturados e semi-estruturados), cujo tamanho está além da habilidade de ferramentas típicas de banco de dados (estruturados e indexados) em capturar, gerenciar e analisar (LIMA JR., 2012). O *Big Data*, portanto, é caracterizado de acordo com três dimensões principais, definidas como “3Vs” (FURHT; VILLANUSTRE, 2016; KAMILARIS; KARTAKOULLIS; PRENAFETA-BOLDÚ, 2017; OUSSOUS et al., 2017):

✓ Volume - Tamanho dos dados coletados:

Grandes volumes de dados digitais são gerados continuamente a partir de milhões de dispositivos e aplicativos (smartphones, códigos de produtos, redes sociais, sensores, logs, etc.). Estimativas mostram que em 2011, o volume de dados gerados foi de 1,8 ZB (zetabytes) e, para 2020, espera-se um aumento de aproximadamente 50 vezes (GANTZ; REINSEL, 2011; KUNE et al., 2016).

✓ Velocidade – Intervalo de tempo em que os dados são úteis e relevantes:

Os dados são gerados de forma rápida e devem ser prontamente processados (em tempo real ou bem próximo) para extrair informações úteis e relevantes. Alguns dados devem ser analisados em um intervalo de tempo razoável para executar uma determinada tarefa. Cita-se como exemplo a identificação e correção de vazamentos, alterações bruscas de vazão, pH, condutividade, temperatura em sistemas de tratamento biológico de efluentes, dentre outros.

✓ Variedade – fontes diversificadas de geração de dados:

Os dados podem ser gerados a partir de várias fontes distribuídas e em vários formatos, tal como vídeos, documentos, comentários, logs. Se trata, portanto, de um grande conjunto de dados estruturados e não estruturados, públicos ou privados, locais ou distantes, compartilhados ou confidenciais, completos ou incompletos, etc.

Ainda, se observa na literatura que outros “Vs” e características tem sido usados por diversos autores para melhor definir *Big Data*, tal como: *Visão* (o propósito), *Verificação* (processamento dos dados de acordo com as especificações), *Validação* (cumprimento dos objetivos propostos), *Valor* (extração de informações pertinentes aos propósitos), *Complexidade* (relacionados às tarefas de organizar e analisar os dados) e *Imutabilidade* (quando bem gerenciados, os dados armazenados e

coletados são permanentes) (EMANI; CULLOT; NICOLLE, 2015; GANDOMI; HAIDER, 2015).

No setor de águas e efluentes, os dados são produzidos, principalmente, a partir da medição de diversos atributos físico-químicos em diferentes pontos do sistema. Porém, o principal desafio que envolve a coleta e monitoramento de dados em tempo real, se refere à extração desses dados, de modo que se obtenha resultados confiáveis que apoiem atividades operacionais desses serviços. Assim, as novas tecnologias potenciais para utilização de dados nesse setor incluem: medições on-line, monitoramento contínuo da qualidade da água, detecção de vazamentos, monitoramento das tubulações, modelagem de processos em tempo real, otimização dos sistemas de tratamento de água e de efluentes, dentre outros. Desse modo, o processamento e análises (*Analytics*) desses dados coletados leva a obtenção de informações importantes. É a partir delas que pode-se desenvolver novos produtos e processos, reduzir o tempo e os custos envolvidos no processo, aumentar a produtividade, prever e identificar falhas, além de solucionar problemas de maneira rápida e efetiva (JACH et al., 2015; THOMPSON; KADIYALA, 2014).

Uma pesquisa realizada por Sirkiä et al. (2017) mapeou o uso de sistemas de informação e conjuntos de dados disponíveis em estações de tratamento de água e efluentes da Finlândia, visando a possibilidade da integração de *Big Data*. Os resultados mostram que ainda não se faz uso do *Big Data* na maioria dos serviços pesquisados. Porém, os entrevistados acreditam que, dentre as diversas áreas em que essas informações podem agregar valor aos negócios e facilitar o trabalho diário, inclui-se o monitoramento em tempo real dos sistemas e a utilização de dados coletados por medidores inteligentes. De acordo com os autores, para melhorar o gerenciamento de dados, novas soluções tecnológicas devem ser adotadas. Além das plataformas para gerenciamento de dados, há a necessidade do desenvolvimento de plataformas analíticas, que possibilitem a extração de valor desses dados. Assim, os resultados podem ser apresentados em um formato visual e acessível. Cabe ressaltar que todas essas necessidades exigem conhecimentos adicionais em análises, sistemas de *software*, engenharia de *software* e computação em nuvem (SIRKIÄ et al., 2017).

2.5.4.1 Monitoramento de BES

Os sistemas bioeletroquímicos são inerentemente adaptáveis ao monitoramento e controle em tempo real, visto que os parâmetros

eletroquímicos, como corrente elétrica e potencial de eletrodo, atuam como indicadores úteis do status do sistema e dos níveis de tratamento. Porém, esta é uma área relativamente inexplorada, mas altamente promissora para o avanço da tecnologia. Assim, há a necessidade de uma compreensão profunda e abrangente das relações complexas entre engenharia, microbiologia e eletroquímica em BES. Além disso, outros fatores de monitoramento (incluindo os índices biológicos convencionais, parâmetros de qualidade da água e vários processos de transferência de massa) devem ser considerados (LI; YU; HE, 2014), conforme é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores a serem considerados durante monitoração de BES.

Monitoração on-line e em tempo real em BES	
Índices de Qualidade de Água	pH, temperatura, condutividade, alcalinidade, matéria orgânica (DBO, DQO, COT...), nutrientes, sólidos
Parâmetros Biológicos	Atividade microbiana, comunidade microbiana
Parâmetros Eletroquímicos	Tensão, corrente elétrica, potência elétrica, potencial dos eletrodos, resistência interna

Fonte: Adaptada de Li, Yu e He (2014).

O emprego de sensores bem como de soluções analíticas avançadas associadas às ferramentas tecnológicas traz novas oportunidades para a utilização dessas informações na prevenção, identificação e correção de eventuais falhas que possam afetar o desempenho do processo.

3 TRATAMENTO DE EFLUENTES USANDO CÉLULAS MICROBIANA DE DESSALINIZAÇÃO

3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Conforme apresentado no Capítulo 2, percebemos que ao longo dos últimos anos, BES têm sido o foco de crescente interesse devido à sua abordagem sustentável para o tratamento de águas residuais e concomitante uso como uma fonte alternativa para geração de energia e/ou síntese de produtos de alto valor agregado (HUANG; LOGAN, 2008; MAJUMDER et al., 2014). Dentre as atuais tecnologias (Apêndice 1), as MDCs vêm chamando atenção da comunidade científica, visto que abrem possibilidades para o tratamento de águas residuais das mais diversas fontes, com simultânea produção de bioeletricidade e dessalinização *in situ*. Se trata de uma tecnologia similar às MFCs, a qual usa os microrganismos presentes no efluente para converter a energia bioquímica da matéria orgânica em energia elétrica. Na Figura 10 são apresentados os principais benefícios decorrentes da aplicação de MDC comparado aos processos convencionais de tratamento de efluentes.

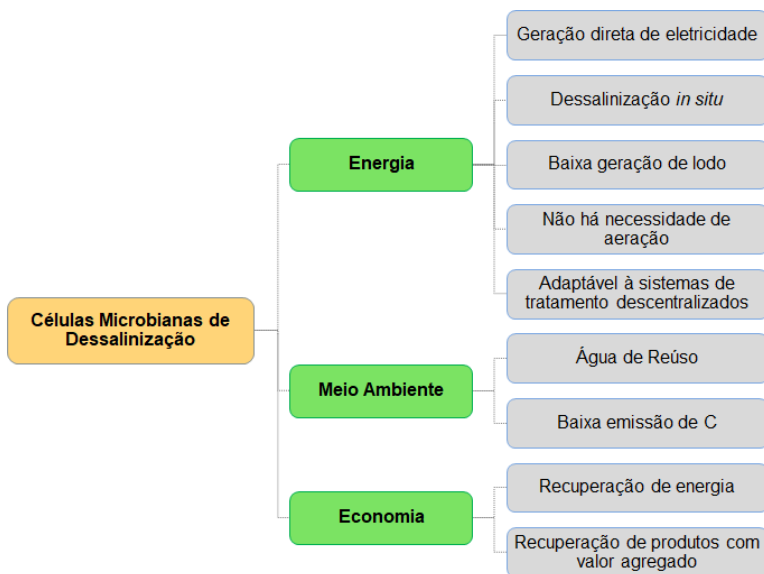


Figura 10 – Benefícios das MDCs para o tratamento de efluentes.

Uma unidade típica de MDC é constituída por um ânodo (doador de elétrons), um cátodo (aceptor final de elétrons) e um canal de dessalinização (ao meio). Esse último, construído pela inserção de membranas de troca aniônica (AEM) e catiônica (CEM) (LUO et al., 2012). Como pode ser observado na Figura 11, no ânodo, as bactérias oxidam a matéria orgânica a CO_2 e H^+ , que são liberados para o anólito (Equação 1). Os elétrons fluem para o cátodo através de um circuito elétrico externo e uma corrente é estabelecida no entorno da célula. Diversas são as opções de acceptor final de elétrons (localizado no canal do cátodo). O O_2 , por exemplo, usa esses elétrons para sofrer redução e produzir água. Isso causa um gradiente potencial ao redor dos canais anódico e catódico, de maneira a manter a eletro-neutralidade. Os ânions (Cl^- e SO_4^{2-}) migram da água salina (canal do meio) para o ânodo através da membrana AEM; enquanto que os cátions (Na^+ e Ca^{2+}) migram para o cátodo através da membrana CEM (PING; HE, 2013; SAEED et al., 2015).

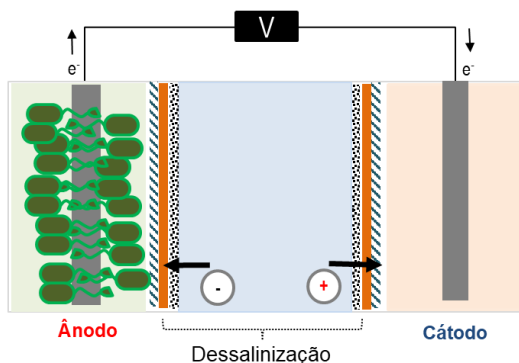


Figura 11 - Representação esquemática de uma MDC.

Estudos mostram que, em condições laboratoriais, MDCs podem produzir entre 180 a 231% de energia excedente, na forma de H_2 , para soluções contendo entre 5 - 30 mg L^{-1} de NaCl (MEHANNA et al., 2010a). Ainda, há relatos de que MDCs podem produzir até 58% da energia elétrica requerida por processos de tratamento posteriores, como osmose inversa (JACOBSON; DREW; HE, 2011a, 2011b). Pelo fato de ser uma tecnologia baseada em processos de membranas, os desafios envolvidos na sua implantação estão relacionados à incrustação decorrente do crescimento de biofilme e dureza causada pela deposição de cátions. Desta forma, estudos sobre a compreensão e abordagem destes

problemas devem ser conduzidos, a fim de encontrar as soluções adequadas para os mesmos (LUO et al., 2012; LUO; XU; REN, 2012). Na Tabela 2 é apresentado um resumo sobre as principais características das diferentes configurações de MDC. Uma discussão detalhada a cerca dessas configurações pode ser consultada nas seguintes bibliografias: Saeed et al. (2015), Carmalin Sophia et al. (2016) e Al-Mamun et al. (2018).

3.2 CÉLULAS MICROBIANAS DE DESSALINIZAÇÃO OPERANDO COM CÁTODO BIOLÓGICO: BIO-MDC

Existem diversos trabalhos que provam com sucesso o conceito de MDCs usando católitos químicos tal como o ferricianeto de potássio como agente redutor (PERAZZOLI et al., 2017; SABA et al., 2017; VAGHARI et al., 2013; WEI; HAN; SHEN, 2012). Devido à toxicidade de compostos dessa natureza, novas alternativas vem sendo desenvolvidas, tais como o cátodo de ar (CHEN et al., 2012b; FORRESTAL; XU; REN, 2012; SAEED et al., 2015; ZUO et al., 2016) e biocátodos (KOKABIAN; GUDE, 2013; LIANG et al., 2016; ZHANG; ANGELIDAKI, 2013b; ZUO et al., 2018). Em contraste aos cátodos químicos, os biocátodos são inovadores. Estes últimos promovem as reações de redução eletroquímica na câmara catódica usando microrganismos como catalisadores da reação. Ademais, também possibilitam a remoção e recuperação de nutrientes, além da síntese de bioprodutos com alto valor comercial (TURSUN et al., 2016). Portanto, os biocátodos surgem como uma boa alternativa, devido ao seu potencial de autorregeneração, escalabilidade e cunho sustentável (AL-MAMUN et al., 2018).

No biocátodo, os microrganismos eletrotróficos aceitam os elétrons diretamente da superfície do eletrodo, reduzindo os compostos de interesse (WEN et al., 2012). Dependendo do acceptor final de elétrons empregado, os biocátodos podem ser classificados em duas categorias principais: aeróbica e anóxica (AL-MAMUN et al., 2018; HE; ANGENENT, 2006; SANTORO et al., 2017), conforme será apresentado a seguir.

Tabela 2 - Principais configurações de MDCs, características e vantagens.

Configuração	Características	Vantagens
MDC com cátodo a ar	O ₂ como acceptor final de elétrons; redução de sal em aproximadamente 63%.	Alto potencial de redução
MDC com biocátodos	Reações de redução são conduzidas por microrganismos.	Auto regenerativa, <i>start up</i> reduzido, dessalinização melhorada.
MDC com estrutura de pilha	Permite alternar AEMs e CEMs, melhorando a taxa de dessalinização.	Melhor eficiência na transferência de carga, separação dos pares de íons, maior recuperação energética.
MDC com recirculação	Soluções anolíticas e catolíticas são sequencialmente recirculadas, usa baixas concentrações de solução tampão.	Maior densidade de energia e eficiência de dessalinização.
MDC capacitiva	Apresenta um capacitor de dupla camada formado sobre a superfície dos eletrodos, requer remoção dos sais acumulados nos eletrodos.	Soluciona problemas relacionados a migração de íons e de contaminação dos canais anódico e catódico.
MDC de fluxo ascendente	Reator tubular com compartimentos separados por uma IEM.	Densidade de energia e eficiência de dessalinização melhoradas, simples <i>scale up</i> .
MDC osmótica	Utiliza membrana de osmose direta, água salina é diluída pelo aumento da vazão, utiliza K ₃ [Fe(CN) ₆] como catalizador.	Melhor desempenho global de dessalinização, boa remoção de matéria orgânica, membrana com custo inferior a AEM.
MDC com membrana bipolar	Camadas seletivas para ânions e cátions de modo a formar uma membrana bipolar (BPM), que pode ser instalada próxima ao canal anódico.	Alta permseletividade, MBP com longo tempo de duração, boa eficiência de dessalinização, pH estabilizado.
MDC para dessalinização e síntese de produtos químicos	Apresenta um canal para produção de ácido e uma membrana bipolar.	pH mais estável, taxa de dessalinização melhorada.
MDC desacoplada	Inserção de ânodo e cátodo na solução salina, o eletrodo é constituído por uma malha de aço inoxidável revestido com tecido de carbono.	Simples <i>scale up</i> , reparo e/ou substituição de partes, facilidade no controle e variação do volume de líquidos.
MDC com separador acoplado nas pilhas de circulação	Apresenta pedaços de fibra de vidro anexados em um dos lados do cátodo e voltados para a água, atuando como um separador.	Reduz a flutuações de pH, melhora a eficiência de Coulomb, previne a ocorrência de biocorrosão bom funcionamento do sistema.
MDC acoplada a resina trocadora de íons	O canal de dessalinização é empacotado com resinas trocadoras de ânions e cátions.	Maior estabilidade, redução no consumo de energia, melhora as taxas de transferência de carga e dessalinização.

Fonte: Adaptada de Saeed et al. (2015).

3.2.1 Biocátodos aeróbios

Em biocátodos aeróbios, o O_2 é o aceptor final de elétrons mais popular, devido à sua abundância e alto potencial redox (+ 0,82 V) (LOGAN et al., 2006). Em um estudo realizado por Wen et al. (2012), uma MDC foi construída com biocátodo aeróbio, inoculado com microrganismos provenientes do tanque de sedimentação de uma ETE (Harbin, China) e usando tecido de carbono como eletrodo. De acordo com os autores, essa configuração apresentou uma densidade de potência máxima de $14,49 \text{ W m}^{-3}$. Além disso, os valores encontrados foram de 96,2% para eficiência de Coulomb e 92% para dessalinização (WEN et al., 2012).

Em outro estudo, Meng et al. (2014) avaliaram o desempenho de uma MDC contendo 5 canais (dois biocátodos aeróbios, localizados nas extremidades; dois canais de dessalinização e um canal anódico, central). Além da dessalinização e geração de eletricidade, os autores estudaram a capacidade do sistema para estabilização anódica de lodo. De acordo com os resultados, para as concentrações iniciais de 5, 10 e 35 g NaCl L^{-1} , as velocidades de dessalinização foram $46,37 \pm 1,14\%$ e $40,74 \pm 0,89\%$ e $9,55 \pm 0,76\%$, respectivamente. A densidade de potência máxima observada foi de $3,18 \text{ W m}^{-3}$ (130 dias de operação). Após 300 dias de operação, foi observada uma remoção de matéria orgânica de $25,71 \pm 0,15\%$ (MENG et al., 2014).

Zhang et al. (2016) estudaram os fatores que afetam o desempenho de uma Bio-MDC de 3 canais. Os autores observaram que, após 230 dias de operação, a densidade de potência, eficiência de Coulomb e velocidade de dessalinização reduziram 71,0 (de 33,3 para $9,6 \text{ W m}^{-3}$), 44,0 (de 70 ± 7 para $32 \pm 6\%$), e 27,0 % (de 3,0 para $2,2 \text{ mg h}^{-1}$), respectivamente. O principal motivo para a redução do desempenho do sistema foi o bioincrustação das membranas, o que aumentou a resistência interna e reduziu a eficiência de conversão de energia. De acordo com os autores, a troca das membranas é uma estratégia para solucionar esse problema (ZHANG et al., 2016a).

Além de bactérias, microalgas também podem ser utilizadas para catalisar reações em BES. Kokabian e Gude (2013) avaliaram o desempenho de um MDC fotossintética (PMDC) em termos de produção de energia e dessalinização. De acordo com os autores, a PMDC apresentou uma densidade de potência máxima de $0,084 \text{ W m}^{-3}$ e uma eficiência de dessalinização de 40%. Em outro estudo, os mesmos autores observaram os efeitos da iluminação sobre a PMDC. Os resultados

mostram que em períodos onde há ausência de luz, há um decréscimo na tensão produzida, porém, esta mesma volta à normalidade durante o período de iluminação. Esse fato está associado com a atividade fotossintética das microalgas, contribuindo para a produção de O_2 (KOKABIAN; GUDE, 2015). Recentemente, Kokabian et al. (2018), observaram o desempenho de PMDCs sob diferentes modos de operação: batelada (SPMDC), contínuo (CPMDC) e contínuo conectado a um fotobiorreator (PBMDC). Com relação à tensão e densidade de potência, a SPMDC apresentou os melhores resultados (167 mV , $0,75\text{ W m}^{-3}$), comparado com as outras configurações (CPMDC: 25 mV e $0,016\text{ W m}^{-3}$ e PBMDC: $29\text{ a }36\text{ mV}$ e $0,023\text{ a }0,035\text{ W m}^{-3}$). Em termos de remoção de nitrato, a CPMDC apresentou valores próximos a 90% (TRH: 90 h), enquanto que na PBMDC, observou-se remoção de 42% para um mesmo TRH. As eficiências de remoção de matéria orgânica e dessalinização foram inferiores a 30% para todas as configurações avaliadas (KOKABIAN; GHIMIRE; GUDE, 2018).

3.2.2 Biocátodos anóxicos

Apesar da grande atenção dada aos biocátodos aeróbios, a principal desvantagem está associada com o fornecimento de oxigênio dissolvido (OD), que aumenta substancialmente os custos relacionados com os sistemas de aeração adicionais. Devido a essas limitações, novas pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de biocátodos anóxicos. Na ausência de O_2 , uma variedade de compostos como NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Fe, Mn, selenato, arsenato, urinato, fumarato e CO_2 podem ser empregados como aceptor final de elétrons. Com relação ao potencial redox, o potencial catódico do NO_3^- ($+0,74\text{ V}$), Mn ($+0,60\text{ V}$) e Fe ($+0,77\text{ V}$) é comparável ao O_2 ($+0,82\text{ V}$). No entanto, devido às inúmeras complexidades envolvendo o desenvolvimento de biofilmes eletrotróficos, o estabelecimento de biocátodos anóxicos é, muitas vezes, dificultoso e demorado (MORITA et al., 2011).

O primeiro trabalho propondo o uso de bactérias para redução de NO_3^- em BES data o ano de 1966 (LEWIS, 1966). Porém, esse conceito foi validado com experimentos apenas nos últimos anos (CLAUWAERT et al., 2007; SRINIVASAN et al., 2016; TONG, 2013; WANG et al., 2016; ZHANG; HE, 2012b). Em relação às MDCs, em 2013 os autores Zhang e Angelidaki apresentaram o conceito de MDC submersa (SMDC) para simultânea dessalinização, produção de eletricidade e remoção *in situ* de $N-NO_3^-$ presente em águas subterrâneas. Os resultados mostram

que a SMDC desenvolveu densidade de corrente de $3,4 \text{ A m}^{-2}$ ($101,1 \text{ mW m}^{-2}$), remoção de N-NO_3^- de 90,5% e eficiência de dessalinização equivalente a 25% (ZHANG; ANGELIDAKI, 2013b). Recentemente, Kokabian et al (2018) desenvolveram uma MDC usando um consórcio de bactérias Anammox como biocatalisadoras da reação catódica. Nesse estudo, observou-se uma densidade de potência máxima de $0,092 \text{ Wm}^{-3}$ (equivalente à máxima densidade de corrente de $0,814 \text{ A m}^{-3}$) com conversão de N-NH_4^+ superior a 90% e eficiência de dessalinização de 25,5% (TRH > 10 dias) (KOKABIAN et al., 2018).

Esses estudos mostram que o desenvolvimento de sistemas baseados em Bio-MDCs é promissor. Contudo, essas possibilidades devem ser melhor exploradas, principalmente quando se trata do estabelecimento de biocátodos anóxicos (Anox-Bio-MDC). Assim, considerando a versatilidade e potencial aplicação da tecnologia, esse trabalho tem como primeira meta o desenvolvimento de um reator Anox-Bio-MDC para tratamento de efluentes com concomitante geração de bioeletricidade e dessalinização, visando a conservação dos recursos hídricos.

3.3 SOLUÇÃO COMPUTACIONAL DE *BIG DATA* INTEGRADA PARA AQUISIÇÃO, MONITORAÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS EM TEMPO REAL DURANTE A OPERAÇÃO DE REATORES BIOELETROQUÍMICOS

Devido à baixa potência produzida em BES, uma alternativa para escalar esses sistemas seria o desenvolvimento de blocos contendo conjuntos de reatores empilhados, a fim de alcançar os requisitos de potência para uma dada aplicação, conforme proposto por Jiang et al. (2011). Dessa forma, é possível fazer uma relação entre a potência produzida como função do número total de eletrodos conectados no sistema, conforme apresentado na Equação 18:

$$P_{\max} = \frac{E_{\text{cel}}^2}{R_{\text{in}}} * n \quad (18)$$

Onde P_{\max} (Watts) é a potência máxima, E_{cel} (volts) é a tensão do sistema, R_{in} (ohms) é a resistência interna e n é o número de eletrodos interconectados no sistema.

Considerando que para cada célula há a necessidade de no mínimo um sensor (monitorar tensão, por exemplo), a quantidade de dados gerados pode ser determinada de acordo com a Equação 19:

$$D = \frac{P_{\max} R_{in}}{E_{cel}^2} * f_s * b \quad (19)$$

Onde D é o volume de dados gerados (bytes s^{-1}), f_s é a frequência de amostragem (s) e b (bytes) é o volume por cada ponto amostrado na memória de processamento (adota-se $b = 8$).

Observa-se que a Equação 19 apresenta uma função do tipo $y=ax$. Ainda, levando em conta que a capacidade de processamento de dados *in-memory* de um computador convencional é de 8GB, para aplicações práticas, podemos assumir os seguintes cenários (Figura 12):

Cenário 1: Para sistemas que geram um volume de dados de até 8,0 GB d^{-1} ainda é possível realizar o processamento de dados por meio de ferramentas convencionais;

Cenário 2: Para sistemas que geram um volume de dados acima de 8,0 GB d^{-1} , o processamento desses dados requer a adoção de estratégias alternativas, tal como sistemas distribuídos.

Ressalta-se que, em sistemas que utilizam sensores inteligentes há a necessidade de altas frequências de amostragem com intervalos de medição menores que 1 segundo (NIELSEN et al., 2017). Assim, a relação entre o volume de dados gerados e a potência produzida em um reator bioeletroquímico (JIANG et al., 2011a) pode ser representada graficamente na Figura 12².

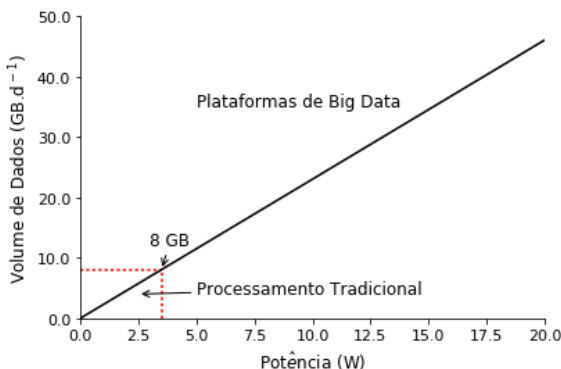


Figura 12 – Relação entre o volume de dados gerados e a potência produzida em BES.

² Onde: $P_{\max} = 3,47 \text{ W}$; $R_{\text{int}} = 30 \text{ } \Omega$; $E_{\text{cel}} = 0,3 \text{ V}$; $f_s = 10 \text{ pontos s}^{-1}$

Portanto, no contexto do segundo cenário, as atuais plataformas de *Big Data* aparecem como uma alternativa adequada, visto que suportam várias ferramentas de processamento e analíticas, além de permitirem um modo de visualização dinâmica. Assim, é possível extrair conhecimento e valor a partir de um ambiente complexo, auxiliando na tomada de decisões através de recomendações e detecção automática de possíveis falhas, comportamento anormal e/ou prever novas tendências (OUSSOUS et al., 2017). Com base nessas informações e, considerando o que foi apresentado no item 2.5.4, propõe-se aqui o modelo para uma solução computacional integrada baseada em *Big Data* para aquisição, monitoramento e processamento em tempo real de dados gerados durante a operação da Anox-Bio-MDC, a qual pode ser expandida e adaptada para outros sistemas, além dos bioeletroquímicos (Figura 13). Cabe ressaltar que todas as tecnologias apresentadas são de código aberto, o que reduz substancialmente o custo final de implementação.

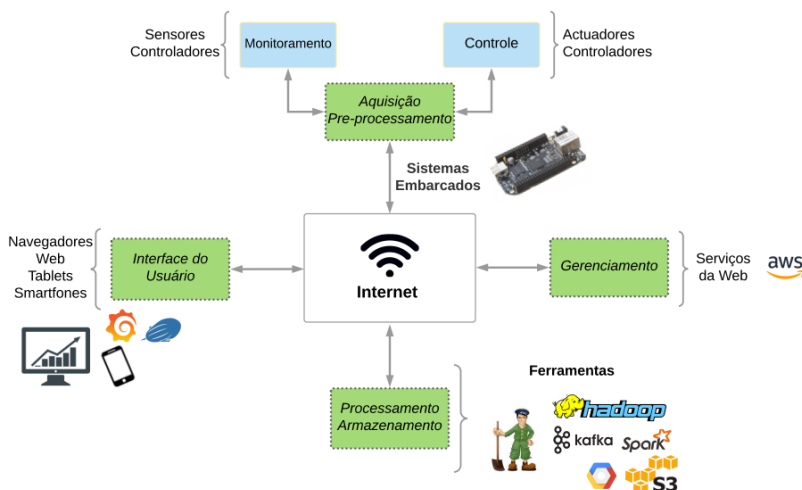


Figura 13 – Modelo genérico de uma solução computacional de *Big Data* integrada para a aquisição, monitoramento e processamento de dados obtidos durante a operação de BES.

3.3.1 Aquisição e coleta de dados

A *aquisição e coleta de dados* ocorre durante o monitoramento e do processo. Boe et al. (2010) discutem as dificuldades de se desenvolver uma estratégia adequada para monitoramento de parâmetros que reflitam

no real comportamento de um reator bioeletroquímico, garantindo precisão, estabilidade e fácil manutenção. Isso advém da complexidade dos resíduos orgânicos, além das flutuações (composição, pH, temperatura, condutividade) que ocorrem durante os ciclos operacionais (RECIO-GARRIDO et al., 2016). Essas variações podem resultar em uma queda no desempenho, devido às mudanças nas propriedades elétricas (GONZALEZ DEL CAMPO et al., 2013; PINTO et al., 2011; WATSON; LOGAN, 2011) e da comunidade microbiana (LYON et al., 2010; REN et al., 2011). Portanto, prever possíveis falhas é essencial para manter o desempenho do sistema.

Berlian e colaboradores (2016) propuseram um sistema portátil de equipado com sensores para monitoramento em tempo real de diversos parâmetros de qualidade de água, tal como potencial de oxirredução, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura. Esses sensores foram conectados a um microcontrolador Arduino, que atua como mediador para ler os dados gerados pelos sensores, em seguida, encaminhá-los para o processamento (BERLIAN et al., 2016). Como pode ser observado, por ser de baixo custo e ter simplicidade operacional, esse modelo é atrativo e, com algumas adaptações, tem grande potencial de aplicação em monitoração de BES.

3.3.2 Barramento de dados

Quando se trata de tecnologias envolvendo Plataformas de *Big Data*, existem dois grandes desafios. O primeiro está relacionado com a coleta dessa grande quantidade de dados e o segundo, com a análise e extração de valor. Porém, antes de serem analisados, os dados devem ser retidos e disponibilizados para os usuários. Dentre as ferramentas disponíveis para essa função se destaca o Apache Kafka, IBM InfoSphere Streams, dentre outros.

Além de ser uma plataforma distribuída e altamente escalável, o Kafka³ se torna atrativo pois trabalha com baixa latência e alta velocidade de transferência de dados. Na sua essência, funciona como um repositório central de fluxos de dados. Comparativamente, age como uma espécie de “rodovia” por onde os dados trafegam; desse modo, coleta dos dados, disponibilizando-os como um fluxo em tempo real para o consumo por outras aplicações. A coordenação desses dados é feita através do

³ Disponível em: < <https://kafka.apache.org/> >

ZooKeeper⁴, um serviço centralizado para agregar configurações, nomes, informações sobre sincronizações e grupos de serviços.

3.3.3 Processamento de dados

O objetivo principal do processamento é extrair o conhecimento e gerar valor a partir de dados brutos. Do ponto de vista técnico, o processamento de dados exige que determinados recursos computacionais funcionem juntos e sejam liderados por um conjunto de instruções, especificadas por meio de uma linguagem de programação. Dentre as ferramentas e linguagens mais populares para análise e processamento, se destacam as seguintes: MATLAB, R, Weka (Framework Java para Machine Learning), Python e Scala. Porém, quando os conjuntos de dados não podem ser alocados na memória principal, essas ferramentas são incapazes de processá-los em um tempo aceitável. É nesse âmbito que se destacam as técnicas *Big Data*, pois permitem trabalhar com grandes conjuntos de dados de forma distribuída, possibilitando a expansão dos recursos computacionais (GARCIA et al., 2017).

Para processar *Big Data* com escalabilidade e alto desempenho existem duas ferramentas principais: Apache Hadoop⁵ e Apache Spark⁶. O termo Hadoop se refere ao projeto Apache Hadoop, um *framework* de código aberto criada por Doug Cutting em 2005, que inclui componentes como o MapReduce (estrutura de execução), o YARN (gerenciamento de recursos) e o HDFS - *Hadoop Distributed File System* (armazenamento distribuído)(GAO et al., 2017; JIAYIN WANG et al., 2017; OUSSOUS et al., 2017).

No MapReduce, o processamento de dados é feito através de um algoritmo paralelo e distribuído (cluster⁷ de computadores), através de uma combinação entre chaves e valores (*keys-values*) que podem estar alocados em diferentes discos e ocorre em duas fases. Na primeira fase - mapeamento (*map*), ocorre o processamento primário dos dados de entrada. Na segunda fase - redução (*reduce*), faz-se o processamento dos dados mapeados e envio para arquivos que conterão os resultados. Já o Spark, por outro lado, é um *framework* construído com foco em velocidade, usabilidade e análise sofisticada de dados. O processo

⁴ Disponível em: < <https://zookeeper.apache.org/> >

⁵ Disponível em: < <http://hadoop.apache.org/> >

⁶ Disponível em: < <https://spark.apache.org/> >

⁷ *Cluster* é uma arquitetura de sistema que combina vários computadores para trabalharem em conjunto

consiste em uma única etapa que compreende a leitura dos dados, execução das operações analíticas e escrita dos resultado no cluster (AHMAD et al., 2017; JACH et al., 2015; KAUR; DHALIWAL, 2015; SHYAM R. et al., 2015).

A principal diferença entre ambos é que, enquanto o MapReduce faz a leitura dos dados do cluster e executa uma operação, escreve resultado de volta no cluster e armazena os dados em disco rígido (HD), o Spark faz a mesma operação em um único lugar – na memória, muito próximo ao tempo real e virtualiza esses dados, tornando o processo mais rápido. Assim o Spark pode ser até 10 vezes mais rápido que o MapReduce para o processamento em lote e até 100 vezes mais rápido em análises *in-memory*. O MapReduce, portanto, é adequado para casos em que a operações de dados são estáticas, principalmente quando o processamento é feito em lotes. Por outro lado, quando há a necessidade de análise contínua de dados e em tempo real (ex.: sensores), o Spark é a ferramenta mais indicada (BIBRI, 2018; GÜNTER et al., 2017; REYES-ORTIZ; ONETO; ANGUITA, 2015; SHYAM et al., 2015).

3.3.4 Armazenamento de dados

O armazenamento permite manipular o volume e a variedade de dados. Ademais, a velocidade de acesso a esses dados deve ser considerada, principalmente quando grandes volumes precisam ser processados. Em visto disso, tem-se desenvolvido soluções baseadas em sistemas de arquivos distribuídos, onde os arquivos são divididos em blocos que podem ser acessados simultaneamente e replicados para serem tolerantes a falhas. Dessa forma, os *dados são armazenados* em sistemas de arquivos distribuídos como HDFS⁸, Google GFS (*Google File Systems*), Amazon S3 (*Amazon Simple Storage Service*), dentre outros (GARCIA et al., 2017).

3.3.5 Gerenciamento de dados

Todas as informações obtidas são extraídas e gerenciadas por *web services*, conhecidos como *cloud computing*. Esse processo requer o uso de ferramentas eficientes para a extração das informações de maneira confiável e otimizada (OUSSOUS et al., 2017). Ao contrário das tecnologias tradicionais, os *web services* podem operar centenas ou até

⁸ Disponível em: < <https://hadoop.apache.org> >

milhares de servidores em minutos, fornecendo resultados de forma rápida e segura. Como exemplo, tem-se os servidores AWS (*Amazon Web Servers*)⁹, que oferecem um amplo conjunto de serviços de computação, armazenamento, banco de dados, análise, aplicações e implementação de ferramentas, possibilitando acompanhamento e análise de dados em tempo real, reduzindo os custos operacionais e permitindo escalabilidade de processos.

3.3.6 Interface do usuário

A *interface do usuário* envolve desde um navegador web até aplicativos para *tablets* ou *smartphones*. Esse é o espaço onde ocorrem as interações usuário-máquina, permitindo o funcionamento e controle efetivo pelo usuário, enquanto a máquina simultaneamente fornece *feedback* de informações para auxiliar no processo de tomada de decisão. Aqui, há duas possibilidades. A primeira compreende o desenvolvimento de uma aplicação exclusiva, enquanto que a segunda, explora uso de plataformas já disponíveis, que podem ser personalizadas conforme as necessidades do usuário. Como exemplo, tem-se as plataforma *Grafana*¹⁰ e *Kibana*¹¹, as quais possibilitam a análise, visualização e compartilhamento de métricas, sendo utilizada mundialmente em diferentes mercados, tal como monitoramento das mudanças climáticas, sensores industriais, automação e controle de processos (BETKE; KUNKEL, 2017).

Como pode ser observado, o design de infraestruturas inteligentes ligadas à tecnologia *Big Data* tem potencial para inovar o gerenciamento dos processos envolvidos no tratamento de águas residuais. Ademais, como baixos investimentos em *hardware* e *software* são necessários para a computação baseada em nuvem, abre-se possibilidades para a implementação dessas ferramentas tecnológicas no setor. Ressalta-se que as abordagens apresentadas no item 3.3 envolvem a segunda meta desse trabalho, a qual propõe o desenvolvimento de uma solução computacional baseada em *Big Data* para monitoramento de um processo envolvendo BES.

⁹ Disponível em: < <https://aws.amazon.com/> >

¹⁰ Disponível em: <<https://www.grafana.com/>>

¹¹ Disponível em: < <https://www.elastic.co/products/kibana> >

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DA INFRAESTRUTURA DISPONÍVEL PARA EXECUÇÃO DO PROJETO

O trabalho proposto foi desenvolvido na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. A bancada experimental foi construída no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos. Além desse, os seguintes laboratórios deram suporte para a realização dessa pesquisa: Central de Análises – EQA (caracterização de materiais: FT-IR, área BET), LVA – PosMEC (Perfuração de placas e montagem do reator) e LCME (análises de microscopia).

Cabe ressaltar que no início da execução desse projeto, ensaios preliminares foram realizados no Laboratório de Controle Ambiental (LCA), da Universidade Federal de Rio Grande - RS, visto que o LCA já tem experiência com reatores bioeletroquímicos, nomeadamente, células a combustível microbianas. A partir dos resultados obtidos nesses ensaios, os quais estão publicados no Periódico *Water Science and Technology* (PERAZZOLI et al., 2018), foi idealizado o que está descrito a seguir.

4.2 PLANO DE AÇÃO

4.2.1 Projeto e Construção do reator

O reator foi construído com tubos de policloreto de polivinila (PVC), com um volume útil de 1,91 L. O volume dos canais anódico e catódico correspondeu a 0,8 L cada e o volume do canal de dessalinização foi de aproximadamente 0,31 L.

Um banho termostatizado foi empregado para manutenção da temperatura do sistema ($31 \pm 1^\circ\text{C}$). Para o aquecimento do banho utilizou-se um aquecedor de resistência elétrica (Atman 200 Eletronic Heater) e a água foi recirculada por meio de uma motobomba submersa (Sarlobetter® Bomba 520). Foram utilizadas bombas peristálticas para alimentação dos canais anódico, catódico e de dessalinização (MILAN® 202 e MILAN® 626). O descarte dos efluentes foi realizado por gravidade. O controle dos equipamentos foi feito por meio de temporizadores (Foxlux®, 127/220 V, 16A). A representação esquemática do reator é mostrada na Figura 14.

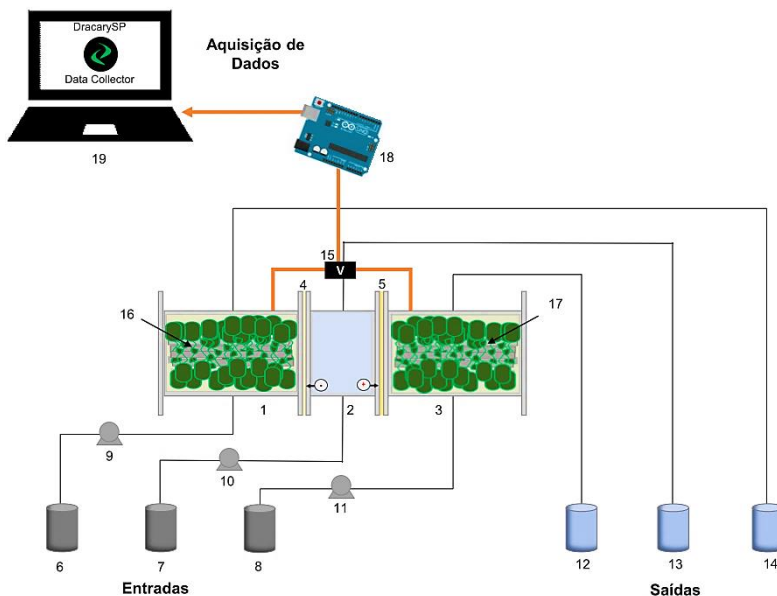


Figura 14 - Esquema Ilustrativo do reator Anox-Bio-MDC, onde: 1 – Canal Anódico; 2 – Canal de Dessalinização; 3 – Canal Catódico; 4 – AEM; 5 – CEM; 6, 7 e 8 – Afluentes (entrada) de 1, 2 e 3, respectivamente; 9, 10 e 11 – Bombas de Alimentação; 12, 13 e 14 – Efluentes (saída) de 1, 2 e 3; 15 – Circuito Externo; 16 – Eletrodo Anódico; 17 – Eletrodo Catódico; 18 e 19 – Sistema de aquisição de dados, composto por um Microcontrolador Arduino (18) conectado a um notebook (19).

4.2.1.1 Eletrodos

Para a construção dos eletrodos, foram confeccionados cartuchos (15,0 x 2,0 cm) de tecido metálico de aço inox (200 mesh - Telas Rocha Ltda, Brasil) preenchidos com carvão ativado granular (massa: 15 gramas cada cartucho) produzido a partir de casca de coco (Smart Carbon, Brasil). No total, foram confeccionados 12 cartuchos, sendo 6 adicionados ao canal anódico e 6 ao catódico. Essa estratégia foi escolhida com o objetivo de aumentar a área superficial do eletrodo. Como coletor de elétrons, utilizou-se tecido metálico de aço inox.

Para a caracterização do carvão ativado, foram realizadas as seguintes análises: distribuição granulométrica (CILAS 1190, CERMAT,

UFSC), caracterização da área superficial BET (Autosorb-1, Quantachrome Instruments), distribuição do tamanho de poros (Autosorb-1, Quantachrome Instruments) e morfologia dos grânulos (JEOL JSM-6390LV).

4.2.1.2 Membranas

Membranas seletivas de íons foram utilizadas para separar o canal de dessalinização dos demais canais. Uma membrana de troca aniônica, composta por gel de poliestireno reticulado com divinilbenzeno e funcionalizada com ácido sulfônico (AMI-7001S, Membranes International), foi inserida entre o canal anódico e o canal de dessalinização. E, uma membrana de troca catiônica, composta por gel de poliestireno reticulado com divinilbenzeno e funcionalizada com quaternário de amônio (CMI-7000S, Membranes International), foi inserida entre o canal catódico e o canal de dessalinização, respectivamente. A morfologia das membranas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva – MEV/EDS (JEOL JSM-6390LV).

4.2.2 Estabelecimento do processo

4.2.2.1 Inóculo e meio de cultivo

a) *Ânodo*: foi inoculado com um consórcio de microrganismos anaeróbios provenientes de um sistema de tratamento de esgoto sanitário e desnitrificantes proveniente de um sistema piloto de tratamento de efluentes da aquicultura, na proporção 1:1 (v/v), com uma concentração final de biomassa equivalente a $1,70 \pm 0,2$ g SSV L⁻¹. A seleção da fonte de inóculo se deu pelo fato das bactérias já estarem adaptadas a meio salino (~ 15‰), além de possibilitar a maior diversidade microbiana;

b) *Cátodo*: foi inoculado com um consórcio de microrganismos desnitrificantes proveniente de um sistema piloto de tratamento de efluentes da aquicultura com uma concentração final de biomassa equivalente a $1,71 \pm 0,1$ g SSV L⁻¹. A seleção da fonte de inóculo se deu pelo fato de as bactérias já estarem adaptadas a meio salino (~ 15‰), além de possibilitar a maior diversidade microbiana;

c) *Meio para cultivo e seleção dos microrganismos nos canais anódico e catódico*: foi adaptado de Lovley e Phillips (1988), contendo (por litro): 2,5 g NaHCO₃, 0,1 g CaCl₂.2H₂O, 0,1 g KCl, 0,6 g

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1,87 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g NaCl, 0,1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,005 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 g de extrato de levedura.

d) *Substrato anódico*: Acetato ($2,0 \text{ g L}^{-1}$);

e) *Substrato catódico*: N-NO_3^- ($0,05 \text{ g L}^{-1}$).

4.2.2.2 Condições operacionais

A fim de promover o desenvolvimento e a adaptação do biofilme eletroativo (BABAUTA et al., 2012), o reator Anox-Bio-MDC foi operado em 2 estágios:

a) *Estágio 1*: Operação sob condições de circuito aberto (OCV). Essa estratégia foi escolhida visto que aclimação em OCV permite o desenvolvimento de um biofilme com maior estabilidade na superfície do eletrodo, utilizando processos redox naturais. Nessa etapa não houve geração de corrente.

b) *Estágio 2*: Após a estabilização da tensão, conectou-se uma resistência externa entre o anodo e cátodo, fechando o circuito (CCV). A aclimação em CCV permite que biofilme formado na superfície do eletrodo melhore a transferência de elétrons.

As condições operacionais são apresentadas na Tabela 3. Ressalta-se que as mesmas foram determinadas de acordo com resultados obtidos previamente (PERAZZOLI et al., 2018).

Tabela 3 - Condições operacionais do reator Anox-Bio-MDC.

	Ânodo	Biocátodo	Canal de dessalinização
Modo de operação	Batelada por cortes	Batelada por cortes	Batelada
Duração de um ciclo operacional (d)	0,5	0,5	8,0
Vazão (L ciclo^{-1})	0,3	0,3	0,31
TRH (d)	1,33	1,33	8,0

4.2.2.2.1 Influência da resistência externa no desempenho do sistema

Considerando que a escolha do resistor controla a quantidade de corrente que passa no sistema, foi avaliado o efeito da R_e sob o comportamento do sistema. Para isso, assim que o sistema atingiu estabilidade sob as condições de OCV, o circuito foi fechado, sendo submetido as seguintes R_e : 560, 100 e 22 Ω . A cada troca de R_e foram

realizados ensaios cinéticos para avaliar o consumo de acetato, nitrato e a dessalinização.

4.2.2.2 Influência da condutividade da solução salina no canal de dessalinização

A influência da condutividade da solução salina presente no canal de dessalinização foi investigada usando diferentes dosagens: 10 g L⁻¹ de NaCl (solução A), 20 g L⁻¹ de NaCl (solução B) e 35 g L⁻¹ de NaCl (solução C). Além desses testes, foram realizados ensaios com a substituição da solução salina sintética por água do mar (solução D) e os efeitos sobre o desempenho do sistema foram avaliados. O canal de dessalinização foi operado com um TRH de 8 dias, de maneira a melhorar a eficiência de dessalinização.

4.2.3 Análises Físico – Químicas

As determinações analíticas foram realizadas seguindo metodologia descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Determinações analíticas

Composto	Método	Referência
<i>Carbono</i>		
SST ^a	Gravimético	Zdradek (2005)
SSF ^b	Gravimético	APHA (2012)
SSV ^c	Gravimético	APHA (2012)
DQO	Colorimétrico ($\lambda = 600$ nm)	APHA (2012)
<i>Íons Nitrogenados</i>		
N-NH ₄ ⁺	Colorimétrico ($\lambda=525$ nm)	Vogel (1981)
N-NO ₂ ⁻	Colorimétrico ($\lambda=585$ nm)	HACH (2014)
N-NO ₃ ⁻	Colorimétrico ($\lambda=410$ nm)	Cataldo et al. (1975)

^aSólidos suspensos totais, ^bSólidos suspensos fixos, ^cSólidos suspensos voláteis

4.2.4 Caracterização eletroquímica

A caracterização do processo eletroquímico foi conduzida, considerando os seguintes parâmetros:

a) *Estágio 1 (OCV)*: tensão;

b) *Estágio 2 (CCV)*: tensão, corrente, potência, densidade de corrente e de potência, eficiência de Coulomb e análise de polarização.

4.2.4.1 *Análise de Polarização*

As *curvas de polarização* foram geradas através da variação da *Re* do circuito pelo método de múltiplos ciclos de operação, com intervalo de troca de resistores de 2 ciclos operacionais (24 horas). A diferença de potencial elétrico (*ddp*) foi mensurada por meio de um sistema de aquisição e coleta de dados *DracarySP Data Collector* (descrição no item 4.2.6.1), conforme metodologia adaptada de Sotres et al. (2016) e Watson & Logan (2011).

As resistências ôhmicas dos circuitos foram estimadas através da análise gráfica da curva de polarização na região de queda constante da *ddp* em função corrente. Para essa análise foram empregados resistores com as seguintes cargas (Ω): 50.000, 10.000, 5.600, 1.000, 560, 220, 100, 47, 22, 10 e 4,6.

4.2.5 **Identificação da comunidade microbiana e formação de biofilme**

4.2.5.1 *Morfologia*

A morfologia da população microbiana presente nos canais anódico e catódico foi caracterizada por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta análise, as amostras foram preparadas conforme descrito por Michels, Perazzoli e Soares (2017). As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.5.2 *Diagnóstico microbiológico digital*

O perfil microbiológico desenvolvido na superfície dos eletrodos foi determinado através da análise de Diagnóstico Microbiológico Digital (DMD, Neoprospecta Microbiome Technologies). Essa análise, tem como princípio a utilização de marcadores genéticos para a identificação de microrganismos, utilizando tecnologias de sequenciamento de DNA em larga escala. Conforme pode ser observado na Figura 15, a análise consiste em duas etapas: laboratorial e computacional.

✓ Etapa laboratorial:

O biofilme desenvolvido na superfície do eletrodo foi extraído por meio de agitação em *shaker* (25°C, 180 rpm, 15 min) em água ultrapura (Merck Millipore), seguido de centrifugação (25°C, 7500 rpm, 15 min), para formação de um pellet. As amostras foram acondicionadas e mantidas a - 4,0 °C e, posteriormente, enviadas para o Laboratório Neopropecta. Neste, foram realizadas as etapas de purificação e extração do DNA, preparo molecular da amostra e sequenciamento de alto desempenho da região V3-V4 do gene 16S rRNA (Illumina Miseq), conforme descrito por Christoff et al. (2017).

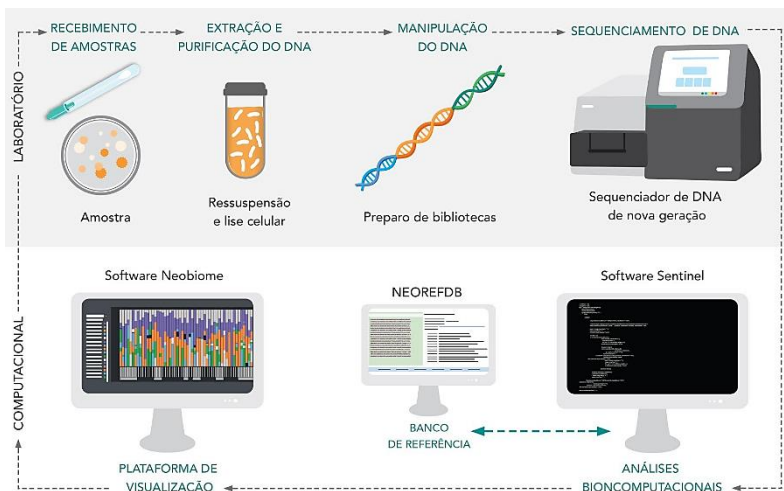


Figura 15 - Etapas da análise de Diagnóstico Microbiológico Digital.

Fonte: Neopropecta Microbiome Technologies (2017).

A extração do DNA das amostras foi realizada seguindo protocolo da empresa Neopropecta Microbiome Technologies (Florianópolis, SC, Brasil) usando kit de extração comercial (PowerSoil® DNA Isolation Kit, MoBio Laboratories, Inc.). O preparo das bibliotecas seguiu o protocolo próprio (em segredo industrial). Foi realizada a amplificação com primers para região V3-V4 do gene rRNA 16S, 341F (CCTACGGGSRGCAGCAG, doi: 10.1371/journal.pone.0007401) e 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT, doi: 10.1038/ismej.2012.8). (CAPORASO et al., 2011; WANG; QIAN, 2009).

As bibliotecas foram sequenciadas através do sistema MiSeq Sequencing System (Illumina Inc. San Diego, CA, USA) usando primers padrões fornecidos pelo fabricante (kit V2), com 300 ciclos e sequenciamento *single-end*.

✓ Etapa computacional:

Consistiu na análise de bioinformática, onde as sequências são analisadas por meio de um *pipeline* desenvolvido pelo laboratório Neoprospecta Microbiome Technologies (Florianópolis, SC, Brasil). Brevemente, todas as sequências de DNA resultantes do sequenciamento foram submetidas, individualmente, a um filtro de qualidade, utilizando como base o somatório das probabilidades de erro de suas bases, permitindo no máximo 1% de erro acumulado. Posteriormente, foram removidas as sequências de DNA que correspondiam aos adaptadores da tecnologia Illumina, por meio de métodos biocomputacionais.

A identificação das unidades taxonômicas operacionais (*Operational Taxonomic Units* - OTUs) foi realizada com o auxílio do Software Sentinel, utilizando como referência o banco de dados de sequências acuradas de 16S rRNA (NeoRef, Neobiprojeto Neoprospecta Microbiome Technologies, Brasil). Nessa etapa, foram consideradas as sequências com 100% de similaridade. A implementação dos dados foi realizada em uma plataforma de visualização, através do Software Neobiome (Neoprospecta Microbiome Technologies, Brasil).

4.2.6 **Desenvolvimento da solução computacional de *Big Data* integrada: Plataforma *DracarySP***

Com base nas informações apresentadas no item 3.3, essa sessão apresenta uma solução computacional integrada baseada em *Big Data*. Esta ferramenta foi desenvolvida para gestão em tempo real de dados gerados durante a operação do reator Anox-Bio-MDC. Tal solução pode ser expandida e adaptada para outros processos, além dos bioeletroquímicos e compreende as seguintes etapas: monitoramento, coleta, aquisição, barramento, processamento, armazenamento e visualização de dados.

4.2.6.1 *Monitoramento, coleta e aquisição de dados*

Para o monitoramento da tensão produzida pelo reator Anox-Bio-MDC, construiu-se um voltímetro composto por uma *protoboard* e uma

placa Arduino Uno (Arduino®, Itália). A condutividade elétrica foi mensurada regularmente, utilizando um sistema composto por um sensor analógico (DFR0300, DFRobot) acoplado a uma placa Arduino Uno (Arduino®, Itália). Ambas placas Arduino, foram conectadas a um notebook (Acer Aspire One), através de portas seriais USB.

Para a aquisição e coleta dos dados gerados, foi desenvolvido o software *DracarySP Data Collector*, utilizando linguagem de programação orientada a objetos *Python*TM. Os códigos de programação estão disponíveis para acesso público na Plataforma Git para controle de versão.

4.2.6.2 *Barramento de dados*

Para o barramento de dados foi implementado a plataforma Kafka-ZooKeeper. Pois, além de ser uma plataforma distribuída, altamente escalável e de código aberto, possui a capacidade de trabalhar com baixa latência e alta velocidade de transferência de dados.

4.2.6.3 *Processamento de dados*

Visando a escalabilidade do processo e de forma a atender os requisitos de processamento em tempo real, o Spark foi o *framework* selecionado. Assim, os dados coletados pelos sensores eram enviados para o Spark, através do Kafka-Zookeeper, e então processados. Nesse caso, como havia apenas um sensor para monitoramento em tempo real, o parâmetro tensão era o dado de entrada no Spark e para validar o pipeline, foram realizados os cálculos de corrente (A) e potência (W). Após processados, os dados seguiam para armazenamento e visualização.

4.2.6.4 *Armazenamento de dados*

Para o armazenamento, optou-se pela plataforma Amazon S3, pois se trata de um serviço altamente resiliente (>99,99%), seguro e flexível. Essa plataforma ainda permite a execução de análises sofisticadas de *Big Data*, sem necessidade de mover os dados para um sistema de análises separado. Para que os dados fossem enviados de forma íntegra e segura, do Kafka para o S3, foi utilizado o serviço Pinterest Secor¹².

¹² Disponível em: < <https://github.com/pinterest/secor> >

4.2.6.5 *Visualização dos dados*

Nessa etapa, optou-se pelo uso da plataforma Elasticsearch/Kibana, a qual permite análise e visualização de métricas em tempo real. Assim, os dados previamente processados no Spark eram encaminhados à base de dados Elasticsearch¹³ e posterior visualização no Kibana¹⁴.

4.2.7 **Cálculos**

4.2.7.1 *Tratamento de dados*

Geralmente, dados obtidos na forma digital estão sujeitos a ruídos e perturbações aleatórias que podem dificultar os procedimentos de análise e identificação. Para solucionar esse problema, é recomendado o uso de filtros digitais para a minimização dos ruídos. Dentre os mais empregados, destacam-se aqueles que utilizam como base a média aritmética (ex. Média Móvel) ou ponderada (ex: Savitzky-Golay). No presente estudo aplicou-se o filtro de média ponderada, descrito detalhadamente por Savitzky & Golay (1964) (Apêndice 2).

4.2.7.2 *Cálculos Eletroquímicos*

Os cálculos de corrente (I), potência (P), densidade de corrente (I_v) e densidade de potência (P_v) foram realizados conforme apresentado nos itens 2.2.2 e 2.2.3, conforme descrito por Logan (2008).

4.2.7.3 *Cálculos Cinéticos*

Conhecer a cinética de uma reação é fundamental para o desenvolvimento e melhoria de processos, bem como projeto adequado de operações unitárias. Nesse estudo, ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de obter as velocidades de consumo de substrato (r_s , onde s se refere aos substratos presentes em cada canal – anódico, catódico e de dessalinização) e de formação de produto (r_p , onde p se refere aos produtos formados nos respectivos canais).

¹³ Disponível em: < <https://www.elastic.co/> >

¹⁴ Disponível em:< <https://www.elastic.co/products/kibana> >

Para calcular a velocidade de consumo de matéria orgânica, expressa em termos de DQO ($-r_{DQO}$), por exemplo, foram considerados diferentes períodos de tempo, escolhendo a tangente da reta a qual apresentou a maior inclinação, a partir do ponto máximo de consumo (Equação 20).

$$-r_{DQO} (\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1}) = \frac{DQO_t - DQO_{t_0}}{\Delta t} \quad (20)$$

Onde DQO_t e DQO_{t_0} referem-se às concentrações final e inicial de matéria orgânica durante um ciclo operacional e Δt é o intervalo de tempo ($t - t_0$).

De forma análoga, esse procedimento foi realizado para encontrar as outras velocidades: tensão (r_v), consumo de nitrato ($-r_{NO_3}$), acúmulo de nitrito (r_{NO_2}) e dessalinização ($-r_d$).

4.2.7.4 Eficiência do processo

A eficiência de remoção de matéria orgânica (EF_{DQO}), foi calculada de acordo com a Equação 21. De forma análoga, foram realizados os cálculos para eficiência de conversão de nitrato (EF_{NO_3}) e eficiência de dessalinização (EF_d).

$$EF_{DQO} (\%) = \left(\frac{DQO_t - DQO_{t_0}}{DQO_{t_0}} \right) * 100 \quad (21)$$

A eficiência de Coulomb (CE) foi calculada de acordo com a Equação 15.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS USADOS NA CONSTRUÇÃO DO REATOR ANOX-BIO-MDC

5.1.1 Eletrodos

Em reatores bioeletroquímicos, os materiais utilizados para a confecção de eletrodos devem ser biocompatíveis, condutores, porosos, recicláveis, escaláveis e de baixo custo. Além disso, eles também devem possuir alta área superficial, resistência à corrosão e alta resistência mecânica (KALATHIL; PATIL; PANT, 2017; LOGAN; RABAEY, 2012; MUSTAKEEM, 2015). Dentre os diversos materiais empregados na construção de eletrodos (SONAWANE et al., 2017), optou-se pelo uso de carvão ativado granular (GAC), produzido a partir de casca de coco. Para fins de caracterização, a distribuição granulométrica (Figura 16), área superficial específica (método BET) e morfologia dos grânulos (Figura 17) foram investigadas.

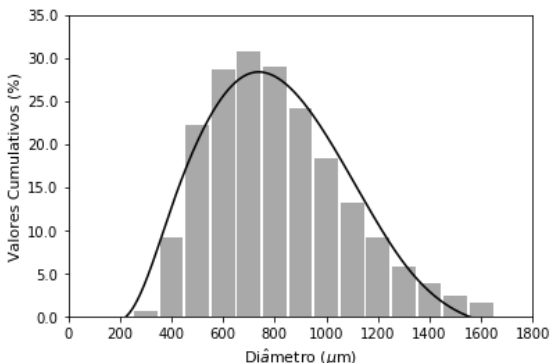


Figura 16 - Distribuição granulométrica das partículas de carvão ativado.

Os resultados obtidos mostram que as partículas de carvão ativado apresentaram um diâmetro médio de 676,9 μm , área superficial específica de $7,27 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio do poro de 204,4 nm e volume de poro $6,35 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

A morfologia do material foi investigada por meio de MEV, conforme mostrado na Figura 17. Pode-se observar que se trata de um material altamente poroso e com elevada área superficial específica. Essas características são amplamente desejáveis, visto que contribuem com a

maior adesão bacteriana à superfície do eletrodo e, consequentemente, maior transferência de elétrons (JIANG; LI, 2009; KARRA et al., 2014; YASRI; NAKHLA, 2017).

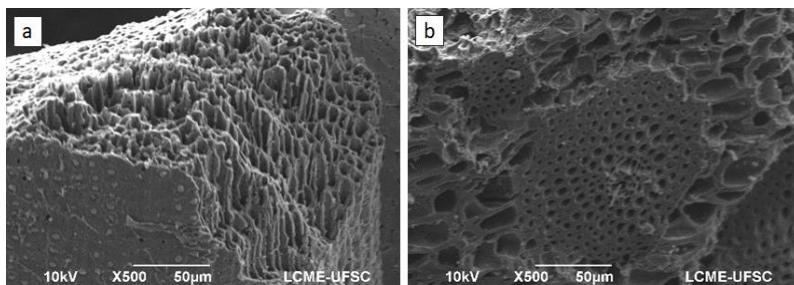


Figura 17 – Morfologia dos grânulos de carvão ativado, usado como eletrodo na construção do reator, onde: (a) vista vertical e (b) vista horizontal.

5.1.2 Membranas

As membranas utilizadas são atualmente comercializadas pela empresa Membranes International Inc. (USA). De acordo com o fabricante, as membranas apresentam estrutura polimérica de gel de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, sendo que as CEM são funcionalizadas com ácido sulfônico. As AEM são funcionalizadas com quaternário de amônio. A morfologia das membranas foi investigada através de MEV/EDS, conforme pode ser observado na Figura 18.

As micrografias revelam certo grau de rugosidade na superfície de ambas as membranas. As análises de EDS confirmam que a membrana AEM permite, preferencialmente, a migração de ânions, enquanto que a CEM permite a migração de cátions, incluindo H^+ . A presença de flúor foi observada na análise de EDS, e, provavelmente está relacionada com o processo usado na produção das membranas.

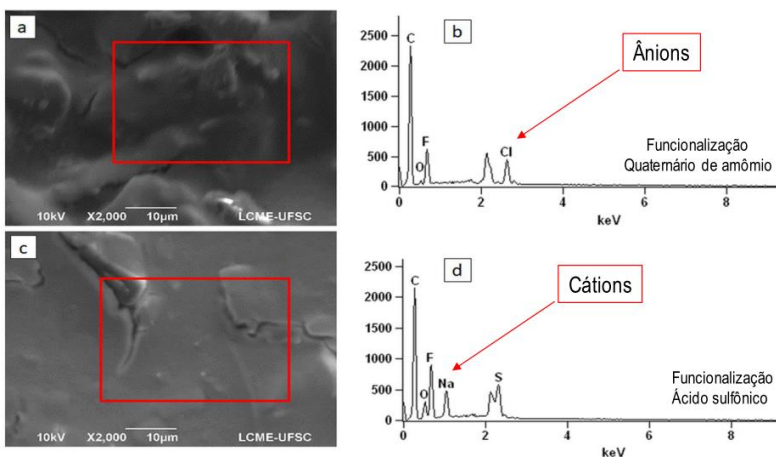


Figura 18 – Imagem de MEV-EDS das membranas usadas na construção do reator, onde: (a, b) membrana de troca aniônica e (c, d) membrana de troca catiônica.

5.2 FERRAMENTA COMPUTACIONAL PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL: *DracarySP*

Para realizar o monitoramento, aquisição, coleta, processamento e análise de dados gerados foi desenvolvida a plataforma *DracarySP*. A representação esquemática da solução computacional é apresentada na Figura 19.

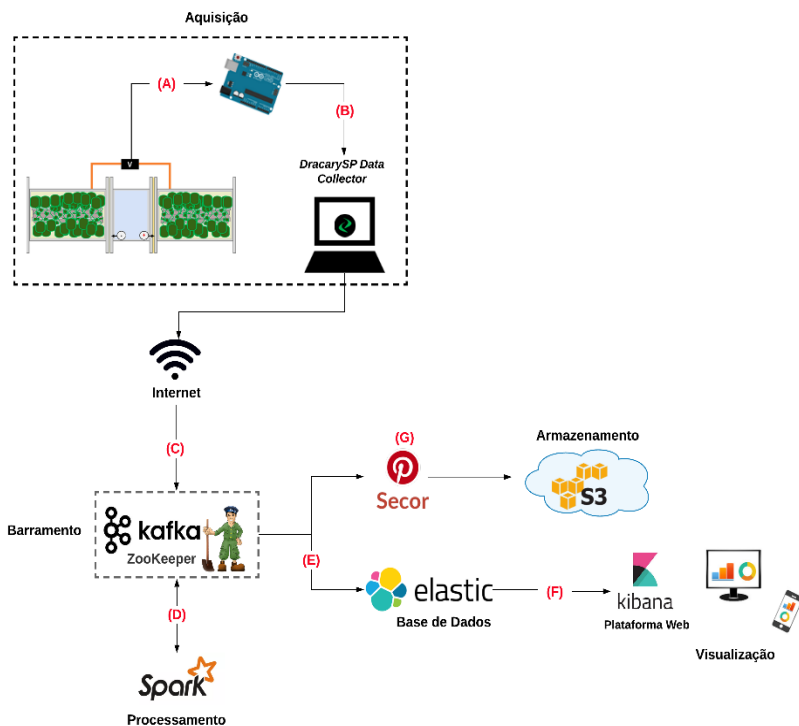


Figura 19 - Representação esquemática da solução computacional, onde as letras em caixa alta representam as interfaces para comunicação entre as ferramentas utilizadas, sendo: (A) sensor analógico, (B) biblioteca PySerial, (C) biblioteca KafkaProducer, (D) API Spark Streaming, (E) Elasticsearch Conector – Es Spark e (F) Elasticsearch Index.

5.2.1 Monitoramento, aquisição e coleta de dados

5.2.1.1 Condutividade

A condutividade elétrica foi mensurada regularmente, utilizando um sistema composto por um sensor analógico (DFR0300, DFRobot) acoplado a uma placa Arduino Uno (Arduino®, Itália). O Arduino foi conectado ao notebook (Acer Aspire One), através de portas seriais USB.

A calibração do sensor era realizada manualmente, antes de cada medição, de acordo com as instruções do fabricante. Os comandos necessários para executar essa funcionalidade eram efetuados por meio da interface do Software Arduino. Para isso, inicialmente fazia-se o carregamento do código de calibração (Figura 20).

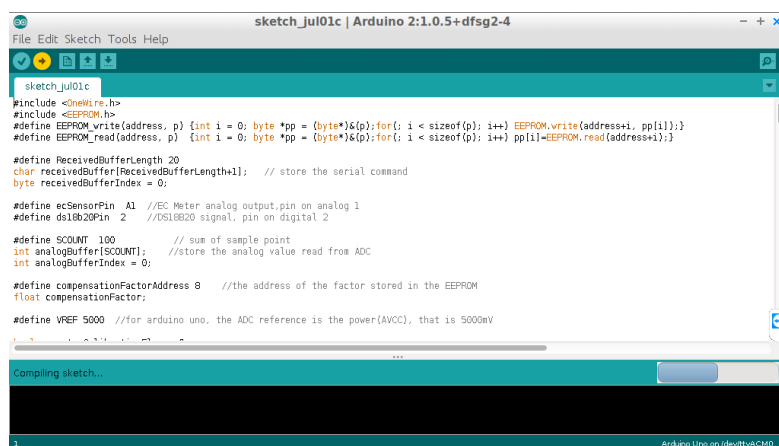


Figura 20 - Interface do Arduino, mostrando o carregamento do código para calibração do sensor de condutividade.

Em seguida, o sensor era imerso em uma solução de calibração e, posteriormente, eram executados os comandos para completar o processo de calibração (Figura 21).

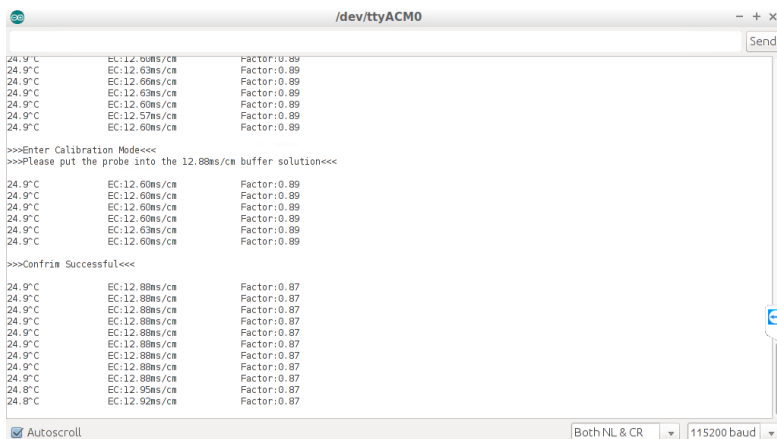


Figura 21 - Interface para calibração do sensor de condutividade.

A comunicação entre o Arduino e o *Python*TM foi realizada através da biblioteca *PySerial*. Para o acompanhamento dos dados obtidos, desenvolveu-se uma interface utilizando a biblioteca *PyQtGraph*, conforme pode ser observado na Figura 22. Por fim, os dados coletados eram salvos automaticamente em um arquivo no formato .csv.

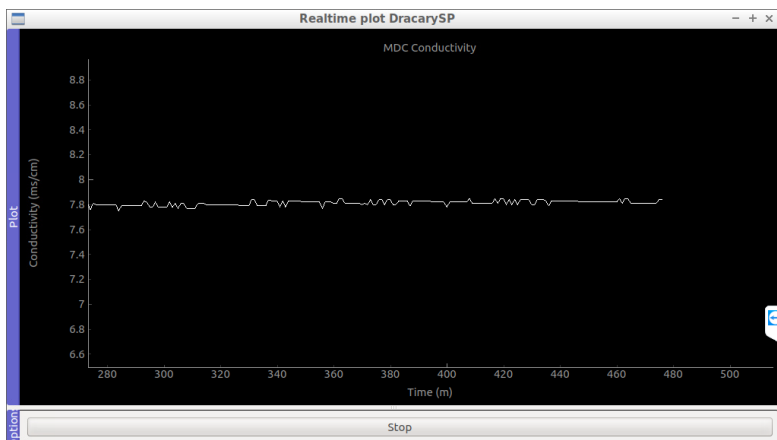


Figura 22 - Interface gráfica para acompanhamento dos dados de condutividade utilizando a biblioteca *PyQtGraph*.

5.2.1.2 Tensão

O monitoramento da tensão produzida pelo reator Anox-Bio-MDC foi realizado através de voltímetro (construído para esse propósito), sendo composto por uma *protoboard* e uma placa Arduino Uno (Arduino®, Itália), conectadas a um notebook (Acer Aspire One), através de portas seriais USB.

Para a aquisição e coleta dos dados gerados, foi desenvolvido o software *DracarySP Data Collector*, utilizando linguagem de programação orientada a objetos *Python*TM. A comunicação entre o Arduino e o *Python*TM foi realizada através da biblioteca *PySerial*. Nessa etapa, desenvolveu-se uma interface gráfica para acompanhamento local dos dados obtidos, utilizando a biblioteca *PyQtGraph*, conforme pode ser observado na Figura 23.

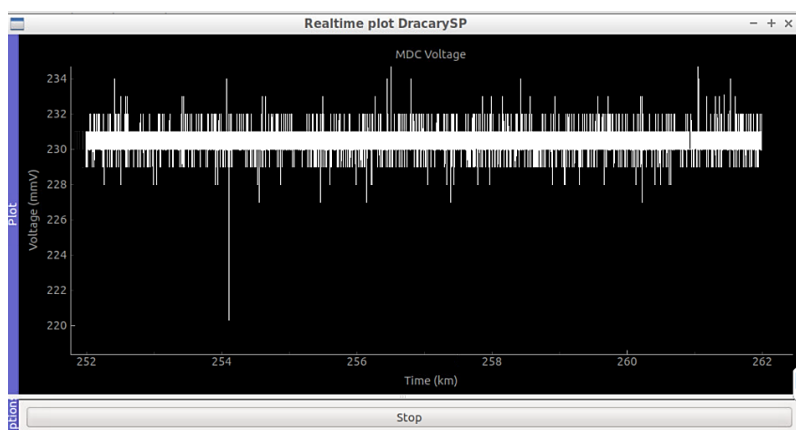


Figura 23 - Interface gráfica para aquisição dos dados de tensão utilizando a biblioteca *PyQtGraph*.

Após coletados, os dados eram salvos automaticamente em arquivos no formato csv, para serem então utilizados nas etapas posteriores de processamento e análise. Ressalta-se que a tensão foi o principal parâmetro elétrico, sendo monitorada continuamente, com intervalos de amostragem de 0,1 s. Por esse motivo, esse foi o parâmetro escolhido para o desenvolvimento e validação do pipeline de *Big Data*.

5.2.2 Barramento

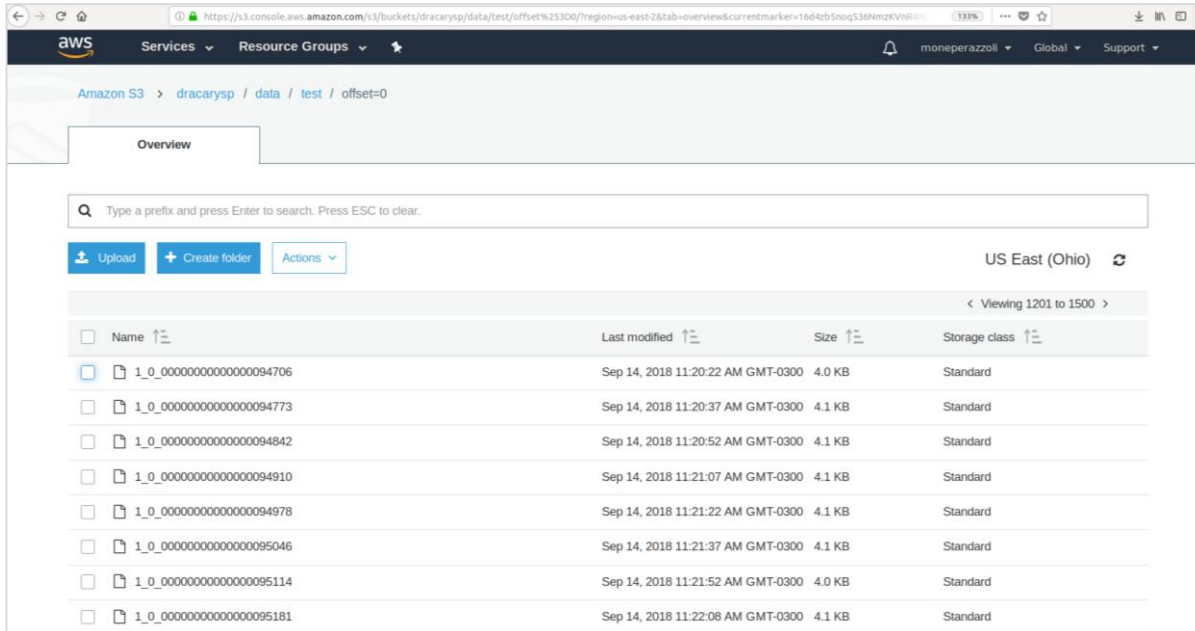
Para o barramento de dados optou-se pela implementação do sistema Kafka – ZooKeeper. Nessa etapa, a comunicação entre o software de coleta de dados – *DracarySP Data Collector* e o Kafka foi mediada pela biblioteca *KafkaProducer*¹⁵, conforme apresentado no código de execução (Apêndice 3).

5.2.3 Processamento e armazenamento

Visando o escalonamento do processo e de forma a atender os requisitos de processamento em tempo real, o Spark foi o *framework* selecionado. Assim, os dados coletados pelos sensores eram enviados para o Spark, através do Kafka-Zookeeper, via API *Spark Streaming* e então processados (Apêndice 4). Para validar o pipeline, foram realizados, próximo ao tempo real, os cálculos de corrente (A) e potência (W). Após processados, os dados eram encaminhados para a base de dados Elasticsearch, por meio do conector *Es Spark*.

Como medida de segurança, os dados experimentais obtidos foram armazenados no sistema de arquivos distribuídos da Amazon S3 (Figura 24). Dessa forma, os dados eram enviados do Kafka, por meio da biblioteca *KafkaProducer*, para o Secor, e então armazenamos na plataforma S3 da AWS. O sistema foi configurado para fazer backup a cada 30 segundos e então encaminhar esses lotes de dados para o S3.

¹⁵ Disponível em:< <https://kafka.apache.org>>



Amazon S3 > dracaryp / data / test / offset=0

Overview

Search: Type a prefix and press Enter to search. Press ESC to clear.

Upload Create folder Actions

US East (Ohio)

< Viewing 1201 to 1500 >

Name	Last modified	Size	Storage class
1_0_0000000000000094706	Sep 14, 2018 11:20:22 AM GMT-0300	4.0 KB	Standard
1_0_0000000000000094773	Sep 14, 2018 11:20:37 AM GMT-0300	4.1 KB	Standard
1_0_0000000000000094842	Sep 14, 2018 11:20:52 AM GMT-0300	4.1 KB	Standard
1_0_0000000000000094910	Sep 14, 2018 11:21:07 AM GMT-0300	4.1 KB	Standard
1_0_0000000000000094978	Sep 14, 2018 11:21:22 AM GMT-0300	4.1 KB	Standard
1_0_0000000000000095046	Sep 14, 2018 11:21:37 AM GMT-0300	4.1 KB	Standard
1_0_0000000000000095114	Sep 14, 2018 11:21:52 AM GMT-0300	4.0 KB	Standard
1_0_0000000000000095181	Sep 14, 2018 11:22:08 AM GMT-0300	4.1 KB	Standard

Figura 24 - Armazenamento de dados na Plataforma S3 da Amazon.

5.2.4 Visualização

A visualização desempenha um papel importante ao permitir o entendimento de grandes volumes de dados, além da extração de informações úteis (CHONBODEECHALERMROONG; HEWETT, 2017). Nesse trabalho, a visualização dos dados foi validada com sucesso, usando a interface web Kibana, conforme mostrado na

Figura 25. Se trata de uma plataforma dinâmica que permite a exploração visual e análise em tempo real dos dados indexados na base de dados do Elasticsearch. Essa base de dados foi desenvolvida a partir do Apache Lucene¹⁶, e se trata de um mecanismo de pesquisa de código aberto, distribuível e altamente escalável, projetado para ter desempenho otimizado. Além disso, permite monitorar e controlar todos os aspectos que envolvem a configuração de clusters, possibilitando a execução de operações de criação, recuperação, atualização e exclusão dos dados armazenados (BAJER, 2017; BETKE; KUNKEL, 2017).

A plataforma web Kibana apresenta uma interface com tabelas e gráficos iterativos dos mais variados formatos, tal como histograma, pizza, linha, dispersão, barra. Além disso, essa plataforma possibilita o acesso ao log dos dados que estão sendo enviados para o Elasticsearch e também fazer o download de ambos dados primários bem como aqueles já processados (Figura 25). Ainda, é possível fazer a agregação de métricas e análise estatística, tal como: contagem, média, média móvel, desvio padrão, máximo, mínimo, dentre outros (Figura 26).

¹⁶ Disponível em: <<http://lucene.apache.org/>>

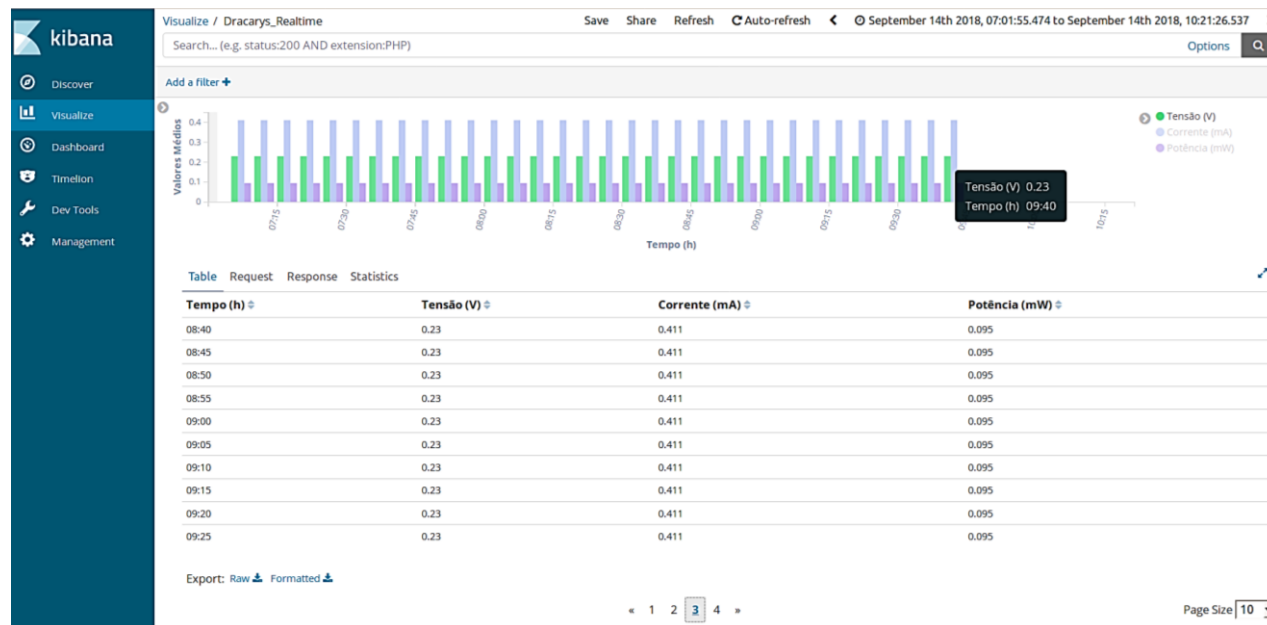


Figura 25 - Visualização de dados usando a interface web Kibana.

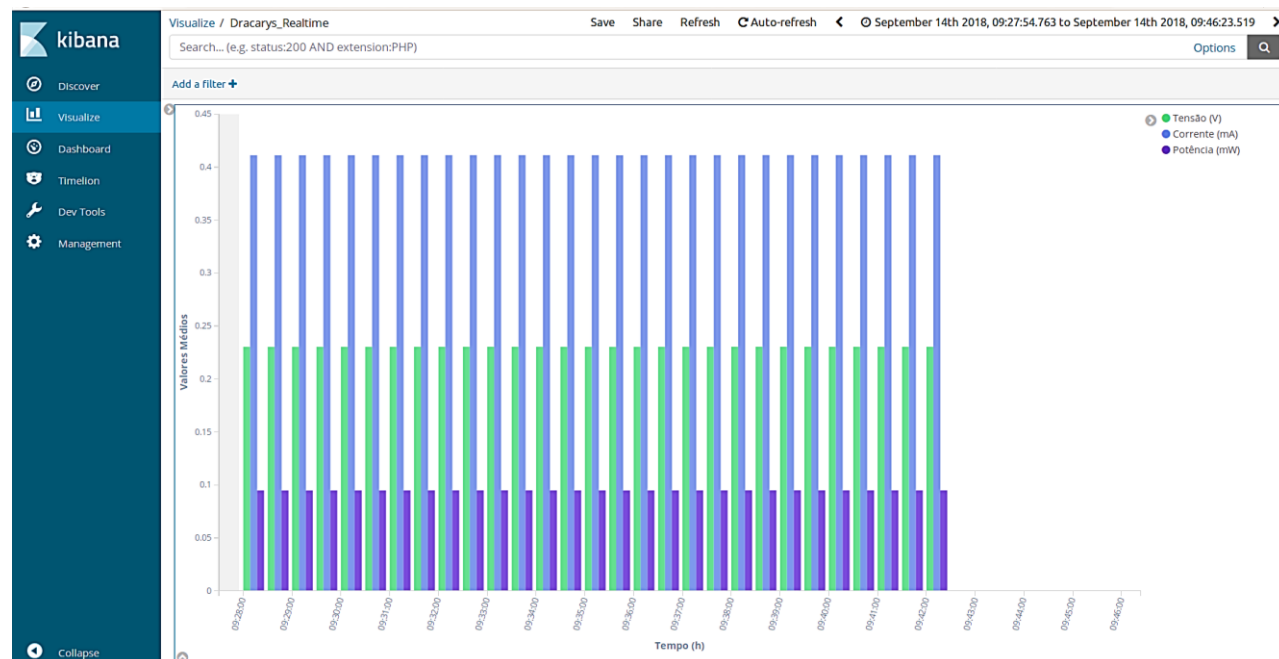


Figura 26 - Plataforma de visualização Kibana, com detalhamento da interface gráfica.

5.3 STARTUP E ACLIMATAÇÃO

Em BES, o principal propósito da aclimação do inóculo é promover o crescimento e desenvolvimento de microrganismos eletroativos (SANTORO et al., 2017). Dentre os métodos reportados na literatura, a aclimação em circuito aberto (OCV) e fechado (CCV) são as mais difundidas, pela sua simplicidade operacional. Ademais, como a escolha do método de aclimação afeta o resultado final, ela deve ser relatada claramente em estudos publicados (BABAUTA et al., 2012).

5.3.1 Potencial máximo em circuito aberto

Nesse trabalho, a primeira fase de operação do reator Anox-Bio-MDC foi sob condições de circuito aberto (OCV), simulando a incubação anaeróbica no ânodo e anóxica no cátodo. Quando o sistema em OCV a corrente é nula e a tensão produzida é a máxima. Portanto, é sob essas condições que se define o potencial máximo do sistema.

Como pode ser observado na Figura 27, existem 3 estágios evidentes, relacionados ao crescimento e adaptação da comunidade microbiana eletrotrófica. Inicialmente, há uma fase de adaptação ou *lag* que vai até o 3º dia. A atividade máxima dos microrganismos, em termos de voltagem, correspondendo a uma velocidade máxima de produção de tensão de $0,091 \text{ V d}^{-1}$ foi observada entre o 4º e 8º dias de inoculação. O potencial máximo do sistema foi atingido ao 26º dia de operação (0,56 V). Após esse período, a tensão estabilizou, ficando na faixa de 0,544 V.

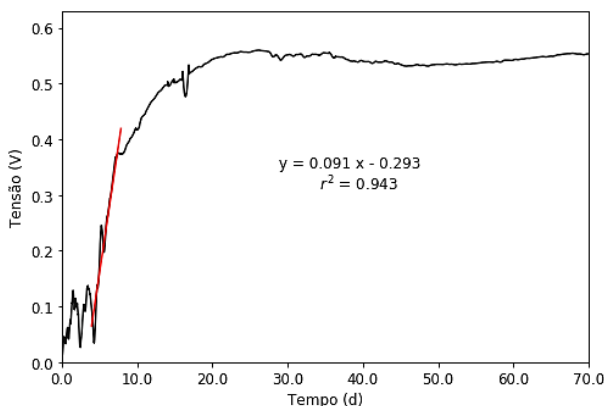


Figura 27 - Operação do reator sob condições de circuito aberto (OCV).

Esses valores são superiores aos observados na literatura para MDC usando cátodo biológico. No trabalho de Girme (2014), por exemplo, ao incorporar a microalga marinha *Nanochloropsis salina* no cátodo de uma MDC, o potencial máximo atingido em OCV foi de 0,098 V (GIRME, 2014). Interessante notar que não há estudos na literatura que reportem o comportamento de reatores Anox-Bio-MDC durante a operação em OCV. Nesse estudo, essa estratégia de aclimação se mostrou eficiente, permitindo o desenvolvimento de uma comunidade microbiana eletroativa estável na superfície do eletrodo, utilizando processos redox naturais (BABAUTA et al., 2012; BEYENAL; BABAUTA, 2015; FRAIWAN et al., 2014; LEWANDOWSKI; BEYENAL, 2013) e, portanto, garantindo o equilíbrio do sistema.

5.3.2 Geração de bioeletricidade

5.3.2.1 Curva de Polarização

A corrente produzida por uma célula biológica e o potencial de degradação de substrato pelos microrganismos exoeletrogênicos são limitados pela reação de conversão de matéria orgânica em metabólitos e elétrons. Nesse estudo, o comportamento do reator Anox-Bio-MDC em relação à potência e corrente ao longo do tempo, com estabelecimento do biofilme eletroativo, é mostrado na Figura 28. Para isso, uma curva de polarização foi gerada a partir da aplicação de uma faixa de resistências ao longo do circuito elétrico, com R_e variando entre 50.000 a 4,6 Ω . Nota-se que a densidade de potência máxima observada foi de 0,425 Wm^{-3} , valor que é 2,8 vezes superior ao observado para uma Bio-MDC inoculada com *Chlorella vulgaris* (KOKABIAN; GUDE, 2013) e 4,6 vezes superior ao observado em uma MDC inoculada com consórcio de microrganismos Anammox (KOKABIAN et al., 2018).

De acordo com Logan (2008), a potência máxima de uma célula biológica é alcançada quando a resistência externa está mais próxima possível da resistência interna da célula ($R_e = R_i$). Neste trabalho, a resistência interna, obtida a partir do coeficiente angular da reta da curva de tensão foi de 115,7 Ω , indicando a predominância de sobrepotenciais ôhmicos. Esse valor é comparável ao encontrado por Meng et al. (2017) (94,2 Ω) e cerca de 26 vezes inferior os valores encontrados por Kokabian et al (2018b) (3.101 Ω), ambos operando MDCs com biocátodo aeróbio.

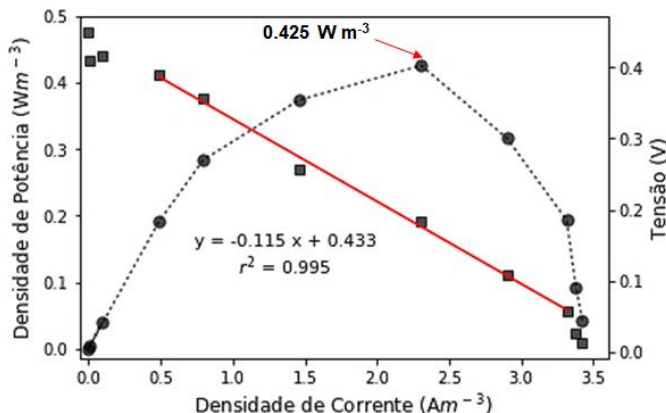


Figura 28 - Curva de polarização obtida durante a operação do reator Anox-Bio-MDC, onde os marcadores circulares se referem à curva de potência (eixo 1) e os marcadores retangulares se referem à curva de tensão (eixo 2).

Essas diferenças podem ser atribuídas a diversos fatores, tal como geometria de reator, natureza dos eletrólitos, estrutura e geometria dos eletrodos, tipo de inóculo, mecanismo de transferência de elétrons, condições operacionais (temperatura, pH, condutividade, etc.) metabólitos e produtos formados nas reações de oxidação e redução (AN et al., 2015b; JADHAV; DESHPANDE; GHANGREKAR, 2017; MOLOGNONI et al., 2018; ZHOU et al., 2013).

5.3.2.2 Efeito da resistência externa sobre o desempenho do reator Anox-Bio-MDC

Em BES, a resistência externa é um componente integrante do circuito, a qual controla o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo, afetando diretamente o potencial e a corrente que passa no sistema, de acordo com a Lei de Ohm. Dessa forma, quando se diminui a R_e , há um aumento significativo na corrente gerada pelo sistema (CAPODAGLIO et al., 2015; KATURI et al., 2011; LOGAN, 2008; RISMANI-YAZDI et al., 2011; VILAJELIU-PONS et al., 2016b). Portanto, foi avaliada a influência das seguintes resistências externas: 560, 100 e 22Ω . Ressalta-se que não foram realizados ensaios com resistores de menor carga, visto que o sistema apresentava muita instabilidade. Na Figura 29 pode-se

observar que à medida que a carga da Re diminui, há uma queda significativa nos valores de tensão (Tabela 5).

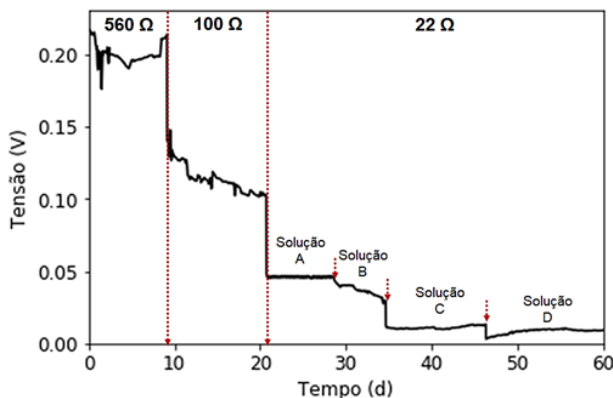


Figura 29 - Variação de tensão em função da resistência externa aplicada.

Inversamente ao que ocorre com a tensão, a densidade de corrente aumenta com a redução da R_e , como observado na Figura 30, chegando a alcançar $2,611 \text{ A.m}^{-3}$ ($R_e = 22 \text{ } \Omega$). Esses resultados mostram que as perdas ôhmicas, causadas pela resistência ao fluxo de elétrons através dos eletrodos e através do eletrólito, foram dominantes nesse estágio operacional (LEFEBVRE; AL-MAMUN; NG, 2008).

Ressalta-se que nessa condição ($R_e = 22 \Omega$), houve variações significativas nos valores de tensão, densidade de corrente e de potência (Figura 29 e Figura 30). Tal fato decorre da variação da condutividade da solução salina no canal de dessalinização, conforme detalhado no item 5.4. Dessa forma, à medida que há um aumento na condutividade no canal de dessalinização, maior é a migração de íons entre os canais. Portanto, há um maior consumo interno de corrente para que o processo de dessalinização seja realizado.

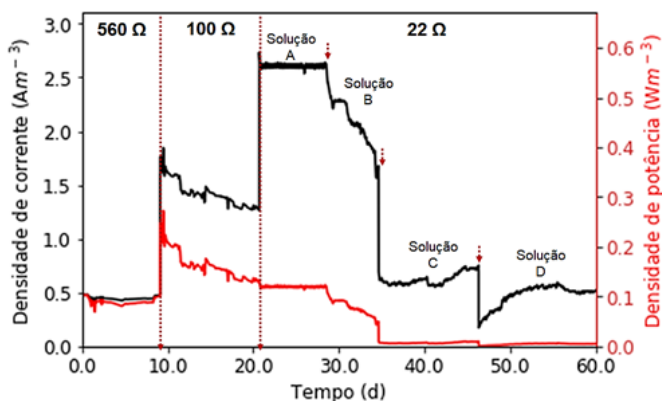


Figura 30 - Variação das densidades de corrente (eixo 1) e de potência (eixo 2) em função da resistência externa aplicada.

Na R_e de 22Ω , pode-se observar uma queda significativa na densidade de potência gerada pelo sistema. Isso é explicado pelo fato do sistema estar operando com R_e inferior à R_i (Figura 28) e está em acordo com resultados previamente reportados na literatura (LOGAN, 2008). Na Tabela 5, são apresentados os coeficientes elétricos obtidos durante a operação do reator, nas condições de OCV e fechado CCV.

Tabela 5 - Resumos dos coeficientes elétricos obtidos durante a operação do reator Anox-Bio-MDC.

	OCV	560 Ω	100 Ω	22 Ω			
				A	B	C	D
Tensão (V)	0,544	0,201	0,114	0,049	0,039	0,011	0,008
Densidade de Corrente ($A\ m^{-3}$)	n.a	0,450	1,423	2,611	2,204	0,623	0,474
Densidade de Potência ($W\ m^{-3}$)	n.a	0,090	0,162	0,110	0,581	0,007	0,004
CE (%)	n.a	5,00	15,46	28,35	23,94	6,77	5,15

OBS: Desvio padrão < 0,001 para todos os casos

5.3.3 Conversão de Matéria Orgânica

Diferentes resistências externas causam diferentes velocidades de transferência de elétrons, variações nas atividades metabólicas microbianas e diferenças nas cinéticas de degradação de substrato (ZHANG et al., 2011). Nesse estudo, ensaios cinéticos realizados durante a operação do reator Anox-Bio-MDC (ciclo operacional de 12 horas) mostram que o maior consumo de acetato, expresso em termos de DQO, foi observado nas primeiras horas do ciclo (Figura 31).

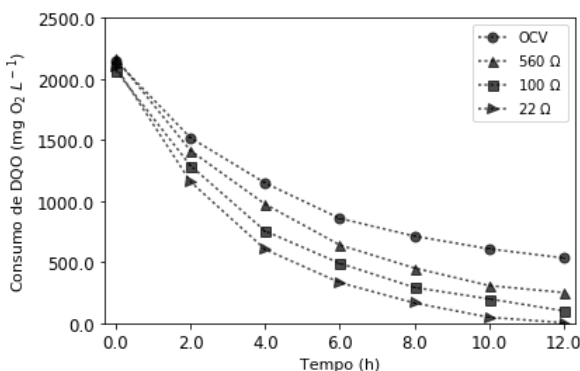


Figura 31 - Cinética de consumo de matéria orgânica para as condições operacionais de OCV e CCV.

Conforme apresentado na Figura 32, a velocidade máxima de consumo de acetato, determinada a partir da Equação 20, foi de 212,4 mg L⁻¹ h⁻¹ (5,09 kg m⁻³ d⁻¹) para a condição de OCV, enquanto que para a condição de CCV (Re = 22Ω), obteve-se uma velocidade máxima de consumo 37,95% superior (293,01 mg L⁻¹ h⁻¹ ou 7,03 kg m⁻³ d⁻¹). Na condição de circuito fechado obteve-se eficiências de remoção de DQO de 88,44% (Re: 560 Ω) a 99,85% (Re: 22 Ω), comparado com 75,17% na condição de OCV. Em BES, a remoção de poluentes é melhorada com a aplicação de resistores com baixa carga, visto que essa estratégia possibilita a redução dos sobrepotenciais de ativação e ôhmicos (resistência ligada à transferência de elétrons). Isso leva a um aumento da velocidade de transferência de elétrons através do circuito (KATURI et al., 2011).

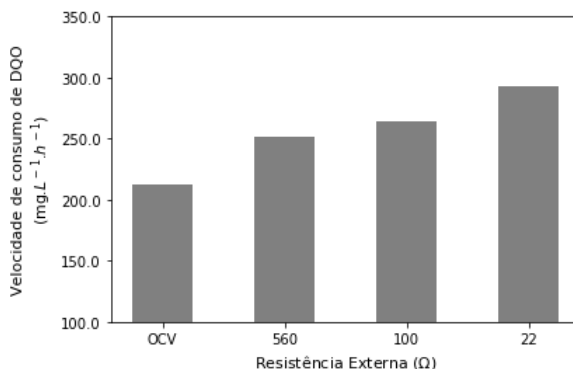


Figura 32 - Velocidades de consumo de matéria orgânica para as condições de OCV e CCV.

Os resultados aqui apresentados mostram EF_{DQO} superiores aos reportados na literatura, conforme pode ser observado na Tabela 6. Os trabalhos realizados por Kokabian e colaboradores, por exemplo, têm demonstrado eficiências de remoção de DQO de entre 40 e 60% para MDC operando com biocátodo (KOKABIAN et al., 2018; KOKABIAN; GHIMIRE; GUDE, 2018; KOKABIAN; GUDE, 2013). Meng e colaboradores (2014, 2017) avaliaram duas configurações de MDC para estabilização de lodo gerado em ETEs e concomitante dessalinização. Na primeira configuração avaliada, os autores construíram uma célula com 5 canais, sendo 2 canais de dessalinização, 2 canais catódicos (aerados) e um canal anódico central, conectados em série. A segunda configuração de reator era similar, porém a MDC foi configurada para operar em modo capacitivo (MDC). Para essas configurações, os autores observaram eficiências de remoção de matéria orgânica entre 25,7% (primeira configuração) e 14,7% (segunda configuração). Portanto, os resultados obtidos no presente estudo são superiores e demonstram claramente o potencial da tecnologia Anox-Bio-MDC para remoção de matéria orgânica e concomitante produção de bioeletricidade.

Os valores de Eficiência de Coulomb (EC) apresentaram comportamento inverso à carga de resistor aplicada. Dessa forma, à medida que a R_e foi reduzida de 560 para 22Ω, a EC aumentou de 5,0 para 28,32%. Esses valores mostram que nem toda a matéria orgânica oxidada foi convertida em eletricidade (CECCONET et al., 2018a; MOLOGNONI et al., 2018). De acordo com Vilajeliu-Pons et al. (2016), uma alternativa para melhorar a EC poderia ser a aplicação de um método para controlar as R_e de forma variável, melhorando assim a transferência

de elétrons, uma vez que a conexão elétrica intermitente permite uma maior produção de corrente.

5.3.4 Conversão de Nitrogênio

Conforme apresentado no Capítulo 2, o processo de desnitrificação eletroautotrófica é realizado por bactérias capazes de aceitar elétrons diretamente, a partir de um doador de elétrons sólido (por exemplo, o eletrodo catódico) e, então, desnitrificar. Existem diversos estudos na literatura que reportam o emprego de biocátodos para a remoção de compostos nitrogenados em MFCs (CLAUWAERT et al., 2007; LI et al., 2016b; MOOK et al., 2012; VIRDIS et al., 2008). Porém, até o momento, são poucos os que relataram o estabelecimento desse processo em MDCs (KOKABIAN et al., 2018; ZHANG; ANGELIDAKI, 2015).

5.3.4.1 Consumo de Nitrato

Nesse estudo, durante o período de *start up* e aclimação, as velocidades de desnitrificação aumentaram gradualmente e se tornaram consistentes, indicando desenvolvimento de um biofilme estável. A partir de ensaios cinéticos (Figura 33), foi possível obter as velocidades máximas de conversão de nitrato ($r_{NO_3^- - N}$) para as diferentes condições operacionais avaliadas (OCV e CCV).

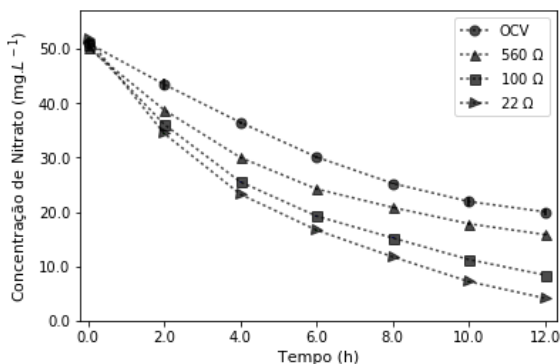


Figura 33 - Cinéticas de consumo de $N-NO_3^-$ para as condições operacionais de OCV e CCV.

De acordo com a Figura 34, se observa que a velocidade máxima de consumo de nitrato foi de $3,65 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($87,60 \text{ g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) para a

condição de OCV, enquanto que para a condição de CCV (22 Ω), obteve-se uma velocidade máxima de consumo 96,44% superior (7,18 mg L⁻¹ h⁻¹ ou 172,32 g m⁻³ d⁻¹), sendo que o maior de consumo de nitrato foi observado nas primeiras horas do ciclo.

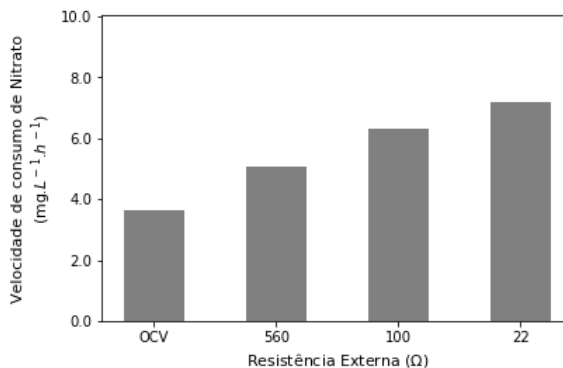


Figura 34 – Velocidades de consumo de N-NO₃⁻ para as condições operacionais de OCV e CCV.

Ainda, na condição de circuito fechado obteve-se um aumento gradual nas eficiências de conversão de N-NO₃⁻, de 68,52% (Re = 560 Ω) para 92,11% (Re = 22 Ω), comparado com 60,84% na condição de OCV. Comparativamente, em um estudo realizado por Kizilet et al. (2015), os autores investigaram o efeito da concentração de nitrato afluyente no desempenho de uma MFC com biocátodo para geração de energia e tratamento de águas residuárias. Os resultados mostram que uma eficiência máxima de remoção de nitrato de 70% foi observada para afluentes contendo 50 mg NO₃⁻ L⁻¹. Cabe observar que para a mesma concentração inicial de NO₃⁻, a eficiência de conversão obtida nesse estudo foi 1,31 vezes superior (92,11%).

5.3.4.2 Formação de Nitrito

Durante a operação do reator foi observada a formação e acúmulo de nitrito, produto intermediário da desnitrificação. Nas condições de operação em OCV, foi observado concentrações 2,04 mg N-NO₂⁻ L⁻¹ ao final de um ciclo operacional. Para a condições de CCV, houve um aumento nas concentrações desse composto, chegando a 6,11 mg L⁻¹ para a Re de 100 Ω (Figura 35).

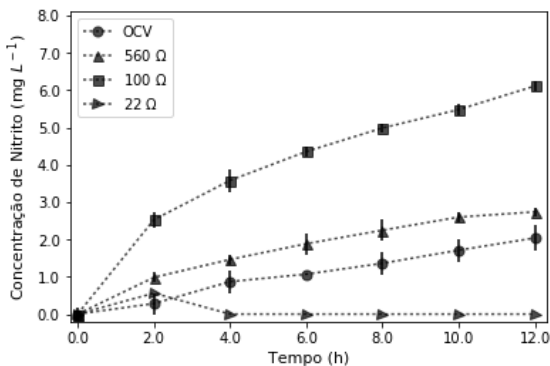


Figura 35 - Cinéticas de formação de N-NO_2^- para as condições operacionais de OCV e CCV.

Nessas condições operacionais, as velocidades máximas de acúmulo de N-NO_2^- aumentaram de $0,22 \text{ mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$ (OCV) para $0,89 \text{ mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$ (CCV = 100Ω), respectivamente (Figura 36). Esses resultados são consistentes com estudos realizados previamente em MFCs e indicam que o processo de desnitrificação ocorreu de forma incompleta (DESLOOVER et al., 2011; SRINIVASAN; WEINRICH; BUTLER, 2016). No entanto, quando o sistema foi operado com Re de 22Ω , não foi observado acúmulo de nitrito ao final do ciclo operacional (Figura 35 e Figura 36).

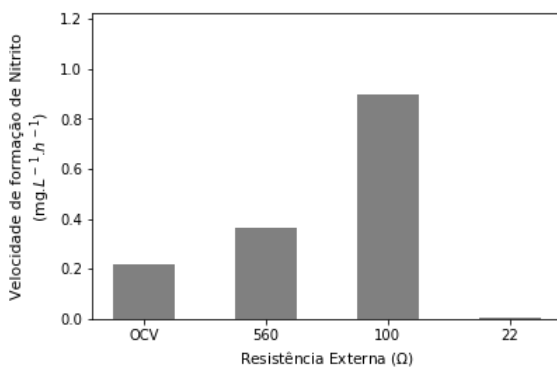


Figura 36 - Velocidade de formação de N-NO_2^- para as condições operacionais de OCV e CCV.

Esses resultados confirmam que a oxidação de nitrito foi mais rápida que a oxidação de nitrato pelas bactérias desnitrificantes, conforme previamente observado por Kizilet et al. (2015). De acordo com Clauwaert et al. (2007), o uso de resistores com alta carga (altas Re) pode contribuir com o acúmulo de compostos intermediários do processo de desnitrificação, tal como $N-NO_2^-$ e $N-N_2O$. Portanto, uma alternativa para resolver esse problema é a operação do sistema com resistores de menor carga (SRINIVASAN; WEINRICH; BUTLER, 2016), fato observado nesse estudo.

5.4 DESSALINIZAÇÃO

Em MDCs, a dessalinização decorre dos seguintes fatores: diferença de pressão osmótica e da concentração iônica nos compartimentos. Nesse estudo, a condutividade dos efluentes sintéticos usados como anólito e católito foi equivalente $8,51 \pm 0,01$ e $6,49 \pm 0,08$ $mS\ cm^{-1}$, respectivamente. Já as soluções salinas apresentaram condutividade inicial de $16,80 \pm 0,02$ $mS\ cm^{-1}$ (solução A), $38,84 \pm 0,12$ $mS\ cm^{-1}$ (solução B), $61,35 \pm 0,32$ $mS\ cm^{-1}$ (solução C) e $61,89 \pm 0,22$ $mS\ cm^{-1}$ (solução D). Cabe observar que essas condutividades são consideravelmente maiores, comparado aos outros compartimentos. Isto faz com que ocorra uma diferença osmótica que pode contribuir para a ocorrência do processo de osmose natural. Assim, o líquido da solução de menor condutividade migra para a solução com maior condutividade, até que um equilíbrio possa ser estabelecido entre os líquidos dos respectivos canais. Esse fenômeno é suportado pela observação de que houve um aumento no volume de líquido presente no canal de dessalinização: $20,01 \pm 0,05$ mL (solução A), $33,13 \pm 0,08$ mL (solução B), $58,30 \pm 0,06$ mL (solução C) e $60,01 \pm 0,07$ mL (solução D) (Figura 37).

O segundo fator está relacionado com a migração de íons entre os compartimentos. Em MDCs, a degradação biológica de compostos orgânicos no compartimento anódico resulta na liberação de prótons e de elétrons. Dessa forma, as espécies aniônicas migram do canal de dessalinização para o ânodo. Enquanto, as espécies catiônicas migram do canal de dessalinização para o biocátodo. Portanto, a atividade catalítica de bactérias, utilização de substrato e formação de metabólitos desempenha um papel fundamental na formação de um gradiente eletroquímico, o qual irá estabelecer a velocidade de dessalinização ($-r_d$) (ASHWANIY; PERUMALSAMY, 2017).

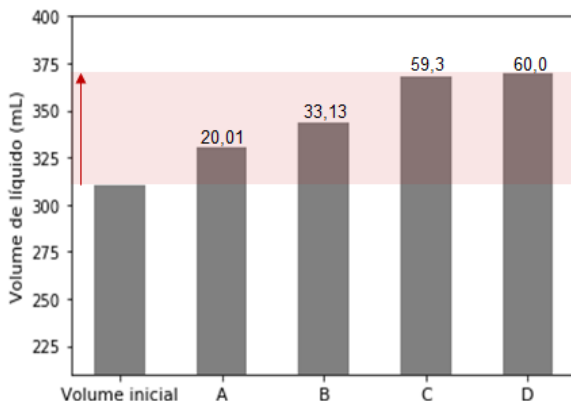


Figura 37 – Volume de líquido no canal de dessalinização ao final de um ciclo operacional (TRH=8 dias) para as soluções A, B, C e D.

A fim de avaliar esse fenômeno, ensaios de cinéticos de dessalinização foram realizados para as diferentes soluções salinas investigadas, incluindo água do mar. De acordo com a Figura 38, pode-se observar que a velocidade máxima de dessalinização (r_d) aumentou em 6,78 vezes, com o aumento da condutividade da solução salina (de 0,95 para 6,43 $\text{mS cm}^{-1} \text{d}^{-1}$). A mesma tendência foi observada para as eficiências de dessalinização e estes valores estão de acordo com os relatados anteriormente para Bio-MDCs (KOKABIAN et al., 2018; KOKABIAN; GHIMIRE; GUDE, 2018; MENG et al., 2017), como pode ser observado na Tabela 6.

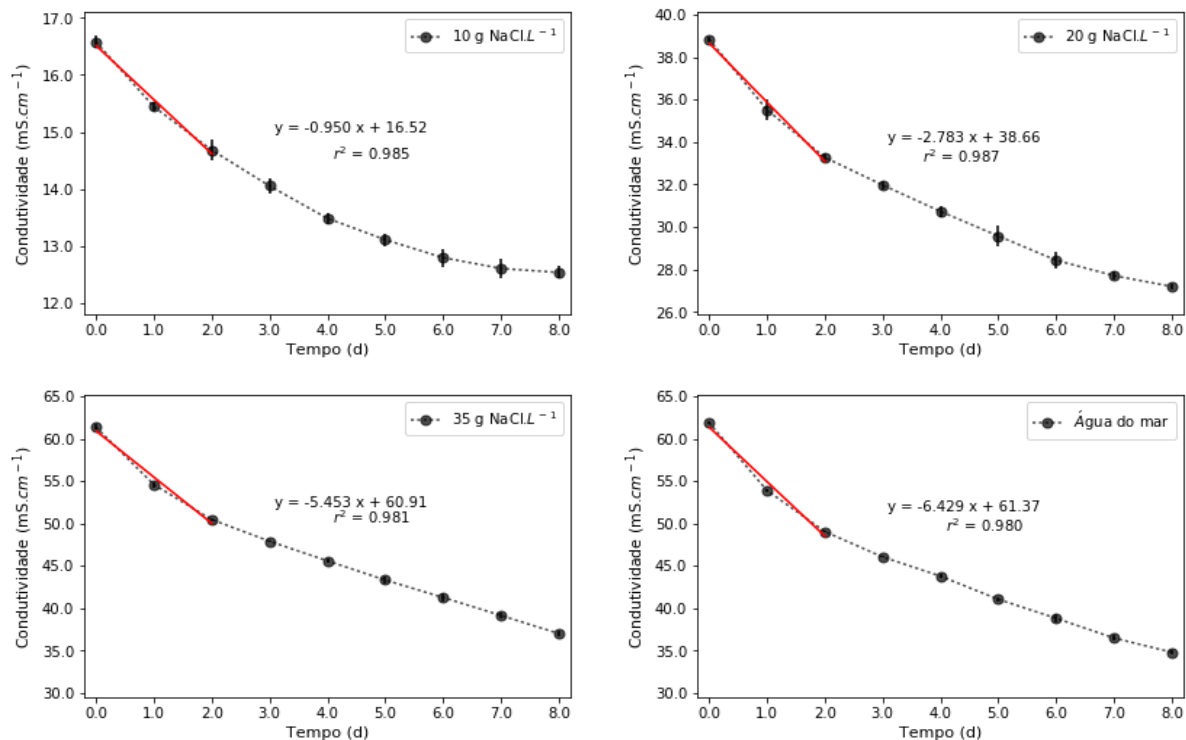


Figura 38 - Cinética de dessalinização para as soluções A (10 gNaCl L^{-1}), B (20 gNaCl L^{-1}), C (35 gNaCl L^{-1}) e D (água do mar), respectivamente.

Nesse estudo, foi observado um aumento gradativo na eficiência de dessalinização 24,42% (solução A) para 39,71% (solução C). Quando a solução sintética foi substituída por água do mar (solução D), e eficiência de 43,69%. Como pode ser observado na Figura 39, o coeficiente de determinação foi de 0,94 onde apenas 5,8% desta variação não pode ser explicada, sugerindo uma forte correlação entre a condutividade da solução salina e a eficiência de dessalinização.

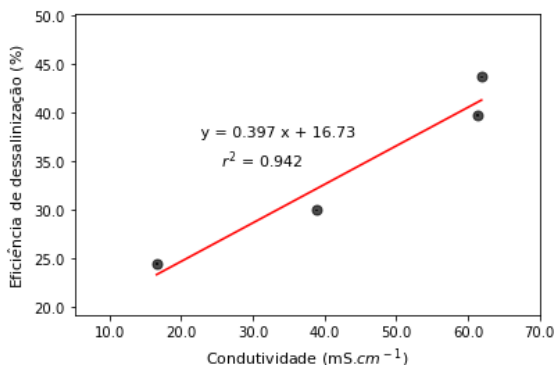


Figura 39 – Correlação entre as eficiências de dessalinização e a condutividade da solução salina.

Os resultados apresentados são promissores, porém, melhoramentos devem ser conduzidos, principalmente, com relação ao aumento da eficiência de dessalinização e redução do TRH do canal de dessalinização (Tabela 6). De acordo com Kokabian et al. (2013), a eficiência de dessalinização pode ser melhorada com a inserção de múltiplos pares de membranas de troca iônica entre o ânodo e cátodo, contribuindo com uma maior eficiência de transferência de carga e permitindo uma maior remoção de sal. Além disso, um aumento no número de pares de células reduz a tensão necessária em cada célula, permitindo um maior ganho energético. Ainda, com redução da distância entre os pares de membranas, a resistência interna do sistema é reduzida. Assim, tem-se uma separação de íons mais eficiente e uma maior eficiência de dessalinização pode ser alcançada (KIM; LOGAN, 2011a).

Tabela 6 – Comparativo entre estudos reportados na literatura empregando MDC com biocátodo.

Configuração	Fonte de inóculo		Doador e ⁻	Aceptor e ⁻	Parâmetros elétricos			Dessalinização		EF_{DGO} (%)	EF_N (%)	Ref.
	Ânodo	Cátodo			Re (k Ω)	E_{cell} (mV)	I (mA)	EF_d (%)	TRH (dias)			
MDC	Lodo desidratado	Consórcio presente em camadas de solo superficial	Lodo desidratado	O ₂	1,0	800,0	0,80	40,3	3,0	25,7	n.a	(MENG et al., 2014)
MCDC	Lodo desidratado	Consórcio enriquecido de uma Bio-MDC	Lodo desidratado	O ₂	1,0	864,0	0,86	12,9	1,0	14,7	n.a	(MENG et al., 2017)
PMDC	Consórcio enriquecido a partir de lodo aeróbio	<i>Chlorella vulgaris</i>	Glicose	O ₂	10,0	236,0	0,023	40,1	>25,0	56,6	n.a	(KOKABIAN; GUDE, 2013)
PMDC	Consórcio enriquecido a partir de lodo aeróbio	<i>Chlorella vulgaris</i>	Glicose	O ₂	1,0	167,0	0,167	26,2	> 6,0	60,0	n.a	(KOKABIAN; GHIMIRE; GUDE, 2018)
Anammox-MDC	Lodo anaeróbio	Consórcio de Anammox	Glicose	NH ₄ ⁺ / NO ₂ ⁻	1,0	89,6	0,09	25,5	>10,0	40,0	N-NH ₄ ⁺ : >90,0	(KOKABIAN et al., 2018)
Anox-Bio-MDC	Consórcio anaeróbio/ desnitrificante	Consórcio desnitrificante	Acetato	NO ₃ ⁻	0,022	49,0 a 8,0	2,23 a 0,36	24,42 a 43,69	8,0	99,85	92,11	<i>Esse estudo</i>

Cabe ressaltar que durante a operação em OCV, não foi observado mudanças na condutividade da solução do canal de dessalinização. Esse resultado está em acordo com o observado por Cao et al. (2009) e pode ser explicado pelo fato de que, nessas condições, não há passagem de corrente pelo circuito e, portanto, a migração de íons é mínima. Por fim, na Tabela 7, são apresentados de forma resumida os resultados experimentais dos ensaios cinéticos, compreendendo as condições de OCV e CCV.

Tabela 7 – Coeficientes obtidos a partir dos ensaios cinéticos

Parâmetros	OCV	CCV		
		560 Ω	100 Ω	22 Ω
Anôdo (TRH: 1,33 d)				
$-r_{DQO}$ (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	212,40	250, 50	262,80	293,01
EF_{DQO} (%)	75,17	88,44	95,13	99,85
Biocátodo (TRH: 1,33 d)				
$-r_{NO_3^-}$ (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	3,65	5,05	6,32	7,18
$r_{NO_2^-}$ (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	0,11	0,12	0,89	n,a
$EF_{NO_3^-}$ (%)	60,84	68,52	83,52	92,11
Dessalinização (TRH: 8 d)				
$-r_d$ (mS cm ⁻² d ⁻¹)	n,a	0,89	n.a	0,95 a 6,43
EF_d (%)	n,a	22,80	n.a	24,42 a 43,69

5.5 MORFOLOGIA E IDENTIFICAÇÃO DA COMUNIDADE MICROBIANA DESENVOLVIDA NOS ELETRODOS

5.5.1 Morfologia

Em MDCs, o biofilme desenvolvido no eletrodo anódico atua como um catalisador, auxiliando na respiração das bactérias, que por sua vez produzem mais corrente (BARANITHARAN et al., 2015; KRAMER et al., 2012; YANG; DU; LIU, 2012). Essas bactérias têm a capacidade de transferir de forma extracelular os elétrons obtidos no processo de

respiração em direção a um receptor de elétrons exógeno. Dessa forma, as maiores densidades de potência são produzidas pela inoculação do ânodo com uma rica e diversa fonte de bactérias, como lodo, solo ou sedimentos (LOGAN, 2009). Por outro lado, o biofilme desenvolvido no biocátodo pode aceitar elétrons diretamente da superfície do eletrodo catódico para a redução de compostos (LOVLEY, 2011; LOVLEY; NEVIN, 2011). Porém, em contraste com os exoeletrogênicos, há poucos trabalhos relacionados a caracterização dos eletrotróficos (VILAJELIU-PONS, 2017).

Estudos mostram que a composição da comunidade microbiana e formação de biofilme são imensamente afetados pela fonte de inóculo, tipo de microrganismos (Gram-positivos ou Gram-negativos), natureza da cultura microbiana (pura ou mista) e estratégias de aclimação e *start up* (Saratale, Saratale et al., 2017; Molognoni, Puig, et al., 2016; Molognoni, Puig et al., 2014). A fim de investigar a morfologia do biofilme desenvolvido na superfície dos eletrodos anódico e catódico, foram realizadas análises de MEV (Figura 40).

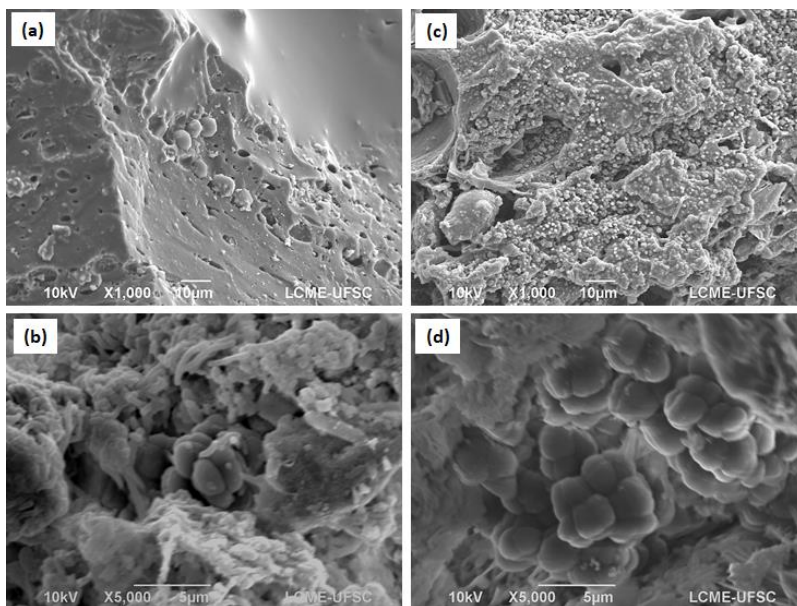


Figura 40 - Morfologia do biofilme desenvolvido, onde: (a) superfície do eletrodo anódico e (b) biofilme desenvolvido; (c) superfície do eletrodo catódico e (d) biofilme desenvolvido.

Comparado com a Figura 17, onde é apresentado o MEV dos grânulos de GAC antes da inoculação, podemos observar, na Figura 40, o desenvolvimento e enriquecimento de microrganismos exoeletrogênicos (a, b) e eletrotróficos (c, d) com a formação de biofilme em eletrodos de carvão ativado granular. As micrografias eletrônicas revelaram estruturas únicas de biofilme e formas celulares. O ânodo da Bio-Anox-MDC alimentado com acetato apresenta uma grande diversidade de bactérias semelhantes às exoeletrogênicas, tanto em arranjo quanto em formato celular (BOND et al., 2002; BOND; LOVLEY, 2003). Por outro lado, o biocátodo alimentado com nitrato como fonte de substrato apresentou uma menor diversidade, com predominância de bactérias com formato de cocos.

5.5.2 Perfil Microbiológico e abundância de espécies

Para melhor compreender a interação das comunidades microbianas desenvolvidas em BES é fundamental identificar os organismos presentes e quais processos que eles podem estar realizando (RITTMANN; KRAJMALNIK-BROWN; HALDEN, 2008). Neste estudo, o perfil microbiológico foi avaliado por meio da análise de Diagnóstico Microbiológico Digital, desenvolvida e validada pela Neoprospecta Microbiomes, usando a tecnologia de sequenciamento de nova geração (CHRISTOFF et al., 2017).

5.5.2.1 *Diversidade no ânodo*

Uma abundância bacteriana relativamente alta foi desenvolvida na câmara anódica, onde os microrganismos pertencentes ao filo Protobacteria (88,45%) foram predominantes, sendo: α -Protobacteria (53,24%), β -Protobacteria (15,01%), δ -Protobacteria (8,86%), γ -Protobacteria (7,6%) e ε -Protobacteria (3,75%) foram as principais classes. Outros filos foram identificados em menor proporção, tais como: Termotogae (2,87%), Bacteroidetes (2,74%) Euryarcheota (2,41%), Actinobacteria (1,75%) e Firmicutes (1,72%) (Figura 41). Estes resultados estão em acordo com a literatura, visto que, a geração de corrente elétrica em BES tem sido atribuída principalmente à atividade de microrganismos pertencentes aos filos Protobacteria, Firmicutes e Acidobacteria (LEFEBVRE et al., 2010; LI et al., 2014; LOGAN, 2009; ZHANG; JIAO; LEE, 2015, 2016).

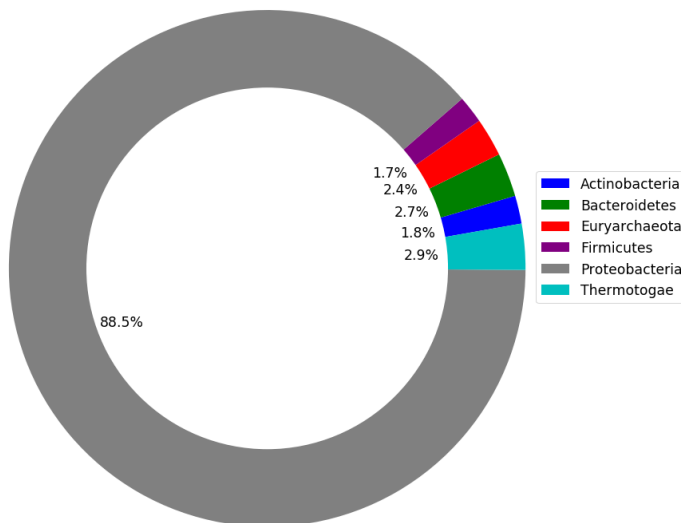


Figura 41 – Filos a que pertencem os microrganismos identificados no canal anódico.

Os principais gêneros identificados no canal anódico são apresentados na Figura 42. *Paracoccus* apresentou o maior número de sequências (2531), seguido por *Stappia* (1414), *Desulfomicrobium* (1268), *Rhizobium* (1124), *Alcaligenes* (997) e *Aquamicrobium* (963). Microrganismos dos gêneros *Paracoccus* e *Stapia* pertencem à ordem Rhodobacteraceae. *Paracoccus* spp. inclui espécies conhecidas por realizarem a desnitrificação, tal como *P. pantotrophus* e *P. denitrificans*. Essas espécies podem crescer tanto em condições aeróbias como anaeróbias. Além disso, esses microrganismos tem a habilidade de oxidar carbono, sulfetos e produzir eletricidade (JOTHINATHAN; WILSON, 2017; KIELY et al., 2010; LIU et al., 2017b; XIAO et al., 2015b).

Rabaey et al. (2006) isolaram *P. denitrificans* (com nitrato como aceptor de elétrons) e *P. pantotrophus* em uma MFC visando a remoção de carbono e sulfetos. As espécies de *Paracoccus* possuem um complexo ligado à membrana que permite a oxidação do sulfeto pela cadeia respiratória. Para isso, os autores acoplaram uma MFC à um reator UASB, o que possibilitou boas remoções de sulfeto (98%) e acetato (46%), respectivamente, com geração de eletricidade equivalente a 47 W m⁻³ (normalizada pelo volume de líquido no canal anódico).

Bactérias pertencentes ao gênero *Desulfomicrobium* (Ordem Desulfomicrobiaceae) são anaeróbias estritas e redutoras de sulfato,

conhecidas por degradar compostos orgânicos em BES (CAO et al., 2018; GACITÚA; MUÑOZ; GONZÁLEZ, 2018; LIANG; DENG; ZHAO, 2013; RAGO et al., 2015). Microrganismos pertencentes à Ordem Rhizobiales também foram identificados, tendo *Rizobium* spp. como principais representantes (7.8%).

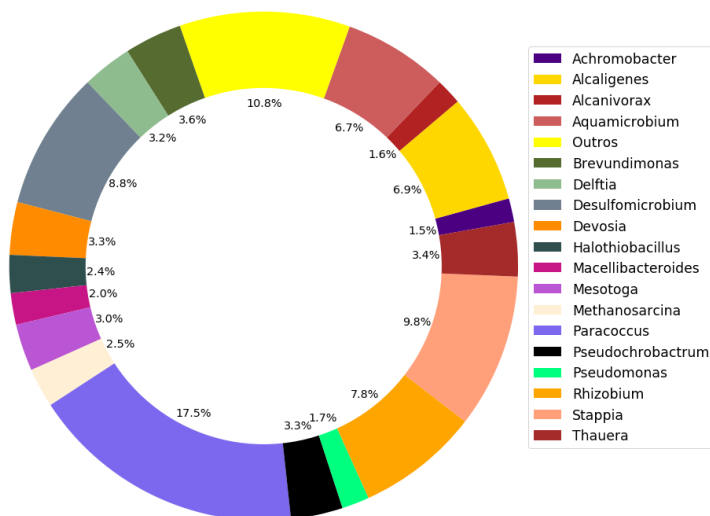


Figura 42 – Gêneros pertencentes à população microbiana desenvolvida no canal anódico (número de sequências >100).

Em um estudo realizado por Ishii et al. (2008), os autores identificaram bactérias Rhizobiales como a maior população desenvolvida em um biofilme eletroativo, enriquecido a partir de um solo de cultivo de arroz. Essas bactérias também foram identificadas em uma MFC para remediação de corantes e geração de bioeletricidade (HOU; SUN; HU, 2011). Esses trabalhos, portanto, sugerem o envolvimento de microrganismos pertencentes à essa Ordem na geração de eletricidade.

Alcaligenes compôs 6,9% da diversidade microbiana. Bactérias pertencentes a esse gênero são anaeróbias facultativas capazes de sintetizar hidrogênio, desnitrificar e ainda produzirem eletricidade. Neste último caso, a transferência de elétrons está associada à presença de plastocianina, um mediador endógeno excretado por microrganismos dessas espécies (RABAEY et al., 2004; YOUNG; LAE-JUNG; HYUN-PARK, 2011). *Aquamicrobium* spp. foram identificados em proporções

semelhantes às previamente reportadas para BES tratando compostos orgânicos recalcitrantes (CHENG et al., 2015; KUMRU et al., 2012).

Diversos outros microrganismos relacionados com a produção de corrente foram identificados em menor proporção, tal como *Brevundimonas* (3,6%), *Thaurea* (3,4%), *Pseudochrobactrum* (3,3%), *Devosia* (3,3%), *Delftia* (3,2%), *Mesotoga* (3,0%), *Methanosarcina* (2,5%), *Halothiobacillus* (2,4%), *Macellibacteroides* (2,0%), *Pseudomonas* (1,7%), *Alcanivorax* (1,6%) e *Achromobacter* (1,5%) (BOSIRE; ROSENBAUM, 2017; WENZEL et al., 2017; YOGANATHAN; GANESH, 2015; ZHANG et al., 2017). Estudos têm mostrado que a geração de corrente por espécie de *Delftia* está associada com a excreção de metabólitos secundários (CHEN; CHEN; CHUNG, 2014; JANGIR et al., 2016), tal como ocorre com as *Pseudomonas* spp., que excretam fenazinas (BOSIRE; ROSENBAUM, 2017; QIAO et al., 2017b; XIAO et al., 2016).

A presença de *Halothiobacillus neapolitanus* sugere ainda o potencial para fixação de CO₂ (MENON et al., 2008), enquanto que a presença de bactérias pertencente ao gênero *Thaurea*, *Pseudochrobactrum*, *Alcanivorax* e *Achromobacter* sugere o potencial de uso desse processo na remediação de ambientes contaminados por metais (LONG et al., 2015), fenóis (MAO; YU; XIN, 2015), hidrocarbonetos (LI et al., 2016a; WANG et al., 2017b) e quinonas (YANG et al., 2013) com concomitante geração de bioeletricidade e dessalinização.

Por outro lado, a identificação de espécies pertencentes aos gêneros *Macellibacteroides*, *Mesotoga*, *Methanosarcina* sugere a presença de bactérias fermentativas e Metanogênicas, concorrendo com as exoeletrogênicas pelo substrato, explicado pelo fato de grande fração do substrato adicionado não ter sido convertido em eletricidade (CECCONET et al., 2018a; MOLOGNONI et al., 2018). Cabe mencionar que *Geobacter* e *Shewanella*, microrganismos modelo para o estudo de exoeletrogênicos (KIM et al., 1999; LOGAN, 2009; REGUERA et al., 2006; ROTARU et al., 2014; YANG et al., 2011) não foram identificados nesse estudo, provavelmente, devido à natureza do inóculo.

5.5.2.2 Diversidade no biocátodo

Como o desempenho da desnitrificação está diretamente associado à atividade de microrganismos desnitrificantes, a identificação desses é essencial para revelar os mecanismos microbiológicos e para a otimização

do processo de desnitrificação (XING et al., 2018). Semelhante ao observado no canal anódico, os microrganismos pertencentes ao Filo Protobacteria (97,13%) foram dominantes no biocátodo, sendo que α -Protobacteria (75,16%) e β -Protobacteria (20,89%) foram as Classes dominantes. Microrganismos pertencentes ao Filo Firmicutes foram identificados na proporção de 2,62%. (Figura 43).

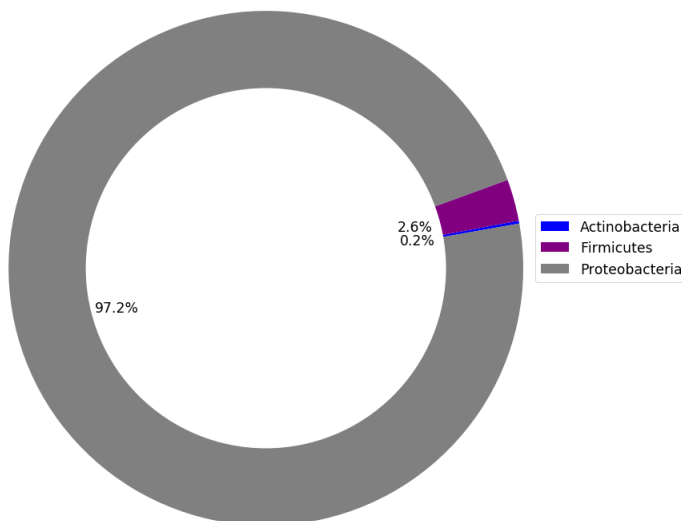


Figura 43 - Filos a que pertencem os microrganismos identificados no biocátodo.

Esses resultados são consistentes com a literatura (XIAO et al., 2015), confirmando que as Classes de α -Protobacteria podem melhorar o desempenho da produção de corrente e remoção de nitrato. Outros trabalhos indicam os seguintes microrganismos como desnitrificantes predominantes em vários ambientes: *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Rhodobacter*, *Rubrivivax*, *Burkholderia*, *Bacillus*, e *Streptomyces* (HALLIN; BRAKER; PHILIPPOT, 2007; JOTHINATHAN; WILSON, 2017; QIAO et al., 2017a; SUN; DE VOS; WILLEMS, 2017; YANG et al., 2016). Nesse estudo, as espécies dominantes foram aquelas pertencentes ao gênero *Paracoccus* (30542 sequências), conforme mostrado na Figura 44.

Ao contrário do observado no ânodo, o biocátodo apresentou menor diversidade, sendo que *Paracoccus pantotrophus* (previamente

conhecido como *Thiosphaera pantotropha*) foi a espécie dominante (70,98%), confirmando a predominância de bactérias cocóides observadas nas micrografias de MEV (Figura 40). Cheng et al. (2017) reportaram a capacidade de espécies de *Paracoccus* em receber elétrons na superfície de eletrodos catódicos em MFCs por meio de desnitrificação eletroautotrófica, tal como ocorre com espécies do gênero *Alicyciphilus* (TANG et al., 2017; WEELINK et al., 2008), porém, identificados em menor diversidade (1,4%).

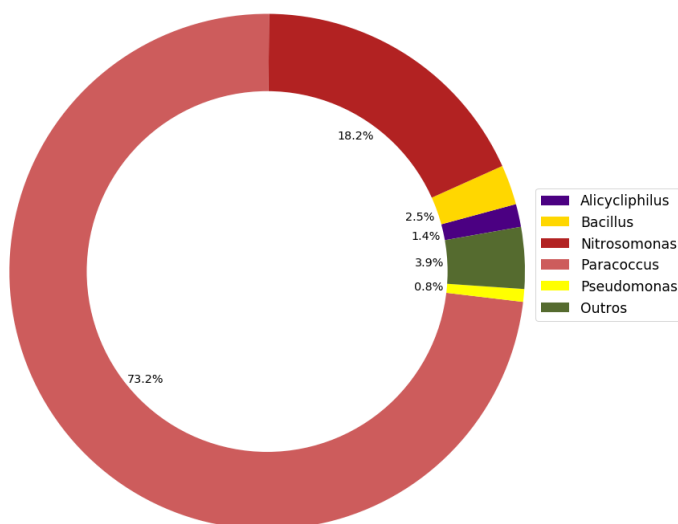


Figura 44 – Gêneros pertencentes à população microbiana desenvolvida no biocátodo (número de sequências >100).

P. pantotrophus está entre os mixotróficos dominantes, que podem crescer autotroficamente, heterotroficamente ou mixotroficamente, tanto sob condições aeróbicas quanto anaeróbicas, o que justifica sua presença no ânodo. Quando estes microrganismos crescem autotroficamente (tal como no biocátodo), o metabolismo respiratório pode usar oxigênio, nitrato, nitrito ou óxido de nitroso como oceptor final de elétrons. Isso possibilita a conversão da maioria dos produtos de oxidação em nitrogênio gasoso (HOOIJMANS et al., 1990; LIU et al., 2017b; SINGH; MITTAL, 2013).

Uma quantidade expressiva de *Nitrosomonas* spp. (18.6%, 7576 sequências) foi identificada nesse estudo, incluindo *N. europaea* (16,30%) e *N. eutropha* (2,30%). *Nitrosomonas* são capazes de obter sua

energia para o crescimento a partir da oxidação aeróbica ou anaeróbica de amônia. No entanto, sob condições anóxicas, estas bactérias também podem crescer via desnitrificação. Neste caso, o nitrito, mas não o nitrato, é usado como o aceptor final de elétrons (BOCK et al., 1995; SCHMIDT; VAN SPANNING; JETTEN, 2004). Isso é explicado devido à prevalência dos genes *cytL* e *cytS*, sugerindo seu envolvimento nas reações de oxidação/redução e transferência de elétrons para geração de energia (CARANTO; VILBERT; LANCASTER, 2016; CHEN et al., 2008). Esses resultados são confirmados pela presença de nitrito durante a operação do reator Anox-Bio-MDC.

Espécies pertencentes ao gênero *Bacillus* foram identificadas na proporção de 2,6% (1044 sequências). Estudos tem demonstrado que esses microrganismos podem crescer sob condições anóxicas, usando nitrato ou nitrito como um aceptor final de elétrons, além de produzirem corrente elétrica (NIMJE et al., 2009; SUN et al., 2012; YOGANATHAN; GANESH, 2015). Outros gêneros (3,9%) foram identificados em menores proporções (> 100 sequências). As principais espécies de microrganismos identificados nos canais anódico e catódico são apresentados na Figura 45.

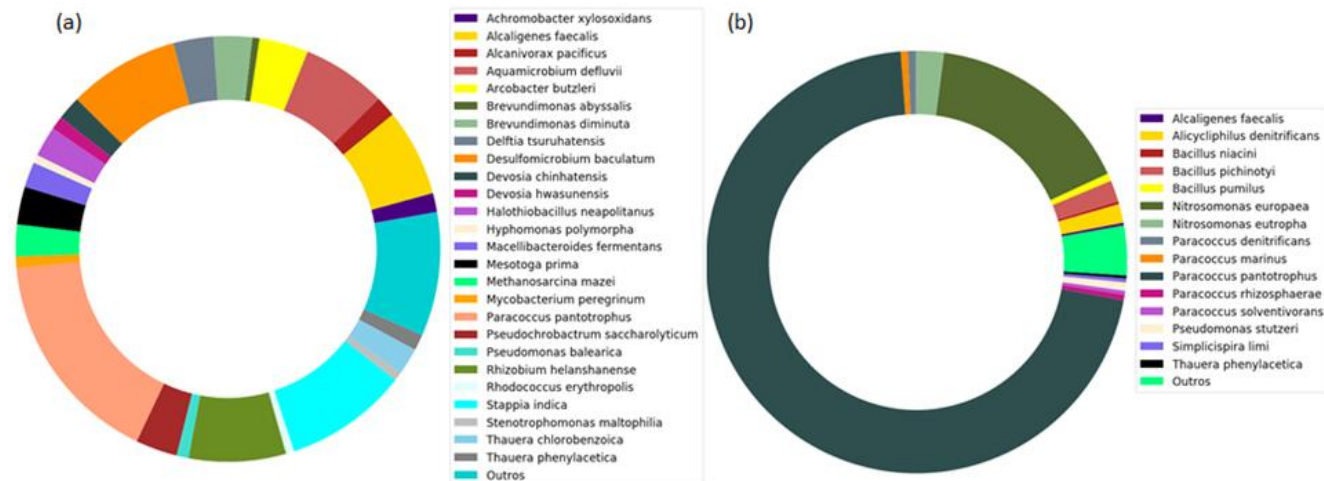


Figura 45 - Espécies de microrganismos identificados no ânodo (a) e biocátodo (b), considerando número de sequências >100.

5.6 PERSPECTIVAS

Há diversos estudos que demonstram a capacidade de BES para converter poluentes em bioeletricidade (MEHANNA et al., 2010a,b; LOGAN; RABAEY, 2012; KIM; LOGAN, 2013b; ZHANG et al., 2012; ZHANG; HE, 2015; MOLOGNONI et al., 2018). No entanto, essas tecnologias têm demonstrado a geração de uma pequena quantidade de energia, o que seria suficiente apenas para aplicação em sistemas de baixa potência. Assim, a aplicação de BES visando somente a produção de eletricidade ainda não é economicamente viável em comparação com processos bem estabelecidos, como a digestão anaeróbica.

Alternativamente, tem-se como vantagem o uso da eletricidade gerada *in situ* para realizar a dessalinização, conforme apresentado nesse estudo. El-Mekawy et al.(2014) discutiram as possibilidades do uso de MDCs como uma etapa independente ou como pré-tratamento para sistemas de osmose inversa, visando a redução da carga de íons e, consequentemente, dos custos associados à dessalinização da água. Os autores sugerem que as MDCs podem ser incorporados em ETEs como etapa de pré ou pós-tratamento, sendo que a melhor adequação deve considerar os requisitos de qualidade dos efluentes.

Após avaliar o desempenho de diversas configurações de reatores MDCs, Saeed et al. (2015) propuseram uma estação de tratamento de águas residuais integrando a tecnologia MDC, a fim de melhorar o desempenho geral e reduzir o consumo energético da ETE. Os autores escolheram uma configuração MDC empilhada como um modelo para integração de processos, uma vez que se trata de um modelo simples de escalar, visto que possibilita a adição de blocos contendo pilhas de MDCs; isso possibilita alcançar maiores eficiências de dessalinização. Com base nos resultados obtidos nesse trabalho apresenta-se, na Figura 46, duas propostas de aplicação, sendo:

a) A primeira proposta compreende o uso de um reator MDC operando com biocátodo anóxico acoplado a um reator SHARON (*Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*), para nitrificação parcial. Nessa proposta, o efluente é inicialmente hidrolisado, de maneira a obter acetato, que será utilizado como fonte de C no canal anódico. Como não há remoção de N-NH_4^+ durante a digestão anaeróbia, há a necessidade da adição de um reator externo para nitrificação. Nesse caso, o processo SHARON é uma alternativa interessante, visto que a nitrificação parcial reduz a necessidade de aeração do sistema, comparado com a nitrificação completa.

Após nitrificado, o efluente retorna ao cátodo, onde é completada a reação de redução, tendo o N-NO_2^- comoceptor final de elétrons. A corrente gerada é então utilizada para reduzir a concentração salina do efluente a ser dessalinizado, que segue para um processo de osmose inversa, tendo-se como produto final água de reuso.

b) Na segunda proposta, tem-se a possibilidade de realizar ambos processos de nitrificação parcial/desnitrificação no biocátodo, por meio da aplicação de aeração intermitente (O/A-Bio-MDC). Dessa forma é possível remover C e N presentes em efluentes com concomitante geração de bioeletricidade e dessalinização, visando a produção de água de reuso e conservação dos recursos hídricos.

Cabe ressaltar que, como se trata de uma nova tecnologia, há vários desafios a serem superados. Em uma perspectiva global, os fatores limitantes estão relacionados à engenharia, projeto de reatores, variações na composição dos resíduos a serem tratados. Portanto, se faz necessário a continuidade das pesquisas para o desenvolvimento dessa tecnologia, incluindo (CARMALIN SOPHIA et al., 2016; VILAJELIU-PONS et al., 2016a): otimização de MDCs empilhadas para estudos de larga escala; estimativas de custo e análises de ciclo de vida; desenvolvimento de materiais alternativos (de baixo custo) para a construção de eletrodos e separadores; avanços nos estudos relacionados com o desenvolvimento de biofilmes eletroativos visando o aumento a transferência de elétrons e geração de eletricidade; otimização de MDCs operando com efluentes em condições reais e substituição de produtos químicos por um católitos sustentáveis, tal como catodo à base de oxigênio e biocátodos.

Ademais, o estabelecimento de novas ferramentas para monitoração e controle de processo, uma área pouco explorada ainda, é fundamental para o avanço da tecnologia.

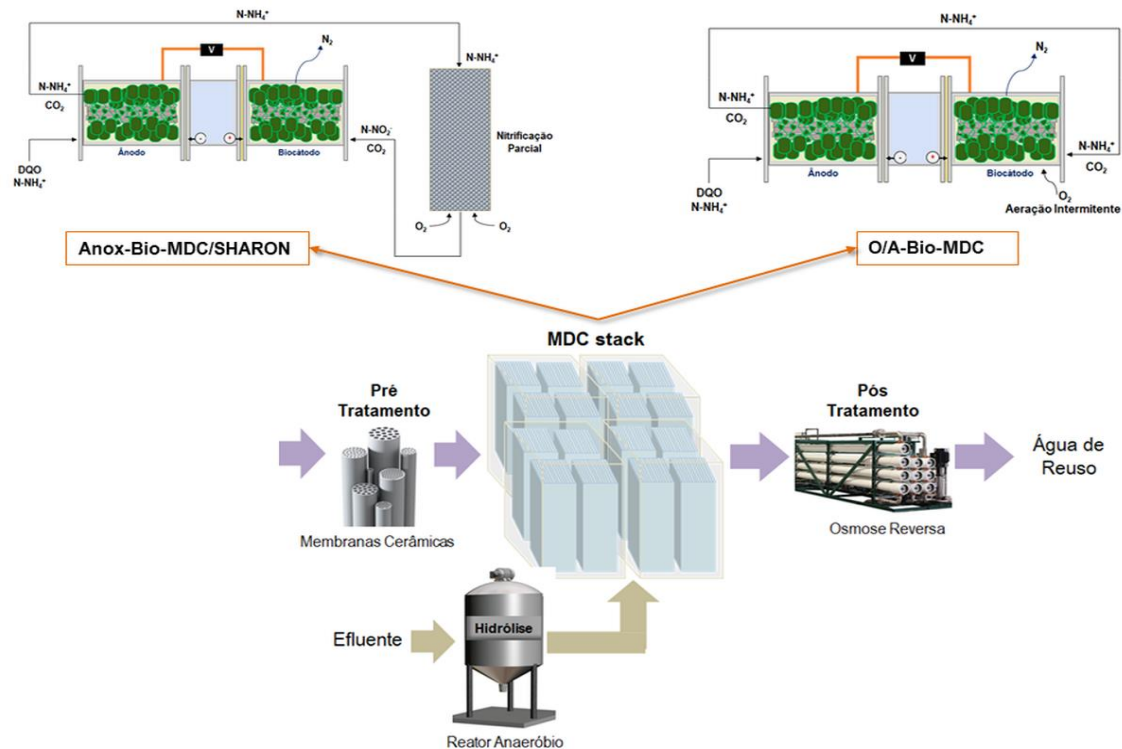


Figura 46 - Representação esquemática de uma proposta para aplicação de MDCs.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo demonstra o grande potencial da aplicação de células microbianas de dessalinização operando com biocátodo anóxico para tratamento de efluentes e concomitante geração de bioeletricidade e dessalinização *in situ*. Os resultados mostram geração adicional de eletricidade equivalente a $0,425 \text{ W m}^{-3}$ com eficiências de dessalinização, remoção de matéria orgânica e nitrato equivalentes a 43,69%, 99,85% e 92,11%, respectivamente.

De acordo com o perfil microbiológico, espécies pertencentes ao Filo Protobacteria foram dominantes, tanto no ânodo (88,45%), como no biocátodo anóxico (97,13%). Contudo, enquanto que uma grande diversidade de espécies foi desenvolvida na câmara anódica, o biocátodo apresentou menor abundância, com predomínio de *Paracoccus* (73,2%) e *Nitrosomonas* (18,2%), ambos gêneros relacionados com o processo de desnitrificação.

Em uma perspectiva geral, a implementação bem-sucedida dessas tecnologias pode ser acelerada pela fusão do conhecimento das diversas áreas, tal como engenharias, microbiologia e eletroquímica. Além disso, o desenvolvimento e consolidação de plataformas integradas para aquisição, monitoramento, processamento e visualização em tempo real de dados gerados durante a operação de reatores é essencial para a manutenção do desempenho e a prevenção de falhas no processo.

Apesar dos diversos desafios a serem superados para a comercialização, esse estudo apresenta resultados promissores, com oportunidades para o desenvolvimento e aplicação de reatores bioeletroquímicos no tratamento de efluentes com vistas à produção de água de reuso e conservação dos recursos hídricos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Otimizar as condições operacionais do reator Anox-Bio-MDC, com respeito à posição e distância entre eletrodos e membranas;
- ✓ Investigar a influência de canais de dessalinização adicionais sobre o desempenho do processo;
- ✓ Otimizar as condições operacionais do reator Anox-Bio-MDC, com respeito à vazão, TRH e carga de substrato nos canais anódico, catódico e de dessalinização;
- ✓ Substituir o efluente sintético por efluente real;
- ✓ Integrar o processo com reator SHARON e avaliar o potencial para uso de nitrito como acceptor de elétrons no canal catódico;
- ✓ Desenvolver modelos matemáticos que possam descrever adequadamente o processo, e assim possam auxiliar na otimização das condições operacionais;
- ✓ Estudar o comportamento metabólico da população microbiana envolvida nos biofilmes formados.

8 PUBLICAÇÕES

PERAZZOLI, S.; BASTOS, R. B.; SANTANA, F. B.; SOARES, H. M. Brackish water treatment and simultaneous electricity generation driven by microbial desalination cells. *Poster Pitch Presentation*, **In:** 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Florianópolis, Brazil, 2017.

PERAZZOLI, S.; DE SANTANA NETO, J.P.; SOARES, H. M. Big Data para monitoração de sistemas ambientais. Palestra. **In:** 33º Meetup Python Floripa. Florianópolis, Brazil, 2018.

PERAZZOLI, S.; DE SANTANA NETO, J.P.; SOARES, H. M. Big Data for bioelectrochemical system. Palestra. **In:** DevOpsDays Conference. Florianópolis, Brazil, 2018.

PERAZZOLI, S.; BASTOS, R. B.; SANTANA, F. B.; SOARES, H. M. Biological fuel cells produce bioelectricity with in situ brackish water purification. **Water Science and Technology**, v.78, n.2, p. 301-309, 2018 (<<https://doi.org/10.2166/wst.2018.295>>).

PERAZZOLI, S.; DE SANTANA NETO, J.P.; SOARES, H. M. Prospects in bioelectrochemical technologies for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.78, n.6, p. 1237-1248, 2018. (<<https://doi.org/10.2166/wst.2018.410>>)

PERAZZOLI, S.; DE SANTANA NETO, J.P.; SOARES, H. M. Establishment of an anoxic-biocathode microbial desalination cell for simultaneous carbon removal, electro-autotrophic denitrification, desalination, and power production. **Desalination**, (*Under Review*).

9 REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. et al. Toward modeling and optimization of features selection in *Big Data* based social Internet of Things. **Future Generation Computer Systems**, v. 82, p. 715–726, 25 set. 2018.
- AL-MAMUN, A. et al. A Review of Microbial Desalination Cell Technology: Configurations, Optimization and Applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 458–480, fev. 2018.
- AMARI, S.; VAHDATI, M.; EBADI, T. Investigation into effects of cathode aeration on output current characteristics in a tubular microbial fuel cell. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 12, p. 4037–4042, 28 dez. 2015.
- AN, B.-M. et al. Two-chamber microbial fuel cell to simultaneously remove ethanolamine and nitrate. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 17, p. 7866–7873, 2015a.
- AN, J. et al. Shift of voltage reversal in stacked microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 534–539, 2015b.
- APHA. **Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater**. 22 edition ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
- ASHWANIY, V. R. V.; PERUMALSAMY, M. Reduction of organic compounds in petro-chemical industry effluent and desalination using *Scenedesmus abundans* algal microbial desalination cell. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5961–5967, 1 dez. 2017.
- BABAUTA, J. et al. Electrochemically active biofilms: facts and fiction. A review. **Biofouling**, v. 28, n. 8, p. 789–812, 2012.
- BAJER, M. **Building an IoT Data Hub with Elasticsearch, Logstash and Kibana**. 2017 5th International Conference on Future Internet of Things and Cloud Workshops (FiCloudW). **Proceedings...IEEE**, 2017.
- BARANITHARAN, E. et al. Effect of biofilm formation on the performance of microbial fuel cell for the treatment of palm oil mill effluent. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 1, p. 15–24, 2 jan. 2015.
- BENNETTO, H. P. Electricity generation by microorganisms. **Biotechnology Education**, v. 4, n. 1, p. 163–168, 1990.
- BERLIAN, M. H. et al. **Design and implementation of smart environment monitoring and analytics in real-time system framework based on internet of underwater things and Big Data**. 2016 International Electronics Symposium (IES). **Proceedings...IEEE**, 2016.
- BETKE, E.; KUNKEL, J. **Real-Time I/O-Monitoring of HPC Applications with SIOX, Elasticsearch, Grafana and FUSE**. ISC High Performance 2017. **Proceedings...Springer**, Cham, 2017.

BEYENAL, H.; BABAUTA, J. **Biofilms in bioelectrochemical systems : from laboratory practice to data interpretation**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

BIBRI, S. E. The IoT for smart sustainable cities of the future: An analytical framework for sensor-based *Big Data* applications for environmental sustainability. **Sustainable Cities and Society**, v. 38, p. 230–253, 1 abr. 2018.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. 3th. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

BOCK, E. et al. Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor. **Archives of Microbiology**, v. 163, n. 1, p. 16–20, jan. 1995.

BOE, K. et al. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 5973–5980, dez. 2010.

BOND, D. R. et al. Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 483–485, 18 jan. 2002.

BOND, D. R.; LOVLEY, D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. **Applied and environmental microbiology**, v. 69, n. 3, p. 1548–55, 1 mar. 2003.

BOSIRE, E. M.; ROSENBAUM, M. A. Electrochemical Potential Influences Phenazine Production, Electron Transfer and Consequently Electric Current Generation by *Pseudomonas aeruginosa*. **Frontiers in microbiology**, v. 8, p. 892, 2017.

BUTLER, C. S. et al. Bioelectrochemical Perchlorate Reduction in a Microbial Fuel Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 12, p. 4685–4691, 15 jun. 2010.

CAI, W. et al. Enhanced hydrogen production in microbial electrolysis cell with 3D self-assembly nickel foam-graphene cathode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 80, p. 118–122, 2016.

CANFIELD, D. E.; GLAZER, A. N.; FALKOWSKI, P. G. The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. **Science**, v. 330, n. 6001, p. 192–196, 8 out. 2010.

CAO, X. et al. A New Method for Water Desalination Using Microbial Desalination Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 18, p. 7148–7152, 15 set. 2009.

CAO, X. et al. Azo dye degradation pathway and bacterial community structure in biofilm electrode reactors. **Chemosphere**, v. 208, p. 219–225, 1 out. 2018.

CAPODAGLIO, A.; CECCONET, D.; MOLOGNONI, D. An Integrated Mathematical Model of Microbial Fuel Cell Processes: Bioelectrochemical and Microbiologic Aspects. **Processes**, v. 5, n. 4, p. 73,

20 nov. 2017.

CAPODAGLIO, A. G. et al. Role of Operating Conditions on Energetic Pathways in a Microbial Fuel Cell. **Energy Procedia**, v. 74, p. 728–735, 1 ago. 2015.

CAPORASO, J. G. et al. Global patterns of 16S rRNA diversity at a depth of millions of sequences per sample. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. Supplement 1, p. 4516–4522, 2011.

CARANTO, J. D.; VILBERT, A. C.; LANCASTER, K. M. Nitrosomonas europaea cytochrome P460 is a direct link between nitrification and nitrous oxide emission. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n. 51, p. 14704–14709, 20 dez. 2016.

CARMALIN SOPHIA, A. et al. Microbial desalination cell technology: Contribution to sustainable waste water treatment process, current status and future applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3468–3478, set. 2016.

CATALDO, D. A. et al. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, n. 1, p. 71–80, 11 jan. 1975.

CECCONET, D. et al. Agro-food industry wastewater treatment with microbial fuel cells: Energetic recovery issues. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 500–511, 4 jan. 2018a.

CECCONET, D. et al. Effects of process operating conditions on the autotrophic denitrification of nitrate-contaminated groundwater using bioelectrochemical systems. **Science of The Total Environment**, v. 613–614, p. 663–671, fev. 2018b.

CHAE, K.-J. et al. A solar-powered microbial electrolysis cell with a platinum catalyst-free cathode to produce hydrogen. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 24, p. 9525–30, 15 dez. 2009.

CHAE, K.-J. et al. Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK)-based composite proton exchange membrane reinforced with nanofibers for microbial electrolysis cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 393–398, 2014.

CHANDRAN, K. et al. Nitrous oxide production by lithotrophic ammonia-oxidizing bacteria and implications for engineered nitrogen-removal systems. **Biochemical Society Transactions**, v. 39, n. 6, p. 1832–1837, 1 dez. 2011.

CHEN, C.-Y.; CHEN, T.-Y.; CHUNG, Y.-C. A comparison of bioelectricity in microbial fuel cells with aerobic and anaerobic anodes. **Environmental Technology**, v. 35, n. 3, p. 286–293, 27 fev. 2014.

CHEN, G.-W. et al. Application of biocathode in microbial fuel cells:

cell performance and microbial community. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 79, n. 3, p. 379–388, 2008.

CHEN, G.-W. et al. Microbial community dynamics and electron transfer of a biocathode in microbial fuel cells. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 5, p. 1513–1520, 10 set. 2010.

CHEN, S. et al. Improved performance of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell using the stack structure. **Bioresource technology**, v. 116, p. 507–11, jul. 2012a.

CHEN, X. et al. Stacked Microbial Desalination Cells to Enhance Water Desalination Efficiency. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 6, p. 2465–2470, 15 mar. 2011.

CHEN, X. et al. Sustainable water desalination and electricity generation in a separator coupled stacked microbial desalination cell with buffer free electrolyte circulation. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 88–93, 2012b.

CHEN, X. et al. Novel Self-driven Microbial Nutrient Recovery Cell with Simultaneous Wastewater Purification. **Scientific Reports**, v. 5, p. 15744, 27 out. 2015.

CHENG, H.-Y. et al. Stimulation of oxygen to bioanode for energy recovery from recalcitrant organic matter aniline in microbial fuel cells (MFCs). **Water Research**, v. 81, p. 72–83, 15 set. 2015.

CHENG, H.-Y. et al. Microbial Photoelectrotrophic Denitrification as a Sustainable and Efficient Way for Reducing Nitrate to Nitrogen. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 21, p. 12948–12955, 2017.

CHENG, S. et al. Direct Biological Conversion of Electrical Current into Methane by Electromethanogenesis. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3953–3958, 15 maio 2009.

CHENG, S.; DEMPSEY, B. A.; LOGAN, B. E. Electricity Generation from Synthetic Acid-Mine Drainage (AMD) Water using Fuel Cell Technologies. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 23, p. 8149–8153, dez. 2007.

CHENG, S.; KIELY, P.; LOGAN, B. E. Pre-acclimation of a wastewater inoculum to cellulose in an aqueous–cathode MEC improves power generation in air–cathode MFCs. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 367–371, 2011.

CHOI, O.; SANG, B.-I. Extracellular electron transfer from cathode to microbes: application for biofuel production. **Biotechnology for biofuels**, v. 9, p. 11, 2016.

CHONBODEECHALERMROONG, A.; HEWETT, R. Towards Visualizing *Big Data* with Large-Scale Edge Constraint Graph Drawing. **Big Data Research**, v. 10, p. 21–32, 1 dez. 2017.

CHRISTOFF, A. et al. **Bacterial identification through accurate**

library preparation and high-throughput sequencing. Neopropecta Microbiome Technologies (Ed.), Florianópolis, 2017. Disponível em: <<https://neopropecta.com/>>. Acesso em: 15 jan. 2018

CHUNG, H. et al. Applicability of a submersible microbial fuel cell for Cr(VI) detection in water. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 11, p. 613, 12 nov. 2016.

CLAUWAERT, P. et al. Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 9, p. 3354–3360, maio 2007.

COHEN, B. The bacterial culture as an electrical half-cell. **Journal of Bacteriology**, v. 21, p. 18–19, 1931.

CUI, H.-F. et al. Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode. **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 46–53, 2015.

CUSICK, R. D. et al. Electrochemical struvite precipitation from digestate with a fluidized bed cathode microbial electrolysis cell. **Water research**, v. 54, p. 297–306, 1 maio 2014.

CUSICK, R. D.; KIELY, P. D.; LOGAN, B. E. A monetary comparison of energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 8855–8861, 2010.

CUSICK, R. D.; KIM, Y.; LOGAN, B. E. Energy Capture from Thermolytic Solutions in Microbial Reverse-Electrodialysis Cells. **Science**, v. 335, n. 6075, 2012.

CUSICK, R. D.; LOGAN, B. E. Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 110–115, 2012.

DAI, H. et al. Electrochemical evaluation of nano-Mg(OH)₂/graphene as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cell. **Fuel**, v. 174, p. 251–256, 2016.

DAUD, S. M. et al. Separators used in microbial electrochemical technologies: Current status and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 170–179, 2015.

DESLOOVER, J. et al. Biocathodic Nitrous Oxide Removal in Bioelectrochemical Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 24, p. 10557–10566, 15 dez. 2011.

DITZIG, J.; LIU, H.; LOGAN, B. E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2296–2304, 2007.

DONG, Y. et al. A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode.

Bioresource Technology, v. 195, p. 66–72, 2015.

DONG, Y. et al. A combined microbial desalination cell and electrodialysis system for copper-containing wastewater treatment and high-salinity-water desalination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 307–315, 5 jan. 2017.

DUBÉ, C.-D.; GUIOT, S. R. Direct Interspecies Electron Transfer in Anaerobic Digestion: A Review. In: GUEBITZ, G. et al. (Eds.). **Biogas Science and Technology. Advances in biochemical engineering/biotechnology**. Springer, Cham, 2015. p. 101–115.

DULON, S. et al. Electroactive biofilms: new means for electrochemistry. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 1, p. 173–179, 14 dez. 2006.

ELMEKAWY, A. et al. The near-future integration of microbial desalination cells with reverse osmosis technology. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 12, p. 3921–3933, 2014a.

ELMEKAWY, A. et al. Techno-productive potential of photosynthetic microbial fuel cells through different configurations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 617–627, 2014b.

EMANI, C. K.; CULLOT, N.; NICOLLE, C. Understandable *Big Data*: A survey. **Computer Science Review**, v. 17, n. 7, p. 70–81, 2015.

ERABLE, B.; ETCHEVERRY, L.; BERGEL, A. From microbial fuel cell (MFC) to microbial electrochemical snorkel (MES): maximizing chemical oxygen demand (COD) removal from wastewater. **Biofouling**, v. 27, n. 3, p. 319–26, mar. 2011.

FENG, C. et al. Characterization of exoelectrogenic bacteria enterobacter strains isolated from a microbial fuel cell exposed to copper shock load. **Plos One**, v. 9, n. 11, p. e113379, 2014.

FENG, Y. et al. Continuous electricity generation by a graphite granule baffled air–cathode microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 632–638, 2010.

FOLEY, J. M. et al. Life Cycle Assessment of High-Rate Anaerobic Treatment, Microbial Fuel Cells, and Microbial Electrolysis Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 9, p. 3629–3637, maio 2010.

FORRESTAL, C. et al. Microbial desalination cell with capacitive adsorption for ion migration control. **Bioresource technology**, v. 120, p. 332–6, set. 2012.

FORRESTAL, C.; XU, P.; REN, Z. Sustainable desalination using a microbial capacitive desalination cell. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 7161, 2012.

FRAIWAN, A. et al. Microbial Power-Generating Capabilities on Micro-/Nano-Structured Anodes in Micro-Sized Microbial Fuel Cells. **Fuel**

Cells, v. 14, n. 6, p. 801–809, dez. 2014.

FURHT, B.; VILLANUSTRE, F. Introduction to *Big Data*. In: ***Big Data Technologies and Applications***. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 3–11.

GACITÚA, M. A.; MUÑOZ, E.; GONZÁLEZ, B. Bioelectrochemical sulphate reduction on batch reactors: Effect of inoculum-type and applied potential on sulphate consumption and pH. **Bioelectrochemistry**, v. 119, p. 26–32, 1 fev. 2018.

GALVANI, L. **De viribus electricitatis in motu musculari commentarius**. Bononiae: Ex Typographia Instituti Scientiarum, 1791.

GANDOMI, A.; HAIDER, M. Beyond the hype: *Big Data* concepts, methods, and analytics. **International Journal of Information Management**, v. 35, n. 2, p. 137–144, 1 abr. 2015.

GANTZ, J.; REINSEL, D. **Extracting value from the chaos**, 2011. Disponível em: <http://www.emc.com/digital_universe>. Acesso em: 7 fev. 2018

GAO, H. et al. **AutoPath: Harnessing Parallel Execution Paths for Efficient Resource Allocation in Multi-stage Big Data Frameworks**. 26th International Conference on Computer Communications and Networks (ICCCN). **Proceedings...**Vancouver: 2017

GARCIA, D. et al. *Big Data* Analytics and Knowledge Discovery Applied to Automatic Meter Readers. In: PUIG, V. et al. (Eds.). **Real-time Monitoring and Operational Control of Drinking-Water Systems. Advances in Industrial Control**. Springer, Cham, 2017. p. 401–423.

GEISE, G. M. et al. Salt Concentration Differences Alter Membrane Resistance in Reverse Electrodialysis Stacks. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 1, n. 1, p. 36–39, 14 jan. 2014.

GILDEMYN, S.; ROZENDAL, R. A.; RABAEY, K. A Gibbs Free Energy-Based Assessment of Microbial Electrocatalysis. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 393–406, 1 maio 2017.

GIRME, G. **Algae powered microbial desalination cells**. [s.l.] Ohio State University, 2014.

GLOBAL WATER INTELLIGENCE. **Water's Digital Future: The outlook for monitoring, control and data management systems**. Oxford: England, 2016, 248 p. Disponível em: <<https://www.globalwaterintel.com>>. Acesso em: 28 set. 2017

GONG, Y. et al. Benthic Microbial Fuel Cell as Direct Power Source for an Acoustic Modem and Seawater Oxygen/Temperature Sensor System. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 11, p. 5047–5053, jun. 2011.

GONG, Y. et al. Sulfide-driven microbial electrosynthesis. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 1, p. 568–73, 2 jan. 2013.

GONZALEZ DEL CAMPO, A. et al. Short-term effects of temperature and COD in a microbial fuel cell. **Applied Energy**, v. 101, p. 213–217, 2013.

GOVIND, A. M. Review on Carbon Electrodes in Microbial Fuel Cell. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 2, n. 8, 2015.

GREGORY, K. B.; LOVLEY, D. R. Remediation and Recovery of Uranium from Contaminated Subsurface Environments with Electrodes. 2005.

GUDE, V. G.; KOKABIAN, B.; GADHAMSHETTY, V. Beneficial Bioelectrochemical Systems for Energy, Water, and Biomass Production. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. S6, n. 005, p. 1–14, 2013.

GÜNTER, W. et al. Debating *Big Data*: A literature review on realizing value from *Big Data*. **The Journal of Strategic Information Systems**, v. 26, n. 3, p. 191–209, 1 set. 2017.

HAACKE, O. Ueber die Ursachen electrischer Strome in Pflanzen. **Flora**, v. 75, 1895.

HACH. **Nitrite: Ferrous Sulfate Method**. Method 8153. 9th ed., Hach Company, 2014.

HALLIN, S.; BRAKER, G.; PHILIPPOT, L. Molecular Tools to Assess the Diversity and Density of Denitrifying Bacteria in Their Habitats. In: **Biology of the Nitrogen Cycle**. Elsevier, 2007. p. 313–330.

HARNISCH, F.; SCHRÖDER, U. From MFC to MXC: chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 11, p. 4433–48, nov. 2010.

HATZELL, M. C.; HATZELL, K. B.; LOGAN, B. E. Using Flow Electrodes in Multiple Reactors in Series for Continuous Energy Generation from Capacitive Mixing. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 1, n. 12, p. 474–478, 9 dez. 2014.

HE, Y.-R. et al. Hydrogen production in a light-driven photoelectrochemical cell. **Applied Energy**, v. 113, p. 164–168, 2014.

HE, Y. et al. Carbon nanotubes simultaneously as the anode and microbial carrier for up-flow fixed-bed microbial fuel cell. **Biochemical Engineering Journal**, v. 94, p. 39–44, 2015.

HE, Z. et al. An Upflow Microbial Fuel Cell with an Interior Cathode: Assessment of the Internal Resistance by Impedance Spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 5212–5217, 2006.

HE, Z. et al. Self-Sustained Phototrophic Microbial Fuel Cells Based on the Synergistic Cooperation between Photosynthetic Microorganisms and Heterotrophic Bacteria. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 5, p. 1648–1654, 2009.

HE, Z.; ANGENENT, L. T. Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells. **Electroanalysis**, v. 18, n. 19–20, p. 2009–2015, 2006.

HEIDRICH, E. S.; CURTIS, T. P.; DOLFING, J. Determination of the Internal Chemical Energy of Wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 2, p. 827–832, 15 jan. 2011.

HEILMANN, J.; LOGAN, B. E. Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell. **Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation**, v. 78, n. 5, p. 531–7, maio 2006.

HELDER, M. et al. Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax*. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3541–3547, 2010.

HOOIJMANS, C. M. et al. Determination of growth and coupled nitrification/denitrification by immobilized *Thiosphaera pantotropha* using measurement and modeling of oxygen profiles. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 36, n. 9, p. 931–939, nov. 1990.

HOU, B.; SUN, J.; HU, Y. Effect of enrichment procedures on performance and microbial diversity of microbial fuel cell for Congo red decolorization and electricity generation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 4, p. 1563–1572, 6 maio 2011.

HUANG, L.; LOGAN, B. E. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 80, n. 2, p. 349–55, ago. 2008.

IKRAM, S. et al. Chitosan-Based Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications. In: INAMUDDIN, D.; MOHAMMAD, A.; ASIRI, A. (Eds.). **Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes**. Springer, Cham, 2017. p. 381–398.

FENG, Q. et al. Influence of neutralization in acidic distillery wastewater on direct interspecies electron transfer for methane production in an upflow anaerobic bioelectrochemical reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 27774–27783, 2017.

ISHII, S. et al. Characterization of a filamentous biofilm community established in a cellulose-fed microbial fuel cell. **BMC Microbiology**, v. 8, n. 1, p. 6, 2008.

ISKANDER, S. M. et al. Resource recovery from landfill leachate using bioelectrochemical systems: Opportunities, challenges, and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 201, p. 347–354, 2016.

JACH, T. et al. Application of HADOOP to Store and Process *Big Data* Gathered from an Urban Water Distribution System. **Procedia Engineering**, v. 119, p. 1375–1380, 1 jan. 2015.

JACH, T.; AGIERA, E.; FROELICH, W. Application of HADOOP to

Store and Process *Big Data* Gathered from an Urban Water Distribution System. **Procedia Engineering**, v. 119, p. 1375–1380, 1 jan. 2015.

JACOBSON, K. S.; DREW, D. M.; HE, Z. Efficient salt removal in a continuously operated upflow microbial desalination cell with an air cathode. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 376–380, 2011a.

JACOBSON, K. S.; DREW, D. M.; HE, Z. Use of a Liter-Scale Microbial Desalination Cell As a Platform to Study Bioelectrochemical Desalination with Salt Solution or Artificial Seawater. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 10, p. 4652–4657, 15 maio 2011b.

JADHAV, D. A.; DESHPANDE, P. A.; GHANGREKAR, M. M. Enhancing the performance of single-chambered microbial fuel cell using manganese/palladium and zirconium/palladium composite cathode catalysts. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 568–574, 2017.

JANGIR, Y. et al. Isolation and Characterization of Electrochemically Active Subsurface Delftia and Azonexus Species. **Frontiers in microbiology**, v. 7, p. 756, 2016.

JAYASHREE, C. et al. Treatment of seafood processing wastewater using upflow microbial fuel cell for power generation and identification of bacterial community in anodic biofilm. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p. 351–358, 2016.

JIANG, C. et al. Simultaneous perchlorate and nitrate removal coupled with electricity generation in autotrophic denitrifying biocathode microbial fuel cell. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 783–790, 2017.

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, jan. 2011a.

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, 1 jan. 2011b.

JIANG, D.; LI, B. Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, n. 1–3, p. 31–37, 1 dez. 2009.

JIAYIN-WANG et al. SEINA: A stealthy and effective internal attack in Hadoop systems. International Conference on Computing, Networking and Communications (ICNC). **Proceedings...IEEE**, jan. 2017

JOTHINATHAN, D.; WILSON, R. T. Performance of Paracoccus homiensis DRR-3 in microbial fuel cell with membranes. **International Journal of Ambient Energy**, p. 1–8, 19 maio 2017.

KAGAN, J. et al. Large-Scale Benthic Microbial Fuel Cell Construction, Deployment, and Operation. In: **Biofilms in Bioelectrochemical Systems**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2015. p. 367–392.

KALATHIL, S.; PATIL, S.; PANT, D. Microbial Fuel Cells: Electrode Materials. In: WANDEL, K.; VADGAMA, P. (Eds.). **Encyclopedia of interfacial chemistry: surface science and electrochemistry**. 1th ed. Elsevier, 2017.

KAMILARIS, A.; KARTAKOULLIS, A.; PRENAFETA-BOLDÚ, F. X. A review on the practice of *Big Data* analysis in agriculture. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 143, p. 23–37, 1 dez. 2017.

KAMPFER, P. et al. Description of *Pseudochrobactrum* gen. nov., with the two species *Pseudochrobactrum asaccharolyticum* sp. nov. and *Pseudochrobactrum saccharolyticum* sp. nov. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 56, p. 1823–1829, 2006.

KARRA, U. et al. Performance of plug flow microbial fuel cell (PF-MFC) and complete mixing microbial fuel cell (CM-MFC) for wastewater treatment and power generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5383–5388, 2013.

KARRA, U. et al. Performance evaluation of activated carbon-based electrodes with novel power management system for long-term benthic microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p. 21847–21856, 2014.

KARUBE, I. et al. Continuous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum*. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 444, n. 2, p. 338–343, 24 set. 1976.

KATURI, K. P. et al. Microbial fuel cells meet with external resistance. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2758–2766, 1 fev. 2011.

KAUR, M.; DHALIWAL, G. K. Performance Comparison of Map Reduce and Apache Spark on Hadoop for *Big Data* Analysis www.ijcseonline.org. **International Journal of Computer Sciences and Engineering**, v. 3, n. 11, p. 66–69, 2015.

KHALILI, H.-B.; MOHEBBI-KALHORI, D.; AFARANI, M. S. Microbial fuel cell (MFC) using commercially available unglazed ceramic wares: Low-cost ceramic separators suitable for scale-up. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8233–8241, 2017.

KIELY, P. D. et al. Anodic biofilms in microbial fuel cells harbor low numbers of higher-power-producing bacteria than abundant genera. **Applied Microbiology & Biotechnology**, v. 88, p. 371–380, 2010.

KIM, B. H. et al. Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* IR-1, in the presence of alternative electron acceptors. **Biotechnology Techniques**, v. 13, n. 7, p. 475–478, 1999.

KIM, J. R. et al. Removal of odors from Swine wastewater by using microbial fuel cells. **Applied and environmental microbiology**, v. 74, n. 8, p. 2540–3, abr. 2008.

KIM, K.-Y.; YANG, W.; LOGAN, B. E. Impact of electrode configurations on retention time and domestic wastewater treatment efficiency using microbial fuel cells. **Water Research**, v. 80, p. 41–46, 2015.

KIM, Y.; LOGAN, B. E. Series Assembly of Microbial Desalination Cells Containing Stacked Electrodialysis Cells for Partial or Complete Seawater Desalination. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 13, p. 5840–5845, jul. 2011a.

KIM, Y.; LOGAN, B. E. Hydrogen production from inexhaustible supplies of fresh and salt water using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 39, p. 16176–81, 27 set. 2011b.

KIM, Y.; LOGAN, B. E. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems. **Desalination**, v. 308, p. 115–121, 2013.

KITCHING, M.; BUTLER, R.; MARSILI, E. Microbial bioelectrosynthesis of hydrogen: Current challenges and scale-up. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 96, p. 1–13, 2017.

KIZILET, A. et al. **Biocathode application in microbial fuel cells: Organic matter removal and denitrification**. 2015 IEEE 15th International Conference on Environment and Electrical Engineering (EEEIC). **Proceedings...IEEE**, jun. 2015.

KLEIN, B. Zur Frage liber die elektrischiei Strome in Pilanzen. **Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft**, v. 16, 1898.

KOKABIAN, B. et al. Evaluation of Anammox Biocathode in Microbial Desalination Coupled with Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 410–419, fev. 2018.

KOKABIAN, B.; GHIMIRE, U.; GUDE, V. G. Water deionization with renewable energy production in microalgae - microbial desalination process. **Renewable Energy**, v. 122, p. 354–361, jul. 2018.

KOKABIAN, B.; GUDE, V. . V. G. Sustainable photosynthetic biocathode in microbial desalination cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 958–965, 15 fev. 2015.

KOKABIAN, B.; GUDE, V. G. Photosynthetic microbial desalination cells (PMDCs) for clean energy, water and biomass production. **Environmental Science: Processes & Impacts**, n. 12, dez. 2013.

KORTH, B. et al. A framework for modeling electroactive microbial biofilms performing direct electron transfer. **Bioelectrochemistry**, v. 106, p. 194–206, 2015.

KOTLOSKI, N. J.; GRALNICK, J. A. Flavin Electron Shuttles

Dominate Extracellular Electron Transfer by *Shewanella oneidensis*. **mBio**, v. 4, n. 1, p. e00553-12-e00553-12, 15 jan. 2013.

KRAMER, J. et al. Microbial fuel cell biofilm characterization with thermogravimetric analysis on bare and polyethyleneimine surface modified carbon foam anodes. **Journal of Power Sources**, v. 210, p. 122–128, jul. 2012.

KUMRU, M. et al. Study of azo dye decolorization and determination of cathode microorganism profile in air-cathode microbial fuel cells. **Environmental Technology**, v. 33, n. 18, p. 2167–2175, set. 2012.

KUNE, R. et al. The anatomy of *Big Data* computing. **Software: Practice and Experience**, v. 46, n. 1, p. 79–105, jan. 2016.

LAMBERG, P.; BREN, K. L. Extracellular Electron Transfer on Sticky Paper Electrodes: Carbon Paste Paper Anode for Microbial Fuel Cells. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 5, p. 895–898, 11 nov. 2016.

LAY, C.-H.; KOKKO, M. E.; PUHAKKA, J. A. Power generation in fed-batch and continuous up-flow microbial fuel cell from synthetic wastewater. **Energy**, v. 91, p. 235–241, 2015.

LEE, L. Y. et al. Two-stage SBR for treatment of oil refinery wastewater. **Water science and technology**, v. 50, n. 10, p. 243–9, 2004.

LEFEBVRE, O. et al. T-RFLP reveals high β -Proteobacteria diversity in microbial fuel cells enriched with domestic wastewater. **Journal of Applied Microbiology**, v. 109, n. 3, p. 839–850, set. 2010.

LEFEBVRE, O.; AL-MAMUN, A.; NG, H. Y. A microbial fuel cell equipped with a biocathode for organic removal and denitrification. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 8, p. 881–885, 2008.

LEWANDOWSKI, Z.; BEYENAL, H. (EDS.). **Fundamentals of Biofilm Research**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

LEWIS, K. Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms, IV. Biochemical Fuel Cells. **Bacteriological Reviews**, v. 30, n. 1, p. 101–113, 1966.

LI, B. et al. Electricity Generation Performance of Microbial Fuel Cell Embedded in Anaerobic-Anoxic-Oxic Wastewater Treatment Process. **Journal of Biosciences and Medicines**, v. 3, n. 3, p. 32–37, 2015.

LI, H. et al. Pilot-scale benthic microbial electrochemical system (BMES) for the bioremediation of polluted river sediment. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 430–437, 2017.

LI, W.-W.; YU, H.-Q. Stimulating sediment bioremediation with benthic microbial fuel cells. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 1, p. 1–12, 2015.

LI, W.-W.; YU, H.-Q.; HE, Z. Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 3, p. 911–924, 2014.

LI, X. et al. Microbial diversity and community distribution in different functional zones of continuous aerobic–anaerobic coupled process for sludge in situ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 74–81, 1 dez. 2014.

LI, X. et al. Enhanced biodegradation of aged petroleum hydrocarbons in soils by glucose addition in microbial fuel cells. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 1, p. 267–275, 1 jan. 2016a.

LI, Y. et al. Energy-positive nitrogen removal using the integrated short-cut nitrification and autotrophic denitrification microbial fuel cells (MFCs). **Applied Energy**, v. 163, p. 352–360, 2016b.

LIANG, F.-Y.; DENG, H.; ZHAO, F. Sulfur Pollutants Treatment Using Microbial Fuel Cells from Perspectives of Electrochemistry and Microbiology. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 1133–1139, 2013.

LIANG, Y. et al. A high-performance photo-microbial desalination cell. **Electrochimica Acta**, v. 202, p. 197–202, 2016.

LIMA JR., W. *Big Data*, Jornalismo Computacional e Data Journalism: estrutura, pensamento e prática profissional na Web de dados. **Estudos em Comunicação**, n. 12, p. 2017–222, 2012.

LIU, H.; RAMNARAYANAN, R.; LOGAN, B. E. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 7, p. 2281–2285, 2004.

LIU, R. et al. Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 224–233, 2017a.

LIU, R. et al. Microbial community dynamics in a pilot-scale MFC-AA/O system treating domestic sewage. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 439–447, 2017b.

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

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

LOGAN, B. E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. **Nature Reviews Microbiology**, v. 7, n. 5, p. 375–381, 30 maio 2009.

LOGAN, B. E. microbial fuel cell-based technologies Ethanol versus H₂ from Glucose. **Production**, p. 1665–1671, 2010.

LOGAN, B. E. et al. Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 2, n. 8, p. 206–214, 11 ago. 2015.

LOGAN, B. E. ; RABAEY, K. Conversion of wastes into

bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. **Science**, v. 337, n. 6095, p. 686–690, 2012.

LOGAN, B. E.; ELIMELECH, M. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. **Nature**, v. 488, n. 7411, p. 313–319, 15 ago. 2012.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. **Trends in Microbiology**, v. 14, n. 12, p. 512–518, 2006.

LOHNER, S. T. et al. Hydrogenase-independent uptake and metabolism of electrons by the archaeon *Methanococcus maripaludis*. **The ISME journal**, v. 8, n. 8, p. 1673–81, ago. 2014.

LONG, D. et al. Determination of the accumulation, spatial distribution and reduction of Cr in unsaturated *Pseudochrobactrum saccharolyticum* LY10 biofilms by X-ray fluorescence and absorption methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 763–770, 15 nov. 2015.

LOVLEY, D. R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. **Nature Reviews Microbiology**, v. 4, n. 7, p. 497–508, jul. 2006.

LOVLEY, D. R. Powering microbes with electricity: direct electron transfer from electrodes to microbes. **Environmental Microbiology Reports**, v. 3, n. 1, p. 27–35, fev. 2011.

LOVLEY, D. R.; NEVIN, K. P. A shift in the current: new applications and concepts for microbe-electrode electron exchange. **Current opinion in biotechnology**, v. 22, n. 3, p. 441–8, jun. 2011.

LOVLEY, D. R.; PHILLIPS, E. J. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. **Applied and environmental microbiology**, v. 54, n. 6, p. 1472–80, jun. 1988.

LU, L. et al. Microbial Electrolytic Carbon Capture for Carbon Negative and Energy Positive Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 13, p. 8193–8201, 7 jul. 2015.

LUCAS, S. D. M. et al. Energy recovery from agro-industrial wastewaters through biohydrogen production: Kinetic evaluation and technological feasibility. **Renewable Energy**, v. 75, p. 496–504, 2015.

LUO, H. et al. Phenol degradation in microbial fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2, p. 259–264, 2009.

LUO, H. et al. Microbial desalination cells for improved performance in wastewater treatment, electricity production, and desalination. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 60–66, 2012.

LUO, H. et al. Microbial desalination cells for improved performance in wastewater treatment, electricity production, and desalination. **Bioresource Technology**, v. 43, n. 3, p. 60–66, 2016.

LUO, H.; JENKINS, P. E.; REN, Z. Concurrent Desalination and Hydrogen Generation Using Microbial Electrolysis and Desalination Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 1, p. 340–344, 1 jan. 2011.

LUO, H.; XU, P.; REN, Z. Long-term performance and characterization of microbial desalination cells in treating domestic wastewater. **Bioresource technology**, v. 120, p. 187–93, set. 2012.

LUO, X. et al. Methane production in microbial reverse-electrodialysis methanogenesis cells (MRMCs) using thermolytic solutions. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 15, p. 8911–8, 2014.

LYON, D. Y. et al. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. **Bioelectrochemistry**, v. 78, n. 1, p. 2–7, 2010.

MAJUMDER, D. et al. Electricity Generation and Wastewater Treatment of Oil Refinery in Microbial Fuel Cells Using *Pseudomonas putida*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 9, p. 16772–16786, 22 set. 2014.

MALIK, S. et al. A self-assembling self-repairing microbial photoelectrochemical solar cell. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 3, p. 292, 2009.

MAO, Z.; YU, C.; XIN, L. Enhancement of phenol biodegradation by *Pseudochrobactrum* sp. through ultraviolet-induced mutation. **International journal of molecular sciences**, v. 16, n. 4, p. 7320–33, 1 abr. 2015.

MARSILI, E. et al. *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 10, p. 3968–73, 11 mar. 2008.

MD KHUDZARI, J.; TARTAKOVSKY, B.; RAGHAVAN, G. S. V. Effect of C/N ratio and salinity on power generation in compost microbial fuel cells. **Waste Management**, v. 48, p. 135–142, 1 fev. 2016.

MEHANNA, M. et al. Using microbial desalination cells to reduce water salinity prior to reverse osmosis. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 8, p. 1114, 2010a.

MEHANNA, M. et al. Microbial Electrodialysis Cell for Simultaneous Water Desalination and Hydrogen Gas Production. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 24, p. 9578–9583, 15 dez. 2010b.

MENG, F. et al. Bioelectrochemical desalination and electricity generation in microbial desalination cell with dewatered sludge as fuel. **Bioresource Technology**, v. 157, p. 120–126, 1 abr. 2014.

MENG, F. et al. Bioelectricity generation and dewatered sludge degradation in microbial capacitive desalination cell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 6, p. 5159–5167, 18 fev. 2017.

MENON, B. B. et al. Halothiobacillus neapolitanus Carboxysomes Sequester Heterologous and Chimeric RubisCO Species. **PLoS ONE**, v. 3, n. 10, p. e3570, 30 out. 2008.

MICHELS, C.; PERAZZOLI, S.; M. SOARES, H. Inhibition of an enriched culture of ammonia oxidizing bacteria by two different nanoparticles: Silver and magnetite. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 995–1002, maio 2017.

MIRRE, R. C.; YOKOYAMA, L.; PESSOA, F. L. P. Reúso de efluentes industriais em refinarias de petróleo usando o método DFA para sistemas regenerativos. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 6, n. 3, p. 127–151, 2011.

MOHAN, Y.; MANOJ MUTHU KUMAR, S.; DAS, D. Electricity generation using microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 1, p. 423–426, 2008.

MOLOGNONI, D. et al. Reducing start-up time and minimizing energy losses of Microbial Fuel Cells using Maximum Power Point Tracking strategy. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 403–411, 10 dez. 2014.

MOLOGNONI, D. et al. Multiparametric control for enhanced biofilm selection in microbial fuel cells. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1720–1727, jun. 2016.

MOLOGNONI, D. et al. Industrial wastewater treatment with a bioelectrochemical process: assessment of depuration efficiency and energy production. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 1, p. 134–144, 17 jan. 2018.

MONZON, O. et al. Microbial fuel cell fed by Barnett Shale produced water: Power production by hypersaline autochthonous bacteria and coupling to a desalination unit. **Biochemical Engineering Journal**, v. 117, p. 87–91, 15 jan. 2017.

MOOK, W. T. et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. **Desalination**, v. 285, p. 1–13, jan. 2012.

MOQSUD, M. A. et al. Compost in plant microbial fuel cell for bioelectricity generation. **Waste Management**, v. 36, p. 63–69, 2015.

MOREL, A. et al. Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate. **Bioresource technology**, v. 118, p. 43–8, ago. 2012.

MORITA, M. et al. Potential for direct interspecies electron transfer in methanogenic wastewater digester aggregates. **mBio**, v. 2, n. 4, p. e00159-11, 1 set. 2011.

MUSTAKEEM. Electrode materials for microbial fuel cells: nanomaterial approach. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**,

v. 4, n. 4, p. 22, 5 dez. 2015.

NAM, J.-Y. et al. Hydrogen Generation in Microbial Reverse-Electrodialysis Electrolysis Cells Using a Heat-Regenerated Salt Solution. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 9, p. 5240–5246, maio 2012.

NANCHARAI AH, Y. V. V.; VENKATA MOHAN, S.; LENS, P. N. L. N. L. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 173–185, set. 2016.

NANCHARAI AH, Y. V.; MOHAN, S. V.; LENS, P. N. L. Bioresource Technology Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems : A review. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 102–114, 2015.

NELSON, D. L.; COX, M. M.; LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

NEOPROSPECTA MICROBIOME TECHNOLOGIES. **Diagnóstico microbiológico digital**. Disponível em: <<https://neoprospecta.com>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

NEVIN, K. P. et al. Electrosynthesis of organic compounds from carbon dioxide is catalyzed by a diversity of acetogenic microorganisms. **Applied and environmental microbiology**, v. 77, n. 9, p. 2882–6, maio 2011.

NIESSEN, J.; SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F. Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation – a bacterial fuel cell operating on starch. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 9, p. 955–958, 1 set. 2004.

NIGGEMANN, O. et al. Data-Driven Monitoring of Cyber-Physical Systems Leveraging on *Big Data* and the Internet-of-Things for Diagnosis and Control. 26th International Workshop on Principles of Diagnosis. **Proceedings...**Paris: 2015.

NIMJE, V. R. et al. Stable and high energy generation by a strain of *Bacillus subtilis* in a microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 258–263, 15 maio 2009.

NIMJE, V. R. et al. Comparative bioelectricity production from various wastewaters in microbial fuel cells using mixed cultures and a pure strain of *Shewanella oneidensis*. **Bioresource technology**, v. 104, p. 315–23, jan. 2012.

OH, S.-E.; LOGAN, B. E. Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, p. 11–17, 2007.

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.

ORTEGA-MARTÍNEZ, A. C. et al. A review of biocathodes and

enrichment strategies of electrochemically active bacteria for enhanced bioelectricity generation in microbial fuel cells. **Journal of Biotechnology**, v. 150, p. 144–145, nov. 2010.

OUSSOUS, A. et al. *Big Data* technologies: A survey. **Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences**, 12 jun. 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.

PATIL, S. A. et al. Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5132–5139, 2009.

PENG, S. et al. Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage. **Nano Energy**, v. 22, p. 361–395, 2016.

PERAZZOLI, S. et al. Biological fuel cells produce bioelectricity with in situ brackish water purification. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 2, p. 301–309, 5 jul. 2018.

PERAZZOLI, S. et al. Brackish Water Treatment And Simultaneous Electricity Generation Driven By Microbial Desalination Cells. 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. **Proceedings...** Florianópolis: IWA, 2017

PETER AELTERMAN et al. Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells. 2006.

PING, Q.; HE, Z. Improving the flexibility of microbial desalination cells through spatially decoupling anode and cathode. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 304–310, 2013.

PINTO, R. P. et al. The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1571–1578, 2011.

POTTER, M. C. On the difference of potential due to the vital activity of microorganisms. **Proceedings of the Durham University Philosophy Society**, v. 3, p. 245–249, 1910.

POTTER, M. C. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. v. 84, n. 571, p. 260–276, 14 set. 1911.

PUIG, S. et al. Autotrophic nitrite removal in the cathode of microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 6, p. 4462–4467, 1 mar. 2011.

PUSHKAR, P.; MUNGRAY, A. K. Real textile and domestic wastewater treatment by novel cross-linked microbial fuel cell (CMFC) reactor. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 15, p. 6747–6760, 27 mar. 2016.

QIAN, F.; WANG, G.; LI, Y. Solar-Driven Microbial Photoelectrochemical Cells with a Nanowire Photocathode. **Nano Letters**, v. 10, n. 11, p. 4686–4691, 10 nov. 2010.

QIAO, Y.-J. et al. Biofilm promoted current generation of *Pseudomonas aeruginosa* microbial fuel cell via improving the interfacial redox reaction of phenazines. **Bioelectrochemistry**, v. 117, p. 34–39, 1 out. 2017a.

QIAO, Y. et al. Direct electrochemistry and electrocatalytic mechanism of evolved *Escherichia coli* cells in microbial fuel cells. **Chemical Communications**, v. 0, n. 11, p. 1290, 7 mar. 2008.

QIAO, Y. Y.-J. et al. Biofilm promoted current generation of *Pseudomonas aeruginosa* microbial fuel cell via improving the interfacial redox reaction of phenazines. **Bioelectrochemistry**, v. 117, p. 34–39, 1 out. 2017b.

QU, Y. et al. Simultaneous water desalination and electricity generation in a microbial desalination cell with electrolyte recirculation for pH control. **Bioresource Technology**, v. 106, p. 89–94, 2012.

RABAEY, K. et al. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. **Applied and environmental microbiology**, v. 70, n. 9, p. 5373–82, 1 set. 2004.

RABAEY, K. et al. Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 20, p. 8077–8082, 2005.

RABAEY, K. et al. Microbial Fuel Cells for Sulfide Removal. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 17, p. 5218–5224, 2006.

RABAEY, K.; ROZENDAL, R. A. Microbial electrosynthesis — revisiting the electrical route for microbial production. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n. 10, p. 706–716, 16 out. 2010.

RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 291–298, 2005.

RAGO, L. et al. 2-Bromoethanesulfonate degradation in bioelectrochemical systems. **Bioelectrochemistry**, v. 105, p. 44–49, 1 out. 2015.

RECIO-GARRIDO, D.; PERRIER, M.; TARTAKOVSKY, B. Modeling, optimization and control of bioelectrochemical systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 180–190, 2016.

REGUERA, G. et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. **Nature**, v. 435, n. 7045, p. 1098–1101, 23 jun. 2005.

REGUERA, G. et al. Biofilm and Nanowire Production Leads to Increased Current in *Geobacter sulfurreducens* Fuel Cells. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 11, p. 7345–7348, 1 nov. 2006.

REN, L. et al. Treatability studies on different refinery wastewater samples using high-throughput microbial electrolysis cells (MECs). **Bioresource technology**, v. 136, p. 322–8, maio 2013.

REN, L.; AHN, Y.; LOGAN, B. E. A Two-Stage Microbial Fuel Cell and Anaerobic Fluidized Bed Membrane Bioreactor (MFC-AFMBR) System for Effective Domestic Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 7, p. 4199–4206, abr. 2014.

REN, Z. et al. Characterization of Microbial Fuel Cells at Microbially and Electrochemically Meaningful Time scales. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 6, p. 2435–2441, 15 mar. 2011.

REYES-ORTIZ, J. L.; ONETO, L.; ANGUITA, D. *Big Data Analytics in the Cloud: Spark on Hadoop vs MPI/OpenMP on Beowulf*. **Procedia Computer Science**, v. 53, p. 121–130, 1 jan. 2015.

RHOADS, A.; BEYENAL, H.; LEWANDOWSKI, Z. Microbial Fuel Cell using Anaerobic Respiration as an Anodic Reaction and Biomineralized Manganese as a Cathodic Reactant. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 12, p. 4666–4671, 2005.

RINALDI, A. et al. Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 4, p. 417, 16 set. 2008.

RISMANI-YAZDI, H. et al. Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 2, p. 683–694, jun. 2008.

RISMANI-YAZDI, H. et al. Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 278–283, jan. 2011.

RITTMANN, B. E.; KRAJMALNIK-BROWN, R.; HALDEN, R. U. Pre-genomic, genomic and post-genomic study of microbial communities involved in bioenergy. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 8, p. 604–612, 7 ago. 2008.

RODRÍGUEZ ARREDONDO, M. et al. Bioelectrochemical systems for nitrogen removal and recovery from wastewater. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 1, n. 1, p. 22–33, 19 jan. 2015.

ROSENBAUM, M.; HE, Z.; ANGENENT, L. T. Light energy to bioelectricity: photosynthetic microbial fuel cells. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 21, n. 3, p. 259–264, 2010.

ROSENBAUM, M.; SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F. In Situ Electrooxidation of Photobiological Hydrogen in a Photobioelectrochemical Fuel Cell Based on Rhodobacter sphaeroides. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6328–6333, 2005.

ROTARU, A.-E. et al. Direct interspecies electron transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri*. **Applied and**

environmental microbiology, v. 80, n. 15, p. 4599–605, 1 ago. 2014.

ROZENDAL, R. A. et al. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 12, p. 1632–1640, 2006.

ROZENDAL, R. A. et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 8, p. 450–459, 2008a.

ROZENDAL, R. A. et al. Hydrogen Production with a Microbial Biocathode. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 2, p. 629–634, jan. 2008b.

SABA, B. et al. Characterization and performance of anodic mixed culture biofilms in submersed microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 113, p. 79–84, 2016.

SABA, B. et al. Simultaneous Power Generation and Desalination of Microbial Desalination Cells Using *Nannochloropsis salina* (Marine Algae) Versus Potassium Ferricyanide as Catholytes. **Environmental Engineering Science**, v. 34, n. 3, p. 185–196, mar. 2017.

SAEED, H. M. et al. Microbial desalination cell technology: A review and a case study. **Desalination**, v. 359, p. 1–13, 2015.

SALAR-GARCÍA, M. J. et al. Electricity production from human urine in ceramic microbial fuel cells with alternative non-fluorinated polymer binders for cathode construction. **Separation and Purification Technology**, v. 187, p. 436–442, 31 out. 2017.

SANTORO, C. et al. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 225–244, 2017.

SARATALE, G. D. et al. A comprehensive overview on electro-active biofilms, role of exoelectrogens and their microbial niches in microbial fuel cells (MFCs). **Chemosphere**, v. 178, p. 534–547, 2017a.

SARATALE, R. et al. Bioelectrochemical systems using microalgae – A concise research update. **Chemosphere**, v. 177, p. 35–43, 1 jun. 2017b.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 3, p. 1627–1639, 1964.

SCHMIDT, I.; VAN SPANNING, R. J. M.; JETTEN, M. S. M. Denitrification and ammonia oxidation by *Nitrosomonas europaea* wild-type, and NirK- and NorB-deficient mutants. **Microbiology**, v. 150, n. 12, p. 4107–4114, 1 dez. 2004.

SCHRÖDER, U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 21, p. 2619–2629, 2007.

SEWSYNKER, Y.; KANA, E. B. G.; LATEEF, A. Modelling of biohydrogen generation in microbial electrolysis cells (MECs) using a

committee of artificial neural networks (ANNs). **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 29, n. 6, p. 1208–1215, 2 nov. 2015.

SHARIATI, S. R. P. et al. The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7692–7699, 2011.

SHEHAB, N. A. et al. Enhanced water desalination efficiency in an air-cathode stacked microbial electrodeionization cell (SMEDIC). **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 364–370, 2014.

SHYAM, R. et al. Apache Spark a *Big Data* Analytics Platform for Smart Grid. **Procedia Technology**, v. 21, p. 171–178, 1 jan. 2015.

SIEGERT, M. et al. The presence of hydrogenotrophic methanogens in the inoculum improves methane gas production in microbial electrolysis cells. **Frontiers in microbiology**, v. 5, p. 778, 2014.

SINGH, V.; MITTAL, A. K. Performance aspects of *Paracoccus pantotrophus* treating urban solid waste leachate. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 10–12, p. 2474–2479, fev. 2013.

SIRKIÄ, J. et al. Data utilization at finnish water and wastewater utilities: Current practices vs. state of the art. **Utilities Policy**, v. 45, p. 69–75, 1 abr. 2017.

SKOOG, D. A. et al. (EDS.). **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2014.

SLEUTELS, T. H. J. A. et al. Bioelectrochemical Systems: An Outlook for Practical Applications. **ChemSusChem**, v. 5, n. 6, p. 1012–1019, jun. 2012.

SONAWANE, J. M. et al. Recent advances in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 90, p. 558–576, 15 abr. 2017.

SOTRES, A. et al. Nitrogen removal in a two-chambered microbial fuel cell: Establishment of a nitrifying-denitrifying microbial community on an intermittent aerated cathode. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 905–916, 2016.

SRINIVASAN, V.; WEINRICH, J.; BUTLER, C. Nitrite accumulation in a denitrifying biocathode microbial fuel cell. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 2, n. 2, p. 344–352, 21 mar. 2016.

STOLL, Z. A. et al. Shale gas produced water treatment using innovative microbial capacitive desalination cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 847–855, 11 fev. 2015.

STRIK, D. P. B. T. B. et al. Renewable sustainable biocatalyzed electricity production in a photosynthetic algal microbial fuel cell (PAMFC). **Applied microbiology and biotechnology**, v. 81, n. 4, p. 659–68, dez. 2008.

STRIK, D. P. B. T. B.; HAMELERS, H. V. M.; BUISMAN, C. J. N. Solar Energy Powered Microbial Fuel Cell with a Reversible Bioelectrode. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 1, p. 532–537, jan. 2010.

SUN, Y. et al. Microbial community analysis in biocathode microbial fuel cells packed with different materials. **AMB Express**, v. 2, n. 1, p. 21, 29 mar. 2012.

SUN, Y.; DE VOS, P.; WILLEMS, A. Nitrogen assimilation in denitrifier *Bacillus azotoformans* LMG 9581T. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 110, n. 12, p. 1613–1626, 19 dez. 2017.

SUND, C. J. et al. Effect of electron mediators on current generation and fermentation in a microbial fuel cell. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 3, p. 561–568, 17 ago. 2007.

TANAKA, K.; VEGA, C. A.; TAMAMUSHI, R. Mediating effects of ferric chelate compounds in microbial fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 156, p. 135–143, 1983.

TANG, J. et al. In situ formation of graphene layers on graphite surfaces for efficient anodes of microbial fuel cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 71, p. 387–395, 2015a.

TANG, N. et al. A Self-Sustainable Power Management System for Reliable Power Scaling Up of Sediment Microbial Fuel Cells. **IEEE Transactions on Power Electronics**, v. 30, n. 9, p. 4626–4632, set. 2015b.

TANG, R. et al. Biocathode denitrification of coke wastewater effluent from an industrial aeration tank: Effect of long-term adaptation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 125, p. 151–160, 15 set. 2017.

TAO, H. C. et al. Removal of copper from aqueous solution by electrodeposition in cathode chamber of microbial fuel cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1–2, p. 186–192, 2011.

THOMPSON, K.; KADIYALA, R. Leveraging *Big Data* to Improve Water System Operations. **Procedia Engineering**, v. 89, p. 467–472, 1 jan. 2014.

THORNE, R. et al. Porous ceramic anode materials for photo-microbial fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 44, p. 18055, 2011.

TIMMERS, R. A. et al. Long-term performance of a plant microbial fuel cell with *Spartina anglica*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 86, n. 3, p. 973–981, 2 abr. 2010.

TONG, Y. **Development of Novel Bioelectrochemical Systems for in Situ Nitrate Removal from Groundwater**. Master Thesis, University of Wisconsin-Milwaukee, 2013, 312 p.

TORRES, C. I. et al. A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria. **FEMS microbiology reviews**, v. 34, n.

1, p. 3–17, jan. 2010.

TRAPERO, J. et al. Is microbial fuel cell technology ready? An economic answer towards industrial commercialization. **Applied Energy**, v. 185, p. 698–707, 1 jan. 2017.

TURSUN, H. et al. Carbon Material Optimized Biocathode for Improving Microbial Fuel Cell Performance. **Frontiers in microbiology**, v. 7, p. 6, 2016.

UNESCO. **Water for a Sustainable World**. Paris, 2015.

VAGHARI, H. et al. Recent advances in application of chitosan in fuel cells. **Sustainable Chemical Processes**, v. 1, n. 1, p. 16, 2013.

VAN EERTEN-JANSEN, M. C. A. A. et al. Bioelectrochemical Production of Caproate and Caprylate from Acetate by Mixed Cultures. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 5, p. 513–518, 6 maio 2013.

VIERO, A. F. et al. The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1, p. 223–230, 2008.

VILAJELIU-PONS, A. et al. External Resistances Applied to MFC Affect Core Microbiome and Swine Manure Treatment Efficiencies. **PLoS ONE**, v. 11, n. 10, 2016a.

VILAJELIU-PONS, A. et al. External Resistances Applied to MFC Affect Core Microbiome and Swine Manure Treatment Efficiencies. **PLOS ONE**, v. 11, n. 10, p. e0164044, 4 out. 2016b.

VILAJELIU-PONS, A. **Carbon and nitrogen treatment in industrial wastewaters using bioelectrochemical systems**. [s.l.] Universitat de Girona, 2017.

VIRDIS, B. et al. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 3013–3024, jun. 2008.

VIRDIS, B. et al. Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells. **Water Research**, v. 44, n. 9, p. 2970–2980, 2010.

VOGEL, A. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

WANG, G. et al. Novel resolution-contrast method employed for investigating electron transfer mechanism of the mixed bacteria microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11614–11621, 20 abr. 2017a.

WANG, H. **Solar-Driven Microbial Photoelectrochemical System for Energy Conversion**. PhD Thesis, University of California, 2015, 147 p.

WANG, J. et al. Nitrate removal and bioenergy production in constructed wetland coupled with microbial fuel cell: Establishment of electrochemically active bacteria community on anode. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 358–365, 2016.

WANG, J. et al. Simultaneous degradation of tetracycline by a microbial fuel cell and its toxicity evaluation by zebrafish. **RSC Advances**, v. 7, n. 70, p. 44226–44233, 14 set. 2017b.

WANG, X. et al. Sequestration of CO₂ discharged from anode by algal cathode in microbial carbon capture cells (MCCs). **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 12, p. 2639–2643, 2010.

WANG, Y.-K. et al. In situ utilization of generated electricity for nutrient recovery in urine treatment using a selective electrodialysis membrane bioreactor. **Chemical Engineering Science**, 2017c.

WANG, Y.-Q. et al. Novelty developed three-dimensional carbon scaffold anodes from polyacrylonitrile for microbial fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 9, p. 5110–5118, 2015.

WANG, Y.; QIAN, P.-Y. Conservative Fragments in Bacterial 16S rRNA Genes and Primer Design for 16S Ribosomal DNA Amplicons in Metagenomic Studies. **PLoS ONE**, v. 4, n. 10, p. e7401, 9 out. 2009.

WATSON, V. J.; HATZELL, M.; LOGAN, B. E. Hydrogen production from continuous flow, microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells treating fermentation wastewater. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 51–56, 2015.

WATSON, V. J.; LOGAN, B. E. Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. . 2011, p. 54–56.

WEELINK, S. A. B. et al. Isolation and characterization of Alicyclophilus denitrificans strain BC, which grows on benzene with chlorate as the electron acceptor. **Applied and environmental microbiology**, v. 74, n. 21, p. 6672–81, nov. 2008.

WEI, L.; HAN, H.; SHEN, J. Effects of cathodic electron acceptors and potassium ferricyanide concentrations on the performance of microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12980–12986, 1 set. 2012.

WEI, Y. et al. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4453–4467, 2003.

WEN, Q. et al. Using bacterial catalyst in the cathode of microbial desalination cell to improve wastewater treatment and desalination. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 108–113, 1 dez. 2012.

WENZEL, J. et al. Microbial fuel cell coupled to biohydrogen reactor: a feasible technology to increase energy yield from cheese whey. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, n. 6, p. 807–819, 20 jun. 2017.

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.

WIESMANN, U.; CHOI, I. S.; DOMBROWSKI, E.-M. **Fundamentals of biological wastewater treatment**. Wiley-VCH, 2007.

WINFIELD, J. et al. A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 296–303, 1 set. 2016.

WWAP. **The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**. Paris: 2015. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

XAFENIAS, N.; ZHANG, Y.; BANKS, C. J. Enhanced performance of hexavalent chromium reducing cathodes in the presence of *Shewanella oneidensis* MR-1 and lactate. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 4512–4520, 2013.

XIAO, L. et al. Integrated Photo-Bioelectrochemical System for Contaminants Removal and Bioenergy Production. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 20, p. 11459–11466, 16 out. 2012.

XIAO, L. et al. Wastewater treatment and microbial communities in an integrated photo-bioelectrochemical system affected by different wastewater algal inocula. **Algal Research**, v. 12, p. 446–454, 2015a.

XIAO, Y. et al. Pyrosequencing Reveals a Core Community of Anodic Bacterial Biofilms in Bioelectrochemical Systems from China. **Frontiers in microbiology**, v. 6, p. 1410, 2015b.

XIAO, Y. et al. Bacterial Community Structure of Autotrophic Denitrification Biocathode by 454 Pyrosequencing of the 16S rRNA Gene. **Microbial Ecology**, v. 69, n. 3, p. 492–499, 12 abr. 2015c.

XIAO, Z. et al. Enhanced denitrification of *Pseudomonas stutzeri* by a bioelectrochemical system assisted with solid-phase humin. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 122, n. 1, p. 85–91, 2016.

XING, W. et al. Stable-isotope probing reveals activity and function of autotrophic and heterotrophic denitrifiers in nitrate removal from organic-limited wastewater. **Environmental Science & Technology**, p. acs.est.8b01993, 14 jun. 2018.

XU, B.; GE, Z.; HE, Z. Sediment microbial fuel cells for wastewater treatment: challenges and opportunities. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 1, n. 3, p. 279–284, 2015.

XU, J. et al. In-line and selective phase separation of medium-chain carboxylic acids using membrane electrolysis. **Chemical Communications**, v. 51, n. 31, p. 6847–6850, 2015.

YANG, G.-Q. et al. *Thauera humireducens* sp. nov., a humus-reducing bacterium isolated from a microbial fuel cell. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 63, p. 873–878, 2013.

YANG, Q.; ZHAO, H.; LIANG, H. Denitrification of overlying water by microbial electrochemical snorkel. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 512–514, 2015.

YANG, S.; DU, F.; LIU, H. Characterization of mixed-culture

biofilms established in microbial fuel cells. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 531–537, nov. 2012.

YANG, W. et al. Granulation of sulfur-oxidizing bacteria for autotrophic denitrification. **Water Research**, v. 104, p. 507–519, 1 nov. 2016.

YANG, Y. et al. Differential biofilms characteristics of *Shewanella decolorationis* microbial fuel cells under open and closed circuit conditions. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7093–7098, jul. 2011.

YASRI, N. G.; NAKHLA, G. The performance of 3-D graphite doped anodes in microbial electrolysis cells. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 579–588, 2017.

YE, Z. et al. Continuous electricity generation with piggery wastewater treatment using an anaerobic baffled stacking microbial fuel cell. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 8, p. 2079–2087, 21 ago. 2015.

YOGANATHAN, K.; GANESH, P. Electrogenicity assessment of *Bacillus subtilis* and *Bacillus megaterium* using Microbial Fuel Cell technology. **International Journal of Applied Research**, v. 1, n. 13, p. 435–438, 2015.

YOUNG, B.; LAE-JUNG, I.; HYUN-PARK, D. Enrichment of CO₂-Fixing Bacteria in Cylinder-Type Electrochemical Bioreactor with Built-In Anode Compartment. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 21, n. 6, p. 590–598, 2011.

YUAN, L. et al. Capacitive deionization coupled with microbial fuel cells to desalinate low-concentration salt water. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 735–738, 2012.

ZDRADEK, C. P. **Seleção de linhagens oxidadoras de amônio e remoção de nitrogênio via nitrito em reator descontínuo alimentado (SBR), sob condições de limitação de oxigênio**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2005.

ZHANG, B. et al. Investigation and optimization of the novel UASB–MFC integrated system for sulfate removal and bioelectricity generation using the response surface methodology (RSM). **Bioresource Technology**, v. 124, p. 1–7, 2012a.

ZHANG, B. et al. Enhancement of bacterial denitrification for nitrate removal in groundwater with electrical stimulation from microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 423–429, 2014.

ZHANG, B.; HE, Z. Integrated salinity reduction and water recovery in an osmotic microbial desalination cell. **RSC Advances**, v. 2, n. 8, p. 3265, 2012a.

ZHANG, B.; HE, Z. Improving water desalination by hydraulically coupling an osmotic microbial fuel cell with a microbial desalination cell.

Journal of Membrane Science, v. 441, p. 18–24, 2013.

ZHANG, E. et al. Durability and regeneration of activated carbon air-cathodes in long-term operated microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 360, p. 21–27, 31 ago. 2017a.

ZHANG, F. et al. Microbial desalination cells with ion exchange resin packed to enhance desalination at low salt concentration. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, p. 28–33, 1 nov. 2012b.

ZHANG, F.; BRASTAD, K. S.; HE, Z. Integrating Forward Osmosis into Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment, Water Extraction and Bioelectricity Generation. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 15, p. 6690–6696, ago. 2011.

ZHANG, F.; HE, Z. Integrated organic and nitrogen removal with electricity generation in a tubular dual-cathode microbial fuel cell. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 2146–2151, 2012b.

ZHANG, F.; HE, Z. Scaling up microbial desalination cell system with a post-aerobic process for simultaneous wastewater treatment and seawater desalination. **Desalination**, v. 360, p. 28–34, 2015.

ZHANG, G.; JIAO, Y.; LEE, D.-J. A lab-scale anoxic/oxic-bioelectrochemical reactor for leachate treatments. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 97–105, 1 jun. 2015.

ZHANG, G.; JIAO, Y.; LEE, D.-J. Leachate treatment using anoxic/oxic-bioelectrochemical reactor with intermittent aeration. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 401–406, 2016.

ZHANG, H. et al. Effects of the presence of sheet iron in freshwater sediment on the performance of a sediment microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16566–16571, 2015.

ZHANG, H. et al. Analysis of long-term performance and microbial community structure in bio-cathode microbial desalination cells. **Environmental science and pollution research international**, v. 23, n. 6, p. 5931–40, mar. 2016a.

ZHANG, H. et al. Analysis of long-term performance and microbial community structure in bio-cathode microbial desalination cells. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5931–5940, 23 mar. 2016b.

ZHANG, J.; ZHANG, Y.; QUAN, X. Electricity assisted anaerobic treatment of salinity wastewater and its effects on microbial communities. **Water Research**, v. 46, n. 11, p. 3535–3543, 1 jul. 2012.

ZHANG, L. et al. Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 15, p. 6029–6035, 1 ago. 2011.

ZHANG, Y. et al. Accelerating anodic biofilms formation and electron transfer in microbial fuel cells: Role of anionic biosurfactants and

mechanism. **Bioelectrochemistry**, v. 117, p. 48–56, 1 out. 2017b.

ZHANG, Y.; ANGELIDAKI, I. Innovative self-powered submersible microbial electrolysis cell (SMEC) for biohydrogen production from anaerobic reactors. **Water Research**, v. 46, n. 8, p. 2727–2736, 2012.

ZHANG, Y.; ANGELIDAKI, I. A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination–denitrification cell (SMDDC). **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1827–1836, 2013a.

ZHANG, Y.; ANGELIDAKI, I. A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination–denitrification cell (SMDDC). **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1827–1836, abr. 2013b.

ZHANG, Y.; ANGELIDAKI, I. Submersible microbial desalination cell for simultaneous ammonia recovery and electricity production from anaerobic reactors containing high levels of ammonia. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 233–239, fev. 2015.

ZHAO, H. et al. Performance of Denitrifying Microbial Fuel Cell with Biocathode over Nitrite. **Frontiers in microbiology**, v. 7, p. 344, 2016a.

ZHAO, L.; SONG, T. Simultaneous carbon and nitrogen removal using a litre-scale upflow microbial fuel cell. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 69, n. 2, p. 293–7, 2014.

ZHAO, Q. et al. Organic content influences sediment microbial fuel cell performance and community structure. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 549–556, 2016b.

ZHAO, S. et al. Three-dimensional graphene / Pt nanoparticle composites as freestanding anode for enhancing performance of microbial fuel cells. **Science Advances**, v. 1, n. November, p. 1–9, 2015.

ZHAO, W. et al. Identification of the salinity effect on N₂O production pathway during nitrification: Using stepwise inhibition and ¹⁵N isotope labeling methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 418–426, 1 out. 2014.

ZHEN, G. et al. Understanding methane bioelectrosynthesis from carbon dioxide in a two-chamber microbial electrolysis cells (MECs) containing a carbon biocathode. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 141–148, 2015.

ZHOU, M. et al. Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 4, p. 508–518, abr. 2013.

ZHU, X. et al. Microbial reverse-electrodialysis chemical-production cell for acid and alkali production. **Electrochemistry Communications**, v.

31, p. 52–55, 2013.

ZHU, X.; HATZELL, M. C.; LOGAN, B. E. Microbial Reverse-Electrodialysis Electrolysis and Chemical-Production Cell for H₂ Production and CO₂ Sequestration. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 1, n. 4, p. 231–235, 8 abr. 2014.

ZHU, X.; LOGAN, B. E. Microbial electrolysis desalination and chemical-production cell for CO₂ sequestration. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 24–29, 2014.

ZHUANG, L. et al. Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 106, p. 82–88, 2012a.

ZHUANG, L. et al. Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 406–412, nov. 2012b.

ZOU, Y. et al. Photosynthetic microbial fuel cells with positive light response. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 104, n. 5, p. 939–946, 1 dez. 2009.

ZOU, Y.; PISCIOTTA, J.; BASKAKOV, I. V. Nanostructured polypyrrole-coated anode for sun-powered microbial fuel cells. **Bioelectrochemistry**, v. 79, n. 1, p. 50–56, 2010.

ZUO, K. et al. Self-Driven Desalination and Advanced Treatment of Wastewater in a Modularized Filtration Air Cathode Microbial Desalination Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 13, p. 7254–7262, 5 jul. 2016.

ZUO, K. et al. Coupling microfiltration membrane with biocathode microbial desalination cell enhances advanced purification and long-term stability for treatment of domestic wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 547, p. 34–42, 2018.

APÊNDICES

Apêndice 1 - Resumo das principais MxC e suas características.

Tipo de MxC	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
<i>MFC-sistemas para produção de eletricidade</i>				
Células à Combustível Microbianas (MFCs) - em geral	Qualquer material biodegradável	Oxigênio, ferricianeto de potássio e outros oxidantes	Eletricidade	(LI et al., 2015; LIU; RAMNARAYANAN; LOGAN, 2004; OH; LOGAN, 2007; ZHANG; HE, 2012b)
MFC tubular (TMFC)	Acetato, glicose, efluentes em geral (doméstico, industrial)	Ferricianeto de potássio	Eletricidade	(AMARI; VAHDATI; EBADI, 2015; RABAEY et al., 2005)
MFC de fluxo ascendente (UMFC)	Sacarose	Ferricianeto de potássio, Oxigênio	Eletricidade	(HE et al., 2006; JAYASHREE et al., 2016; OON et al., 2015)
MFC com cátodo a ar desconectado (BAFMFC)	Glicose, líquido proveniente do vapor gerado durante a produção de pipoca	Oxigênio	Eletricidade	(FENG et al., 2010; YE et al., 2015)
Reator anaeróbio de fluxo ascendente –MFC (UASB–MFC)	Glicose, sulfeto	Oxigênio, enxofre	Eletricidade	(LAY; KOKKO; PUHAKKA, 2015; ZHANG et al., 2012a)

Continuação

Tipo de Mx C	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
MFC Plug flow (PF-MFC)	Efluente, acetato	Oxigênio	Eletricidade	(ZHANG et al., 2014)
MFC de mistura completa (CM-MFC)	Efluente, acetato	Oxigênio	Eletricidade	(KARRA et al., 2013)
MFC em pilhas	Acetato	Ferricianeto de potássio	Eletricidade	(AN et al., 2015b; PETER AELTERMAN et al., 2006)
MFC submersa (SBMFC)	Domestic efluente	Oxigênio	Eletricidade	(CHUNG et al., 2016; SABA et al., 2016)
MFC bêntica (BMFC)	Sedimento	Oxigênio	Eletricidade	(GONG et al., 2011; KAGAN et al., 2015; LI; YU, 2015)
MFC de sedimento (sMFC)	Acetato e outros produtos de fermentação presentes em sedimentos	Oxigênio	Eletricidade	(TANG et al., 2015b; XU; GE; HE, 2015; ZHANG et al., 2015; ZHAO et al., 2016b)
MFC osmótica (OsMFC)	Acetato	Oxigênio	Eletricidade	(ZHANG; HE, 2013; ZHANG; BRASTAD; HE, 2011)
MFC em blocos submersos (SSMFC)	Sedimento, Acetato	Oxigênio	Eletricidade	(ZHANG; ANGELIDAKI, 2012)

Continuação

Tipo de Mx C	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
Microbial remediation cell (MRC)	Diesel, etanol, 1,2-dicloroetano, piridina, fenóis	Solventes clorinados, percloratos, cromo urânio	Químicos reduzidos e não tóxicos	(BUTLER et al., 2010; GREGORY; LOVLEY, 2005)
Célula Microbiana fotoeletroquímica	Sedimento marinho	Oxigênio	Eletricidade, glicose	(MALIK et al., 2009)
MFC solar (solar-MFC)	Succinato, propionato	Oxigênio	Eletricidade, hidrogênio	(STRIK; HAMELERS; BUISMAN, 2010; ZOU; PISCIOTTA; BASKAKOV, 2010)
Célula à combustível fotobioeletroquímica	Ácidos orgânicos, alcoóis	Ferricianeto de potássio Oxigênio	Eletricidade, hidrogênio	(ROSENBAUM; SCHRÖDER; SCHOLZ, 2005; XIAO et al., 2015a)
MFC fotossintética (PMFC)	Água	Oxigênio	Eletricidade	(ELMEKAWY et al., 2014b; ZOU et al., 2009)
Célula à combustível fotobioeletroquímica solar (solar-MPC)	Resíduo de extração de soja (TSB)	Prótons	Eletricidade	(HE et al., 2014; QIAN; WANG; LI, 2010; WANG, 2015)
MFC de plantas (pMFC)	Derivados orgânicos das plantas	Oxigênio, ferricianeto de potássio	Eletricidade	(HELDER et al., 2010; MOQSUD et al., 2015; TIMMERS et al., 2010; WETSER et al., 2015)

Continuação

Tipo de Mx C	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
MFC fototrófica	Sedimento	Oxigênio	Eletricidade	(HE et al., 2009)
MFC com algas fotossintéticas (PAMFC)	Algas	Ferricianeto de potássio Oxigênio	Eletricidade	(ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; STRIK et al., 2008)
MFC com curto-circuito (sMES)	Efluente	Oxigênio	Efluente tratado, não há produção de eletricidade	(ERABLE; ETCHEVERRY; BERGEL, 2011; YANG; ZHAO; LIANG, 2015)
MFC para drenagem ácido de minas (AMD-FC)	Íons ferrosos	Oxigênio	Eletricidade, remoção de ferro	(CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007)
Sistema fotobioeletroquímico integrado (IPB)	Efluente	Oxigênio	Eletricidade, biomassa algal	(XIAO et al., 2012, 2015a)
Célula Microbiana de Eletrodíálise Reversa (MRC)	Acetato	Oxigênio	Eletricidade	(CUSICK; KIM; LOGAN, 2012)

Continuação

Tipo de Mx C	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
Célula microbiana de eletrodialise reversa e produção de químicos (MRCC)	Acetato	Oxigênio	Eletricidade, ácidos, bases.	(ZHU et al., 2013)
<i>MEC-sistemas para produção de compostos químicos</i>				
Células de Eletrólise Microbiana (MECs) — in general	Qualquer material biodegradável	Prótons	Hidrogênio, peróxido, metano, hidróxido de sódio	(CUSICK; KIELY; LOGAN, 2010; MAJUMDER et al., 2014; REN et al., 2013; SEWSYNKER; KANA; LATEEF, 2015)
Célula Microbiana Metanogênica (MMC)	Acetato	Prótons	Methane	(LOHNER et al., 2014; SIEGERT et al., 2014; ZHEN et al., 2015)
Célula Microbiana de Eletrodialise-Reversa e Metanogênica (MRMC)	Acetato	Prótons	Metano	(LUO et al., 2014)
Reator Bioeletroquimicamente Assistido (BEAMR)	Efluente	Prótons	Hidrogênio	(CHENG et al., 2009; DITZIG; LIU; LOGAN, 2007)

Continuação

Tipo de MxC	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
Célula de Solar de Eletrólise Microbiana (solar-MEC)	Acetato	Prótons	Hidrogênio	(CHAE et al., 2009)
Célula Microbiana de Eletrólise e Eletrodíálise Reversa (MREC)	Acetato	Prótons	Hidrogênio	(NAM et al., 2012; WATSON; HATZELL; LOGAN, 2015; ZHU; HATZELL; LOGAN, 2014)
Célula Microbiana de Eletrólise e Eletrodíálise Reversa e síntese de produtos químicos (MRECC)	Acetato	Oxigênio	Hidrogênio, NaOH, HCl	(ZHU; HATZELL; LOGAN, 2014)
Célula de Eletrólise Microbiana para precipitação de estruvita (MESC)	Acetato	Prótons	Hidrogênio, estruvita	(CUSICK et al., 2014; CUSICK; LOGAN, 2012)
Célula Microbiana para Recuperação de Nutrientes (MNRC)				(CHEN et al., 2015; ISKEER et al., 2016)

Continuação

Tipo de Mx C	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
MEC submersa (SMEC)	Acetato	Prótons	Hidrogênio	(ZHANG; ANGELIDAKI, 2012)
<i>MES-sistemas para produção de compostos químicos</i>				
Células microbianas para eletrossíntese (MES) – em geral	Compostos orgânicos, hidrogênio sulfeto, água	Ácido acético ou outros compostos orgânicos, dióxido de carbono	Etanol, Acetato, 2-oxibutirato, formiato	(GONG et al., 2013; NEVIN et al., 2011; RABAEY; ROZENDAL, 2010)
Célula microbiana para captura de carbono (MCC)	Glicose	Dióxido de carbono	Biomassa algal, Eletricidade	(WANG et al., 2010)
Célula microbiana eletrolítica para captura de carbono (MECC)	Acetato	Dióxido de carbono	Hidrogênio, bicarbonato	(LU et al., 2015)
<i>MDC-sistemas para dessalinização e produção de água de reúso</i>				
Células Microbianas de Dessalinização (MDCs) - em geral	Qualquer material biodegradável	Oxigênio, ferricianeto de potássio, compostos orgânicos e outros oxidantes	Água dessalinizada	(CAO et al., 2009; CHEN et al., 2011; ELMEKAWY et al., 2014a; MEHANNA et al., 2010a; MOREL et al., 2012; ZHANG et al., 2016b; ZHU; LOGAN, 2014).

Continuação

Tipo de MxC	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
MDC para Eletrolise de Efluente Salino (MSC)	Acetato	Hidrogênio	Efluente dessalinizado, Eletricidade	(KIM; LOGAN, 2013)
MDC osmótica (OsMDC)	Acetato, xilose, efluente	Oxigênio, ferricianeto de potássio, Prótons	Água dessalinizada, Eletricidade	(KIM; LOGAN, 2013; ZHANG; HE, 2012a)
MDC com capacidade de adsorção capacitiva (cMDC)	Acetato	Ferricianeto de potássio	Água dessalinizada	(FORRESTAL et al., 2012)
MDC empacotada com resina de troca iônica (R-MDC)	Acetato	Oxigênio	Água dessalinizada, Eletricidade	(MOREL et al., 2012; ZHANG et al., 2012b)
MDC para eletrólise (MEDC)	Acetato	Prótons	Hidrogênio, Água dessalinizada	(LUO; JENKINS; REN, 2011; MEHANNA et al., 2010b)
MDC para eletrólise e produção de químicos (MEDCC)	Acetato	Oxigênio	Água dessalinizada, Eletricidade, NaOH, HCl	(CHEN et al., 2012a; ZHU; LOGAN, 2014)
MDC capacitiva (MCDC)	Acetato	Oxigênio	Água dessalinizada	(FORRESTAL; XU; REN, 2012; STOLL et al., 2015; YUAN et al., 2012)

Continuação

Tipo de Mx C	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Principais produtos	Referência
MFC acoplada com deionização capacitiva (CDI-MFC)	Acetato	Oxigênio, Ferricianeto de potássio	Água dessalinizada	(MONZON et al., 2017; YUAN et al., 2012)
MDC de fluxo ascendente (UMDC)	Acetato	Oxigênio	Água dessalinizada, Eletricidade	(JACOBSON; DREW; HE, 2011a, 2011b)
MDC em blocos (SMDC)	Acetato	Oxigênio	Água dessalinizada, Eletricidade	(CHEN et al., 2011; KIM; LOGAN, 2011a; SHEHAB et al., 2014)
MDC com recirculo (rMDC)	Xilose	Oxigênio	Água dessalinizada, Eletricidade	(QU et al., 2012)
MDC submersa para dessalinização e desnitrificação (SMDDC)	Acetato	Nitrato	Eletricidade, Nitrogênio	(ZHANG; ANGELIDAKI, 2013a)
MDC fotossintética (PMDC)	Acetato, efluente	Oxigênio	Água dessalinizada, Eletricidade, biomassa de algas	(GUDE; KOKABIAN; GADHAMSHETTY, 2013; KOKABIAN; GUDE, 2015; LIANG et al., 2016)

Apêndice 2 – Código para a implementação do Filtro Savitzky-Golay (em Python)

```
def savitzky_golay(y, window_size, order, deriv=0, rate=1):
    import numpy as np
    from math import factorial
    try:
        window_size = np.abs(np.int(window_size))
        order = np.abs(np.int(order))
    except ValueError, msg:
        raise ValueError("window_size and order have to be of type int")
    if window_size % 2 != 1 or window_size < 1:
        raise TypeError("window_size size must be a positive odd number")
    if window_size < order + 2:
        raise TypeError("window_size is too small for the polynomials order")
    order_range = range(order+1)
    half_window = (window_size - 1) // 2
    b = np.mat([[k**i for i in order_range] for k in range(-half_window, half_window+1)])
    m = np.linalg.pinv(b).A[deriv] * rate**deriv * factorial(deriv)
    firstvals = y[0] - np.abs( y[1:half_window+1][::-1] - y[0] )
    lastvals = y[-1] + np.abs(y[-half_window-1:-1][::-1] - y[-1])
    y = np.concatenate((firstvals, y, lastvals))
    return np.convolve( m[::-1], y, mode='valid')

file_open = open("<file_path.csv>", "r")
line_counter = 0
time_x = np.array([])
voltage_y = np.array([])
while file_open.readline() != "":
    if line_counter % 500 == 0:
        line = file_open.readline()
        line_filtered = re.findall(r'\d+\.\d*', line)
        time_x = np.append(time_x, float(line_filtered[0]))
        voltage_y = np.append(voltage_y, float(line_filtered[1]))
    else:
        file_open.readline()
    line_counter += 1
voltage_yhat = savitzky_golay(points_y, 63, 3)
```

Apêndice 3 – Código para execução do *Data Collector* (em Python)

```
# Bibliotecas
import numpy
from pyqtgraph.Qt import QtGui, QtCore
from pyqtgraph.dockarea import *
from kafka import KafkaProducer
import pyqtgraph as pg
import serial
import datetime
import re
import json

# Variáveis de configuração
producer = KafkaProducer(bootstrap_servers='localhost:9092')
initial_date_experiment = datetime.datetime('ano', 'mês', 'dia', 'hora',
'minuto') #inserir valores
path_to_output_data = "./"
time_monitoring = 0.1 # in seconds
time_saving = 0.1 # in seconds
size_graph = 1000 # in seconds

# Comunicação com a Porta Serial
ser = serial.Serial('/dev/ttyACM1', 9600)

# Aplicativo de Monitoramento do Data Collecto - QtApp
app = QtGui.QApplication([])
win = QtGui.QMainWindow()
win.setWindowTitle("Realtime plot DracarySP")
area = DockArea()
win.setCentralWidget(area)
win.resize(1000,500)
dock_options = Dock("Options", size=(1, 1))
dock_plot = Dock("Plot", size=(500,200))
area.addDock(dock_plot, 'top')
area.addDock(dock_options, 'bottom')
widget_plot = pg.GraphicsWindow(title="Realtime plot DracarySP")
p = widget_plot.addPlot(title="MDC Voltage")
p.setLabel('left', "Voltage", units='mV')
p.setLabel('bottom', "Time", units='m')
dock_plot.addWidget(widget_plot)
curve = p.plot(pen='w')
windowWidth = int(size_graph/time_monitoring)
```

```

Xm = random.random((1,windowWidth))[0]
Xm = linspace(0,0,num=len(Xm))
quantity_save = time_saving/time_monitoring
number_save = 0
ptr = -windowWidth
win.show()

# Plot dos Dados em Tempo Real
def update(times, datas_file):
    global curve, p, ptr, Xm, number_save, quantity_save
    difference_time = times[1] - times[0]
    if difference_time.total_seconds() >= time_monitoring: # time in
seconds
        Xm[:-1] = Xm[1:]
        try:
            value = ser.readline()
            value = float(re.findall("\d+\.\d+", value)[0])
        except:
            times[1] = datetime.datetime.now()
            QtGui.QApplication.processEvents()
            return times
        Xm[-1] = value
        ptr += 1
        curve.setData(Xm)
        curve.setPos(ptr,0)
        if number_save >= quantity_save:
            seconds_in_one_day = 86400.0
            timestamp_seconds = datetime.datetime.now() -
initial_date_experiment
            timestamp_days_fraction =
timestamp_seconds.total_seconds()/seconds_in_one_day
            datas_file.write(str(timestamp_days_fraction) + ", " + str(value)
+ ", " + "\n")
            number_save = 0
            print("Tempo: %s - Tensão: %s " %
(str(timestamp_days_fraction), str(value)))
            message_dict = {'timestamp':
datetime.datetime.now().isoformat(), 'voltage': value}
            producer.send('test', json.dumps(message_dict))
        else:
            number_save += 1
            times[0] = datetime.datetime.now()
            times[1] = times[0]

```



```

times[1] = datetime.datetime.now()
QtGui.QApplication.processEvents() # you MUST process the plot
now
    return times
widget_options = pg.LayoutWidget()
start_stop_button = QtGui.QPushButton('Start')
start_stop_button.setCheckable(True)
times = [datetime.datetime.now(), datetime.datetime.now()]
datas_file = None
update(times, datas_file)
def save():
    if start_stop_button.isChecked():
        start_stop_button.setText('Stop')
        date_file_name = initial_date_experiment.strftime("%d-%m-%Y-
%H.%M.%S")
        name_file_output = path_to_output_data + "voltage_" +
date_file_name + ".csv"
        try:
            datas_file = open(name_file_output, "a")
        except:
            datas_file = open(name_file_output, "w")
        times = [datetime.datetime.now(), datetime.datetime.now()]
        while start_stop_button.isChecked() == True:
            times = update(times, datas_file)

    # Operações de Start/Stop
    start_stop_button.setText('Start')
    datas_file.close()
start_stop_button.clicked.connect(save)
widget_options.addWidget(start_stop_button, row=0, col=0)
dock_options.addWidget(widget_options)

#Programa Principal
if __name__ == '__main__':
    pg.QtGui.QApplication.exec_()

```

Apêndice 4 – Código para Processamento de Dados em Tempo Real usando Spark Streaming.

```
// Dependências
libraryDependencies += Seq(
  "org.apache.spark" % "spark-core_2.11" % "2.2.0",
  "org.scala-lang" % "scala-library" % "2.11.12",
  "org.apache.spark" % "spark-streaming_2.11" % "2.2.0",
  "org.apache.spark" % "spark-streaming-kafka-0-10_2.11" %
  "2.2.0",
  "org.elasticsearch" % "elasticsearch-spark-20_2.11" % "6.2.4",
  "org.json4s" % "json4s-native_2.11" % "3.2.9",
  "org.json4s" % "json4s-jackson_2.11" % "3.2.9"
)

//Bibliotecas
import org.apache.spark.{SparkConf}
import org.apache.kafka.common.serialization.StringDeserializer
import org.apache.spark.streaming.kafka010._
import org.apache.spark.streaming.kafka010.LocationStrategies.
PreferConsistent
import org.apache.spark.streaming.kafka010.ConsumerStrategies.
Subscribe
import org.apache.spark.streaming._
import org.json4s._
import org.json4s.native.JsonMethods._
import org.elasticsearch.spark.rdd.EsSpark

object DracarysScala {
  def main(args: Array[String]): Unit = {

    //Inicializando Spark por meio do SparkConf
    val conf = new SparkConf()
    conf.setMaster("local")
    conf.setAppName("dracarys")
    conf.set("es.index.auto.create", "true")
    conf.set("es.batch.size.entries", "1000")

    //Conexão entre Kafka e SparkStream
    val kafkaParams = Map[String, Object](
      "bootstrap.servers" -> "localhost:9092",
      "key.deserializer" -> classOf[StringDeserializer],
      "value.deserializer" -> classOf[StringDeserializer],

```

```

    "group.id" -> "sparkStream",
    "auto.offset.reset" -> "earliest",
    "enable.auto.commit" -> (false: java.lang.Boolean)
  )
  val ssc = new StreamingContext(conf, Seconds(10))
  val topics = Array("test")
  val stream = KafkaUtils.createDirectStream[String, String](
    ssc,
    PreferConsistent,
    Subscribe[String, String](topics, kafkaParams)
  )
  // Processamento em Tempo Real
  stream.map(record => {
    val re560 : Double = 560.0
    val re100 : Double = 100.0
    val re22 : Double = 22.0
    implicit val formats = org.json4s.DefaultFormats
    println(record.value())
    val initialData = parse(record.value()).extract[Map[String, Any]]
    println(initialData)
    val voltage = initialData("voltage").toString().toDouble
    val timestamp = initialData("timestamp")
    val current560 = (voltage/re560)*1000
    val power560 = ((voltage*voltage)/re560)*1000
    val current100 = (voltage/re100)*1000
    val power100 = ((voltage*voltage)/re100)*1000
    val current22 = (voltage/re22)*1000
    val power22 = ((voltage*voltage)/re22)*1000
    Map("timestamp" -> timestamp, "voltage" -> voltage,
      "current560" -> current560,
      "power560" -> power560,
      "current100" -> current100,
      "power100" -> power100,
      "current22" -> current22,
      "power22" -> power22)

  }).foreachRDD(EsSpark.saveToEs(_, "spark/docs"))
  ssc.start()
  ssc.awaitTermination()
}
}

```

