UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS, TECNOLOGIAS E SAÚDE DEPARTAMENTO DE ENERGIA E SUSTENTABILIDADE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

William Francisconi Taufemback
Produção de eletricidade por consórcio de bactérias púrpura não sulfurosas em célul de combustível microbiana
de comouser en mer obtaine

WILLIAM FRANCISCONI TAUFEMBACK

PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE POR CONSÓRCIO DE BACTÉRIAS PÚRPURA NÃO SULFUROSAS EM CÉLULA DE COMBUSTÍVEL **MICROBIANA**

Trabalho de Conclusão de Curso. apresentado à Universidade Federal de Catarina, como parte exigências para a obtenção do título de Engenheiro(a) de Energia.

Araranguá, 19 de dezembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Regina Vasconcellos Antonio (Orientadora) Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Claus Tröger Pich

Universidade Federal de Santa Catarina

Tatiana Pineda U.

Profa. Dra. Tatiana Gisset Pineda Vásquez Universidade Federal de Santa Catarina

Ficha de identificação da obra

Taufemback, William Francisconi
Produção de eletricidade por consórcio de bactérias
púrpura não sulfurosas em célula de combustível microbiana
/ William Francisconi Taufemback; orientador, Regina
Vasconcellos Antonio, 2019.
68 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Graduação em Engenharia de Energia, Araranguá, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia de Energia. 2. Célula de combustível microbiana fotossintética. 3. Bactéria púrpura não sulfurosa. 4. Bioeletricidade. I. Antonio, Regina Vasconcellos . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Energia. III. Título.

Este trabalho é dedicado aos meus pais, cujo amor, apoio e compreensão sempre foram a minha maior motivação nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à sociedade brasileira, cuja ajuda no financiamento dos meus estudos sempre será uma motivação para exercer meu trabalho de forma ética e humana, buscando soluções que possam melhorar a vida de todos.

Aos meus pais, Carlos e Cleuza, que sempre acreditaram em mim e foram minha maior motivação e exemplo para acordar todos os dias ao longo dessa jornada. Também ao meu irmão, Samuel, que sempre me ajudou, motivou e aconselhou.

À prof.ª Regina, por ter aceitado me orientar e esclarecer minhas dúvidas ao longo deste trabalho. Para mim, foi uma grande honra ter sido orientado por uma pessoa que tanto contribuiu para o desenvolvimento da ciência nacional.

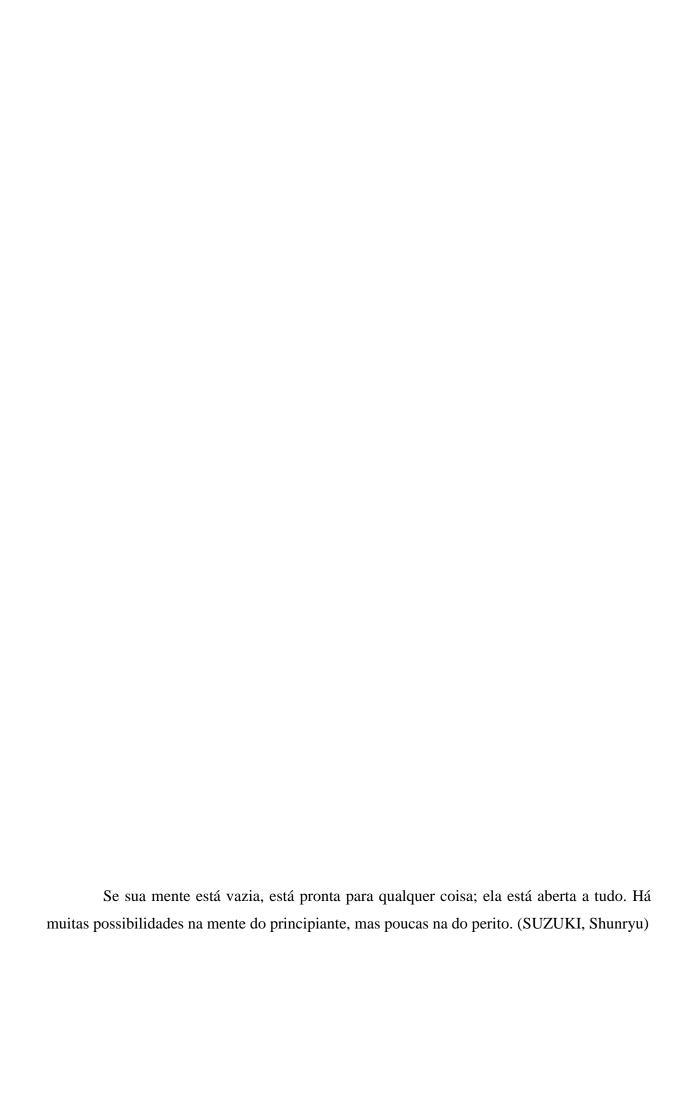
Às profs.ª Tatiana e Elise, cujas dicas e esclarecimentos no âmbito do grupo de pesquisa PROBIOTEC foram de grande valor. Também ao prof.º Reginaldo, pelo imenso aprendizado proporcionado durante a iniciação científica. E ao prof.º Claus, por ter aceitado fazer parte da banca.

Ao prof.º Juarez e à toda equipe do Laboratório de experimentação remota (RExLab) pelo auxílio e apoio prestado durante a execução deste trabalho.

A todos os professores e técnicos do Campus Araranguá, em especial ao Gustavo, por sempre ter sido solícito quanto à locação de salas, e aos vigias e porteiros, que foram parceiros durante às minhas jornadas de estudos aos finais de semana.

Por fim, à todas amizades que fiz durante esta caminhada e que sempre levarei em meu coração. São tantos nomes que, ao invés de citar um por um, decidi colocar a "parceria" para que cada um se sinta representado: aos parceiros de alternas, RU, chopinhos, batatões, sushis, malagas, churras, gourmetices, degustações, blitz, problematizações, gugas, controvérsias, gardens, praias, cafés, cajus, burgers, pizzas de couve flor, desespero de final de semestre, jornadas de estudos intermináveis aos finais de semana, sorvetes, idas ao mercado, pizzas de couve flor, ninnas, e zazens.

Parafraseando Carl Sagan: "Diante da vastidão do tempo e da imensidão do espaço é uma alegria para mim compartilhar uma época e um planeta com vocês!".



RESUMO

As células de combustível microbianas (CCMs) são sistemas bioeletroquímicos (SBEs) que tem despertado grande interesse como alternativa para geração de eletricidade e recuperação de produtos com valor comercial a partir do tratamento de águas residuais por meio do metabolismo microbiano. Nos últimos anos, houve uma melhora significativa no desempenho das CCMs, com a geração de energia já se aproximando de valores adequados para aplicações práticas em escala laboratorial. Entretanto, a eficiência dessa tecnologia ainda precisa ser aperfeiçoada para a sua aplicação em escalas maiores. Uma solução promissora para superar esse obstáculo é a tecnologia das CCMs fotossintéticas (foto-CCMs), que fazem uso de microrganismos fototróficos para conversão de energia luminosa em eletricidade através do processo de fotossíntese. Os microrganismos mais estudados em foto-CCMs são as bactérias púrpura não sulfurosas (BPNS) por apresentarem elevada diversidade metabólica e excelente desempenho na geração de bioeletricidade, especialmente as do gênero Rhodopseudomonas. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial do uso de água residual como substrato para produção de bioeletricidade em foto-CCM usando um consórcio de BPNS e lodo anaeróbico. Para isso, foram construídas três foto-CCMs de duas câmaras, cada uma separada por uma membrana de troca catiônica (MTC) pré-tratada. Pano de carbono foi utilizado nos ânodos e cátodos, eletricamente conectados por um fio de platina sob uma resistência. Os compartimentos anódicos foram alimentados com lodo anaeróbico proveniente de uma estação de tratamento de esgoto (ETE). Um consórcio de BPNS isolado deste lodo e previamente enriquecido foi utilizado como biocátodo. As câmaras de cada célula foram preenchidas com água residual sintética (ARA) rica em acetato de sódio como meio de cultura. Então, as foto-CCMs foram incubadas em temperatura constante sob condições anaeróbicas, agitação contínua e iluminação constante fornecida por lâmpadas LED. Nessas condições, a densidade máxima de potência atingiu um valor de 4,67 mW/m². Este estudo demonstrou a possibilidade na utilização de lodo anaeróbico como bioanodo e BPNS como biocátodo em foto-CCMs para geração de bioeletricidade com a utilização de águas residuais. Entretanto, ainda são necessários mais estudos para validar esses resultados, bem como para melhorar densidade de potência e a estabilidade do sistema a longo prazo.

Palavras-chave: Célula de combustível microbiana fotossintética. Bactéria púrpura não sulfurosa. Bioeletricidade.

ABSTRACT

Microbial fuel cells (MFCs) are bioelectrochemical systems (BES) that have gained great interest as an alternative for electricity generation and value-added products recovery from wastewater treatment by microbial metabolism. Over the past years, the performance of MFCs has significantly improved and the power generation already approach values that would be suitable for practical implementation in laboratory scale systems. However, it is still necessary to increase the efficiency of this technology in order to make the scaling-up of MFCs viable. A promising solution to overcome this hurdle is the photosynthetic MFC (photo-MFC) technology, which can use phototrophic microorganisms to convert light energy into electricity through photosynthesis process. The most studied microorganisms in photo-CCMs are purple non-sulfur bacteria (PNSB) due their high metabolic versatility and strong performance in bioelectricity generation, especially those of the genus *Rhodopseudomonas*. Thus, the objective of this study was to evaluate the potential of the use of wastewater as a substrate in the production of bioelectricity in a photo-MFC using PNSB consortia and anaerobic sludge. For this purpose, three dual-chamber photo-MFCs were constructed, each separated by cation exchange membrane (CEM) pretreated. Carbon cloth were used as anodes and cathodes, electrically connected through an external platinum circuit under a load. Anodic compartments were fed with anaerobic sludge from a sewage treatment plant (STP). A PNSB consortia isolated from this sludge and previously enriched was used as biocathode. The chambers of each cell were filled with designed synthetic wastewater (DSW) rich in sodium acetate as a culture medium. Then, the photo-MFCs were incubed at room temperature under anaerobic conditions, continuous stirring and constant illumination provided by LED lamps. In these conditions, maximum power density achieved 4.67 mW/m². This study demonstrated the possibility of employing anaerobic sludge as a bioanode and PNSB as a biochatode in a photo-MFCs for bioelectricity generation with the utilization of wastewater. However, it is still necessary further studies in order to validate these results as well as the improvement of power density and the long-term stability.

Keywords: Photosynthetic microbial fuel cell. Purple non-sulfur bacteria. Bioelectricity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotomicrografia de BPNS Rhodopseudomonas palustris	24
Figura 2 – Representação dos quatro tipos de metabolismo observados em	uma
Rhodopseudomonas Palustris	25
Figura 3 – Arranjo fotossintético da membrana de uma BPNS.	27
Figura 4 – Princípio de funcionamento de uma CCM convencional.	30
Figura 5 – Mecanismos de transferência de elétrons entre BEAs e o ânodo	31
Figura 6 – Comparação esquemática entre uma CCM convencional e alguns dos principais t	ipos
de foto-SBEs.	34
Figura 7 – Divisão dos fototróficos procariotos.	35
Figura 8 – Foto-CCM na configuração de duas câmaras.	37
Figura 9 – Foto-CCM na configuração ar-cátodo.	38
Figura 10 – Esquema de funcionamento de uma coluna de Winogradsky	44
Figura 11 – Foto microscópica do inóculo de BPNS obtida no laboratório	44
Figura 12 – CCM construída na etapa de pré-enriquecimento.	46
Figura 13 – Construção das CCMs.	47
Figura 14 – Operação das CCMs	47
Figura 15 – Ligação do WorkTemp TM wt290-ac para leitura e monitoramento dos dados	48
Figura 16 – Curva do potencial em função do tempo em horas para a CCM 1	52
Figura 17 – Intervenções nas condições de operação da CCM 1.	52
Figura 18 – Curva do potencial em função do tempo em horas para a CCM 2	54
Figura 19 – Curva do potencial em função do tempo em horas para a CCM 2	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Desempenho de foto-CCMs reportadas na literatura usando BFAs	17
Tabela 2 – Fontes de luz ótimas para BPNS reportadas na literatura	25
Tabela 3 – Composição do meio de cultura (50 vezes concentrado).	45
Tabela 4 – Dados eletroquímicos da célula 1 no momento de potencial máximo	53
Tabela 5 – Dados eletroquímicos da célula 2 no momento de potencial máximo	55
Tabela 6 – Resumo dos principais resultados obtidos em cada estudo encontrado na litera	ıtura
sobre produção de eletricidade por <i>Rhodopseudomonas</i> em foto-CCM	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A Área superficial; m²

ADP Adenosina difosfato

Ar. Arthrospira

ARA Água residual artificial

ATP Adenosina trifosfato

BEA Bactéria eletroquimicamente ativa

BFA Bactéria fototrófica anoxigênica

BPNS Bactéria púrpura não sulfurosa

CAC Ciclo do ácido cítrico

CAT Ciclo dos ácidos tricarboxílicos

CCM Célula de combustível microbiana

CDM Célula de dessalinização microbiana

CEM Célula de eletrólise microbiana

CESM Célula de eletrossíntese microbiana

CRM Célula de remediação microbiana

CSM Célula solar microbiana

CG Ciclo do glioxilato

CO₂ Dióxido de carbono

CoA Acetil coenzima A

DFFF Densidade de fluxo de fótons fotossintéticos; µmol·fótons/m²/s

DNA Ácido desoxirribonucleico

DQO Demanda química de oxigênio

E Potencial elétrico; mV

EC Eficiência coulômbica

ETE Estação de tratamento de esgoto

EUA Estados Unidos da América

FAD Flavina adenina dinucleotídeo

 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ Íon ferricianeto

FMN Flavina mononucleotídeo

Foto-CCM Célula de combustível microbiana fotossintética

Foto-SBE Sistema fotobioeletroquímico

fpm Força próton-motiva

H⁺ Cátion hidrogênio

H₂ Hidrogênio molecular

H₂O Água molecular

H₂O₂ Peróxido de hidrogênio

H₂S Sulfeto de hidrogênio

H₂SO₄ Ácido sulfúrico

I Corrente elétrica; mA

J Densidade superficial de corrente elétrica; mA/m²

LED Diodo emissor de luz

M Molar; mol/L

MnO₄ Íon permanganato

MPE Membrana polimérica eletrolítica

MTC Membrana de troca catiônica

NAD⁺ Nicotinamida adenina dinucleotídeo

NADH Forma reduzida de NAD⁺

NADP⁺ Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato

NADPH Forma reduzida de NADP⁺

O₂ Oxigênio molecular

OH⁻ Íon hidróxido

P Potência elétrica; mW

pH Potencial hidrogeniônico

Pt Platina

PNS Púrpura não sulfurosa

PTFE Politetrafluoretileno

Redox Redução-oxidação

Rpm Rotação por minuto

RRO Reação de redução de oxigênio

RNA Ácido ribonucleico

S Densidade superficial de potência elétrica; mW/m²

SBE Sistema bioeletroquímicos

SBF Sistema biofotovoltaico

sp. Espécie não identificada

UASB Upflow anaerobic sludge blanket

v/v Percentual de volume por volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	CONCEITOS EM MICROBIOLOGIA BACTERIANA	19
2.1.1	Nutrição e meio de cultura	19
2.1.2	Metabolismo	20
2.1.3	Fotossíntese	21
2.1.3.1	Aparatos fotossintéticos	22
2.2	BACTÉRIAS PÚRPURA NÃO SULFUROSAS	23
2.2.1	Crescimento fototrófico	24
2.2.1.1	Fontes de luz ótimas	25
2.2.2	Metabolismo fotoheterotrófico	26
2.3	SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS (SBEs)	28
2.3.1	Células de combustível microbianas (CCMs) convencionais	29
2.4	SISTEMAS FOTOBIOELETROQUÍMICOS (FOTO-SBEs)	32
2.4.1	Células de combustível microbianas fotossintéticas (Foto-CCMs)	35
2.4.1.1	Classificação	36
2.4.1.2	Configurações	36
2.4.1.3	O papel das bactérias fototróficas anoxigênicas (BFAs)	<i>3</i> 8
2.4.1.4	Fontes de luz	39
2.4.1.5	Perspectivas e desafios	40
3	METODOLOGIA	
3.1	OBTENÇÃO DO LODO E INÓCULO	
3.2	PREPARO DO MEIO DE CULTURA	45

	REFERÊNCIAS	61
5	CONCLUSÃO	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.7	CÁLCULOS ELETROQUÍMICOS	48
3.6	TRATAMENTO DOS DADOS	48
3.5	MONITORAMENTO E REGISTRO DOS DADOS	47
3.4	CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DAS CCMS	46
3.3	PERÍODO DE PRÉ-ENRIQUECIMENTO	45

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento humano está intimamente ligado com a disponibilidade de água e energia. Estima-se que a produção energética requer 15% do total de água consumida no mundo. Por outro lado, o tratamento de águas residuais costuma demandar um considerável gasto energético, representando aproximadamente 1,5% do total energético produzido nos EUA, por exemplo. Assim, torna-se importante buscar soluções que, ao mesmo que atendam tanto à demanda energética quanto à hídrica, não contribuam para o aumento da poluição ambiental (CAMPO et al, 2015; PALANISAMY et al, 2019; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016; WANG et al, 2015).

Neste cenário, a água de efluentes residuais pode ser considerada uma alternativa promissora como fonte de substratos para geração de energia. Porém, tal alternativa ainda depende do desenvolvimento e viabilização de métodos de tratamento mais eficientes do que os métodos químicos e biológicos convencionais em termos de consumo e aproveitamento energético. Uma solução que vem sendo proposta é o tratamento microbiológico de efluentes em sistemas bioeletroquímicos (SBEs) (CAMPO et al, 2015; FENG et al, 2016; GADKARI; SADHUKHAN, 2018; PALANISAMY et al, 2019; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016; ZHANG et al, 2019).

Em SBEs, os microrganismos atuam como biocatalisadores, facilitando a transferência de elétrons em processos redox através de eletrodos. Normalmente, o desenvolvimento desses sistemas visa atender algum dos seguintes propósitos: geração de eletricidade; biorremediação; produção de hidrogênio; obtenção de substâncias químicas de valor comercial; dessalinização; e biossensoriamento (FREGUIA et al, 2012; GADKARI; MCCORMICK et al, 2015; SADHUKHAN, 2018; SANTORO et al, 2017; WANG et al, 2015).

O tipo de SBE mas estudado é a célula de combustível microbiana (CCM), que possibilita à conversão de energia química em eletricidade concomitante com o tratamento de sedimentos e efluentes agrícolas, domésticos ou industriais. Possui vantagens em relação às células de combustível convencionais e outros métodos de geração de eletricidade a partir de substratos orgânicos, tais como: redução de custos por dispensar catalisadores metálicos no ânodo; conversão direta do substrato em eletricidade; operação em diversas faixas de

temperatura e pH; menor geração de lodo ativado no tratamento; e a não necessidade de aeração (CAMPO et al, 2015; CAO et al, 2019; CHO et al, 2008; INGLESBY; BEATTY; FISHER, 2012; MOHAN et al, 2014; PALANISAMY et al, 2019; PARK et al, 2014; PENG et al, 2017; REBAEY; VERSTRAETE, 2005; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; SLATE et al, 2019; SCHRÖDER, 2010; SANTORO et al, 2017; SRIKANTH; REDDY; MOHAN, 2012; XIAO; HE, 2014; WANG et al, 2012; WANG; QIAN; LI, 2014; YANG et al, 2019; ZHANG et al, 2019).

Nos últimos anos, houve uma melhora considerável na performance de CCMs, tendo sido reportado, em escala laboratorial, densidades de corrente adequadas para aplicações práticas. Entretanto, em escalas maiores, os resultados ainda são insatisfatórios, o que a torna mais adequada para aplicações *in situ* do que incorporada à rede elétrica. Uma alternativa que vem sendo proposta para melhorar a eficiência de CCMs e outros SBEs é o aproveitamento da energia solar pelo uso de microrganismos fotossintéticos, em uma tecnologia denominada célula de combustível microbiana fotossintética (foto-CCM) (CAMPO et al, 2015; CHANDRA; SUBHASH; MOHAN, 2012; CHO et al, 2008; FENG et al, 2016; GUL; AHMAD, 2019; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ et al, 2015; MCCORMICK et al, 2015; QI et al, 2018 STRIK et al, 2011; WANG; QIAN; LI, 2014; WONG et al, 2016; XIAO; HE, 2014; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; ZHANG et al, 2019).

A tecnologia das foto-CCMs vem sendo considerada como uma das alternativas mais promissoras para tratamento de águas residuais e produção de eletricidade, apresentando ainda a possibilidade da remoção de CO₂ atmosférico no processo de fotossíntese. Neste sentido, destacam-se as bactérias fototróficas anoxigênicas (BFAs), que já vem sendo amplamente utilizadas em biorremediação, tratamento de efluentes e produção de compostos para aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentícia (COLOMBO et al, 2017; FISCHER, 2018; LEE et al, 2011; QI et al, 2017; QI et al, 2018; QI et al, 2018; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010). Mesmo com os estudos nesse campo ainda serem recentes, já foram reportados resultados animadores em escala laboratorial, conforme ilustra a tabela 1.

Tabela 1 – Desempenho de foto-CCMs reportadas na literatura usando BFAs.

BFA	Potencial gerado	Referência
Rhodospirillum rubrum	750 mA/m^2	Berk e Canfield (1964)
Rhodospirillum rubrum	$1,25 \text{ W/m}^2$	Gomez et al (2014)
Rhodobacter sphaeroides	7,3 mW/L	Rosenbaum e Schröder (2005)
Rhodobacter sphaeroides	790 mW/m^2	Cho et al (2008)
Rhodobacter sphaeroides	$1 \mu A/cm^2$	Wong et al (2016)
Rhodobacter capsulatus	$4,25 \mu \text{A/cm}^2$	Hasan et al (2013)
Rhodobacter capsulatus	$12,25 \text{ mA/cm}^2$	Hasan et al (2015)
Rhodopseudomonas palustris	2780 mW/m^2	Xing et al (2008)
Rhodopseudomonas palustris	$10,4 \text{ mW/m}^3$	Inglesby, Beatty e Fisher (2012)
Rhodopseudomonas palustris	0.15 mW/m^2	Lai et al (2017)
Rhodopseudomonas sp.	$2,7 \mu \text{A/cm}^2$	Wang, Deng e Tian (2013)
Rhodopseudomonas sp.	$112,2 \text{ mW/m}^2$	Chandra, Modestra e Mohan (2015)
Rhodopseudomonas sp.	221 mW/m^2	Zheng et al (2017)
Rhodovulum sulfidephilum	25,9 μW	Satake, Otani e Maeda (2013)
Chlorobium	Quase zero	Badalamenti, Torres e Krajmalnik-brown (2014)

Fonte: Adaptado de Qi et al (2018).

Dentre as BFAs destacam-se as bactérias púrpura não sulfurosas (BPNS), por apresentarem elevada diversidade metabólica, tendo sido aplicadas nos últimos anos para p tratamento de efluentes de diferentes origens, como o da produção de soja, de amido fermentado, ácido cítrico, chorume de biogás e até mesmo o residencial. Além disso, a biomassa de BPNS contém diversos produtos com valor comercial, como aminoácidos, proteínas, vitaminas, pigmentos e biopolímeros (HUNTER et al, 2009; INGLESBY; BEATTY; FISHER, 2012; LARIMER et al, 2004; ZHOU; ZHANG; ZHANG, 2015).

Assim, este trabalho visa contribuir para o aperfeiçoamento da tecnologia de foto-CCMs para produção de bioeletricidade com tratamento de efluentes residuais a partir de BPNS. Espera-se que os resultados aqui obtidos possam auxiliar em futuros estudos.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos deste TCC.

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a produção de bioeletricidade em foto-CCMs a partir de águas residuais utilizando lodo de estação de tratamento na câmara anódica e um consórcio de BPNS agindo como biocatalisadoras.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Acompanhar o potencial gerado no decorrer da operação.
- b) Calcular as densidades superficiais de corrente e de potência.
- c) Propor condições de operação para estudos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste tópico é apresentar conceitos chave para o entendimento da temática deste trabalho. No primeiro subtópico, serão definidos conceitos básicos de microbiologia bacteriana, os quais servirão de apoio para explicação das BPNS e suas vias metabólicas no subtópico seguinte. Por fim, serão abordadas questões pertinentes aos SBEs e foto-SBEs.

2.1 CONCEITOS EM MICROBIOLOGIA BACTERIANA

2.1.1 Nutrição e meio de cultura

A maioria das bactérias são quimiotróficas, isso é, obtém sua energia a partir da oxidação de compostos químicos. As quimiorganotróficas oxidam compostos orgânicos, podendo ser na presença de oxigênio, se forem aeróbias, ou na ausência dele, se forem anaeróbias. Há também aquelas que podem viver e reproduzirem-se em ambas as situações, chamadas de anaeróbias facultativas. Já as que oxidam compostos inorgânicos são denominadas quimiolitotróficas. Estas bactérias normalmente são capazes de oxidar determinados grupos de compostos inorgânicos, tais como as bactérias sulfurosas e nitrificantes, dentre outras (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al, 2016; MOSIER; LADISCH, 2009; NELSON; COX, 2008).

Os organismos também podem ser divididos pela dependência em relação às fontes de carbono. As bactérias autotróficas somente têm disponível CO₂ ou íon bicarbonato como fonte de carbono, a partir dos quais sintetizam os outros compostos orgânicos que necessitam. Já as heterotróficas obtêm o seu carbono a partir de compostos orgânicos (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al., 2016; MOSIER; LADISCH, 2009; NELSON; COX, 2008).

Algumas bactérias obtêm sua energia química por fotossíntese a partir da luz com o auxílio de pigmentos, sendo denominadas fototróficas, podendo ser auto ou heterotróficas, de acordo com a sua principal fonte de carbono. Se houver produção de oxigênio no processo, como ocorre com as cianobactérias, a reação de fotossíntese é chamada de oxigênica; se não houver, é chamada de anoxigênica, como no caso das bactérias púrpuras e verdes que produzem

hidrogênio (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al, 2016; MOSIER; LADISCH, 2009; QI et al, 2018; NELSON; COX, 2008; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Quanto à dependência das fontes de nitrogênio, a maioria das bactérias utilizam fontes inorgânicas. Algumas retiram o nitrogênio gasoso diretamente da atmosfera e o convertem em orgânico, em um processo denominado fixação. Há também bactérias que obtém o nitrogênio através da decomposição de compostos orgânicos (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al, 2016; MOSIER; LADISCH, 2009; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Há ainda outros íons inorgânicos essenciais, como os macronutrientes, que são necessários em quantidades mais significativas, como fósforo, enxofre, potássio e magnésio, além de outros que podem ser demandados por organismos específicos, tais como cálcio e sódio. Já os elementos-traço, como ferro, cobre, molibdênio, zinco, cobalto, manganês, dentre outros, são considerados micronutrientes, pois são necessários somente em pequenas quantidades (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al., 2016; MOSIER; LADISCH, 2009; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Outros compostos necessários que se incluem no grupo dos micronutrientes são os fatores de crescimentos, cujos tipos e quantidades variam de acordo com o organismo que os demandam. Os principais fatores de crescimento são vitaminas, aminoácidos, nucleotídeos e ácidos graxos (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al, 2016; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Em condições de cultivo de laboratório, o meio de cultura deve atender às necessidades nutricionais expostas anteriormente. Dependendo da situação, o meio pode ser preparado de forma pré-definida ou de forma genérica. A solução de cultura também pode ser preparada visando características que propiciem a seleção de espécies desejadas, ou ainda de forma que facilite o estudo e a observação de determinada espécie ou reação particular. Outras características que devem ser observadas em um cultivo são quantidade de água, pH, nível de oxigênio, esterilidade, temperatura, luminosidade, dentre outras (BORZANI et al, 2001; MADIGAN et al, 2016; MOSIER; LADISCH, 2009; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

2.1.2 Metabolismo

O termo metabolismo refere-se ao conjunto de reações químicas que ocorrem em um organismo vivo, as quais são reguladas por enzimas. Tais reações são divididas em catabólicas

e anabólicas; as primeiras envolvem quebra de moléculas orgânicas com liberação de energia; e as últimas envolvem consumo de energia para a construção de moléculas orgânicas. O armazenamento energético é realizado com a síntese de moléculas como a ATP, cuja formação normalmente é possível através da energia liberada por reações do tipo oxidação-redução (redox) (MADIGAN et al, 2016; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

A maior parte dos microrganismos tem como fonte de energia a oxidação de hidratos de carbono, sendo a glicose o carboidrato mais utilizado. Porém, muitos também podem obter energia através da oxidação de lipídios e proteínas. A via inicial mais comum para a oxidação da glicose é a glicólise, que tem como produtos ácido pirúvico, ATP e o carreador de elétrons NADH. Esta via pode ser seguida pela respiração celular, onde a degradação da glicose é completa, ou pela fermentação, onde a degradação é parcial (TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Na respiração celular, há oxidação de compostos orgânicos e geração de ATP através da transferência de elétrons destes compostos orgânicos para uma cadeia de transporte. Se o aceptor final de elétrons no processo for O₂, a respiração é dita aeróbica. Porém, se outra molécula inorgânica atuar como aceptor, a respiração é anaeróbica (MADIGAN et al, 2016; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

2.1.3 Fotossíntese

A fotossíntese é um mecanismo utilizado por certos organismos para síntese de compostos orgânicos complexos a partir de substâncias inorgânicas simples. No caso de organismos fotoautotróficos, a energia luminosa é usada na redução do CO₂ da atmosfera em compostos orgânicos. Entretanto, alguns organismos também podem utilizar fontes orgânicas de carbono, sendo denominados fotoheterotróficos. As reações que ocorrem na fotossíntese podem ser divididas em duas etapas: a das reações dependentes da luz (luminosas) e a das reações independentes da luz (escuras) (MADIGAN et al, 2016; SEKAR; RAMASAMY, 2015; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

A primeira etapa ocorre através de fotofosforilação, um processo exclusivo de organismos fotossintéticos. Estes organismos possuem pigmentos, como bacterioclorofilas e

carotenoides, que absorvem energia luminosa. Com a absorção, os elétrons da bacterioclorofila ficam excitados e passam por uma série de carreadores, resultando em ATP. Se o processo de fotofosforilação for cíclica, os elétrons retornam para a bacterioclorofila, mas se for acíclica (mais comum), o carreador de elétrons NADP⁺ é reduzido à NADPH (LIU et al, 2019; MADIGAN et al, 2016; SEKAR; RAMASAMY, 2015; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

Na segunda etapa, a energia do ATP é usada junto com elétrons do NADPH para redução do CO₂ à açúcar por meio de um ciclo denominado Calvin-Benson. Se a fosforilação na primeira etapa foi acíclica, os elétrons que substituem os que foram perdidos pela bacterioclorofila vêm de doadores de elétrons presentes no ambiente. Em caso de fotossíntese anoxigênica, esses elétrons podem vir de fontes de enxofre, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), ou a partir de hidrogênio molecular (H₂). Porém, se for oxigênica, os elétrons vêm de derivados da água (MADIGAN et al, 2016; SEKAR; RAMASAMY, 2015; TORTORA; FUNKE; CASE, 2012).

2.1.3.1 Aparatos fotossintéticos

As bacterioclorofilas e clorofilas possuem estrutura semelhante à dos citocromos, porém com magnésio ao invés de ferro. Tais pigmentos são classificados por seu espectro de absorção de luz e formam fotocomplexos, também denominados fotossistemas, junto com proteínas no interior das membranas fotossintéticas, que consistem em invaginações na membrana plasmática dos procariotos (MADIGAN et al, 2016). As moléculas de pigmentos que participam na conversão da luz em ATP são chamadas de centros de reação e são rodeadas por bacterioclorofilas "antenas", que agem captando, absorvendo e conduzindo a energia luminosa para tais centros (MADIGAN et al, 2016; NOWICKA; KRUK, 2016; SUGIYAMA; FUJII; NAKAMURA, 2016).

Outro tipo de pigmento encontrado em membranas fotossintéticas de organismos fototróficos são os carotenoides, os quais são responsáveis pelas colorações observadas em algumas espécies anoxigênicas. Elas podem participar de forma indireta na síntese de ATP, conduzindo a energia luminosa absorvida ao centro de reação, porém, também apresentam função fotoprotetora, absorvendo energia luminosa cuja intensidade pode ser prejudicial ao organismo (HASHIMOTO et al, 2015; MADIGAN et al, 2016).

2.2 BACTÉRIAS PÚRPURA NÃO SULFUROSAS

O grupo das bactérias púrpura compreende microrganismos gram-negativos e fototróficos que obtêm energia química a partir da luz por um processo de fotossíntese anoxigênica e a conservam por fotofosforilação. Tais organismos são dotados de pigmentos fotossintéticos, tais como bacterioclorofilas e carotenoides. Como requerem luz e condições anóxicas, elas são mais comumente encontradas em sedimentos profundos de lagos e lagoas. As principais representantes deste grupo são as bactérias púrpura sulfurosas e as púrpura não sulfurosas (PNS) (HUNTER et al., 2009; LAI et al., 2017).

As BPNS normalmente são fotoheterotróficas, sendo capazes de utilizar diversas fontes orgânicas de carbono. Porém, a elevada versatilidade metabólica desses organismos os permite crescer aeróbica ou anaeróbicamente, autotrófica ou heterotróficamente e quimiotrófica ou fototróficamente. Essas bactérias constituem um grupo extremamente diverso no que tange à morfologia, estruturas celulares, composição bioquímica e conteúdo de pigmentos (ADESSI; PHILIPPIS, 2014; HUNTER et al, 2009; INGLESBY; BEATTY; FISHER, 2012; LAI et al, 2017; LARIMER et al, 2004; WUA et al, 2012).

A maioria das bactérias púrpuras apresentam bacterioclorofila do tipo "a", cuja absortividade é máxima em um comprimento de luz que varia entre 800 e 925 nm. Também é comum em tais organismos alguns arranjos membranosos, tais como vesículas denominadas cromatóforos, bem como as lamelas, que são estruturas membranosas empilhadas (HUNTER et al, 2009; MADIGAN et al, 2016).

Há pelo menos 20 gêneros conhecidos de BPNS, dentre os quais os mais estudados são as espécies de *Rhodobacter*, *Rhodospirillum* e *Rhodopseudomonas*. Esses três gêneros, assim como a maioria das BPNS, pertencem ao filo das alfa-proteobactérias (CAO et al, 2019; HUNTER et al, 2009; LAI et al, 2017; QI et al, 2018).

As bactérias do gênero *Rhodopseudomonas* são consideradas "modelos" para tratamento de efluentes, apresentando também boa geração de bioeletricidade. Elas possuem forma bacilar e sua reprodução se dá por brotamento. Dentre as espécies deste gênero, a mais estudada é a *Rhodopseudomonas palustris* (figura 1), a qual teve sua sequência genômica completa apresentada em 2004 (HUNTER et al, 2009; LARIMER et al, 2004; QI et al, 2018).



Figura 1 – Fotomicrografia de BPNS *Rhodopseudomonas palustris*.

Fonte: Hardwood (2019).

2.2.1 Crescimento fototrófico

Sob condições anoxigênicas e de presença de luz, as BPNS podem crescer autotróficamente tendo como doador de elétrons H2 ou sulfeto em baixas concentrações. Entretanto, a maior parte dessas bactérias cresce melhor heterotróficamente em um meio que forneça fontes orgânicas de carbono e uma fonte de nitrogênio, como a amônia. É comum a adição de extrato de levedura, pois além de ser fonte de compostos orgânicos, também é de vitaminas do complexo B, que podem influenciar positivamente no crescimento (HUNTER et al, 2009).

Há diversos compostos orgânicos que podem ser usados para proporcionar o crescimento fotoheterotrófico de BPNS, tais como ácidos orgânicos e graxos, aminoácidos, álcoois, carboidratos e até mesmo compostos de um único carbono. Geralmente, os substratos mais utilizados são malato, succinato, fumarato, piruvato e acetato. Algumas espécies também metabolizam etanol, lactato e propionato, e algumas poucas podem ainda assimilar compostos aromáticos (ADESSI; PHILIPPIS, 2014; HUNTER et al, 2009). A figura 2 mostra os quatro tipos de metabolismo que podem ser utilizados por uma *Rhodopseudomonas palustris* para o seu crescimento.

Aeróbico Anaeróbico Crescimento Crescimento Lignina, monômeros quimioheterotrófico outros compostos Lignina, monômeros outros compostos orgânicos Crescimento Crescimento quimioautotrófico Tiosulfato, H₂, outros doadores inorgânicos de elétrons Tiosulfato, H2, outros H₂O doadores inorgânicos de elétrons

Figura 2 – Representação dos quatro tipos de metabolismo observados em uma *Rhodopseudomonas Palustris*.

Fonte: Adaptado de Larimer et al (2004).

2.2.1.1 Fontes de luz ótimas

A tabela 2 ilustra os principais resultados reportados na literatura sobre as fontes de luz ótimas para BPNS *Rhodopseudomonas*.

Tabela 2 – Fontes de luz ótimas para BPNS reportadas na literatura

BPNS	Fonte de luz ótima	Referência
Rhodopseudomonas palustris	Led azul	Kuo, Chien e Chen (2009)
Rhodopseudomonas palustris	150 μmol·fótons/m²/s	Liu et al (2019)
Rhodopseudomonas sp.	Led vermelho	Zhou, Zhang e Zhang (2015)
Rhodopseudomonas sp.	Led 850 nm	Qi et al (2017)

Fonte: Adaptado de Qi et al (2018).

Kuo, Chien e Chen (2009) estudaram o efeito de fontes de luz no crescimento e conteúdo de carotenoides em *Rhodopseudomonas palustris*. As lâmpadas testadas foram as do

tipo incandescente, halógena, fluorescente e a LED nas cores amarela, branca, azul, verde e vermelha, sendo que a LED na cor azul proporcionou os melhores resultados.

Já Zhou, Zhang e Zhang (2015) testaram os efeitos na produção de biomassa e pigmentos em *Rhodopseudomonas sp.* para aplicações no tratamento de águas residuais. Neste estudo, a lâmpada LED vermelha se mostrou superior às LEDs nas cores branca, amarela e azul, bem como à lâmpada incandescente.

Também foi estudado o efeito do LED monocromático em comprimentos de onda próximos ao infravermelho na aplicação de *Rhodopseudomonas sp.* para o tratamento de águas residuais por Qi e colaboradores (2017), onde o comprimento de 850 nm se mostrou superior aos de 760 nm e 940 nm, bem como à lâmpada incandescente, na aplicação citada,

Por último, Liu e colaboradores (2019) tentaram encontrar a intensidade luminosa ótima em uma lâmpada incandescente para produção de carotenoides e bacterioclorofila por *Rhodopseudomonas palustris*, concluindo que um valor de DFFF = 150 μmol·fótons/m²/s apresentou os melhores resultados, dentre uma faixa que ia de 30 até 180 μmol·fótons/m²/s.

2.2.2 Metabolismo fotoheterotrófico

Os centros de reação, também denominados P870, consistem em três polipeptídeos, designados como L, M e H. Estas proteínas, em conjunto com o citocromo c, encontram-se na membrana fotossintética. Tais polipeptídeos ligam-se a pigmentos presentes no fotocomplexo do centro de reação. Esse fotocomplexo, por sua vez, consiste em: moléculas de bacterioclorofila a, com duas formando um par especial; bacterioclorofilas sem magnésio, denominadas bacteriofeofitina; quinona; e carotenoide (GOLOMYSOVA; GOMELSKY; IVANOV, 2010; MADIGAN et al, 2016; QI et al, 2018; SUGIYAMA; FUJII; NAKAMURA, 2016).

A figura 3 mostra o arranjo fotossintético da membrana de uma BPNS. A fotossíntese é iniciada quando a energia luminosa absorvida pelo sistema antena é transferida para o par especial (bacterioclorofilas LHI e LHII), que passa a atuar como doador de elétrons ao centro de reação (RC) e reduz a bacteriofeofitina (Bph) que, por sua vez, reduz moléculas de quinona (Q), cujo conjunto também é referido como "pool". Tais elétrons foram obtidos de substratos orgânicos via respiração celular. A partir da quinona, o transporte eletrônico através da membrana ocorre por meio de proteínas ferro-enxofre (Fe-S) e de citocromos bc1 e c2. Tais

carreadores apresentam diferenças de potencial, estabelecendo assim uma força próton-motiva (fpm). A síntese de ATP ocorre em um mecanismo de fotofosforilação cíclica por meio da atividade da enzima ATPase (AKKERMAN et al., 2002; GOLOMYSOVA; GOMELSKY; IVANOV, 2010; MADIGAN et al, 2016; QI et al, 2018; SUGIYAMA; FUJII; NAKAMURA, 2016).

O citocromo c2 está localizado no periplasma e atua como um transferidor de elétrons entre o complexo de proteínas do citocromo bc1 na membrana e o centro de reação. Esse fluxo eletrônico se completa quando o citocromo c2 doa um elétron ao par especial para retorná-lo ao seu estado original, o que possibilita que o centro de reação possa novamente absorver energia para reiniciar o ciclo (HUNTER et al, 2009; MADIGAN et al, 2016).

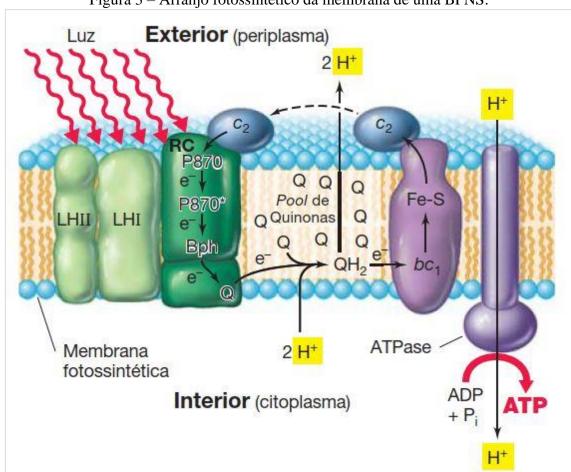


Figura 3 – Arranjo fotossintético da membrana de uma BPNS.

Fonte: Madigan et al (2016).

2.3 SISTEMAS BIOELETROQUÍMICOS (SBEs)

Os SBEs são baseados na utilização de organismos vivos e/ou compostos biológicos para catálise de processos eletroquímicos, sendo capazes de produzir energia a partir de materiais orgânicos, sendo por isso considerados como uma alternativa promissora para possibilitar o armazenamento de eletricidade a partir de fontes renováveis. Dentre esses sistemas, aqueles que usam microrganismos para facilitar reações redox através da captura e transporte de elétrons a partir de um eletrodo vêm sendo considerados como tecnologias emergentes (FREGUIA et al, 2012; GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; HASAN et al, 2015; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016).

Assim como uma célula eletroquímica, um SBE é composto por dois eletrodos, ânodo e cátodo, conectados por um circuito externo. Além disso, podem contar ou não com uma membrana de separação. A diferença entre esses sistemas e os eletroquímicos reside no modo como as reações, que podem ocorrer em um ou ambos os eletrodos, são catalisadas, seja com auxílio de microrganismos ou enzimas (FISCHER, 2018; GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016; WANG et al, 2015).

É comum denominar um SBE de acordo com a sua aplicação principal. Dentre essas aplicações, destacam-se a geração de eletricidade, biorremediação, produção de compostos químicos, dessalinização e o biossensoriamento. Enquanto que a oxidação de matéria orgânica desses sistemas ocorre no ânodo, as reações redox podem se dar no ânodo, no cátodo ou em ambos, dependendo da finalidade (FREGUIA et al, 2012; GADKARI; GU; SADHUKHAN, 2018; RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016; SANTORO et al, 2017; WANG et al, 2015).

Há muitos grupos funcionais de microrganismos que podem ser utilizados nos SBEs, dependendo dos diferentes processos de degradação de matéria orgânica e respiração celular em que estejam envolvidos, com destaque para as bactérias eletroquimicamente ativas (BEAs), as quais interagem diretamente com os eletrodos no processo de transferência extracelular de elétrons (GOMEZ et al, 2014; WANG et al, 2015).

O SBE mais estudado é a célula de combustível microbiana (CCM), que visa a produção direta de eletricidade a partir da extração de energia química de substratos orgânicos complexos. Nessa célula, as reações redox ocorrem no cátodo. Há ainda outros sistemas cujas reações redox ocorrem no cátodo, como a CEM, que visa a produção de hidrogênio, e a CESM,

para produção de outros compostos químicos, tais como acetato, formato, metano e etc. Dentre outros tipos de SBEs estudados, destacam-se as CDMs para dessalinização da água, e as CRMs, que se aplicam na remoção de contaminantes (RECIO-GARRIDO; PERRIER; TARTAKOVSKY, 2016; SANTORO et al, 2017; WANG et al, 2015).

2.3.1 Células de combustível microbianas (CCMs) convencionais

A figura 4 mostra o princípio de funcionamento de uma CCM convencional. Na câmara anódica, bactérias metabolizam o substrato em um processo que libera elétrons para o ânodo. Durante esse processo, há também produção de prótons, os quais migram através de uma membrana de troca catiônica (MTC) para a câmara catódica. Já os elétrons no ânodo fluem através de uma resistência externa até o cátodo, onde reduzem os seus aceptores (CADIRCI, 2018; CAMPO et al, 2015; FENG et al, 2016; FISCHER, 2018; LOGAN et al, 2006; PALANISAMY et al, 2019; REBAEY; VERSTRAETE, 2005; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; SLATE et al, 2019; STRIK et al, 2011).

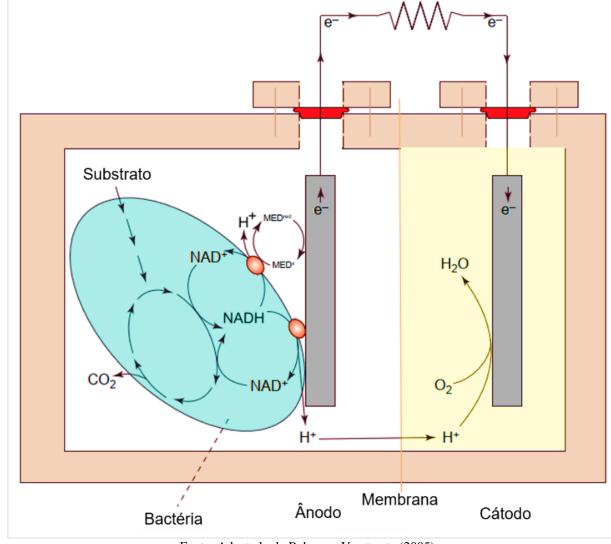


Figura 4 – Princípio de funcionamento de uma CCM convencional.

Fonte: Adaptado de Rebaey e Verstraete (2005).

A formação de um biofilme eletroquimicamente ativo na superfície do ânodo possibilita a transferência de elétrons, que pode ocorrer por contato direto com os pilis bacterianos condutivos (também denominados nanofios) ou com proteínas do citocromo, bem como indiretamente através de mediadores redox (representados pelos círculos vermelhos da figura 4). A figura 5 ilustra os mecanismos citados de transferencia (CADIRCI, 2018; CAO et al, 2019; HASAN et al, 2013; LOGAN et al, 2006; MOHAN et al, 2014; PALANISAMY et al, 2019; REBAEY; VERSTRAETE, 2005; ROSENBAUM; SCHRÖDER, 2010; SANTORO et al, 2017; SLATE et al, 2019; ZHENG et al, 2017).

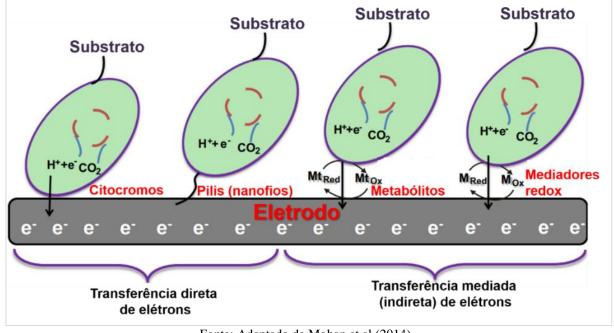


Figura 5 – Mecanismos de transferência de elétrons entre BEAs e o ânodo.

Fonte: Adaptado de Mohan et al (2014).

A Reação de Redução de Oxigênio (RRO), frequentemente considerada como a reação limitante de uma CCM, ocorre no cátodo. Apesar do oxigênio ainda ser considerado o oxidante mais adequado para as RROs na câmara catódica, alguns oxidantes metálicos vêm sendo estudados, tais como ferricianeto e permanganato. Geralmente, os materiais utilizados no cátodo e ânodo são os mesmos, podendo ser de natureza carbonácea ou metálica, a única diferença é que no cátodo, normalmente, um catalisador é usado, podendo ser enzimático, microbiano (biocátodo) ou abiótico, sendo esta última opção a mais aplicada em CCMs (PALANISAMY et al., 2019; SANTORO et al., 2017; WANG; QIAN; LI, 2014; WEI; LIANG; HUANG, 2011).

Já as MTC atuam mediando o transporte de íons e separando os eletrodos de cargas diferentes, além de evitar a difusão de gases entre as câmaras anódica e catódica. O tipo de membrana mais utilizado são as Membranas Poliméricas Eletrolíticas (MPEs), em especial aquelas de ácido sulfônico perfluorado, com destaque para as comerciais Nafion™, devido às suas altas condutividades protônicas. Entretanto, essa tipo de membrana apresenta algumas limitações relacionadas ao custo e à biocompatibilidade, as quais podem ser reduzidas com a

adição de polímeros e aditivos inorgânicos. Há também estudos com materiais alternativos, tais como os cerâmicos e os de fibras (PALANISAMY et al., 2019; SANTORO et al., 2017).

A performance e os custos apresentados por uma CCM são influenciados, principalmente, pelo conjunto formado pelos eletrodos e pela membrana, além da arquitetura e geometria da célula. O estágio de desenvolvimento atual das CCMs já as torna capazes de suprirem pequenas demandas em escala laboratorial. Já para atendimento de demandas maiores, há ainda muitos desafios a serem superados, principalmente no que tange à elevada resistência interna dessas células, causada em maior parte pelas MTCs (FISCHER, 2018; GUL; AHMAD, 2019; PALANISAMY et al., 2019; SANTORO et al., 2017; SLATE et al, 2019).

Outros fatores limitantes que se destacam são: os elevados custos dos materiais normalmente utilizados nos eletrodos; as elevadas energias de ativação requeridas; a necessidade de se manter temperaturas de operação ótimas; a dificuldade de se atender uma demanda constante quando em operação contínua; e a instabilidade no comportamento dos organismos envolvidos (GAJDA; GREENMAN; IEROPOULOS, 2018; GUL; AHMAD, 2019; PALANISAMY et al; 2019; SANTORO et al, 2017; SLATE et al, 2019).

Já em aplicações mais próximas da realidade, como a geração de eletricidade a partir de águas residuais, a eficiência ainda é considerada baixa. Para superar essas limitações, bem como para aumentar a estabilidade de tais sistemas, muitas alternativas vendo sendo apontadas em termos de materiais utilizados nas membranas e eletrodos, arquitetura, mediadores, dentre outras. Uma dessas alternativas que vêm sendo estudadas são as foto-CCMs (CADIRCI, 2018; GAJDA; GREENMAN; IEROPOULOS, 2018; FENG et al, 2016; GUL; AHMAD, 2019; PALANISAMY et al; 2019; SANTORO et al, 2017; WANG; QIAN; LI, 2014; XIAO; HE, 2014; ZHANG et al, 2019).

2.4 SISTEMAS FOTOBIOELETROQUÍMICOS (FOTO-SBEs)

Os SBEs cujos princípios de funcionamento dependem de uma fonte de luz podem ser denominados foto-SBEs. Tais sistemas são classificados, basicamente, pelos organismos envolvidos. Os que utilizam fototróficos oxigênicos, como as cianobactérias, são inseridos nos Sistemas Biofotovoltaicos (SBFs). Já os que dependem exclusivamente ou principalmente do metabolismo de microrganismos anoxigênicos fotossintéticos (bactérias púrpuras e verdes) são denominados foto-CCMs (ELMEKAWY et al, 2014; FISCHER, 2018; GUL; AHMAD, 2019;

MCCORMICK et al, 2015; QI et al, 2018; ROSENBAUM; SCHRÖDER, 2010; STRIK et al, 2011; WANG; QIAN; LI, 2014).

A figura 6 traz uma comparação esquemática entre uma CCM convencional, alguns tipos de foto-CCMs e um SBF. A figura 7, por sua vez, mostra divisão dos procariontes fototróficos, bem como os principais pigmentos envolvidos em seus processos de conversão de energia luminosa em eletricidade, com destaque para os microrganismos utilizados em foto-SBEs: bactérias púrpuras, verdes e cianobactérias (CADIRCI, 2018; GUL; AHMAD, 2019; MCCORMICK et al, 2015; QI et al, 2018).

a) Célula de Combustível Microbiana b) Célula de Combustível Microbiana (CCM) Fotossintética (foto-CCM) Luz Carbono orgânico e- doador, Organismos Organismos fotossintéticos Ânodo Ânodo heterotróficos anoxigênicos Resistência Resistência externa externa Catalisador Cátodo Catalisador Cátodo c) Célula de Combustível Microbiana Fotossintética (foto-CCM) complexa Luz d) Sistema biofotovoltaico (SBF) Organismos oxigênicos Luz Carbono orgânico Organismos Organismos Ânodo Ânodo heterotróficos oxigênicos Resistência Resistência externa externa Cátodo Cátodo Catalisador Catalisador

Figura 6 – Comparação esquemática entre uma CCM convencional e alguns dos principais tipos de foto-SBEs.

Fonte: Adaptado de Mccormick et al (2015).

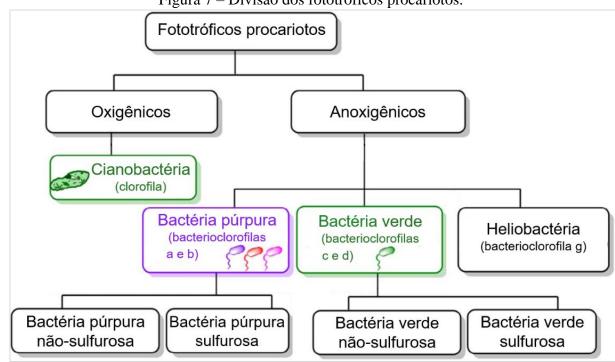


Figura 7 – Divisão dos fototróficos procariotos.

Fonte: Adaptado de Qi et al (2018).

2.4.1 Células de combustível microbianas fotossintéticas (Foto-CCMs)

As foto-CCMs são sistemas bioeletroquímicos (SBEs) que utilizam organismos fototróficos anoxigênicos que, por sua vez, convertem energia luminosa em eletricidade através do processo de fotossíntese. Neste sentido, diferenciam-se das CCMs convencionais, as quais utilizam organismos cuja via metabólica aplicada não é a fotossintética (CADIRCI, 2018; GUL; AHMAD, 2019; QI et al, 2018; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; SEKAR; RAMASAMY, 2015; WANG; QIAN; LI, 2014; ZHANG et al, 2019).

Apesar de ter sido inicialmente proposta na década de 60, a tecnologia das foto-CCMs passou a ganhar mais popularidade nos últimos anos, com a crescente preocupação pela busca de novas fontes de energia renovável, chegando até mesmo a ser considerada como uma das alternativas mais promissoras para tratamento de águas residuais e produção de bioeletricidade (CADIRCI, 2018; QI et al, 2018; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; WANG; QIAN; LI, 2014).

2.4.1.1 Classificação

As foto-CCMs podem ser classificadas em três tipos, com base nos mediadores (organismos ou componentes) utilizados: subcelulares; celulares; e complexas. O primeiro e mais simples tipo de foto-CCM é o subcelular, que é assim chamado porque que usa componentes subcelulares do fotossistema anoxigênico, os quais ficam em contato direto com o eletrodo aceptor de elétrons (GUL; AHMAD, 2019; MCCORMICK et al, 2015; QI et al, 2018).

Já as foto-CCMs celulares (figura 6b) utilizam células vivas de microrganismos fototróficos, normalmente BPSN, para produção direta de eletricidade como resultado do metabolismo anaeróbio desses organismos. O uso de células vivas é vantajoso em relação à configuração anterior pela capacidade das mesmas de se reproduzirem e efetuarem auto-reparo (GUL; AHMAD, 2019; MCCORMICK et al, 2015; QI et al, 2018).

Por último, as foto-CCMs complexas (figura 6c) são constituídas por dois grupos de organismos, um produtor de substrato autotrófico fotossintético, e outro heterotrófico, que obtém sua energia a partir desse substrato. Esse tipo de configuração vem sendo proposto, principalmente, para um melhor entendimento de ciclos biogeoquímicos sob uma perspectiva eletroquímica e ecológica (CHANDRA; SUBHASH; MOHAN, 2012; COLOMBO et al, 2017; ELMEKAWY et al, 2014; FISCHER, 2018; GUL; AHMAD, 2019; MCCORMICK et al, 2015; QI et al, 2018; XIAO; HE, 2014; YANG et al, 2019; ZHENG et al, 2017).

2.4.1.2 Configurações

A arquitetura mais comum de foto-CCM é aquela constituída por duas câmaras, separadas por uma MTC, também conhecida como "tipo H", conforme apresentada na figura 8. Enquanto que o líquido anódico (anólito) contém bactérias fototróficas anoxigênicas (BFAs), o catódico (católito) costuma conter os íons ferricianeto ([Fe(CN)₆]³⁻) ou permanganato (MnO₄⁻) como receptores de elétrons, podendo ainda apresentar materiais de platina como catalisadores. Entretanto, tal configuração ainda é mais restrita para aplicações em escala laboratorial (COLOMBO et al, 2017; QI et al, 2018; SEKAR; RAMASAMY, 2015; WANG; QIAN; LI, 2014).

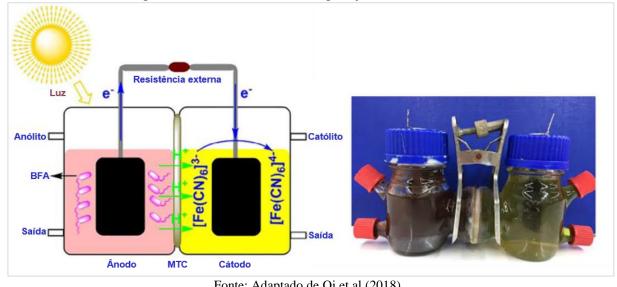


Figura 8 – Foto-CCM na configuração de duas câmaras.

Fonte: Adaptado de Qi et al (2018).

Para aplicações mais práticas, devido à sua simplicidade, uma configuração proposta é a do tipo "ar-cátodo", na qual o cátodo contendo catalisador permanece em contato direto com o ar, como mostrado na figura 9. Também vem sendo proposto, nos últimos anos, configurações de câmara única, além da possibilidade de miniaturização das configurações (COLOMBO et al, 2017; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ et al, 2015; LIU; CHOI, 2017; QI et al, 2018; WANG; QIAN; LI, 2014).

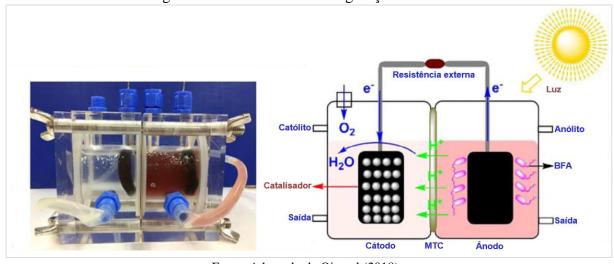


Figura 9 – Foto-CCM na configuração ar-cátodo.

Fonte: Adaptado de Qi et al (2018).

2.4.1.3 O papel das bactérias fototróficas anoxigênicas (BFAs)

Os diferentes caminhos metabólicos das BFAs podem ser aproveitados tanto no ânodo, para degradação de matéria orgânica com vistas à produção de eletricidade, como no cátodo, exercendo o papel de receptoras de elétrons. O substrato que suporta tais vias metabólicas também é um importante fator a ser considerado, principalmente em aplicações práticas, onde a disponibilidade dos mesmos deve satisfazer à demanda para uma geração de eletricidade a longo prazo (FISCHER, 2018; QI et al, 2018; SEKAR; RAMASAMY, 2015).

No ânodo, a produção de elétrons depende principalmente de duas vias metabólicas. Uma é a que se dá por meio da fotossíntese anoxigênica ou respiração endógena, que é quando as bactérias oxidam o próprio material celular ao invés da matéria orgânica presente no meio. Já a outra utiliza o hidrogênio proveniente do processo fotossintético de BFAs como meio para a produção (QI et al, 2018; SLATE et al, 2019; WONG et al, 2016).

Conforme mostrado na figura 3, as proteínas do citocromo presentes no centro de reação podem ser estimulados pela luz, passando a apresentar alta redutibilidade, facilitando a transferência eletrônica das BFAs para o eletrodo. Os organismos utilizados nesses processos em foto-CCMs presentes na literatura são as BPNS *Rhodospirillum*, *Rhodobacter*, *Rhodopseudomonas* e *Rhodovulum* e a bactéria verde sulfurosa *Chlorobium* (BADALAMENTI; TORRES; KRAJMALNIK-BROWN, 2014; BERK; CANFIELD, 1964; CADIRCI, 2018; CHANDRA; MODESTRA; MOHAN, 2015; CHO et al, 2008; GOMEZ et

al, 2014; HASAN et al, 2013; HASAN et al, 2015; HUNTER et al, 2009; INGLESBY; BEATTY; FISHER, 2012; LAI et al, 2017; MADIGAN et al, 2016; PARK et al, 2014; QI et al, 2018; ROSENBAUM; SCHRÖDER; SCHOLZ, 2005; SATAKE; OTANI; MAEDA, 2012; WANG; DENG; TIAN, 2013; WONG et al, 2016; XING et al, 2008; ZHENG et al, 2017).

Já o uso de BFAs e outros organismos como biocátodos, isso é, atuando como catalisadores catódicos, vem sendo proposto por apresentar vantagens em relação aos catalisadores inorgânicos em termos de sustentabilidade e custo. Entretanto, apresentam desvantagens em uma configuração de duas câmaras devido ao transporte através de uma membrana convencional ser mais lento em relação à taxa de produção de prótons na câmara anódica e ao consumo de prótons na catódica, o que pode levar um aumento do pH. Outra desvantagem é a necessidade de os materiais do biocátodo terem uma área superficial maior para possibilitar a atividade microbiana (CAMPO et al, 2015; KIM et al., 2015; SONG; ZHU; LI, 2015; WANG et al, 2018).

Os organismos fototróficos mais citados quanto ao seu uso como biocatalisadores são as cianobactérias e microalgas. Quando a utilização de BFAs como biocátodos, uma possibilidade relatada foi captura de CO₂ concomitante com a produção de eletricidade, quando o mesmo for o receptor terminal da cadeia de transporte de elétrons que se segue à captura de energia luminosa por parte das bacterioclorofilas, conforme mostrado na figura 3 (CAO et al, 2009; ELMEKAWY et al, 2014; MADIGAN et al, 2016; QI et al, 2018).

2.4.1.4 Fontes de luz

A eficiência fotossintética e o crescimento das BFAs são intimamente relacionados à natureza da fonte de luz, considerando que os principais pigmentos apresentados por esses organismos, bacterioclorofila e carotenoide, possuem espectros de absorção que variam, respectivamente, entre 715–1050 nm e 450–550 nm (LAI et al, 2017; LIU et al, 2019; QI et al, 2018).

O uso da luz é considerado um dos maiores desafios para o estabelecimento da tecnologia de foto-CCMs, isso porque a eletricidade gerada pela célula ainda é incapaz de atender à demanda para o suprimento da luz artificial requerida para o crescimento das BFAs.

Quanto ao uso da intensidade solar de forma direta, apesar de ser uma fonte natural, ele torna difícil o controle do processo operacional em uma foto-CCM (QI et al, 2018).

Inicialmente, o tipo de lâmpada mais utilizado no tratamento de águas residuais utilizando BFAs era a incandescente. Porém, o desenvolvimento da tecnologia de lâmpadas LED vem oferecendo um menor consumo de energia em relação às incandescentes, em especial nas cores azul e vermelho. Mais recentemente, a introdução e o uso de lâmpadas de LED monocromáticas que se situam em comprimentos próximos ao infravermelho vêm se mostrando como alternativas ainda mais promissoras em termos de eficiência energética. Embora esse tipo de lâmpada tenha se mostrado promissora para tratamento de águas residuais, ainda são necessários estudos para compreender o seu efeito sobre a potência gerada (BERTLING et al, 2006; GLAESER; OVERMANN, 1999; KUO; CHIEN; CHEN, 2009; LEE et al, 2011; QI et al, 2017; QI et al, 2018; SAIKIN et al, 2014; ZHOU; ZHANG; ZHANG, 2015).

2.4.1.5 Perspectivas e desafios

Junto com a necessidade de se encontrar uma fonte de luz ótima, conforme citado anteriormente, outro grande desafio para que a tecnologia de foto-CCMs se torne atrativa é que ela encontre uma forma de gerar energia de forma sustentável também através de substratos complexos, tais como polímeros biodegradáveis, os quais levam muito tempo para serem completamente degradados quando em ambiente natural (LAI et al, 2017; QI et al, 2018).

Entretanto, há dois principais fatores que podem vir a tornar uma foto-CCM viável economicamente. O primeiro é que recursos presentes em águas residuais podem ser recuperados sob a forma de biomassa, em paralelo com a produção de bioeletricidade. Esta biomassa pode ser posteriormente aplicada como fertilizante, bem como em indústrias alimentícias e farmacêuticas, dentre outras (COLOMBO et al, 2017; LIU et al, 2019; QI et al, 2018).

O outro fator é a possibilidade de produção de biocombustíveis, tais como o hidrogênio, em uma foto-CCM com auxílio de BFAs. A produção de hidrogênio por tais organismos pode ser realizada sob condições de limitação de nitrogênio, a partir de compostos orgânicos e energia luminosa, com auxílio da enzima nitrogenase em um processo denominado fotofermentação (ADESSI; PHILIPPIS, 2014; AKKERMAN et al., 2002; GOLOMYSOVA;

GOMELSKY; IVANOV, 2010; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; SEIFERT; WALIGORSKA; LANIECKI, 2010; SEKAR; RAMASAMY, 2015; WUA et al, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve os matérias e métodos utilizados nos experimentos desenvolvidos neste trabalho.

3.1 OBTENÇÃO DO LODO E INÓCULO

O lodo anaeróbio utilizado nos experimentos foi obtido a partir de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) do município de Criciúma-SC, no Bairro Santa Luzia, que opera com um reator anaeróbio do tipo UASB (TIBURCIO, 2016). De acordo com Sawayama e colaboradores (2001), é comum a convivência entre bactérias fototróficas, acetogênicas e metanogênicas em lodos anaeróbios, porém, os autores conseguiram estimular o crescimento de fototróficas em um lodo deste tipo por meio de exposição luminosa e restrição de sulfato, tendo sido identificado a presença de BPNS *Rhodopseudomonas palustris* e *Blastochloris sulfoviridis*. Park et al (2014) também relatou que expor CCMs à luz levou ao enriquecimento seletivo de bactérias *Rhodopseudomonas palustris*.

Quanto ao inóculo utilizado de BPNS, ele já estava disponível no laboratório, tendo sido previamente isolado do mesmo lodo citado por meio de uma coluna de Winogradsky, que consistiu em uma coluna transparente contendo lodo, sais e celulose (papel), com a mesma sendo exposta à luz solar. Com o tempo, os microrganismos do lodo foram se estratificando de acordo com a sua estratégia metabólica de crescimento e produção de energia, conforme mostra a figura 10 (ALENCAR et al, 2019; GOMES; OSÓRIO, 2011). A estratificação correspondente às BPNS foi isolada, e a observação em microscópio (figura 11) permitiu identificar o formato característico de uma *Rhodopseudomonas*, embora ainda sejam mais necessários mais estudos para realmente confirmar se realmente há predominância de bactérias desse gênero no inóculo.

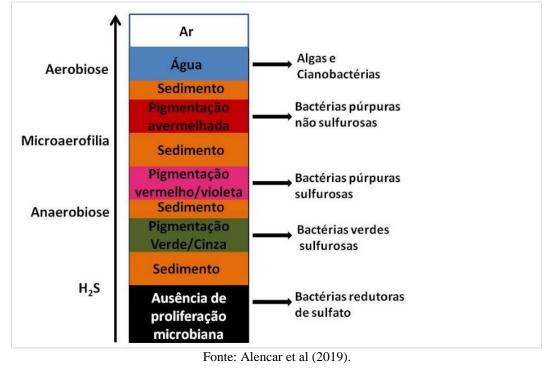


Figura 10 – Esquema de funcionamento de uma coluna de Winogradsky.

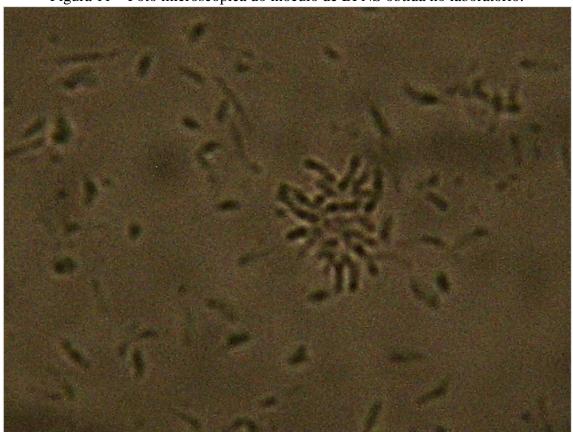


Figura 11 – Foto microscópica do inóculo de BPNS obtida no laboratório.

3.2 PREPARO DO MEIO DE CULTURA

O meio de cultivo presente na tabela 3 foi uma adaptação da água residual artificial (ARA) proposta por Srikanth, Reddy e Mohan (2012) para enriquecimento de microrganismos derivados de um consórcio anaeróbio. Após o preparo, a solução teve o seu pH ajustado em 7 e foi esterilizada em autoclave. No momento de uso, este meio foi diluído 50 vezes, sendo aplicado em ambas às câmaras, anódica e catódica.

Tabela 3 – Composição do meio de cultura (50 vezes concentrado).

Reagente	Fórmula	Concentração (g/L)
Acetato de sódio tri-hidratado	CH ₃ COONa·3H ₂ O	30
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	5
Fosfato monopotássico	$\mathrm{KH_{2}PO_{4}}$	2,5
Fosfato dipotássico	K_2HPO_4	2,5
Cloreto de magnésio hexahidratado	MgCl ₂ ·6H ₂ O	3
Cloreto de ferro (III)	FeCl ₃	0,25
Cloreto de cobalto hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,458
Cloreto de zinco	$ZnCl_2$	0,115
Cloreto de cobre (II) dihidratado	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,133
Cloreto de cálcio	$CaCl_2$	0,05
Cloreto de manganês tetrahidratado	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,236

Fonte: Adaptado de Srikanth, Reddy e Mohan (2012).

3.3 PERÍODO DE PRÉ-ENRIQUECIMENTO

Para promover a aclimatação e propiciar o crescimento dos inóculos, bem como sua adesão aos eletrodos, foi realizada uma etapa de pré-enriquecimento. Para isso, foi montada uma CCM com duas câmaras de vidro, conforme mostrado na figura 12, cada uma com capacidade de 250 mL, separadas por uma MTC tipo NafionTM 117, com ambas recebendo 200 mL de meio cultura e apresentando eletrodos de tecido de carbono (AvCarbTM) com área igual a 18 cm² (3x3 cm em duas faces). Na câmara anódica, houve adição de 50 mL de lodo anaeróbio, obtido conforme descrito no item 3.1, enquanto a catódica recebeu a mesma quantidade de inóculo de BPNS A foto-CCM foi então armazenada em uma estufa à 28° C sob

iluminação de lâmpadas LED 4 W, 6500 K e 4000 lux, com o conteúdo de cada câmara sob agitação magnética constante de 300 rpm durante um período de 22 dias.

Figura 12 – CCM construída na etapa de pré-enriquecimento.

(a) Dia 1

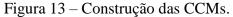
(b) Dia 22

3.4 CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DAS CCMS

Foram construídas CCMs do tipo duas câmaras em triplicata, com cada câmara com capacidade de 130 mL. Em cada câmara foi colocado um eletrodo de tecido de carbono (AvCarbTM), cada uma com área de 18 cm² (3x3 cm em duas faces). A ligação entre cada eletrodo e uma resistência de 10 kΩ entre eles, foi feita por fios de Pt.

Utilizou-se membranas do tipo Nafion[™] 115, que passaram por um tratamento prévio, conforme o protocolo descrito por PENG et al (2017), onde foram fervidas em H₂O₂ (30% v/v) e água deionizada, mergulhadas em 0,5 M de H₂SO₄ e então imersas em água deionizada, com cada processo tendo durado 1 hora. Tal tratamento se justifica porque, de acordo com Ghasemi et al (2013), o uso de membranas tipo Nafion[™] tratadas quimicamente em CCMs proporciona um incremento nas densidades de potências obtidas.

Preparou-se então uma solução de 50 mL de meio de cultura mais 250 mL de água deionizada e 200 mL de inóculo de BPNS proveniente da etapa de pré-enriquecimento. Dessa solução, foram colocados 120 mL em cada câmara catódica, com cada recebendo ainda a adição de 1 mL de acetato de sódio 1 g/L. Já as câmaras anódicas receberam uma quantidade de 50 mL de lodo anaeróbio cada, sendo então completadas com uma solução de 50 mL de meio de cultura mais 20 mL de água deionizada. Houve também complementação com 1 mL de glicose 1 g/L. A figura 13 ilustra as CCMs até esta etapa.





Para criar um ambiente anaeróbio em cada câmara, foi injetado gás argônio, o qual foi pré-esterilizado em um filtro de ar. As três células foram então numeradas e, após isso, foram colocadas em uma caixa de isopor sob iluminação de lâmpadas LED 4 W, 6500 K e 4000 lux, com o conteúdo de cada cátodo sob agitação magnética constante de 300 rpm. A caixa de isopor foi revestida internamente com papel alumínio, sendo então parcialmente fechada com tampa de isopor também revestida. As condições de operação do sistema podem ser visualizadas na figura 14.

Figura 14 – Operação das CCMs.

3.5 MONITORAMENTO E REGISTRO DOS DADOS

A leitura e registro dos dados de diferença de potencial foram realizados com auxílio do expansor de sensores e relés WorkTempTM wt290-ac, implementado pelo Laboratório de Experimentação Remota (RExLab) e programado para fazer uma leitura por minuto. A figura 15 exibe a ligação das células ao controlador.



Figura 15 – Ligação do WorkTempTM wt290-ac para leitura e monitoramento dos dados.

3.6 TRATAMENTO DOS DADOS

Utilizou-se o software Microsoft Excel para organizar os dados de leituras de potencial obtidos pelo controlador. Assim, pode-se encontrar o valor máximo, a frequência do mesmo e os períodos em que ocorreram. Também foi possível traçar uma curva da evolução temporal (horas) dos valores de potencial (mV).

3.7 CÁLCULOS ELETROQUÍMICOS

Com o valor de tensão máxima E(V) através do resistor $R(\Omega)$, pode-se calcular a corrente I(A) através da equação 1, o que permitiu então o uso da equação 2 para o cálculo da potência gerada P(W) (LOGAN, 2008).

$$I = E/R \tag{1}$$

$$P = E \times I \tag{2}$$

Como a área A (m²) disponível no ânodo para crescimento microbiano também afeta a potência gerada, calculou-se as densidades superficiais de potência S (mW/m²) e de corrente J (mA/m²) com as equações 3 e 4, respectivamente. Nesses cálculos, como todo o eletrodo encontrava-se mergulhado no anólito, considerou-se ambos os lados. Esses valores de densidades são úteis para visualização de quão eficiente é a energia gerada em termos da arquitetura específica do sistema (LOGAN, 2008).

$$S = P/A \tag{3}$$

$$J = I/A \tag{4}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico da tensão em função do tempo e as intervenções efetuadas durante a operação para célula 1 em um período de aproximadamente 120 horas são mostrados nas figura 16 e 17, respectivamente, enquanto que a tabela 4 traz os resultados dos cálculos eletroquímicos para o potencial máximo registrado.

Conforme pode ser analisado, o potencial da célula atingiu um valor máximo de 290 mV com aproximadamente 6 horas de operação, se mantendo elevado por um período de 3 horas, quando começou a cair, se mantendo em um valor entre 85 e 125 mV até às 36 horas. Tendo em vista a queda do potencial para valores próximos a 75 mV após 36 horas de operação, a célula foi realimentada com mais 0,6 g/L de acetato de sódio, ocorrendo então uma elevação na tensão para valores de aproximadamente 80 mV. Porém, com uma nova queda nos valores de potencial com 54 horas, houve outra alimentação, com a tensão se elevando para aproximadamente 75 mV. Este procedimento foi ainda repetido com 72 horas de operação, porém a tensão não se manteve e caiu para valores de cerca de 25 mV.

Este resultado pode ser explicado pela redução no número de organismos eletroativos no ânodo e/ou no cátodo. Considera-se a possibilidade de que tenha havido contaminação na cultura, quando do preparo das células, ou entrada de ar durante a operação.

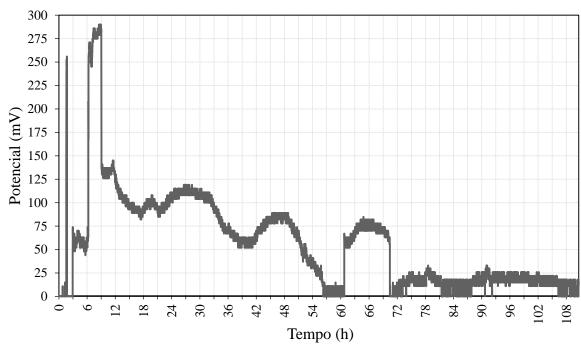
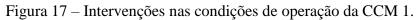
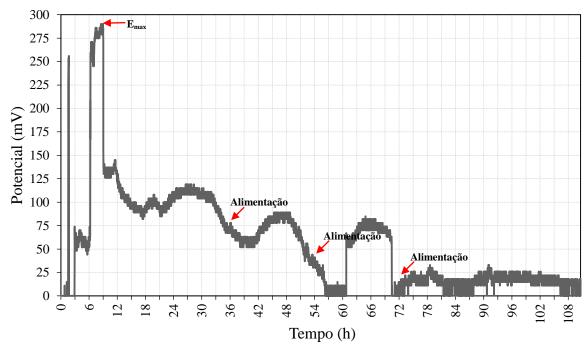


Figura 16 – Curva do potencial em função do tempo em horas para a CCM 1.





T 1 1 1 T 1 1 1	/ 1 /1 1 1	, 1	1 / .
Labela /L Lados eletro	autmicos da calula l	no momento de	notancial mavimo
Tabela 4 – Dados eletro	uummees aa eema i	HO HIOHIGHIO UC	DUIGHCIAI HIAXIIIIO.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Tensão máxima	Е	290	mV
Corrente elétrica	I	0,029	mA
Potência instantânea	P	0,00841	mW
Densidade de potência superficial	S	4,67	mW/m^2
Densidade de corrente superficial	J	16,11	mA/m^2

Já as figuras 18 e 19 apresentam o gráfico da tensão em função do tempo e as intervenções efetuadas durante a operação para célula 2 em um período de aproximadamente 120 horas, respectivamente, com a tabela 5 também trazendo traz os resultados dos cálculos eletroquímicos para o potencial máximo registrado.

Nesta célula, o potencial máximo foi obtido com aproximadamente 7 horas de operação, caindo com 12 horas, quando começou a variar entre 25 e 125 mV até às 48 horas de operação, com alguns picos que podem ser atribuídos aos ruídos gerados pela oscilação da energia no período. A partir de 54 horas, o potencial passou a apresentar um perfil de maior estabilidade, atingindo uma faixa entre 85 e 110 mV. Após 12 horas nestas condições, a iluminação foi retirada (tempo = 66 h), visando-se avaliar o efeito desta sobre o potencial gerado. Observou-se então uma queda no potencial, decrescendo para valores entre 48 e 54 mV, isso até 84 horas de operação, quando se retornou à iluminar a célula, com o potencial se estabilizando entre 100 e 110 mV até o final das 120 horas de operação.

Cabe ressaltar que as BPNS, sob condições fotoheterotróficas (luz e substrato orgânico), são capazes de reduzir prótons, resultando na produção de H₂. Assim, a demanda por elétrons na fase iluminada, necessária para a produção de H₂, pode potencializar a transferência de elétrons para às BPNS aderidas ao biofilme catódico, a geração de corrente e a produção de H₂ (QI et al, 2018; ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010; SEKAR; RAMASAMY, 2015). No entanto, sabe-se que para que esta hipótese seja provada, seria necessário o acompanhamento da produção de H₂.

Quanto ao potencial gerado, observou-se também que, embora os valores máximos de potencial desta CCM tenham sido menores que os da célula discutida anteriormente, estes foram constantes e não demandaram realimentação, ou seja, adição de mais substrato (acetato).

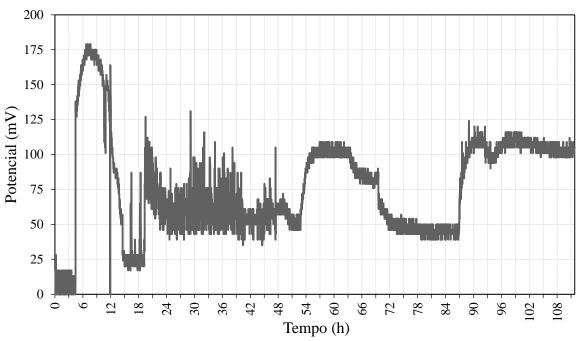
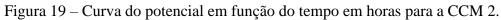


Figura 18 – Curva do potencial em função do tempo em horas para a CCM 2.



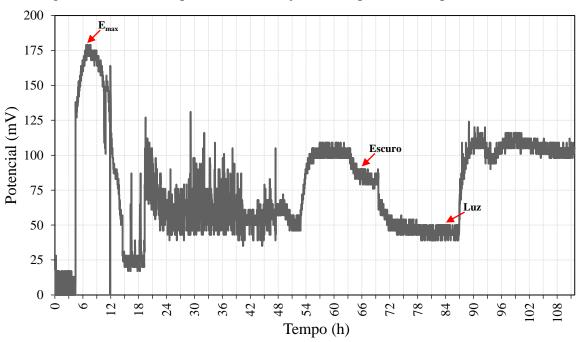


Tabela 5 – Dados eletroquímicos da célula 2 no momento de potencial máximo.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Tensão máxima	E	179	mV
Corrente elétrica	I	0,0179	mA
Potência instantânea	P	0,0032	mW
Densidade de potência superficial	S	1,78	mW/m^2
Densidade de corrente superficial	J	9,94	mA/m^2

A CCM 3 teve pouca variação no potencial, com este tendo permanecido em zero ou próximo de zero na maior parte do tempo. Uma hipótese para que o resultado deste célula tenha se apresentado destoante das anteriores pode ter sido a possibilidade de contaminação.

Considerando que as possibilidades de variação de CCMs e foto-CCMs são inúmeras, não foi encontrado na literatura algum estudo semelhante ao realizado neste trabalho, com lodo preenchendo a câmara anódica e o uso de BPNS como biocatalisadoras no cátodo. Porém, podese citar trabalhos que apresentaram certas similaridades.

Cao et al (2009) construiu uma foto-CCM de duas câmaras tipo H, com eletrodos de feltro de carbono e iluminação incandescente de 900 lux. Ambas as câmaras foram preenchidas com uma mistura de lodos aeróbios e anaeróbios que haviam sido expostos à luz anteriormente. Com agitação constante de 60 RPM e uma MTC CMI7000TM, foi obtida uma densidade de potência S = 750 mW/m², em contraste com os 50 mW/m² obtidos sem o uso de material orgânico como biocátodo, e com os 1050 mW/m² com o uso de ferricianeto no católito.

Com base nos estudos de Park et al (2014) e Sawayama et al (2001) de que a exposição luminosa do anólito favoreceu o enriquecimento de BPNS, em especial as do gênero *Rhodopseudomonas*, buscou-se estudos na literatura que tenham utilizado bactérias desse gênero em foto-CCMs. Os resultados estão resumidos na tabela 6.

Tabela 6 – Resumo dos principais resultados obtidos em cada estudo encontrado na literatura sobre produção de eletricidade por *Rhodopseudomonas* em foto-CCM.

Design	Eletrodos	MTC	Substrato	Luz	Resultados
Ar- cátodo	Anodo: Escova de grafite Cátodo: Pt e Papel C	Fluoropore PTFE 0,22 µm	Acetato	1000 lux	$S = 2720$ mW/m^2
Placa plana	Aço inox	Náfion 115	Ar. máxima	Fluorescente 8 W	$S = 0.29$ mW/m^2
Duas câmaras	Grafite	Náfion	Quitosana	Xênon	$I_{max}=27~\mu A$
Ar- cátodo	Grafite	Náfion 117	ARA rica em acetato	Solar (3000 lux)	$S = 112,2$ mW/m^2
Ar- cátodo	Pano de C	PTFE	Acetato predominante	1000 lux	$S = 0.15$ mW/m^2
Duas câmaras	Feltro de C	Não especificada	Acetato e glicose	4500 lux	$S = 202,9$ mW/m^2

Fontes (em ordem de cima para baixo): XING et al (2008); INGLESBY et al (2012); WANG et al (2013); CHANDRA et al (2015); LAI et al (2017); ZHENG et al (2017).

Em um estudo de Zheng et al (2017), foi utilizado como inóculo um consórcio microbiano dominado majoritariamente por *Rhodopseudomonas sp.* em uma CCM duas câmaras, alimentado por uma solução composta principalmente por acetato e glicose. A intensidade luminosa aplicada foi de 4500 lux, a membrana utilizada foi uma MTC não especificada e os eletrodos eram de feltro de carbono, tendo sido também utilizada uma microalga com biocátodo. O resultado foi S = 202,9 mW/m².

Já Xing et al (2008) usou a espécie *Rhodopseudomonas palustris* em uma configuração ar-cátodo de câmara única, com o cátodo constituído de platina e pano de carbono, a membrana de politetrafluoretileno (PTFE) e a luz apresentado uma intensidade luminosa de 1000 ± 50 lux Foram testados dois tipos de materiais anódicos (papel carbono e escova de grafite), bem como diferentes substratos (acetato, formato, lactato, propionato, butirato, valerato, fumarato, etanol,

glicerol e extrato de levedura). Os melhores resultados foram obtidos com o ânodo de escova de grafite e acetato como substrato, tendo sido obtida uma S = 2720 mW/m². Este valor de densidade de potência foi o maior já relatado na literatura de foto-CCM usando BFA até agora.

Usando a mesma espécie, Inglesby e colaboradores (2012) proporam uma foto-CCM em configuração de placa plana iluminada por lâmpada fluorescente, com membrana tipo NáfionTM e eletrodos de aço inoxidável. Foram testados como substratos acetato, glicerol e a cianobactéria *Arthrospira máxima*, tendo esta última proporcionado os melhores resultados, com $S = 0.29 \text{ mW/m}^2$, abaixo dos valores obtidos neste trabalho

Wang e colaboradores (2013) construíram uma célula com *Rhodopseudomonas sp.* em configuração de duas câmaras, com membrana tipo Náfion™, lâmpada de xênon e eletrodos de grafite. Dentre os diferentes substratos testados (antraquinona, glicose, hidroquinona, quitosana e sacarose), a quitosana foi o que proporcionou a corrente máxima, com valor igual a 0,027 mA, muito semelhante ao obtido por este trabalho com a foto-CCM 1.

Utilizando também *Rhodopseudomonas sp.* em uma célula ar-cátodo, com eletrodos de placa de grafite, membrana NáfionTM e luz natural solar com intensidade aproximada de 3000 ± 200 lux, Chandra e colaboradores (2015) testaram dois tipos de águas residuais artificiais (ARA), uma rica em acetato e a outra em butirato. Os melhores resultados foram obtidos com ARA rica em acetato (S = 112.2 mW/m^2).

A configuração de ar-cátodo em câmara única também foi utilizada por Lai et al (2017) no cultivo de *Rhodopseudomonas palustris*, alimentado por uma solução composta principalmente por acetato, com membrana de PTFE, eletrodos de pano de carbono e uma intensidade luminosa de 1000 ± 50 lux, tendo sido obtido S = 0,15 mW/m², também abaixo dos valores obtidos neste trabalho.

Conforme pode ser observado com os resultados anteriores, os valores obtidos com este estudo são superiores a alguns já relatados na literatura, porém inferiores a outros. Como não houve homogeneidade entre as três células, são necessários mais estudos para que tais resultados possam ser validados. Também são necessários o cálculo de mais parâmetros para que os resultados possam ser melhores analisados e comparados. Tais parâmetros são sugeridos na próxima sessão.

5 CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo comprovaram que a produção de bioeletricidade em foto-CCMs a partir de águas residuais utilizando lodo de estação de tratamento na câmara anódica e um consórcio de BPNS agindo como biocátodo é possível em escala laboratorial, embora os valores ainda sejam modestos.

Entretanto, a ausência de homogeneidade entre os potenciais das três foto-CCM sugere a necessidade de realização de novos estudos. Entre os parâmetros que podem ser calculados em futuros estudos para uma melhor análise e comparação dos resultados, pode-se citar:

- a) Resistência interna da célula e seu efeito sobre a potência gerada (LOGAN, 2008);
- b) Demanda química de oxigênio (DQO) para oxidação completa da solução, para melhor compreender a relação entre a produção de corrente e a quantidade de substratos oxidáveis presentes no lodo e na água residual (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008; ZHANG et al, 2015);
- c) Eficiência coulômbica (EC), como indicativo da capacidade máxima possível da extração de elétrons a partir dos substratos disponíveis (LOGAN, 2008);
- d) Curva de polarização para caracterizar a corrente gerada como uma função da diferença de potencial através de diferentes resistores, encontrando um valor de resistência ótima para maximização da potência gerada (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008; LOGAN, 2008).

O uso de BPNS como biocatalisadoras também merece uma melhor atenção em pesquisas futuras pois, de acordo com Song, Zhu e Li (2015), a tecnologia dos biocátodos é promissora por trazer vantagens em relação aos custos e sustentabilidade, embora ainda haja necessidade de mais estudos para aperfeiçoar a eficiência dessas tecnologias.

REFERÊNCIAS

ADESSI, A.; PHILIPPIS R. D. Photobioreactor design and illumination systems for H₂ production with anoxygenic photosynthetic bacteria: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 3127-3141, 2014.

AKKERMAN, I; et al. Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 1195–1208, 2002.

ALENCAR, F. L. S.; et al. Proposta de uso da coluna de Winogradsky como estratégia didática no estudo da microbiologia ambiental. **Educação ambiental em ação**, v. 17, n. 39, 2019.

BADALAMENTI, J. P.; TORRES, C. P.; KRAJMALNIK-BROWN, R. Coupling Dark Metabolism to Electricity Generation Using Photosynthetic Cocultures. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 111, n. 2, p. 223-231, 2014.

BERK, R. S.; CANFIELD, J. H. Bioelectrochemical Energy Conversion. **Applied Microbiology**, v. 12, n. 1, p. 10-12, 1964.

BERTLING, K.; et al. Lasers - an effective artificial source of radiation for the cultivation of anoxygenic photosynthetic bacteria. **Biotechnology & Bioengineering**, v. 94, n. 2, p. 337-345, 2006.

BORZANI, W.; et al (Coords.). **Biotecnologia industrial:** Fundamentos. V. 1. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

BRUICE, P. Y. Química orgânica. 4. ed., v. 2. Pearson: São Paulo, 2006.

CADIRCI, B. H. An electricity production study by *Rhodobacter sphaeroides*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 18001-18006, 2018.

CAMPO A. G.; et al. Characterization of light/dark cycle and long-term performance test in a photosynthetic microbial fuel cell. **Fuel**, v. 140, p. 209-216, 2015.

CAO, X.; et al. A completely anoxic microbial fuel cell using a photo-biocathode for cathodic carbon dioxide reduction. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 498–501, 2009.

CAO, Y.; et al. Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities. **Microbial Cell Factories**, v. 18, n. 39, p. 1-14, 2019.

CHANDRA, R.; MODESTRA, J. A.; MOHAN, S. V. Biophotovoltaic cell to harness bioelectricity from acidogenic wastewater associated with Microbial Community Profiling. **Fuel**, v. 160, p. 502-512, 2015.

- CHANDRA, R.; SUBHASH, G. V.; MOHAN, S. V. Mixotrophic operation of photo-bioelectrocatalytic fuel cell under anoxygenic microenvironment enhances the light dependent bioelectrogenic activity. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 49-56, 2012.
- CHO, Y. K.; et al. Development of a solar-powered microbial fuel cell. **Journal of Applied Microbiology**, v. 104, p. 640-650, 2008.
- COLOMBO, A.; et al. Assisting cultivation of photosynthetic microorganisms by microbial fuel cells to enhance nutrients recovery from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 240–248, 2017.
- DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N. P.; WALKER, T. H. **Biofuels engineering process technology**. EUA: McGraw-Hill, 2008.
- 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, 2014.
- FENG H.; et al. Hybridization of photoanode and bioanode to enhance the current production of bioelectrochemical systems. **Water Research**, v. 102, p. 428-456, 2016.
- FISCHER, F. Photoelectrode, photovoltaic and photosynthetic microbial fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 16-27, 2018.
- FREGUIA, S.; et al. Bioelectrochemical systems: Microbial versus enzymatic catalysis. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 165-174, 2012.
- GADKARI, S.; GU, S.; SADHUKHAN, J. Towards automated design of bioelectrochemical systems: A comprehensive review of mathematical models. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 303–316, 2018.
- GAJDA, I.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. A. Recent advancements in real-world microbial fuel cell applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 78-83, 2018.
- GHASEMI, M.; et al. Effect of pre-treatment and biofouling of proton exchange membrane on microbial fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5480-5484, 2013.
- GLAESER, J.; OVERMANN, J. Selective enrichment and characterization of *Roseospirillum parvum*, gen. nov. and sp. nov., a new purple nonsulfur bacterium with unusual light absorption properties. **Archives of Microbiology**, v. 171, n. 6, p. 405-416, 1999.
- GOLOMYSOVA, A.; GOMELSKY, M.; IVANOV, P. S. Flux balance analysis of photoheterotrophic growth of purple nonsulfur bacteria relevant to biohydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, p. 12751-12760, 2010.

- GOMES, A.; OSÓRIO, L. S. Utilização da Coluna de Winogradsky para a Demonstração do Efeito dos Metais Pesados na Microbiota Oxidante de Enxofre em Ambientes Aquáticos: Uma Abordagem Experimental. **Cadernos UniFOA**, v. 6, n. 16, 2011.
- GOMEZ, M. V.; et al. The Development and Maximization of a Novel Photosynthetic Microbial Fuel Cell Using *Rhodospirillum rubrum*. **Journal of Emerging Investigators**, p. 1-7, 2014.
- GUL, M. M.; AHMAD, K. S. Bioelectrochemical systems: Sustainable bio-energy powerhouses. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 142, n. 111576, p. 1-16, 2019.
- HARDWOOD, C. S. **Harwood Lab:** *Rhodopseudomonas palustris*. Disponível em: https://depts.washington.edu/cshlab/html/organisms/rhodopseudomonas.html. Acesso em: 18 set. 2019.
- HASAN, K.; et al. Electrochemical Communication Between Electrodes and *Rhodobacter capsulatus* Grown in Different Metabolic Modes. **Electroanalysis**, v. 27, p. 118-127, 2015.
- HASAN, K.; et al. Electrochemical communication between heterotrophically grown *Rhodobacter capsulatus* with electrodes mediated by an osmium redox polymer. **Bioelectrochemistry**, v. 93, p. 30-36, 2013.
- HASHIMOTO, H.; et al. Natural and artificial light-harvesting systems utilizing the functions of carotenoids. **Journal of Photochemistry and Photobiology C:** Photochemistry Reviews, v. 25, p. 46-70, 2015.
- HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F. J.; et al. Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 284-297, 2015.
- HUNTER, C. N.; et al (Orgs.). **The Purple Phototrophic Bacteria**. Tempe, EUA: Springer, 2009. (Advances in Photosynthesis and Respiration, v. 28).
- INGLESBY, A. E.; BEATTY. D. A.; FISHER, A. C. *Rhodopseudomonas palustris* purple bacteria fed *Arthrospira maxima* cyanobacteria: demonstration of application in microbial fuel cells. **RSC Advances**, v. 2, p. 4829-4838, 2012.
- KIM, B. H; et al. The biocathode of microbial electrochemical systems and microbially-influenced corrosion. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 395–401, 2015.
- KUO, F.; CHIEN, Y.; CHEN, C. Effects of light sources on growth and carotenoid content of photosynthetic bacteria *Rhodopseudomonas palustris*. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 315–318, 2012.

- LAI, Y. et al. Polyphosphate metabolism by purple non-sulfur bacteria and its possible application on photo-microbial fuel cell. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 123, n. 6, p. 722-730, 2017.
- LARIMER, F. W.; et al. Complete genome sequence of the metabolically versatile photosynthetic bacterium *Rhodopseudomonas palustris*. **Nature biotechnology**, v. 22, n.1, p. 55-61, 2004.
- LEE, H. J.; et al. Blue LED and succinic acid enhance the growth of *Rhodobacter* sphaeroides. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 27, n. 1, p. 189-192, 2011.
- LIU, L.; CHOI, S. Self-sustaining, solar-driven bioelectricity generation in micro-sized microbial fuel cell using co-culture of heterotrophic and photosynthetic bacteria. **Journal of Power Sources**, v. 348, p. 138-144, 2017.
- LIU, S.; et al. Effects of light intensity and photoperiod on pigments production and corresponding key gene expression of *Rhodopseudomonas palustris* in a photobioreactor system. **Bioresource Technology (Journal Pre-proofs)**, n. 122172, 2019.
- LOGAN, B. E. Microbial fuel cells. EUA: Wiley & Sons, 2008.
- LOGAN, B.; et al. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 17, p. 5181-5192, 2006.
- MADIGAN, M. T.; et al. Microbiologia de Brock. 14. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.
- MCCORMICK, A. J.; et al. Biophotovoltaics: oxygenic photosynthetic organisms in the world of bioelectrochemical systems. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 1092-1109, 2015.
- MOHAN, S. V.; et al. Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 779-797, 2014.
- MOREIRA, C. Respiração. Revista de ciência elementar, v. 1, n.1, p. 26-31, 2013.
- MOSIER, N. S.; LADISCH, M. R. **Modern Biotechnology:** Connecting Innovations in Microbiology and Biochemistry to Engineering Fundamentals. 4. ed. EUA: Wiley & Sons, 2009.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. Lehninger Principles of Biochemistry. 5. ed. EUA: W. H. Freeman and company, 2008.
- NOWICKA, B.; KRUK, J. Powered by light: Phototrophy and photosynthesis in prokaryotes and its evolution. **Microbiological Research**, v. 186-187, p. 99–118, 2016.

- PALANISAMY G.; et al. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. **Journal of Cleaner Production**, v. 221, p. 598-621, 2019.
- PARK, T.; et al. Microbial community in microbial fuel cell (MFC) medium and effluent enriched with purple photosynthetic bacterium (*Rhodopseudomonas sp.*). **AMB Express**, v. 4, n. 22, p. 1-8, 2014.
- PENG, X.; et al. Remediation of acid mine drainage using microbial fuel cell based on sludge anaerobic fermentation. **Environmental technology**, v. 38, n. 19, p. 2400-2409, 2017.
- QI, X.; et al. New insights in photosynthetic microbial fuel cell using anoxygenic phototrophic bacteria. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 310–317, 2018.
- QI, X.; et al. The anaerobic biodegradation of poly(lactic) acid textiles in photosynthetic microbial fuel cells: Self-sustained bioelectricity generation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 148, p. 42-49, 2018.
- QI, X.; et al. The exploration of monochromatic near-infrared LED improved anoxygenic photosynthetic bacteria *Rhodopseudomonas sp.* for wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 620–626, 2017.
- REBAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 6, 2005.
- RECIO-GARRIDO, D.; PERRIER, M.; TARTAKOVSKY, B. Modeling, optimization and control of bioelectrochemical systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 298, p. 180-190, 2016.
- ROSENBAUM, M.; HE, Z.; ANGENENT, L. T. Light energy to bioelectricity: photosynthetic microbial fuel cells. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 21, p. 259-264, 2010.
- ROSENBAUM, M.; SCHRÖDER, U. Photomicrobial Solar and Fuel Cells. **Electroanalysis**, v. 22, n. 7-8, p. 844–855, 2010.
- ROSENBAUM, M.; SCHRÖDER U.; SCHOLZ, F. In Situ Electrooxidation of Photobiological Hydrogen in a Photobioelectrochemical Fuel Cell Based on *Rhodobacter sphaeroides*. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6328-6333, 2005.
- SAIKIN, S. K.; et al. Chromatic acclimation and population dynamics of green sulfur bacteria grown with spectrally tailored light. **Scientific Reports**, v. 4, n. 5057, 2014.
- SANTORO, C. et al. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. **Journal of Power Sources**, v. 356, p. 225-244, 2017.

- SATAKE, Y.; OTANI, Y.; MAEDA, I. Photosynthetic fuel cell using purple non-sulfur bacteria. In: International Symposium on Optomechatronic Technology (ISOT), 2012, Paris, França. **Anais** [...]. Piscataway, Nova Jersey, EUA: IEEE, 2012.
- SAWAYAMA S.; et al. Characterization of Lighted Upflow Anaerobic Sludge Blanket (LUASB) Method under Sulfate-Rich Conditions. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 91, n. 2, p. 195-201, 2001.
- SCHIMIDELL, W.; et al (Coords.). **Biotecnologia industrial:** Engenharia Bioquímica. V. 2. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- SEIFERT, K.; WALIGORSKA, M.; LANIECKI, M. Brewery wastewaters in photobiological hydrogen generation in presence of *Rhodobacter sphaeroides O.U. 001*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4085-4091, 2010.
- SEKAR, N.; RAMASAMY, R. P. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v.22, p. 19–33, 2015.
- SLATE, A. J.; et al. Microbial fuel cells: An overview of current technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 60-81, 2019.
- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S. **Organic chemistry**. 11. ed. EUA: Wiley, 2013.
- SONG, H.; ZHU, Y.; LI, J. Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells A mini review. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1-8, 2015.
- SRIKANTH, S.; REDDY, M. V.; MOHAN, S. V. Microaerophilic microenvironment at biocathode enhances electrogenesis with simultaneous synthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA) in bioelectrochemical system (BES). **Bioresource Technology**, v. 125, p. 291–299, 2012.
- STRIK, D. P. B. T. B.; et al. Microbial solar cells: applying photosynthetic and electrochemically active organisms. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 1, p. 41-49, 2011.
- SUGIYAMA, M.; FUJII, K.; NAKAMURA, S. (Orgs.). **Solar to Chemical Energy Conversion**. Suíça: Springer, 2016. (Lecture Notes in Energy, v. 32).
- TIBURCIO, J. O. C. Remoção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em sistema anaeróbio (UASB) seguido de filtro biológico de alta taxa. Estudo de caso: ETE de Criciúma, SC. 2016. 59 f.. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016.
- TORTORA, G.; FUNKE, B.; CASE, C. Microbiologia. 10. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

- WANG, C.; et al. Novel bufferless photosynthetic microbial fuel cell (PMFCs) for enhanced electrochemical performance. **Bioresource Technology**, v. 255, p. 83–87, 2018.
- WANG, H.; et al. Bioelectrochemical system platform for sustainable environmental remediation and energy generation. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 317-334, 2015.
- WANG, H.; QIAN, F.; LI, Y. Solar-assisted microbial fuel cells for bioelectricity and chemical fuel generation. **Nano Energy**, v. 8, p. 264-273, 2014.
- WANG, L.; DENG, X.; TIAN, L. A Novel Photosynthetic Bacteria Solar Cell. **Advanced Materials Research**, v. 773, p. 97-100, 2013.
- WEI, J.; LIANG, P.; HUANG; X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9335-9344, 2011.
- WONG, M. T.; et al. Modifying the endogenous electron fluxes of *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1 for improved electricity generation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 86, p. 45-51, 2016.
- WUA, T. Y. et al. Recent advances in reuse of waste material as substrate to produce biohydrogen by purple non-sulfur (PNS) bacteria. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3117-3122, 2012.
- XIAO, L.; HE, Z. Applications and perspectives of phototrophic microorganisms for electricity generation from organic compounds in microbial fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 550-559, 2014.
- XING, D.; et al. Electricity Generation by *Rhodopseudomonas palustris DX-1*. **Enviromental Science & Technology**, v. 42, n. 11, p. 4146-4151, 2008.
- YANG, Z; et al. Coupling a photosynthetic microbial fuel cell (PMFC) with photobioreactors (PBRs) for pollutant removal and bioenergy recovery from anaerobically digested effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 402–408, 2019.
- ZHANG, M.; et al. Combined photoelectrocatalytic microbial fuel cell (PEC-MFC) degradation of refractory organic pollutants and in-situ electricity utilization. **Chemosphere**, v. 214, p. 669-678, 2019.
- ZHANG, X.; et al. COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 23–31, 2015.
- ZHENG, W.; et al. Comparison of electrochemical performances and microbial community structures of two photosynthetic microbial fuel cells. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 124, n. 5, p. 551-558, 2017.

ZHOU, Q.; ZHANG, P.; ZHANG, G. Biomass and pigments production in photosynthetic bacteria wastewater treatment: Effects of light sources. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 505–509, 2015.