



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS ARARANGUÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

LUIZ HENRIQUE ZIM ALEXANDRE

Avaliação do potencial de geração de bioeletricidade e redução do sulfato com o uso de Células Combustíveis Microbianas (CCM) alimentadas com Drenagem Ácida de Mina (DAM)

Araranguá
2021

Luiz Henrique Zim Alexandre

Avaliação do potencial de geração de bioeletricidade e redução do sulfato com o uso de Células Combustíveis Microbianas (CCM) alimentadas com Drenagem Ácida de Mina (DAM)

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em energia e sustentabilidade
Orientadora: Profa. Dra. Regina Vasconcellos Antônio
Coorientadora: Profa. Dra. Elise Sommer Watzko

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

Zim Alexandre, Luiz Henrique

Avaliação do potencial de geração de bioeletricidade e redução do sulfato com o uso de Células Combustíveis Microbianas (CCM) alimentadas com Drenagem Ácida de Mina (DAM)v / Luiz Henrique Zim Alexandre ; orientadora, Regina Vasconcellos Antônio, coorientadora, Elise Sommer Watzko, 2021.

93 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2021.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Célula Combustível Microbiana. 3. Drenagem Ácida de Mina. 4. Bactérias Redutoras de Sulfato. 5. Celulose Bacteriana. I. Vasconcellos Antônio, Regina. II. Sommer Watzko, Elise. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Luiz Henrique Zim Alexandre

Avaliação do potencial de geração de bioeletricidade e redução do sulfato com o uso de Células Combustíveis Microbianas (CCM) alimentadas com Drenagem Ácida de Mina (DAM)

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Regina Vasconcellos Antônio, Dr.(a)

Instituição UFSC

Prof.(a) Maria Angeles Lobo, Dr.(a)

Instituição UFSC

Prof.(a) Elídio Angioletto, Dr.(a)

Instituição UNESC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Energia e Sustentabilidade

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a) Regina Vasconcellos Antônio, Dr.(a)

Orientador(a)

Araranguá, 2021

Aos meus pais, que não mediram esforços para me proporcionar boas condições de estudo e educação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz Rodeval Alexandre e Nadja Zim Alexandre, por todo amor e educação que me deram, tanto de forma pessoal, quanto profissional, que não mediram esforços para me proporcionar bons momentos e oportunidades.

Aos meus irmãos Luiz Antônio e Maria Catarina, pelo apoio durante a confecção deste trabalho.

À Universidade do Federal de Santa Catarina e seus educadores, que contribuíram para minha formação ética-profissional.

Aos meus colegas, Laryssa, Maria Luiza, William, João Pedro, Gabriel, Isadora, Julia e professores do laboratório PROBIOTEC, em especial, a professora Regina, orientadora deste trabalho, a professora Elise, co-orientadora e a professora Tatiana por todo o apoio e ensinamentos que me proporcionaram nesta caminhada.

À FAPESC pelo financiamento da pesquisa através do edital de Valorização do Carvão Mineral em que o laboratório PROBIOTEC foi contemplado.

Às carboníferas Rio Deserto e Metropolitana pelo acesso e fornecimento de amostras e informações relativas ao efluente utilizado neste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho, Rodrigo, Luciano, Tiago, Eder, Eduardo, Julio e Agnaldo (melhor equipe de engenharia do mundo).

E por fim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

RESUMO

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é um problema ambiental mundialmente conhecido que tem como características efluentes com pH extremamente baixo (<4), alta concentração de sulfatos, metais pesados (Zn, Fe, Al, Mn, Cu, Cd) e alta toxicidade. Por este motivo, novos métodos de tratamento de DAM mais efetivos e de menor custo, estão sendo desenvolvidos com o passar dos anos. As Células Combustíveis Microbianas (CCM), apresentam-se como uma alternativa inovadora e promissora para o tratamento de efluentes e que, adicionalmente, geram energia pela atividade metabólica dos microrganismos, tornando-se autossustentáveis. A revisão da literatura com respeito às estratégias de tratamento de DAM utilizando tecnologias CCM mostra que a redução de íons metálicos e a modificação do pH, são dependentes, dentre outros aspectos, da arquitetura da célula, da presença e tipo de membrana trocadora de cátions, do tipo de microrganismos e dos mecanismos de oxidação do ferro ou redução do sulfato, da razão DQO/sulfato, os quais impactarão no potencial de geração de corrente e potência elétrica. A energia para promoção das atividades microbiológicas provém da degradação de uma fonte de matéria orgânica. Neste estudo foi avaliado o potencial de geração de bioeletricidade e redução de sulfato, utilizando CCM de câmara dupla catalisada por microbiota enriquecida em Bactérias Redutoras do Sulfato (BRS) e alimentada com DAM. O experimento avaliou a performance da membrana alternativa de Celulose Bacteriana comparando com membrana convencional Nafion®117. Utilizou-se lodo anaeróbio proveniente de ETE para obtenção das BRS. O estudo foi realizado em 3 etapas, sendo que na primeira (fase de adaptação) utilizou-se meio artificial mimetizando a DAM, na segunda foi utilizada DAM com pH 4,0 e na terceira DAM com pH 2,8 como cátodo. As etapas ainda tiveram em comum, o uso da casca de arroz como Barreira Reativa Permeável e suporte para desenvolvimento da microbiota, a composição da câmara anódica contendo lodo anaeróbio de ETE, bioeletrodos (10cm²) de tecido de carbono e resistência externa de 1000 Ω. Na etapa 3, utilizou-se Lactato de Sódio como doador de elétrons. Foi observada geração de potencial de 780 mV nesta Etapa, com adição de 1g/L de Lactato de sódio, promovendo uma potência volumétrica de 347,66 mW/m³ de DAM. Os melhores resultados de remoção de sulfato variaram entre 55,27 a 71,73% na Etapa 2 e 65,91 a 84,96% na Etapa 3. Todas as etapas apresentaram elevação do pH do meio constituinte do cátodo. A membrana de celulose bacteriana apresentou melhor desempenho na geração de potencial energético quando comparada a Nafion®117 nas Etapas com DAM, embora, a CB tenha apresentado evidências de possuir menor vida útil.

Palavras-chave: Células Combustíveis Microbianas, Drenagem Ácida de Mina, Nafion®117, Celulose Bacteriana, Bactérias Redutoras de Sulfato

ABSTRACT

Acid Mine Drainage (AMD) is a worldwide known environmental problem that has effluent characteristics with extremely low pH (<4), high concentration of heavy metals (Zn, Fe, Al, Mn, Cu, Cd) and high toxicity. For these reasons, new methods of treatment of more effective and less expensive AMD are being developed. Microbiological Fuel Cells (MFC) present themselves as an innovative and promising alternative for the treatment of effluents, which additionally generate energy through the metabolic activity of microorganisms, making them self-sustainable. The literature review regarding AMD treatment strategies using MFC technologies shows that the reduction of metal ions and pH modification are dependent, among other aspects, on the cell architecture, the presence and type of cation exchange membrane, the type of microorganisms and the mechanisms of iron oxidation or sulfate reduction, the COD/sulfate ratio, which will impact the potential for generating current and electrical power. The energy for promoting microbiological activities comes from the degradation of a source of organic matter. In this study, the potential of bioelectricity generation and sulfate reduction was evaluated using double-chamber MFC catalyzed by microbiota enriched in SRB and fed with AMD. The experiment evaluated the performance of the alternative Bacterial Cellulose membrane compared to the conventional membrane Nafion®117. Anaerobic sludge from sewage treatment station (STS) was used to obtain the SRB. The study was carried out in 3 stages, the first (adaptation phase) using an artificial medium mimicking the AMD, the second using AMD with pH 4.0 and the third AMD pH 2.8 as the catholyte. The steps still had in common, the use of rice husk as BRP and support for the development of the microbiota, the composition of the anode containing anaerobic sludge from STS, bioelectrodes (10cm²) of carbon tissue and external resistance of 1000 Ω. In step 3, Sodium Lactate was used as an electron donor. A potential generation of 780 mV was observed in this step, with the addition of 1g/L of sodium lactate, promoting a volumetric power of 347.66 mW/m³ of AMD. The best results for sulfate removal ranged from 55.27 to 71.73% in Step 2 and 65.91 to 84.96% in Step 3. All steps showed an increase in the pH of the constituent medium of the cathode. The bacterial cellulose membrane showed better performance in generating energy potential when compared to Nafion®117 in the Steps with AMD, although the BC has shown evidence of having a shorter useful life.

Keywords: Microbial Fuel Cells, Acid Mine Drainage, Nafion®117, Bacterial Cellulose, Sulphate Reduction Bacteria

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rio Carvão em Urussanga-SC contaminado com DAM	19
Figura 2 - Esquema de contaminação de águas subterrâneas e vegetação	21
Figura 3 - Experimento utilizando reator anaeróbio de leito empacotado	28
Figura 4 - Esquemático de uma CCM em câmara dupla	32
Figura 5 - Utilização de escova de carbono como ânodo em uma CCM, onde: (A) e (B) mostram a escova de carbono e (C) e (D) mostram aplicações em diferentes tipos de CCM	33
Figura 6 - Projeto de uma CCM de câmara única	36
Figura 7 - Funcionamento de uma CCM -DAM	43
Figura 8 – Desenho do Experimento	46
Figura 9 - Local de coleta da amostra de DAM da Etapa 2 – Treviso (SC)	49
Figura 10 - Local de coleta da amostra de DAM da Etapa 3 – Içara (SC).....	50
Figura 11 - Estrutura das câmaras catódicas contendo ME	51
Figura 12 - Setup experimental para a Etapa 2, com quatro CCM operando com DAM no cátodo.....	52
Figura 13 - Etapa do procedimento experimental de determinação do Sulfato	55
Figura 14 – Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pela CCM NA (A) e CCM CB (B)- Etapa 1.....	58
Figura 15 - Aparência geral das CCM ao final da Etapa 1	61
Figura 16 - Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pela CCM NA-1 - Etapa 2.....	62
Figura 17 – Realimentação das CCM e coleta de amostra do efluente	64
Figura 18 - Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pela CCM CB -3 e CCM CB-4 - Etapa 2.....	67
Figura 19 – Incrustação verificada na MTC	68
Figura 20 - Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pelas CCM NA e CCM CB - Etapa 3	72
Figura 21 – Aspecto externo e interno da Câmara catódica ao fim do experimento	75
Figura 22 - Análise do último ciclo do experimento	75
Figura 23 - Aspecto final dos biocátodos utilizados.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Visão geral do desempenho de CCMs aplicadas em efluentes semelhantes a DAM	41
Tabela 2 - Visão geral da aplicação de CCM em DAM	45
Tabela 3 - Descritivo das Etapas experimentais	47
Tabela 4 - Reagentes utilizados para preparo do meio Postgate C	48
Tabela 5 - Comparativo entre as CCM da Etapa 1	60
Tabela 6 - pH e concentração de sulfato final do efluente para as CCM NA – Etapa 2	62
Tabela 7 - pH e concentração de sulfato final do efluente para as CCM CB – Etapa 2	66
Tabela 8 - Comparativo entre as CCM da Etapa 2	69
Tabela 9 – Variação da concentração de sulfato no efluente para as CCM – Etapa 3	70
Tabela 10 - Comparativo entre as CCM da Etapa 3	71
Tabela 11 - Comparativo de performance das CCM entre as Etapas	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEQ Bioeletroquímicos

BOS Bactérias Oxidadoras de Sulfeto

BRP Barreira Reativa Permeável

BRS Bactérias Redutoras do Sulfato

CB Celulose Bacteriana

CCM Células Combustíveis Microbianas

CCM CB Célula Combustível Microbiana utilizando Celulose Bacteriana

CCM NA Célula Combustível Microbiana utilizando Nafion®117

CCM-BRP Células Combustíveis Microbianas com Barreira Reativa Permeável

CCM-DAM Células Combustíveis Microbianas aplicadas em Drenagem Ácida de Mina

CCM-S Células Combustível Microbiana – Sedimentar

DAM Drenagem Ácida de Mina

DE Doador de Elétrons

DQO Demanda Química de Oxigênio

ETE Estação de Tratamento de Efluente

FAD Flotação por Ar Dissolvido

HPDE Polietileno de Alta Densidade

ME Meio Enriquecido

MTA Membrana Trocadora de Ânions

MTC Membrana Trocadora de Cátions

MTP Membrana Trocadora de Prótons

PBS *Phosphate-buffered saline* (Tampão fosfato salino)

PEM *Proton Exchange Membrane* (Membrana Trocadora de Prótons)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	ESTADO DA ARTE	19
2.1	DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)	19
2.2	TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA	22
2.2.1	Tratamentos ativos de Drenagem Ácida de Mina	23
2.2.1.1	<i>Precipitação química.....</i>	23
2.2.1.2	<i>Flotação por ar dissolvido (FAD).....</i>	23
2.2.2	Tratamentos passivos de Drenagem Ácida de Mina	24
2.2.2.1	<i>Wetlands.....</i>	24
2.2.2.2	<i>Princípios da redução biológica do sulfato.....</i>	24
2.2.2.3	<i>Aplicação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em DAM.....</i>	27
2.2.3	Barreira Reativa Permeável.....	29
2.3	CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS	30
2.3.1	Visão geral do funcionamento de uma CCM.....	30
2.3.1.1	<i>Características do ânodo.....</i>	32
2.3.1.2	<i>Características de um cátodo.....</i>	33
2.3.2	Membrana Trocadora de Próton	34
2.3.3	Configurações de CCM	35
2.3.3.1	<i>CCM de dupla-câmara ou tipo H – CCM-CD.....</i>	35
2.3.3.2	<i>CCM de câmara única (CCM-CU)</i>	36
2.3.3.3	<i>CCM empilhadas – CCM-ST</i>	37
2.3.3.4	<i>CCM de fluxo ascendente – CCM-UF.....</i>	37
2.4	APLICAÇÃO DE CCM EM EFLUENTES SEMELHANTES A DAM.....	38

2.4.1	Aplicação de Células Combustíveis Microbianas em efluentes ricos em sulfato ..	38
2.5	APLICAÇÃO DE CCM PARA TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA	41
2.5.1	Utilização de Doadores de Elétrons para atividade microbológica	41
2.5.2	Dispositivos CCM-DAM utilizando mecanismos de redução de sulfato	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	CULTURAS E MEIO DE CULTIVO EMPREGADOS.....	47
3.1.1	Produção de Celulose Bacteriana (CB).....	47
3.1.2	Lodo anaeróbio – Obtenção e enriquecimento de BRS.....	47
3.1.3	Meio Postgate C acidificado para enriquecimento de BRS.....	48
3.2	COLETA E CONDICIONAMENTO DA DAM.....	48
3.2.1	DAM utilizada na Etapa 2.....	48
3.3	CONSTRUÇÃO E OPERACIONALIZAÇÃO DAS CCM.....	50
3.3.1	Etapa 1 – Enriquecimento das CCM em BRS.....	50
3.3.1.1	<i>Câmara catódica e católito.....</i>	50
3.3.1.2	<i>Câmara anódica e anólito</i>	51
3.3.1.3	<i>Eletrodos e resistores</i>	51
3.3.1.4	<i>Membranas Trocadas de Prótons</i>	52
3.3.2	Etapa 2 – Experimento com DAM (pH = 4,1)	52
3.3.2.1	<i>Reutilização das CCM existentes</i>	52
3.3.2.2	<i>Câmara catódica e católito.....</i>	52
3.3.2.3	<i>Parâmetros analisados</i>	53
3.3.2.4	<i>Ciclos de realimentação</i>	53
3.3.3	Etapa 3 – Experimentos com DAM (pH 2,8).....	53
3.3.3.1	<i>Confeção das novas CCM.....</i>	53
3.3.3.2	<i>Câmara catódica e católito.....</i>	53
3.3.3.3	<i>Parâmetros analisados</i>	54

3.3.3.4 Ciclos de realimentação	54
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	54
3.4.1 Determinação da concentração de sulfato	54
3.4.2 Determinação do pH.....	55
3.5 DETECÇÃO DA PRESENÇA DE BRS	55
3.6 AQUISIÇÃO DE DADOS E MONITORAMENTO DAS CCM.....	56
3.7 POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA PELA CCM	56
3.8 REMOÇÃO DE SULFATO	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 ETAPA 1 – ENRIQUECIMENTO DAS CCM	58
4.1.1 Desempenho das CCM	58
4.2 ETAPA 2 – EXPERIMENTO COM DAM (pH = 4,0).....	61
4.2.1 Experimentos com CCM-DAM utilizando Náfon como MTC.....	61
4.2.2 Experimentos com CCM-DAM utilizando CB como MTC	66
<i>4.2.2.1 Comparativo entre as CCM NA e CCM CB – Etapa 2</i>	<i>69</i>
4.3 ETAPA 3 – EXPERIMENTO COM DAM (pH = 2,8).....	70
4.3.1 Desempenho das CCM-DAM.....	71
<i>4.3.1.1 Comparativo entre as CCM NA e CCM CB – Etapa 3</i>	<i>77</i>
4.4 COMPARATIVO DE PERFORMANCE ENTRE AS ETAPAS.....	78
5 CONCLUSÃO	81
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Há uma crescente demanda por fontes de energias renováveis, tanto devido à acessibilidade cada vez mais limitadas de fontes tradicionais, como às emissões de gases de efeito estufa geradas pela queima dos combustíveis fósseis. O consumo de energia, incluindo-se as renováveis e fósseis, cresceu cerca de 30% do ano de 2000 para 2018. No mesmo período, particularmente, o consumo de eletricidade aumentou cerca de 40%, crescendo de 12653 TWh para 22688 TWh. No Brasil, o consumo de eletricidade aumentou de 329 TWh, em 2000, para 524 TWh, em 2018 (ENERDATA, 2019). É interessante observar que o setor elétrico é uma das fontes de emissão de gases de efeito estufa produzidos pela queima de combustíveis fósseis. Em 2017, quando emissão de CO₂ foi 6,5 bilhões de toneladas métricas, 28% destas emissões foram devidas à produção de eletricidade (EPA, 2017).

Aproximadamente 85% das fontes comerciais de energia utilizadas no mundo são oriundas de combustíveis fósseis tais como o carvão, petróleo e gás natural. No Brasil, o carvão mineral contribui com uma pequena parcela da matriz energética, sendo de 5,8 % da parcela de 54,7% das fontes proveniente de recursos não renováveis, conforme reporta o Relatório Estatístico Anual disponibilizado pelo Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2019).

A atividade carbonífera no Brasil concentra-se na região Sul, onde tem papel relevante na economia dos estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul e, com menor importância, no Paraná. Estes estados produziram, respectivamente, 6.467.265; 3.626.298 e 390.000 toneladas de carvão bruto no ano de 2017 (SIECESC, 2018).

No entanto, a má deposição dos rejeitos da extração de carvão ocasiona diversos problemas de impacto ambiental, dentre eles a geração da drenagem ácida de mina (DAM), que resulta da lixiviação de metais pesados presentes no rejeito carbonoso. A DAM é produzida quando pirita contida nos rejeitos da mineração do carvão é exposta ao oxigênio atmosférico e água. Reações de oxirredução envolvendo metais, oxigênio, sulfato e água levam à dissolução dos metais e acidificação da fase líquida, promovendo mais dissolução de metais.

Devido à acidez e ao elevado conteúdo de metais, a DAM é altamente tóxica e uma ameaça ao meio ambiente e a vida humana e animal. A DAM pode percolar através do solo e alcançando os lençóis freáticos, contaminando a água potável e a agricultura (GIBERT et al., 2011a). Sendo assim, algumas metodologias foram desenvolvidas para o tratamento da DAM.

Dentre estes métodos, o mais utilizado é a neutralização química utilizando álcalis. O tratamento químico usualmente é o mais conhecido e é realizado pela adição de neutralizantes

(calcário) e alcalinizantes (NaOH) à DAM. A neutralização química tem como fator negativo a geração de lodo que precisa de um manejo cauteloso devido à alta contaminação presente neste precipitado, tornando-o difícil de desidratar, que além de apresentarem custos elevados, requerem manutenção constante (PARK et al., 2015). Contudo, novos sistemas alternativos de tratamento têm sido aperfeiçoados e aplicados nos últimos anos.

O tratamento biológico da DAM usando-se bactérias redutoras do sulfato (BRS), tem ganhado destaque em estudos recentes para o tratamento de DAM com altas concentrações de sulfato e metais pesados. (BAI et al., 2013a; MCCULLOUGH; LUND, 2011; ZHANG; WANG, 2016; ZHANG; WANG; HAN, 2016a). Este tipo de tratamento baseia-se na redução biológica do sulfato a sulfeto, executada por BRS, e à consequente precipitação dos metais na forma de sulfetos metálicos.

Outro método utilizado para tratamento de águas subterrâneas contaminadas por DAM utilizam as chamadas barreiras reativas permeáveis (BRP). As BRP têm se mostrado como uma das tecnologias mais promissoras no tratamento de águas subterrâneas impactadas pela DAM. Consistem na colocação de uma barreira através da qual ocorre a permeação de uma pluma (fluxo líquido) contaminada. A pluma que se move por gradiente através da barreira reativa permeável constitui-se em um sistema de tratamento passivo. À medida que o contaminante se move através do material reativo, algumas reações que ocorrem no interior da barreira reativa, transformando os contaminantes em espécies menos tóxicas ou inertes, seja pelas reações ou pela absorção dos metais (EKOLU; DIOP; AZENE, 2014; GIBERT et al., 2011a).

Para a construção de BRP pode-se empregar meios inorgânicos ou orgânicos, dependendo do tipo de tratamento aplicado. Os meios orgânicos são frequentemente usados porque são doadores de elétrons e servem como substrato para o crescimento de microrganismos específicos. Alguns trabalhos mostraram que substratos orgânicos, como casca de arroz, lascas de casca de coco, lascas de bambu e lodo de instalações de tratamento de águas residuais podem ser usados como doadores de elétrons para iniciar o crescimento de bactérias redutoras de sulfato em BPR, promovendo assim, a redução biológica de sulfato e de metais pesados da DAM através da precipitação de sulfetos metálicos (KIJJANAPANICH et al., 2012).

Por outro lado, águas residuárias podem ser consideradas como uma das melhores fontes de substrato para geração de energia. Os microrganismos presentes na DAM, tais como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidiphilium spp* e *Leptospirillum spp.*, são ativos no ciclo de

redução/oxidação do ferro e podem ser agentes catalisadores empregados em células combustíveis microbianas (CCMs) (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2011).

As CCMs são sistemas bioeletroquímicos que podem gerar eletricidade a partir elétrons obtidos da oxidação anaeróbica de substratos orgânicos. As células de combustível microbianas têm apresentado interesse de pesquisadores por ser uma alternativa a geração de energia elétrica convencional, principalmente tratando-se de energias não renováveis, as quais ainda tem representatividade na matriz energética brasileira.

Há inúmeras aplicações para as células de combustível microbianas, porém uma das que mais se destaca é o tratamento de águas residuais, convertendo de forma direta os substratos em eletricidade, sem a necessidade de inserção de energia externa.

O tratamento, por exemplo, de efluentes industriais é uma das grandes questões ambientais desafiadoras em todo o mundo. Os desenvolvimentos das CCM expandiram suas aplicações devido a seus benefícios distintos no tratamento de águas residuais e geração de eletricidade e também menor geração de lodo (SUBHA et al., 2019).

As CCMs geralmente consistem de dois compartimentos, um anódico e outro catódico, separados por uma membrana trocadora cátions (MTC). A oxidação anaeróbica de compostos orgânicos como glicose, acetato, lactato e outros ocorre no compartimento anódico (PANT et al., 2010). Durante este processo, prótons, elétrons e CO_2 são produzidos. Tanto os prótons que atravessam a membrana trocadora, como os elétrons que são conduzidos por circuito externo, migram para o cátodo, enquanto o CO_2 é liberado. Esta transferência dos elétrons do ânodo para o cátodo produz uma corrente elétrica (ISHII et al., 2013; KIM; LEE, 2010; LOGAN et al., 2006; MAO et al., 2010; SAMROT et al., 2010; VENKATA MOHAN; VEER RAGHAVULU; SARMA, 2008). Na câmara catódica das CCMs os elétrons e prótons são transferidos para um oxidante que na ausência do oxigênio podem ser nitrato, sulfato, íons ferro, manganês ou selênio (LOGAN et al., 2006). Considerando-se a capacidade de bactérias redutoras do sulfato na remoção de sulfato, as CCMs com câmara catódica em condições anaeróbicas e inoculada com cultura mista enriquecida em BRS, apresentam grande potencial para a remoção de sulfato, com produção de corrente elétrica (LEE; LEE; CHANG, 2012b).

Desta forma, é possível se obter energia elétrica através das reações naturais de oxirredução catalisadas pelos microrganismos presentes na DAM, estimulando-os com adição de um substrato orgânico, onde podem captar elétrons e transferi-los para a redução de sulfato ou de metais, promovendo a redução do sulfato, precipitação de metais e elevação do pH da DAM, quando essas reações estão associadas a CCMs (AHMAD et al., 2013).

Assim, o objetivo geral deste estudo é avaliar o potencial de geração de energia elétrica por CCM acoplada à barreira permeável reativa de casca de arroz, utilizando DAM como acceptor de elétrons na câmara catódica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de geração de bioeletricidade e redução de sulfato, usando Células Combustíveis Microbianas (CCMs) de câmara dupla alimentadas com Drenagem Ácida de Mina.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Construir sistemas bioeletroquímicos (BEQ) utilizando sulfato proveniente de DAM como acceptor de elétrons
- Confeccionar uma BRP utilizando casca de arroz como material constituinte
- Utilizar BRS para enriquecer a câmara catódica em microbiota redutora do sulfato
- Avaliar o uso de membrana feita de Celulose Bacteriana alternativa à Nafion®117 como MTC
- Avaliar a performance das CCM em diferentes condições de DAM

2 ESTADO DA ARTE

2.1 DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)

A DAM é um efluente rico em metais provenientes de reações químicas desencadeadas pela exposição do rejeito do carvão, mais especificamente a pirita, às intempéries do meio ambiente (água e ar). Provoca graves impactos ambientais, pois mesmo após o encerramento das atividades de extração, a fonte geradora da drenagem pode não cessar durante dezenas de anos ou séculos, em minas a céu aberto, subterrâneas e, principalmente, nos depósitos de rejeitos (AMARAL FILHO, 2014)

A Figura 1 mostra o Rio Carvão, município de Urussanga, sul de Santa Catarina contaminado com drenagem ácida de mina.

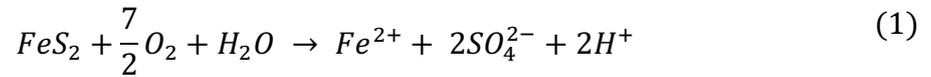
Figura 1 - Rio Carvão em Urussanga-SC contaminado com DAM



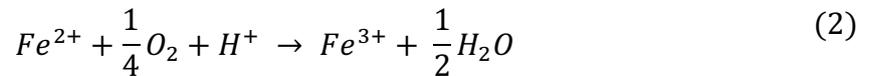
Fonte: do Autor (2021)

A geologia local define as características e os metais presentes na DAM, porém, geralmente é predominante a presença de íons H^+ , sulfatos e Ferro(II)/(III), juntamente com outros poluentes (MASINDI; OSMAN; SHINGWENYANA, 2019).

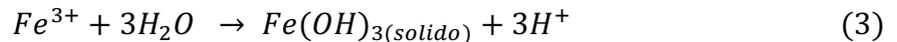
Segundo Akcil e Koldas (2006) uma serie de reações ocorrem na geração da DAM. A primeira reação é a da oxidação do mineral sulfuroso em ferro dissolvido, sulfato prótons (Eq.1):



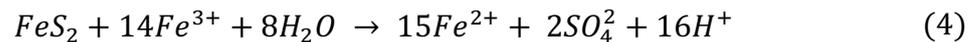
O ferro, o sulfato e íons H^+ produzidos pela reação 1 promovem a dissolução dos sólidos e a acidez. Caso o ambiente ao redor seja suficientemente oxidante, uma parte dos íons ferrosos serão oxidados a íons férricos (Eq.2):



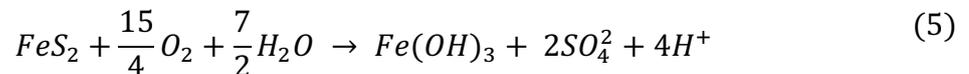
A formação de hidróxido férrico (pouco solúvel) e sua precipitação ocorrem em pH entre 2,3 e 3,5, gerando mais acidez. Parte dos íons Fe^{3+} que não reagem, formam o hidróxido e continuam em solução. O $Fe(OH)_3$ é insolúvel, resulta da hidrólise do Fe^{3+} (Eq.3)



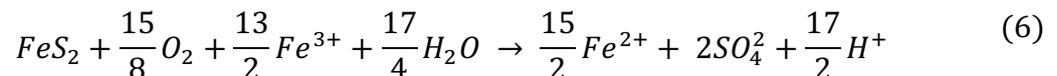
Os íons Fe^{3+} que não reagiram nas etapas anteriores podem ser usados para oxidar novamente a pirita (Eq. 4).



Uma visão geral da combinação das equações 1 e 3 representa a reação da geração de acidez e de ferro que eventualmente precipita em forma de hidróxido férrico:



E de outro lado, a Equação 6 mostra a visão geral das combinações das equações 1 e 3 em relação a participação do íon férrico estável na reação com a pirita.

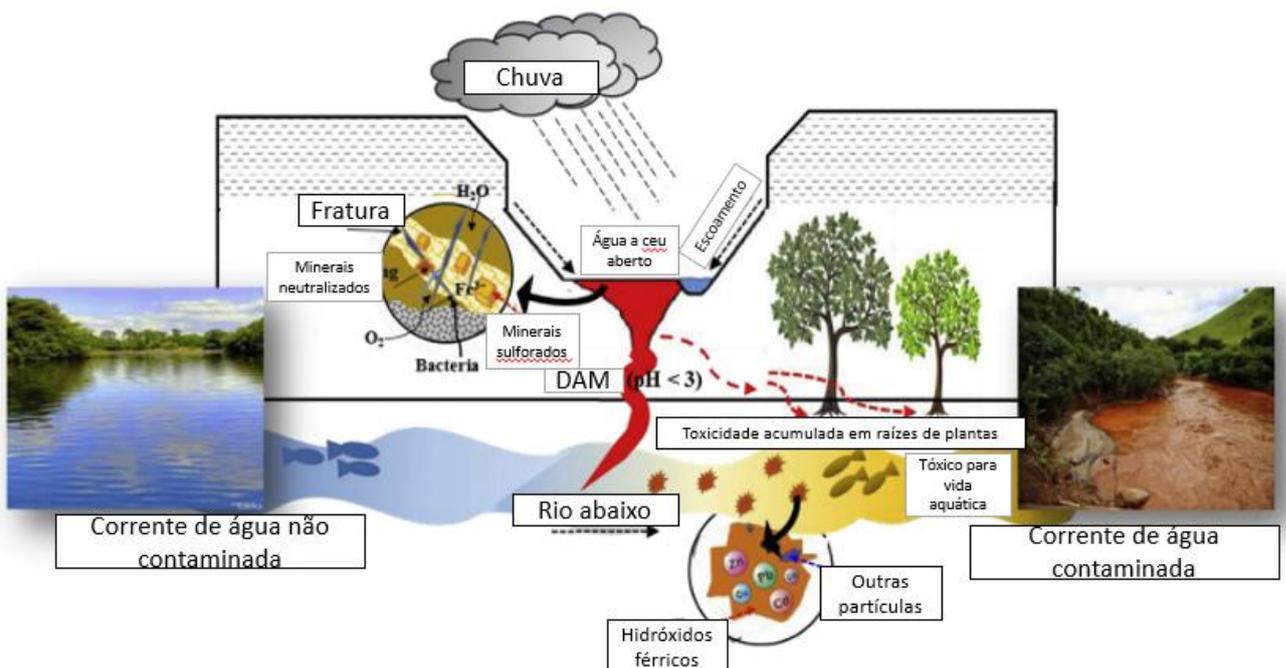


As reações de oxidação da pirita podem ser catalisadas por microrganismos, mais especificamente, bactérias do gênero *Thiobacillus* e *Leptospirillum*. Quando não é realizado o tratamento do lixiviado ácido resultante, a DAM pode atingir mananciais de água adjacentes, causando mudanças drásticas no ecossistema aquático, tornando-se uma fonte difusa de poluição (RUBIO; OLIVEIRA; SILVA, 2003)

Segundo Rezaie e Anderson (2020), as bactérias do tipo *Thiobacillus ferroxidans* catalisam a reação de oxidação da pirita, tornando-a 100 vezes mais rápida do que naturalmente ocorreria sem a presença dos microrganismos.

A DAM pode contaminar outros corpos hídricos, bem como o solo e a vegetação do ecossistema do entorno, prejudicando não só a biodiversidade aquática, mas também a terrestre, como ilustrado na Figura 2. Assim, a DAM vem se constituindo em um problema ambiental de repercussão global, devido à sua toxicidade elevada, tanto para o ambiente, quanto para os seres vivos. Deste modo, há demanda por formas de minimizar os impactos ambientais deste poluente, através da minimização de sua geração, bem como seu tratamento. Os tratamentos objetivam a elevação do pH e remoção de sulfatos e precipitação dos íons metálicos (CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007). No entanto, os tratamentos convencionais da DAM são complexos e de custo elevado.

Figura 2 - Esquema de contaminação de águas subterrâneas e vegetação



Fonte: Naidu et al. (2019) adaptado pelo autor (2021)

2.2 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Os tratamentos de DAM podem ser de dois tipos: ativo e o passivo. Conforme descreve Carneiro Brandão Pereira et al.(2020), tratamento ativo envolve a utilização de reagentes alcalinos para aumentar o pH do meio e precipitar os metais dissolvidos como hidróxidos para posteriormente, serem removidos por processos de sedimentação por gravidade ou flotação por ar dissolvido. Entretanto esse tratamento possui consideráveis desvantagens, como seu alto custo, necessidade de equipamentos e instalações dispendiosas e longa duração (SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ; MCDONALD, 2019)

É importante observar que antes de selecionar uma tecnologia de tratamento apropriada, as condições da DAM devem ser bem caracterizadas. Assim, fluxo, acidez e alcalinidade, concentrações de metais e oxigênio dissolvido são parâmetros críticos para a definição das estratégias de tratamento (SKOUSEN; ZIEMKIEWICZ; MCDONALD, 2019).

Os sistemas de tratamento passivos são tecnologias relativamente novas que envolvem o uso de bactérias redutoras de sulfato, calcário ou ambos para neutralizar a acidez e precipitar metais. Esses sistemas às vezes são chamados de terras úmidas construídas ou sistemas *wetlands* (SW) e os biorreatores. No entanto, para agrupar os vários sistemas de tratamento passivo de DAM, várias classificações têm sido propostas, baseados em diferentes critérios, tais como:(1) processos aeróbicos ou anaeróbicos, (2) complexidade e requisitos para manutenção, e (3) produto químico dominante ou processos biológicos que ocorrem durante o tratamento (NECULITA; ZAGURY; BRUNO, 2007).

Os métodos de tratamento passivo visam a precipitação de um sulfeto metálico, criando condições redutoras no meio e utilizando substâncias orgânicas como doadores de elétrons. Períodos de manutenção e inspeção mínimos são uma das principais diferenças do tratamento passivo em relação ao ativo (NAIDU et al., 2019).

De maneira geral, métodos ativos de tratamento requerem maior periodicidade de manutenção em comparação aos passivos, embora estes não sejam completamente independentes de manutenção.

2.2.1 Tratamentos ativos de Drenagem Ácida de Mina

2.2.1.1 Precipitação química

Os agentes alcalinos mais comumente usados para elevação do pH do meio ácido para precipitação de íons metálicos são: calcário (CaCO_3), hidróxido de cálcio (CaOH), óxidos de cálcio (CaO), carbonato de sódio (Na_2CO_3), soda cáustica (NaOH) e amônia (NH_3) (CARNEIRO BRANDÃO PEREIRA et al., 2020; SHARMA ACHARYA; KHAREL, 2020).

Sharma Acharya e Kharel (2020) salientam que o efeito combinado de neutralização ácida através da dissociação de ácido carbônico e dissolução do carbonato fornecem um tratamento aprimorado de DAM, porém, o produto químico que mais se destaca em termos de eficiência de neutralização é o NaOH , pois se dissocia completamente em água para elevar o pH do meio. Porém, NaOH é relativamente caro e gera lodo de hidróxido férrico.

O calcário é amplamente utilizado devido ao baixo custo associado, no entanto, a neutralização e a precipitação somente com alteração do pH não são suficientes (principalmente na presença de metais como arsênio, mercúrio, molibdênio e selênio), exigindo uma etapa secundária de tratamento (NAIDU et al., 2019).

Um dos maiores entraves da precipitação química é a produção de lodo aquoso (90% de umidade) contaminado com metais pesados e exigindo uma etapa de desidratação desse lodo, acarretando mais custos ao tratamento que é considerado caro em relação ao tratamento passivo, especialmente quando a operação da mina já cessou (NAIDU et al., 2019).

2.2.1.2 Flotação por ar dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido (FAD) é um processo de tratamento destinado à remoção de sólidos em suspensão e óleos e graxas contidos nos efluentes industriais onde a separação das fases é obtida pela introdução de um gás pressurizado (geralmente ar) formando bolhas a uma pressão usual de 3 a 5 kg/cm^2 (CAVALCANTI, 2009).

Neste tipo de flotação há uma produção de microbolhas por supersaturação do líquido que é pressurizado em uma câmara de saturação. Injeta-se ar no efluente pressurizado para dissolver o gás para posterior despressurização do líquido ao submetê-lo a pressão atmosférica, surgindo microbolhas que aderem as partículas em suspensão e flutuam para a superfície.

A principal vantagem de um FAD em relação aos métodos de separação de sólidos por gravidade, como decantação, é a alta cinética de separação. Um FAD moderno apresenta

valores de cinética de separação de aproximadamente 14 m.h^{-1} contra $5-6 \text{ m.h}^{-1}$ de outros separação de partículas (AMARAL FILHO et al., 2016)

O flotor por ar dissolvido para tratamento de DAM é utilizado após a etapa de neutralização porém, torna-se uma etapa dispendiosa do processo (RODRIGUES; RUBIO, 2007).

2.2.2 Tratamentos passivos de Drenagem Ácida de Mina

Quando adequadamente projetados e mantidos, os sistemas passivos podem fornecer tratamento eficaz e eficiente da DAM de diferentes origens, a longo prazo. Porém, inspeção e manutenção periódicas são necessárias.

2.2.2.1 Wetlands

Os sistemas de *wetlands* são sistemas projetados para simular uma vegetação de plantas aquáticas em lagoas ou canais artificiais rasos que possuem como finalidade o tratamento de efluentes.

Estes sistemas oferecem uma opção de tratamento passivo para vários tipos de poluentes presentes nas águas residuais, uma vez que não consomem muita energia e operam com requisitos mínimos de manutenção (SINGH; CHAKRABORTY, 2020).

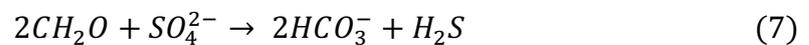
Os processos que ocorrem em um *wetland* de tratamento de efluentes são: sedimentação, biosorção, coprecipitação, troca de íons, fotodegradação, fitoacumulação, biodegradação, atividade microbiana e absorção de plantas (SHEORAN; SHEORAN, 2006).

Nos substratos há o crescimento de inúmeras populações distintas de microrganismos que por meio de processos biológicos, químicos e físicos, melhoram a qualidade do efluente a ser tratado.

Experimentos utilizando *wetlands* construídos para tratamento de DAM foram registrados em diversos estudos, apresentando como principais resultados a remoção de metais pesados, redução de sulfato e elevação do pH do meio (MOODLEY et al., 2018; NAIDU et al., 2019; NYQUIST; GREGER, 2009; SHEORAN; SHEORAN, 2006; SINGH; CHAKRABORTY, 2020).

2.2.2.2 Princípios da redução biológica do sulfato

Os processos biológicos, como redução biológica de sulfato, podem ser uma forma econômica e ecologicamente correta de remover metais pesados de águas residuais, incluindo drenagens de minas (CASTRO NETO et al., 2018; KIRAN; PAKSHIRAJAN; DAS, 2017). Bactérias redutoras de sulfato são anaeróbicas heterotróficas ou autotróficas, capazes de reduzir o sulfato a sulfeto por um metabolismo dissimulador que ocorre quando uma fonte de carbono orgânico adequada está disponível (RÜCKERT, 2016). A oxidação do substrato (doador de elétrons) está acoplada à redução de sulfato que é o aceitador terminal de elétron. A energia resultante é usada pela BRS para seu crescimento e desenvolvimento. A reação é geralmente expressa como descrito a seguir (Eq. 7):



Onde CH_2O representa uma fonte de carbono simples. O carbono inorgânico dissolvido (HCO_3^-) neutraliza o pH e favorece a precipitação de carbonatos de metal. Os sulfetos solúveis (H_2S , HS^- e S^{2-}) reagem com metais para formar precipitados de sulfeto de metal (Eq. 8)



onde M^{2+} é um metal catiônico, tal como Cd, Fe, Ni, Cu, ou Zn.

Dois fatores afetam diretamente o crescimento e a capacidade de tolerar a toxicidade dos metais das BRS: pH e temperatura. Experimentos com temperaturas maiores tem vantagens pois inibem o crescimento de microrganismos metanogênicos, favorecendo as reações de sulfetogênese. Outro fator que pode dificultar o desenvolvimento das BRS são a acumulação de sulfeto no ambiente (KUMAR; NANDI; PAKSHIRAJAN, 2021).

Em biorreatores passivos, a estabilização da atividade de BRS é a etapa limitante uma vez que as bactérias têm requisitos específicos que devem ser cumpridos para o seu desenvolvimento satisfatório. O planejamento de um biorreator passivo BRS requer pH próximo da neutralidade, suprimento de sulfato, uma fonte de carbono orgânico, ambiente redutor, um suporte sólido para fixação e desenvolvimento microbiano, além de um maneira de reter fisicamente os precipitados de sulfetos de metálicos (DVORAK et al., 1991). Na fase de inicialização dos biorreatores (*startup*), os parâmetros críticos são pH e condições de redução, taxa de fluxo e composição da DAM, assim como os nutrientes e temperatura preferencialmente

entre 28 e 35 graus Celsius (KUYUCAK; CHABOT; MARTSCHUK, 2006). Particularmente, com relação à temperatura, esses estudos mostram que temperaturas mesofílicas são as ideais para a fase inicial de adaptação das BRS. Após aclimação, quando o tratamento entra em regime permanente, os fatores limitantes para a atividade de BRS são as concentrações de sulfato e o tipo de fonte de carbono orgânico, sendo a razão DQO/sulfato fator determinante no metabolismo das BRS (NECULITA; ZAGURY; BRUNO, 2007; NIELSEN et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2013; PINTO; AL-ABED; MCKERNAN, 2018).

Em termos de condições ambientais, as BRS necessitam de um meio anaeróbico ou um microambiente anóxico e reduzido, com potencial redox (Eh) inferior a -100mV (HAMILTON, 1984). No entanto, a redução de sulfato foi observada em biorreatores de campo em valores de Eh positivos (REISMAN et al., 2003; ZALUSKI et al., 2003). No entanto, sugere-se as medidas Eh de amostras aquosas coletadas nas saídas dos biorreatores poderiam não refletir os valores reais presentes em bolsões de matéria orgânica onde se localizam e vivem as BRS (ZALUSKI et al., 2003). Assim, a sobrevivência de BRS nessas condições adversas também pode ser explicada pela formação de microambientes anóxicos nas misturas reativas (LYEW; SHEPPARD, 1999).

A maioria dos BRS cresce de forma ideal entre pH 6 e 8 (SÁNCHEZ-ANDREA; TRIANA; SANZ, 2012). Fora dessa faixa de pH, há um declínio na taxa de redução de sulfato e redução na capacidade de remoção de metal. O pH ácido aumenta a solubilidade dos sulfetos de metálicos (ALEGBE et al., 2019; SHEORAN; SHEORAN; CHOUDHARY, 2010). Algumas espécies BRS podem tolerar valores de pH entre 5 e 9,5. Alguns tipos de BRS acidófilos e ácido-tolerantes foram isolados em meio de crescimento sólido a pH 3,6 (SEN; JOHNSON, 1999). A introdução de BRS tolerante a ácidos em sistemas de biorreatores melhorou o desempenho e levou ao desenvolvimento de sistemas de biorreatores inovadores para recuperação de metais (SHEORAN; SHEORAN; CHOUDHARY, 2010).

De acordo com a literatura, os principais mecanismos de remoção de metal em biorreatores são precipitação no forma de sulfetos de metais (Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}), hidróxidos (Fe^{3+} , Cr^{3+} e Al^{3+}) e carbonatos (Fe^{2+} , Mn^{2+}). Também ocorrem mecanismos de sorção, tais como adsorção, precipitação e polimerização sobre superfície inorgânica, sobre matéria orgânica sólida, sobre bactérias e sobre precipitados de metal. Além dos processos mediados biologicamente, a qualidade da DAM é melhorada por filtração dos materiais suspensos e colóides (NECULITA; ZAGURY; BRUNO, 2007; WILDEMAN; UPDEGRAFF, 1997).

2.2.2.3 Aplicação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em DAM

A forma mais significativa de poluição por enxofre em termos de volume são as águas ácidas de mina oriundas do processo de extração de minérios (VIEIRA et al., 2020). O tratamento biológico de águas sulfatadas envolvendo bactérias redutoras de sulfato consiste na redução anaeróbica do sulfato, que funciona como um acceptor dos elétrons provenientes da oxidação de um substrato orgânico. Desta forma, o sulfeto produzido pela reação de redução do sulfato pode precipitar íons metálicos por formar sulfeto metálico, pouco solúvel e estável (ZHANG; WANG; HAN, 2016b). Este processo biológico de redução do sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados em sulfeto por BRS é denominado sulfetogênese.

As BRS constituem um grupo de procariontes anaeróbicos que podem utilizar o enxofre como um terminal receptor de elétrons para oxidação de matéria orgânica (LI et al., 2018).

Os efeitos do pH, tempo de retenção hidráulica, fonte de carbono, temperatura, concentração de sulfato e o efeito da concentração de metais pesados são amplamente estudados no tratamento da DAM por BRS (ZHANG; WANG; HAN, 2016b).

Embora BRS sejam utilizadas para o tratamento da DAM, a presença de metais pesados dissolvidos, neste efluente são geralmente tóxicos para este e outros microrganismos. Os metais podem ocupar sítios ativos das células, substituindo íons essenciais para o funcionamento da BRS, podendo bloquear grupos funcionais de moléculas, como as enzimas, inibindo completamente as atividades metabólicas dos organismos. Algumas bactérias possuem genes específicos que possibilitam que essas sobrevivam em ambientes contendo altas concentrações de elementos tóxicos, como metais e metalóides (LIAO et al., 2011).

Contudo, a resistência da BRS aos metais pesados varia de espécie para espécie (MARTINS et al., 2009). Desta forma, a procura por uma BRS resistente a metais é um ponto importante para processos de biorremediação que utilizam este tipo de bactéria.

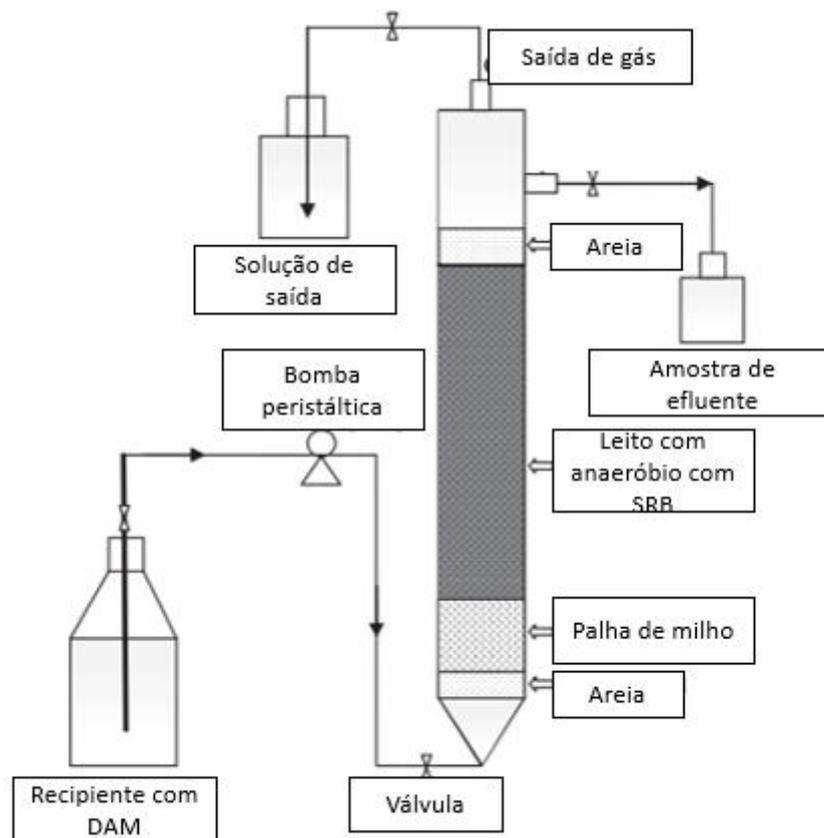
Alguns experimentos recentes foram realizados utilizando BRS para tratamento de DAM.

O experimento desenvolvido por Bai et al. (2013b) consistiu em um sistema de reatores anaeróbios de múltiplos leitos (um compartimento fixo e outro fluidizado) em up-flow contendo BRS e Fe^0 para tratar DAM com altas concentrações de sulfato ($>20 \text{ g L}^{-1}$) e metais pesados (Cu, Mn, Zn e Fe). Segundo os próprios autores, a adição de Fe^0 enriquece a atividade das BRS,

atingindo uma remoção de 61% de sulfato no efluente, elevação de pH de 2,75 para 6,20 durante a operação e remoção de 99% de Cu^{2+} e 86% Fe^{2+} .

Outro experimento com BRS foi realizado por Zhang, Wang e Han (2016b) utilizando reatores de leito empacotado. Experimentos em modo de operação batelada foram comparados utilizando BRS livres em solução de DAM e BRS aderidas a esferas do leito empacotado, a fim de aferir eficiência de remoção de conversão de sulfato. Os estudos demonstraram que bactérias BRS imobilizadas no leito de passagem do efluente tiveram resultados melhores de remoção de sulfato (61-88%) e metais pesados (>99,9%). O reator contendo esferas com BRS imobilizadas apresentou maior tolerância a efluentes de DAM com concentrações mais altas de metais pesados. Conforme mostra a Figura 3, o efluente foi injetado de maneira up-flow, permeando uma camada de palha de milho (fonte de carbono e crescimento microbológico) e uma camada de esferas com BRS imobilizadas. A parte de saída do reator foi projetada para coleta de efluente e gases sulfurosos gerados, como sulfeto de hidrogênio.

Figura 3 - Experimento utilizando reator anaeróbico de leito empacotado



Fonte: Zhang, Wang e Han (2016b) adaptado pelo autor (2021)

O tratamento de águas sulfatadas utilizando microrganismos pode sofrer influência de dois processos distintos, a metanogênese e a sulfetogênese, onde ambos dependem da relação entre a Demanda Química de Oxigênio e a quantidade de Sulfato no efluente. A presença de alta concentração de sulfato em águas residuárias de ambientes anaeróbios podem causar a variação na rota metabólica do processo, levando as BRS a competir com outras bactérias, como as produtoras de hidrogênio ou as metanogênicas, pelo mesmo substrato (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017).

Estequiometricamente, a matéria orgânica é completamente removida por sulfetogênese do efluente quando a relação DQO/SO₄ é 0,67, embora outras características possam influenciar também na rota microbiológica, como a origem da fonte doadora de elétrons. (VIEIRA et al., 2020; VILELA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2014).

Valores na razão DQO/SO₄ de até 2,0 apresentaram bom desempenho tanto para remoção de matéria orgânica (DQO) quanto para a remoção de sulfato, enquanto valores superiores a este podem condicionar o meio à metanogênese (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017; VIEIRA et al., 2020; VILELA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2014).

2.2.3 Barreira Reativa Permeável

A utilização de Barreiras Reativas Permeáveis (BRP) para tratamento passivo de águas subterrâneas tem ganhado destaque por ser uma alternativa promissora às tecnologias convencionais de remediação, que por muitas vezes são custosas e não restauram o ambiente às condições iniciais de forma efetiva (GIBERT et al., 2011a).

As BRP consistem em uma técnica de remediação *in situ* de instalação de um meio reativo fixo perpendicular a pluma de contaminação do efluente. Devido ao gradiente hidráulico natural, à medida que o fluxo de DAM permeia o meio reativo, ocorrem reações de neutralização e precipitação de metais. Diversos tipos de substratos podem ser embutidos na construção de uma BRP, como: carvão ativado, zeólitas, calcário, biomateriais e ferro zero valente (RAMBABU et al., 2020)

Contudo, deve-se tomar cuidado para que a combinação de materiais não cause efeitos inibitórios no meio reativo, diminuindo a eficiência de tratamento (OBIRI-NYARKO; GRAJALES-MESA; MALINA, 2014).

O objetivo de uma BRP é capturar passivamente uma pluma de contaminantes e (i) remover (imobilizar) ou (ii) quebrar os contaminantes em componentes não tóxicos, resultando em água não contaminada (LIENDO et al., 2012).

Um experimento realizado por Gibert et al. (2011a) utilizou uma BRP para tratamento de DAM de uma mina no município de Aznalcóllar, na Espanha. Os materiais utilizados para compor o meio reativo foram uma mistura de calcário, lodo de esgoto, compostos vegetais e ferro zero valente (ZVI). Após três anos de monitoramento, os valores de remoção de metais como Al, Zn e Cu foram de 96%, 95% e 98% e o pH neutralizado.

2.3 CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS

As tecnologias que empregam de sistemas bioeletroquímicos (BEQ) têm sido consideradas como uma alternativa para remoção de poluentes e geração de eletricidade a partir de águas residuárias usando metabolismos microbianos (GUDE, 2016). Dentre estas tecnologias destacam-se as células combustíveis microbianas (CCM). A tecnologia de CCM pode ser utilizada para o tratamento de efluentes e recuperação de energia a um custo de tratamento reduzido. Em geral, como em outros sistemas bioeletroquímicos, as CCM geram energia, através do metabolismo de micro-organismos, através do qual a ocorre a biotransformação da matéria orgânica em eletricidade (LOGROÑO et al., 2015; VARANASI; SINHA; DAS, 2017).

2.3.1 Visão geral do funcionamento de uma CCM

Segundo Logan (2007) em uma Célula Combustível Microbiana (CCM), microrganismos degradam (oxidam) matéria orgânica, produzindo elétrons que passam por diversas enzimas respiratórias para produzir energia em forma de ATP. Após essa etapa, os elétrons são enviados para um receptor de elétrons terminal, tornando-o reduzido.

Os dispositivos CCM são compostos por uma região catódica e outra anódica, que podem ou não ser estruturadas em câmaras separadas e podem ou não ser separados por membranas.

Algumas bactérias são capazes de transferir elétrons exogenamente, ou seja, para um receptor de elétrons extracelular como um oxido metálico. São esses os tipos de bactérias utilizadas para gerar energia em uma CCM (LOGAN; REGAN, 2006).

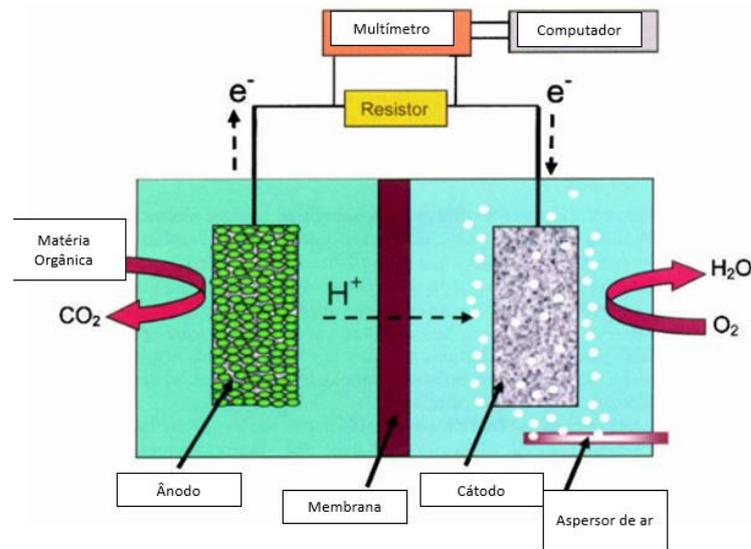
Em outras palavras, CCM's utilizam processos biocatalíticos de microrganismos e são capazes de usar uma gama de fontes orgânicas como combustíveis, através da transformação da energia armazenada nas ligações químicas destes compostos, gerando corrente elétrica (SLATE et al., 2019).

O processo de oxidação ocorre na parte anódica da CCM, onde os elétrons transferidos exogenamente pelos microrganismos são captados pelo ânodo (receptor terminal) e conduzidos, através de um circuito externo, para o compartimento catódico para realização de reações de redução. Desta forma, este modelo de célula combustível funciona através do princípio de oxirredução, gerando energia (MARKS; MAKINIA; FERNANDEZ-MORALES, 2019)(LOGAN et al., 2006).

Conforme exemplificado por Nikhil et al. (2018), as CCM possuem a capacidade de tratar efluentes com geração de eletricidade, sendo consideradas uma solução para questões do reaproveitamento de água residuária e a produção de energia. Geralmente, as CCM mostraram vantagens significativas, tais como (i) o substrato é diretamente convertido em energia utilizando eletrocatalisador biótico, (ii) o sistema pode ser operado em várias temperaturas (baixo ou alto), pH e biomassa diversa, (iii) gera baixa quantidade de lodo, em comparação com as tecnologias de tratamento convencionais e (iv) não requer fornecimento de energia para aeração (SANTOS; JOHNSON, 2017). Além disso, orgânicos presentes no excesso de lodo resultante de várias tecnologias de tratamento também são usados para gerar eletricidade em CCM (CAI et al., 2018; DU; LI, 2017; ZHANG et al., 2018).

Um esquema de célula combustível microbiana é apresentado na Figura 4. Oxigênio na câmara anódica pode inibir a geração de energia elétrica, desta forma, o sistema deve ser projetado para manter o ânodo anóxico. Essa condição se torna possível devido a utilização de uma membrana que permite o transporte de prótons, separando a célula em dois compartimentos: o ânodo, onde a bactéria cresce, e o cátodo, onde os elétrons reagem com o católito. O cátodo pode ser aerado de modo a prover este compartimento de oxigênio que junto com prótons recebe os elétrons que chegam pelo circuito externo, produzindo H₂O. Os eletrodos são conectados por um fio ligado a um resistor. Em laboratório, a energia gerada é estimada pela corrente produzida (LOGAN, 2007).

Figura 4 - Esquemático de uma CCM em câmara dupla



Fonte: Logan (2007) adaptado pelo autor (2021)

O componente principal de uma CCM é o bioânodo onde os microrganismos crescem, formando um biofilme que funciona como “catalisadores vivos”. A performance da célula é diretamente ligada a este biofilme. Um biofilme eletricamente ativo contribui para um bom funcionamento da célula. Alguns fatores como rugosidade da superfície, tipo de material, porosidade e hidrofobicidade podem afetar a interação entre os micróbios e o ânodo (KALATHIL; PATIL; PANT, 2018).

A produção de energia e tratamento de efluentes em uma CCM também é influenciada pelo cátodo, devido a sua influência nas reações de redução de oxigênio.

A melhoria da cinética das reações que ocorrem no cátodo é um importante fator no projeto de uma CCM, na maioria dos casos, utiliza-se platina como material base de cátodos abiótico para catalisar as reações de redução do oxigênio (PALANISAMY et al., 2019).

Os materiais dos eletrodos podem ser divididos em quatro grupos: carbono, metálicos, cerâmicos e compósitos (LOGAN, 2007). Neste estudo, utilizara-se os de base carbono devido a presença de microrganismos tanto na câmara catódica, quanto na anódica.

2.3.1.1 Características do ânodo

Segundo Logan (LOGAN, 2007), alguns dos requisitos que um material deve atender para funcionar como ânodo em uma CCM são: alta condutividade, não corrosividade, área superficial específica elevada, alta porosidade, não incrustante (para que as bactérias possam

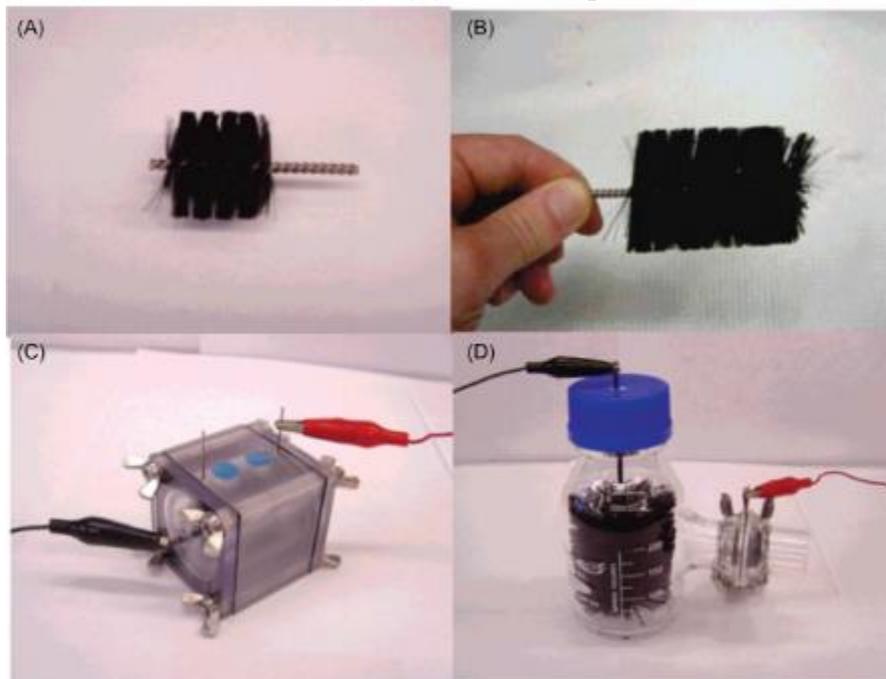
aderir a superfície do eletrodo), custo reduzido e deve ser facilmente escalável para reprodução em tamanhos maiores.

Conforme Kalathil, Patil e Pant (KALATHIL; PATIL; PANT, 2018), o componente chave de uma CCM é o bioanodo onde os microrganismos crescem, formando um biofilme que funciona como “catalisadores vivos”. A performance da célula é diretamente ligada a este biofilme. Um biofilme robusto e eletricamente ativo contribui para um bom funcionamento da célula. Alguns fatores como rugosidade da superfície, tipo de material, porosidade e hidrofobicidade podem afetar a interação entre micróbios e anodos.

Os materiais mais comumente utilizados como ânodo dividem-se em 4 grupos, que são: os de base carbono (grafite, feltro, escova, papel entre outros), os de base metálica (como aço inoxidável), materiais avançado (compósitos) e os cerâmicos (LOGAN et al., 2006).

A Figura 5 demonstra a utilização de uma escova de carbono para utilização como ânodo em diferentes tipos de CCM.

Figura 5 - Utilização de escova de carbono como ânodo em uma CCM, onde: (A) e (B) mostram a escova de carbono e (C) e (D) mostram aplicações em diferentes tipos de CCM



Fonte: KALATHIL (2018)

2.3.1.2 Características de um cátodo

O projeto do cátodo é o maior desafio para tornar a tecnologia da CCM usável. A reação química que ocorre no cátodo é difícil de controlar pois os elétrons, prótons e o oxigênio devem se encontrar no catalisador ao mesmo tempo para formação de uma reação trifásica (ar, água e catalisador sólido). Geralmente, os mesmos materiais empregados no ânodo também podem ser usados no cátodo. Os tipos de cátodos usualmente são separados em dois grandes grupos: bióticos e abióticos (KALATHIL; PATIL; PANT, 2018).

Cátodos abióticos usualmente reduzem o oxigênio para produção de água que, na presença de um catalisador, torna-se termodinamicamente muito mais favorável. Carbono platinado comumente é empregado como redutor de oxigênio em CCM.

Segundo Kalathil, Patil e Pant (2018), algumas bactérias aeróbias conseguem imitar cátodos abióticos reduzindo oxigênio para água pela formação de um biofilme no cátodo. Algumas características interessantes do biocátodo são a alta sustentabilidade e alta estabilidade ao submetê-lo em contato com efluente em condições severas.

2.3.2 Membrana Trocadora de Próton

A membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane*, PEM) é um elemento das células de combustível que permite a passagem seletiva de prótons do ânodo para o cátodo, impedindo a passagem de outras moléculas. Deve ser mecânica, química e termicamente estável e suportar vários ciclos de funcionamento. As membranas compostas de ácido perfluorosulfônico, são constituídas de um esqueleto hidrofóbico de fluorocarbono com cadeias laterais compostas de grupos sulfônicos hidrofílicos. O polímero Nafion®117® produzido pela empresa DuPont™ é a membrana trocadora de prótons (PEM) mais utilizada em células combustíveis (PEMFC) (GADIM et al., 2016).

Nafion®117® apresenta características bastante interessantes tais como estabilidade química, propriedades de mecânicas e de transporte iônico (MAURITZ; MOORE, 2004). No entanto, seu custo elevado (US\$ 700/m²), dificuldades de produção, e os problemas ambientais associados com compostos fluorados, bem como a formação de intermediários tóxicos, são as principais desvantagens para o seu uso (ZHANG; SHEN, 2012). Assim, torna-se fundamental o desenvolvimento de polímeros alternativos que apresentem as características favoráveis apresentadas pela membrana de Nafion®117® e que minimizem as suas desvantagens visando sua aplicação na tecnologia de células combustíveis químicas ou microbianas em escala ampla.

Entre os exemplos que se pode citar como alternativa à Nafion®117® para produção de energia em CCM incluem-se materiais baseados em polímeros naturais tais como quitosana(MA; SAHAI, 2013), celulose vegetal (GUILMINOT et al., 2008; ROOKE et al., 2011) e celulose bacteriana(GADIM et al., 2014; LIN et al., 2013).

Particularmente a celulose bacteriana (CB) é bastante atrativa como material para o desenvolvimento de PEMFC devido à combinação de características tais como estabilidade térmica, propriedades mecânicas e capacidade de ser biologicamente produzida na forma de membrana (KLEMM et al., 2005).

A celulose bacteriana (CB) é um biopolímero produzido por algumas espécies de bactérias, principalmente pelo gênero *Komagataeibacter* (anteriormente – *Gluconacetobacter*, *Acetobacter*)(CASTRO et al., 2011; TORRES; ARROYO; TRONCOSO, 2019).

A estrutura primária de CB consiste em uma cadeia de β -1,4-glucana linear, semelhante a uma fita (BROWN, 1998; SAXENA et al., 1994). Essas fitas formam uma estrutura secundária que gera a rede 3D bem estruturada, característica de CB. A estrutura terciária forma-se como resultado das ligações de hidrogênio intermoleculares e pelas forças de van der Waals. Portanto, a estrutura da CB é estabilizada através de uma rede de ligações de hidrogênio intramoleculares entre hidroxilas e oxigênios do anel dos resíduos de glicose. Cada unidade de repetição possui uma assimetria química direcional em relação ao seu eixo molecular (uma unidade hemiacetal e um grupo hidroxila). A rede fibrosa forma um filme de hidrogel na superfície dos meios de cultura (KOYAMA et al., 1997).

Adicionalmente, quando comparada a Nafion®117®, a CB é um polímero de baixo custo, pois pode ser produzida a partir de substratos simples, como monossacarídeos, alcoóis (manitol, glicerol) e resíduos da produção de biocombustíveis.

2.3.3 Configurações de CCM

As configurações estruturais das CCMs podem variar dependendo dos seus objetivos primários tais como tratamento de efluentes, produção de energia e outros.

2.3.3.1 CCM de dupla-câmara ou tipo H – CCM-CD

Esta é a configuração mais simples dentre as configurações de CCM(KUMAR; SINGH; ZULARISAM, 2016). Tipicamente este tipo de CCM contém dois compartimentos (recipientes de formatos e volumes diversos). Um dos recipientes é a câmara anódica, enquanto

o outro é a câmara catódica. As câmaras anódicas e catódicas podem estar separadas por membrana trocadora de cátions, ponte salina ou cerâmica (OH; LOGAN, 2006)(SHAHEEN AZIZ, 2015) (ORTIZ-MARTÍNEZ et al., 2016).

Nesta configuração, de cátodo abiótico *open-air*, a câmara anódica é preenchida com um meio definido, contendo um substrato orgânico e a câmara catódica um meio similar (católito), contudo, sem substrato. A escolha do católito designa a nomenclatura da CCM. Se o O_2 é aceptor de elétrons, esta CCM é chamada de “dupla-câmara/catodo-ar” (RINGEISEN et al., 2006) (SHANTARAM, A. et al., 2005).

As CCM-CD são classicamente usadas nos estudos laboratoriais, visando avaliar os efeitos de variáveis que podem influenciar no desempenho da célula.

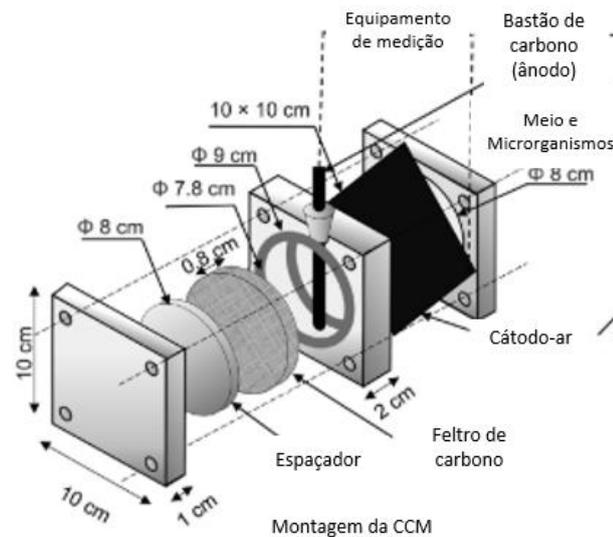
2.3.3.2 CCM de câmara única (CCM-CU)

As CCMs com esta configuração possuem apenas uma câmara na qual estão inseridos o ânodo e cátodo (PARK; ZEIKUS, 2003). O ânodo pode ser posicionado próximo ou distante do cátodo, separado por uma membrana trocadora de cátion . Uma das faces do cátodo é exposta ao ar, por esta razão é chamada de CCM-aberta ao ar. Alguns estudos mostraram que quando se diminui o espaço entre membrana e os eletrodos, diminui-se também a resistência ôhmica interna. Acredita-se que a eliminação do católito, na câmara catódica leva ao aumento da densidade de potência. Este tipo de CCM é mais simples e econômica, quando compara a CCM-CD (CHAUDHURI; LOVLEY, 2003)(RINGEISEN et al., 2006). No entanto, a CCM-CU pode apresentar alguns problemas relacionados à entrada de oxigênio na câmara anódica o que pode ter impacto negativo sobre a microbiota e o metabolismo anaeróbico, necessário para a produção de elétrons neste compartimento (RABAEY; LISSENS; VERSTRAETE, 2005) (TAKEUCHI et al., 2017a).

Slate (2019) ainda complementa que o projeto arquitetônico de uma célula de duas câmaras é muito complexo pois é difícil de reproduzi-lo em tamanhos maiores. Desta forma, CCM's com apenas um compartimento oferecem projetos mais simples e eliminam a necessidade de um compartimento catódico, uma vez que o cátodo fica exposto diretamente ao ar. Isso resulta em um maior custo-benefício em relação as CCM's convencionais.

A Figura 6 mostra um projeto de uma CCM de apenas um compartimento, com cátodo exposto ao ar.

Figura 6 - Projeto de uma CCM de câmara única



c

2.3.3.3 CCM empilhadas – CCM-ST

As CCM empilhadas (*stacked MFC*) podem ser descritas como uma combinação de algumas CCM que são conectadas em série ou em paralelo, com objetivo de aumentar corrente produzida (AELTERMAN et al., 2006; LOGAN; REGAN, 2006; SUN et al., 2012).

No entanto, alguns outros fatores operacionais têm papel importante na geração de corrente neste tipo de configuração que tanto podem aumentar quanto diminuir a performance geral do conjunto. Isto ocorre porque a conexão, em série ou paralelo, de uma ou mais CCM ao conjunto não terá necessariamente como resultado final a soma das voltagens de cada célula individual porque pode haver perda de potencial.

Tem se observado que quando as CCM são conectadas em paralelo, produzem valores de corrente superiores à conexão em série. O mesmo ocorre com relação ao consumo de matéria orgânica (substrato), expresso como demanda química de oxigênio (DQO). Isto propicia a aplicação das CCM-ST para o tratamento de efluentes com elevado teor de matéria orgânica (AELTERMAN et al., 2006).

2.3.3.4 CCM de fluxo ascendente – CCM-UF

Nesta configuração a CCM tem formato cilíndrico (HE; MINTEER; ANGENENT, 2005). A câmara catódica é posicionada no topo da coluna, enquanto a anódica fica na parte inferior. As câmaras são separadas por camadas de lã de vidro e pérolas de vidro. O substrato é

fornecido a partir do ânodo (fundo), se move em direção ao cátodo e o efluente sai pelo topo da coluna. Assim, é formado um gradiente entre os eletrodos (CHENG; LIU; LOGAN, 2006). Nesta configuração, não há distinção entre anólito e católito. Sendo assim, a transferência de prótons para o cátodo é facilitada (VENKATA MOHAN et al., 2014; ZHOU et al., 2013). As CCM-UF têm se mostrado mais vantajosas para o tratamento de efluentes, quando comparada às demais configurações. No entanto, a maior dificuldade na sua aplicação é custo da energia necessária para bombear o influente para a CCM, uma vez que este gasto energético é superior à energia recuperada (ZHOU et al., 2013). Deste modo a aplicação de CCM-UF atende prioritariamente ao tratamento de efluentes, mais que à geração de energia (BRUTINEL; GRALNICK, 2012).

2.4 APLICAÇÃO DE CCM EM EFLUENTES SEMELHANTES A DAM

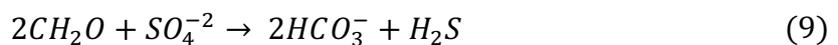
A utilização de CCM para tratamento de DAM é recente e poucos estudos foram publicados na área. Porém, a aplicação desta tecnologia para tratamento de efluentes com características semelhantes (baixo pH, altas concentrações de metais pesados e sulfatos e toxicidade elevada) vem se destacando dentre os métodos alternativos de tratamento de efluentes e a geração simultânea de energia. O entendimento da aplicação de CCM em efluentes com características físico-químicas semelhantes à drenagem de mina é essencial para compreender a tecnologia aplicada à DAM.

2.4.1 Aplicação de Células Combustíveis Microbianas em efluentes ricos em sulfato

Elevadas cargas de íons sulfato (SO_4^{2-}) é uma das características de efluentes contendo drenagem ácida de mina como resultado da reação de dissociação (oxidação) da pirita. Contudo, concentrações elevadas de sulfato podem estar presentes em efluentes de diferentes processos industriais como por exemplo na produção de açúcar, álcool e alguns produtos farmacêuticos (LEE; LEE; CHANG, 2012a; LEE; LIU; WENG, 2014).

De acordo com Lee et al (2012b), um processo biológico convencional para tratamento de efluentes contaminados com sulfato envolve duas etapas catalisadas por diferentes microrganismos. A primeira etapa é a redução do sulfato para sulfeto, mediado por bactérias redutoras do sulfato (BRS) e a segunda etapa envolve a oxidação do sulfeto a enxofre (S_0), dependente da atividade bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) (LEE; LEE; CHANG, 2012a). Contudo, para que a redução completa do sulfato possa ser alcançada, doadores de elétrons

externos serão requeridos e, usualmente, estes doadores são escassos em efluentes ricos em sulfato (LUO et al., 2014). Segundo Kumar et al.(2019a) efluentes com altas concentrações de sulfato não podem ser tratados em um reator biológico convencional de única etapa, pois necessitam de reações de redução e oxidação ocorrendo simultaneamente. Por isso, a aplicação de CCM nestes sistemas parece adequada e promissora. Neste caso, fontes de matéria orgânica geralmente são utilizadas no compartimento anódico, onde sofrem oxidação biológica. A sequência de reações envolvidas neste processo são descritas por Kumar et al. (2019a) através das equações (Eqs. (9) e (10)):



As BRS são capazes de transferir elétrons para um eletrodo sólido de forma direta, viabilizando a produção de energia elétrica tornando a tecnologia CCM interessante pela possibilidade de associar a remoção de sulfato e DQO do efluente com a produção de energia (RODRIGUES; LEÃO, 2020).

Lee, Liu e Weng (2014) realizaram um trabalho semelhante com o tratamento de efluente contendo sulfato, utilizando CCM. Neste tratamento o biofilme anódico era constituído de um consócio BRS-SOB, alimentado com lactato como fonte de matéria orgânica, que foi capaz de reduzir o sulfato para sulfeto e, posteriormente, oxidar o sulfeto para enxofre, gerando energia e reduzindo a DQO. A potência máxima produzida foi de 62 mW/m² simultaneamente à redução de sulfato e remoção de DQO do efluente.

Um estudo realizado por Taylor (2015) com princípios semelhantes ao estudo anterior aplicados a um efluente sintético sulfatado teve como uma das conclusões que o acúmulo de sulfeto reduzido na câmara pode prejudicar a ação da BRS, diminuindo a eficácia da CCM, mostrando que a BRS necessita de um agente de oxidação como uma SOB. Foram realizados experimentos em modo de batelada alimentada testando a cepa C27 como oxidadora de sulfeto. Um reator CCM foi inoculado com BRS com C27 e o terceiro com uma mistura SRB+C27, obtendo-se 156 mW/m², 2,3 mW/m² e 288 mW/m² respectivamente, concluindo que o melhor desempenho para o tratamento de sulfato é utilizando um par de reações oxi-redutoras.

Adicionalmente, CCM podem ser utilizadas para o tratamento de águas residuárias contendo sulfetos. Zhang et al. (2013). utilizaram como substrato carbônico filtrado de palha de milho. Os autores obtiveram 91% de remoção de sulfeto e valores de densidade de potência de 744 mW/m².

Para Rodrigues e Leão (2020) o tipo de eletrodo e a relação DQO/ SO₄⁻² são os principais parâmetros que controlam a redução do sulfato e a produção de energia. O sucesso da tecnologia é atingido quando esses dois parâmetros são otimizados para valores próximos aos estequiométricos.

Com finalidade de verificar a influência da concentração de sulfato na performance energética de uma CCM, Ghangrekar et al. (2010) testou diferentes razões de DQO/SO₄⁻² em modo de operação batelada utilizando sacarose como fonte de carbono em um efluente sintético. Notou-se uma taxa elevada de remoção de DQO e geração de potência foi observada quando a razão DQO/SO₄⁻² foi de 0.8.

Uma densidade de potência de 97.2 mW/m², potência volumétrica de 1136.8 mW/m³ e remoção de DQO de 79% foram observadas nesta razão DQO/SO₄⁻². Este estudo mostra que apesar da aplicabilidade da tecnologia CCM para tratamento de efluentes sulfatados, uma relação entre DQO e SO₄⁻² deve ser monitorada para o bom funcionamento do dispositivo e que esta relação pode ter impacto na geração de energia da célula. Elevadas concentrações de sulfato acompanhadas de baixas carga de DQO podem prejudicar o funcionamento da célula, assim como o contrário também é verdade. Em caso de excesso de DQO, microrganismos podem degradar matéria orgânica sem geração de energia útil, catalisando outros processos não interessantes em uma CCM.

Para o entendimento das reações e dos mecanismos que estão acontecendo dentro do reator, tendo em vista que vários eventos físicos, químicos e biológicos podem ocorrer no processo de tratamento é necessário uma análise da microbiota para a caracterização dos microrganismos (KUMAR et al., 2019b).

Reações de redução de sulfato catalisadas por bactérias sulfato redutoras também são reações intermediárias úteis no tratamento de efluentes contaminados com cargas elevadas de metais pesados, principalmente na Drenagem Ácida de Mina.

Uma visão geral dos resultados obtidos por dispositivos CCM aplicados a efluentes semelhantes a DAM está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Visão geral do desempenho de CCMs aplicadas em efluentes semelhantes a DAM

Finalidade de tratamento	Configuração CCM	Membrana	P _{máx}	Autor
Sulfatos/sulfetos	Câmara dupla	MTC	200-300 mW/m ²	(LEE; LEE; CHANG, 2012a)
Sulfato e DQO	Câmara dupla	MTC	61-63 mW/m ²	(LEE; LIU; WENG, 2014)
sulfato e cobre	Câmara dupla	MTC	224.1 mW/m ²	(MIRAN et al., 2017)
sulfato/sulfeto	Câmara dupla	MTC	288 mW/m ²	(TAYLOR, 2015)

Fonte: do Autor (2021)

2.5 APLICAÇÃO DE CCM PARA TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Conforme discutido anteriormente, os principais objetivos do tratamento da DAM consistem na redução de sua acidez, remoção do sulfato e metais pesados do efluente.

A redução biológica do sulfato pode viabilizar o co-tratamento de uma variedade de efluentes orgânicos e inorgânicos devido a habilidade das BRS de reduzir o sulfato para sulfeto, gerando alcalinidade no meio, enquanto utiliza substratos orgânicos nas suas atividades metabólicas. As BRS podem ser encontradas na DAM, mas não contém matéria orgânica o suficiente para sustentar o metabolismo e crescimento das BRS, necessitando de uma fonte de carbono externa (MAGOWO; SHERIDAN; RUMBOLD, 2020).

Esse balanço químico da utilização de elétrons de um efluente orgânico para auxiliar no tratamento de um efluente inorgânico (neste caso a DAM) com reações de redução torna os dispositivos CCM uma ótima alternativa para o co-tratamento, uma vez que na configuração de câmara dupla, pode utilizar os dois efluentes em única etapa.

Uma das vantagens de uma CCM-DAM está relacionada a capacidade de remoção de metais contidos na DAM através de uma redução catódica, especialmente de íons que possuem potencial de redução positivos, como Cu, Fe(III), Hg e Ag gerando energia elétrica a partir do tratamento (FOUDHAILI et al., 2019).

2.5.1 Utilização de Doadores de Elétrons para atividade microbiológica

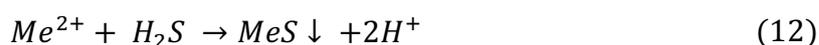
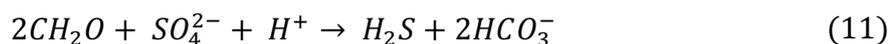
Uma outra forma de prover o crescimento e a reação das BRS é utilizando doadores de elétrons convencionais como: lactato, glicose, glicerol, sacarose entre outros. Um estudo realizado por Costa et al. (2021) conclui que o doador de elétron não influencia apenas a redução biológica do sulfato, mas também o limite de concentração dos metais no meio que podem inibir a atividade das BRS, bem como na remoção dos metais recuperados em forma de precipitado. Neste estudo, o reator que obteve a maior remoção volumétrica de sulfato foi o reator que utilizou lactato de sódio como doador de elétrons.

Os doadores de elétrons comerciais podem ser custosos para a operação de tratamento da DAM. A utilização de efluentes industriais, domésticos e da agricultura são opções que devem ser exploradas para o co-tratamento da DAM buscando uma redução de custos (MAGOWO; SHERIDAN; RUMBOLD, 2020).

Com o objetivo de estudar potenciais fontes doadoras de elétrons alternativas, Nogueira et al. (2021) utilizaram vinhaça de cana-de-açúcar em um reator down flow de leito fixo para o tratamento de DAM sintética promovendo a redução do sulfato e recuperação de metais pesados. A alcalinidade gerada pela sulfetogênese nos primeiros 15 dias de experimento indicaram o potencial deste resíduo como fonte doadora de elétrons, elevando o pH da DAM de 4.80 até 6.5 e uma redução de 55% a 91% de sulfato durante as diferentes fases do experimento.

2.5.2 Dispositivos CCM-DAM utilizando mecanismos de redução de sulfato

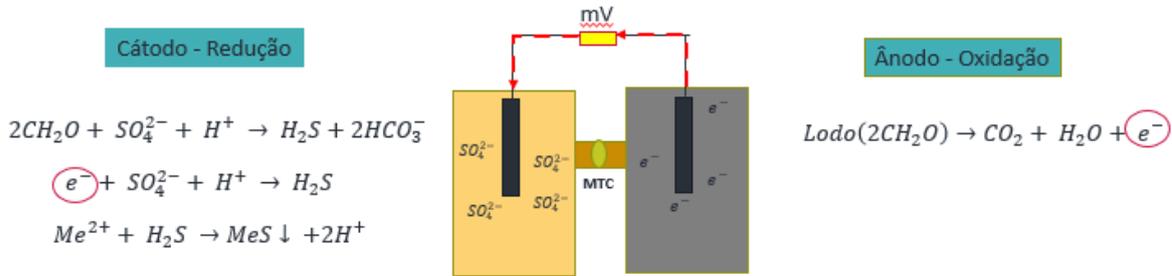
A remoção dos metais pesados em uma CCM-DAM é comumente realizada a partir de precipitação do poluente em forma de sulfeto metálico. Para este tipo de tratamento, as reações de redução do sulfato são catalisadas por microrganismos BRS, produzindo sulfetos na solução que tendem a reagir com os íons metálicos presentes no efluente, formando um sulfeto metálico e precipitando, ocorrem conforme descrito por Hai et al. (2016) nas equações 11 e 12:



As reações de redução do sulfato precisam de elétrons externos para ocorrerem no tratamento. Estes elétrons geralmente são fornecidos pela oxidação de uma fonte de carbono com auxílio de substratos, captados por um terminal receptor (ânodo) e transferidos para o

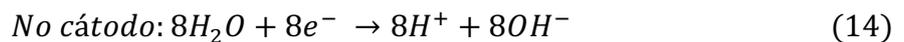
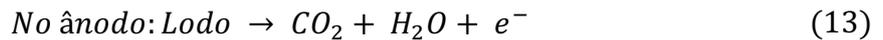
cátodo através de fio metálico, fechando o circuito elétrico e fornecendo os elétrons para o compartimento catódico. A Figura 7 mostra o esquema de funcionamento de uma CCM alimentada com DAM.

Figura 7 - Funcionamento de uma CCM -DAM



Fonte: do Autor (2021)

Baseando-se nestes princípios, Peng et al. (2017) construiu um dispositivo CCM-DAM em câmara única para remoção de metais pesados (Fe, Cu, Pb, Cd e Zn) de uma DAM sintética através da precipitação de sulfetos metálicos usando lodo de esgoto como fonte de matéria orgânica, visando uma geração de energia simultânea no processo. Utilizou uma membrana Nafion®117 PEM (próton seletiva) presa ao cátodo. Na parte anódica, ocorreram as reações de oxidação da matéria orgânica para geração e transferência de elétrons para o cátodo, onde se realizaram as reações catalisadas por BRS, formando sulfeto e água (Eqs. 13 a 16):



Peng et al. (2017) também analisou a influência da quantidade de lodo (fonte de matéria orgânica) para performance da célula. Sabe-se que o lodo é importante por conter a microbiota ativa do tratamento, mas como demonstrado nas equações, sua contribuição para reação de redução do sulfato é importante, além de contribuir com a geração de energia. Fixando o volume total do dispositivo CCM-DAM em 1000 mL, o autor variou a concentração de lodo de 30% a 50% em volume e obteve uma maior densidade de potência para 30% v/v, com valor

de 51.3 mW/m² e 71.2% de remoção de sulfato e valores acima de 99.7% de remoção de metais pesados no estudo.

Os mesmos princípios de precipitação de sulfetos metálicos também foram estudados por Hai et al. (2016) que utilizaram uma CCM-DAM em escala piloto acoplada a uma Barreira Reativa Permeável (BRP). O dispositivo foi construído em um design de dois cilindros concêntricos, sem membrana trocadora de íons, onde no compartimento do cátodo (cilindro externo), foi montado um leito fixo de biomassa de sabugo de milho inoculado com bactérias BRS imobilizadas. No cilindro interno, compartimento anódico, injetou-se lodo anaeróbio de estação de tratamento de efluentes com objetivo de ceder elétrons para o cátodo ao degradar a matéria orgânica. No experimento foi utilizada uma DAM sintética, que permeou a BRP no cátodo de modo *upflow* em fluxo contínuo. Ao passar pelo leito, parte dos íons metálicos reagem com os sulfetos gerados pelas BRS, e outra parte ficava adsorvida no leito de sabugo de milho. A imobilização de bactérias BRS em um leito fixo para tratamento de DAM também foram exploradas por Zhang, Wang e Han (2016b), Bai et al. (2013b), Gilbert et al. (2011b) e Zhang e Wang (2014), contudo, nenhum destes foi aplicado juntamente a um dispositivo CCM.

A elevação de pH da DAM também pode ser observada em experimentos curtos, como demonstrado por Vélez-Pérez et al. (2020). Em apenas 120h de experimento, o dispositivo CCM-DAM de câmara dupla promoveu um aumento no pH de 2.50 para 4.12. Pelo menos três reações de redução ocorreram no cátodo: redução de sulfato, nitratos e metais pesados, atingindo um potencial volumétrico de 14.000 mW/m³ utilizando uma membrana PEM (Nafion®117). Valores de 20% de remoção de sulfato e 84%, 71% e 77% foram observados para os metais Cu, Al e Fe respectivamente.

A CCM-DAM de Hai et al. (2016) trabalhou em três períodos distintos, onde foram variadas as concentrações de sulfato em 1000, 2000 e 3000 mg/L e para cada período, 500 mL de lodo foi injetado no ânodo. Percebeu-se que quanto maiores as concentrações de sulfato no efluente, menores as reduções destes íons em percentual, uma vez que uma concentração de SO_4^{-2} em excesso pode prejudicar o desempenho da BRS, devido a oscilações na razão DQO/SO_4^{-2} descritas também por Peng et al. (2017) e Ghangrekar et al. (2010). Resultados na redução de sulfato de 51.2%, 39.8% e 33.1% foram observadas para as concentrações de 1000, 2000 e 3000 mg/L de sulfato respectivamente, juntamente com uma remoção de 99.5% de Pb^{+2} , Zn^{2+} e Cu^{+2} e uma tensão de 190~230 mV foi observada. A concentração do íon Fe^{+2} apresentou uma redução de 80.9% e o autor justifica essa diferença em relação aos outros íons devido a diferença nos coeficientes de solubilidade (Kps) destes metais.

Uma visão geral das aplicações de CCM-DAM com princípios de redução de sulfato encontradas na literatura estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Visão geral da aplicação de CCM em DAM

Cátodo/Ânion	Design	Mecanismo	Membrana	Potência produzida	Autor
Tecido de carbono – 30%wt polytetrafluoroethylene pt (0,5 mg/cm ²)/ Tecido de carbono ativado	Câmara única	Redução do sulfato	MTC	51,3 mW/m ²	(PENG et al., 2017)
Feltro de carbono/Bastão de carbono	CCM-BPR	Redução do sulfato/ adsorção	N/A	190~230 mV	(HAI et al., 2016)
Barra de grafite/Barra de grafite	CCM Câmara dupla	Redução de sulfato	PEM	14.000 mW/m ³	(VÉLEZ-PÉREZ et al., 2020)

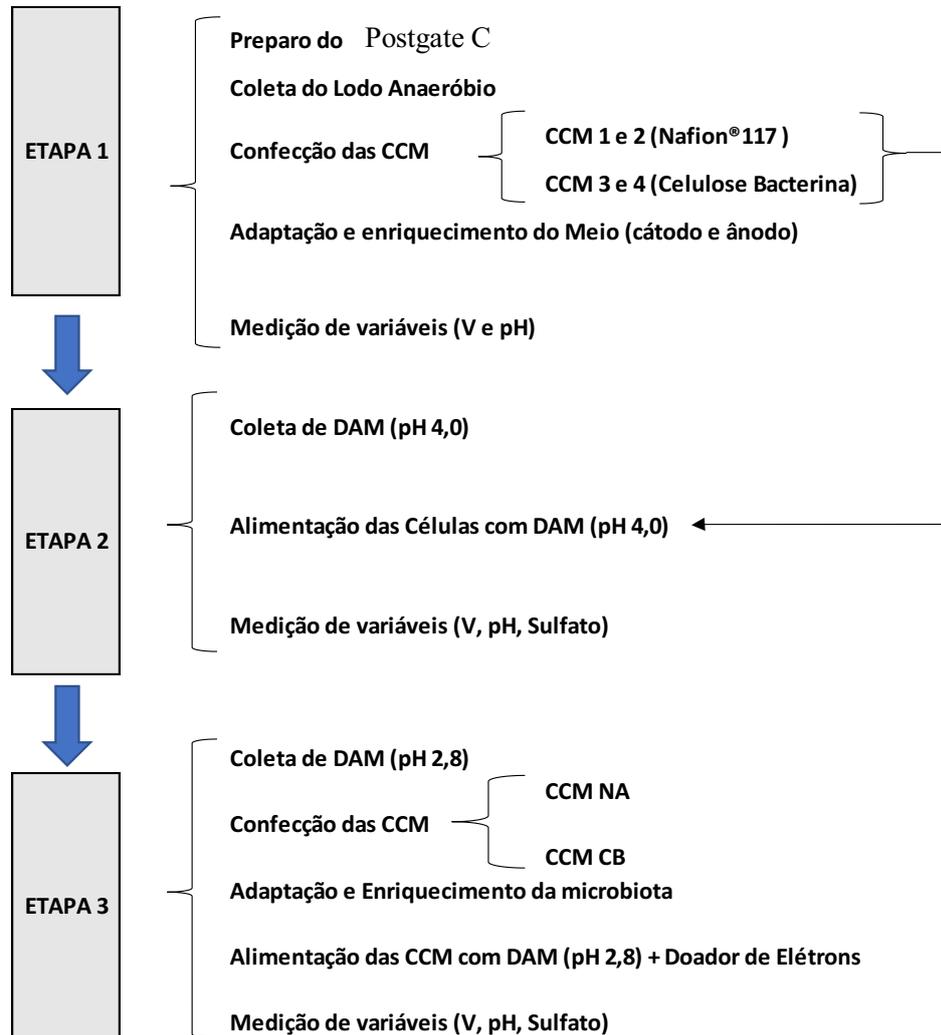
Fonte: do Autor (2021)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante o desenvolvimento experimental do trabalho, o mundo foi impactado pela pandemia da Covid-19, que restringiu o acesso aos laboratórios de pesquisa devido à normas de biossegurança. Desta forma, as atividades experimentais que compõem o presente estudo foram realizadas de acordo com os protocolos pré-estabelecidos, porém, com as dificuldades inerentes a situação imposta pela pandemia.

O experimento foi realizado em 3 etapas distintas e consistiu na avaliação da performance das CCM em função da MTC utilizada e do efluente, conforme mostra o Fluxograma na Figura 8.

Figura 8 – Desenho do Experimento



Fonte: do Autor (2021)

A Etapa 1 foi denominada de período de adaptação e enriquecimento das CCM em BRS. Nesta etapa, utilizou-se o meio Postgate C acidificado, identificado neste trabalho como meio enriquecido (ME) como católito, a fim de simular as condições de uma DAM real, porém com parâmetros controlados em laboratório e com adição de fonte de carbono para desenvolvimento dos microrganismos. Após o período de adaptação, deu-se início a Etapa 2, utilizando-se as mesmas CCM da fase anterior, porém com DAM real de pH 4,0 como católito para avaliação da performance das células. Para a Etapa 3, avaliou-se a capacidade de geração de energia e tratamento de efluentes em duas células distintas, porém com uma DAM mais ácida (pH médio =2,8), e, com maior concentração de sulfato. O descritivo das 3 Etapas experimentais encontra-se no resumo da Tabela 3.

Tabela 3 - Descritivo das Etapas experimentais

Parâmetro	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
Nº de Células	4	4	2
MTC	Nafion®117 e Celulose	Nafion®117 e Celulose	Nafion®117 e Celulose
Católito	ME (Postgate C, pH = 4,0)	DAM real (pH médio = 4,0)	DAM real (pH médio =2,8)
Dias de experimento	40	78	70

Fonte: do Autor (2021)

3.1 CULTURAS E MEIO DE CULTIVO EMPREGADOS

3.1.1 Produção de Celulose Bacteriana (CB)

Para o preparo da celulose bacteriana empregou-se a bactéria *Komagataeibacter hansenii* ATCC 23769, comprada da Coleção Cultura Tropical André Tonsello. Como meio de cultivo para crescimento e biossíntese da CB foi utilizado o de Hestrin, H. e M. Schramm, 1954. Ao meio de cultivo esterilizado adicionou-se 5% (v/v) de inóculo obtido de uma cultura estoque de *K. Hansenii* em sistema estático por 10 dias à temperatura de 30°C. A purificação das membranas foi realizada com NaOH 0,1 M à temperatura de 90°C, por 20 minutos. Após esse tratamento a CB foi lavada com água até atingir pH neutro; seguindo-se com água destilada e armazenada em solução de etanol 20%, a 10°C (MOLINA-RAMÍREZ et al., 2018).

3.1.2 Lodo anaeróbio – Obtenção e enriquecimento de BRS

As culturas mistas enriquecidas em BRS foram obtidas a partir de uma amostra de sedimentos coletadas em um reator anaeróbio de uma estação de tratamento de esgoto (ETE), localizada no município Criciúma, sul do estado de Santa Catarina. As amostras de sedimento foram suspensas em 450 mL de solução salina saturada com argônio. Após sedimentação da amostra, alíquotas foram transferidas para seis frascos de vidro. Os frascos foram selados com tampas de rosca com septos e incubados a aproximadamente 22 °C. A cultura mista enriquecida foi utilizada para inoculação dos reatores CCM-BPR.

3.1.3 Meio Postgate C acidificado para enriquecimento de BRS

O católito utilizado para Etapa 1 foi o ME (Meio Postgate C acidificado) preparado com os reagentes e concentrações descritos na Tabela 4. O pH inicial do ME foi ajustado para 4,0 utilizando-se solução de NaOH 1M.

Tabela 4 - Reagentes utilizados para preparo do meio Postgate C

Reagente	Concentração mg/L
Na ₂ SO ₄	4500
MgSO ₄ .7H ₂ O	60
NH ₄ Cl	100
KH ₂ PO ₄	500
CaCl ₂ .6H ₂ O	60
Extrato de levedura	1000
C ₃ H ₅ NaO ₃ (lactato de sódio)	6000
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (citrato de sódio)	300
FeSO ₄ .7H ₂ O	500

Fonte: do Autor (2021)

3.2 COLETA E CONDICIONAMENTO DA DAM

Foram utilizadas amostras de DAM diferentes para as Etapas 2 e 3 do experimento. Ambas as amostras foram coletadas em momentos distintos e armazenadas sob refrigeração simples mantidas a aproximadamente 2°C.

Para garantir homogeneização da amostra, ao realizar a realimentação da DAM nas células, realizou-se um processo de agitação manual durante 3 minutos.

3.2.1 DAM utilizada na Etapa 2

A amostra de DAM utilizada na Etapa 2 foi coletada em uma lagoa de acumulação de efluentes gerado na etapa de beneficiamento de carvão em um recurso hídrico contaminado de

uma carbonífera localizada em Treviso – SC, constituindo um lote único de 20 L, condicionado em bombona de polietileno de alta densidade (HPDE) virgem, de boca larga.

O conteúdo total de sulfato presente neste lote foi mensurado uma vez, em triplicata, obtendo-se a média aritmética dos valores das alíquotas. O mesmo procedimento foi utilizado para medição do valor de pH.

A Figura 9 mostra local de coleta da amostra.

Figura 9 - Local de coleta da amostra de DAM da Etapa 2 – Treviso (SC)



Fonte: do Autor (2021)

A amostra de DAM utilizada na Etapa 3 foi coletada em uma lagoa de acumulação que recebe o lixiviado de um depósito de rejeitos de uma Carbonífera localizada em Içara (SC). Constituiu em dois lotes de 20 L, condicionados em bombonas de polietileno de alta densidade (HPDE) virgem, de boca larga. A coleta de dois lotes se deu pela necessidade de ciclos de alimentação da Etapa 3.

O conteúdo total de sulfato presente nos lotes foi mensurado a cada alimentação de ciclo, em duplicata, obtendo-se a média aritmética dos valores das alíquotas. O mesmo procedimento foi utilizado para medição do valor de pH.

A Figura 10 mostra o local de coleta da amostra.

Figura 10 - Local de coleta da amostra de DAM da Etapa 3 – Içara (SC)



Fonte: do Autor (2021)

3.3 CONSTRUÇÃO E OPERACIONALIZAÇÃO DAS CCM

3.3.1 Etapa 1 – Enriquecimento das CCM em BRS

Nesta etapa, foram montados quatro reatores do tipo cilíndrico, constituídos de duas câmaras conectadas, cátodo e ânodo, separadas por uma membrana trocadora de cátions (MTC) com objetivo de adaptar a microbiota e enriquecer o meio em BRS em condições à semelhantes a DAM.

3.3.1.1 Câmara catódica e católito

Os reatores catódicos cilíndricos (diâmetro de 8 cm e altura de 33 cm) foram preenchidos com uma camada de 2 cm com brita granítica, acima desta, adicionou-se 50 g de casca de arroz seguindo com outra camada de seixos (1cm) e 1750 mL de meio Postgate C (católito) em pH 4,0. O meio Postgate C acidificado, neste trabalho nomeado de Meio Enriquecido (ME) favorece o crescimento de BRS. Estes reatores foram inoculados com 100 mL de lodo anaeróbico da ETE. Os reatores foram mantidos em temperatura ambiente, isolados do ar atmosférico de modo a promover um ambiente anaeróbico. Alíquotas do sobrenadante dos reatores foram periodicamente retiradas para avaliação do pH, concentração de sulfato.

A função da casca de arroz no cátodo é simular uma Barreira Reativa Permeável, que neste experimento serve como um leito de imobilização e desenvolvimento das BRS. Ao permear pelo leito, todo o fluxo do efluente é forçado a entrar em contato com as BRS. A técnica

de imobilização de BRS é comumente utilizada para tratamentos envolvendo redução de sulfato (ZHANG; WANG; HAN, 2016b).

O católito utilizado nesta etapa foi o ME (Meio Postgate C acidificado).

A Figura 11 mostra as câmaras catódicas montadas para início do experimento de adaptação da microbiota na Etapa 1.

Figura 11 - Estrutura das câmaras catódicas contendo ME



Fonte: do Autor (2021)

3.3.1.2 Câmara anódica e anólito

Os reatores anódicos têm as mesmas dimensões dos reatores catódicos e foram preenchidos com 1900 mL de tampão fosfato salino (pH =7); 1 g/L de glicose e 100 mL do lodo anaeróbico de ETE para enriquecimento do meio. O lodo de estação de tratamento de efluentes foi utilizado como fonte de matéria orgânica no compartimento anódico.

3.3.1.3 Eletrodos e resistores

Em cada um dos reatores anódicos e catódicos foram inseridos bioeletrodos de tecido de carbono (10 cm²), conectados por fios de fibra de carbono, com um resistor de 1000 Ω para servir como circuito externo, durante as leituras do potencial elétrico gerado.

3.3.1.4 Membranas Trocadas de Prótons

Foram utilizadas duas membranas distintas para avaliação da performance energética e de potencial tratamento de efluentes, onde avaliou-se a elevação do pH e redução do sulfato do ME. Para isso, duas das CCM foram construídas com Nafion®117 e as outras duas com Celulose Bacteriana, sob as mesmas condições experimentais. Cada membrana tem 5 cm de diâmetro.

3.3.2 Etapa 2 – Experimento com DAM (pH = 4,1)

3.3.2.1 Reutilização das CCM existentes

Nesta etapa, foram utilizadas as mesmas CCM da etapa anterior, de câmara dupla separadas por membranas trocadoras de prótons (Nafion®117 e Celulose Bacteriana), sem reposição das MTC, incluindo os mesmos eletrodos e estruturas de cátodo, ânodo e anólito, diferindo-se da Etapa 1 apenas pelo conteúdo do católito, parâmetros analisados e ciclos de realimentação das células. A Figura 12 mostra o *setup* do experimento com as CCM em operação reutilizadas da etapa anterior.

Figura 12 - Setup experimental para a Etapa 2, com quatro CCM operando com DAM no cátodo



Fonte: do Autor (2021)

3.3.2.2 Câmara catódica e católito

As realimentações do católito desta etapa foram realizadas com DAM com pH médio 4,1 substituindo o ME da Etapa 1. Utilizou-se o inóculo enriquecido em BRS da etapa anterior.

A composição da câmara catódica) (casca de arroz, brita granítica e lodo anaeróbio) não foi alterada,

3.3.2.3 Parâmetros analisados

Foram monitorados o potencial elétrico das células diariamente. O pH e a concentração de sulfato de entrada do lote de DAM, bem como a concentração de sulfato de entrada e saída do cátodo foram analisados em cada ciclo.

3.3.2.4 Ciclos de realimentação

A Etapa 2 iniciou com o bombeamento pneumático de 2 litros de DAM por CCM, de maneira up flow permeando apenas o compartimento catódico, para substituição completa da ME da etapa anterior, não entrando em contato com o lodo na parte anódica. Ao longo do período de acompanhamento, realizou-se mais um ciclo de alimentação, renovando-se o conteúdo do cátodo com o mesmo processo de bombeamento pneumático. Juntamente com a reposição do católito, fez-se a manutenção do tampão do ânodo com adição de PBS para manter o pH em 7 e reposição de 1g/L de glicose para fornecimento de energia para os microrganismos da câmara anódica.

3.3.3 Etapa 3 – Experimentos com DAM (pH 2,8)

3.3.3.1 Confeção das novas CCM

Foram construídas duas novas CCM para o experimento com o novo lote de DAM, uma utilizando Náfion e outra CB como MTC. As células foram confeccionadas de forma idêntica às das etapas anteriores, ou seja, ambas CCM de câmara dupla, utilizando tecido de carbono como bioeletrodos, modelos de MTC, brita granítica e leito de casca de arroz para confecção do cátodo e resistência externa de 1000 Ω . As dimensões e quantidades de materiais utilizados, bem como a operacionalização das CCM também foram idênticas as da etapa anterior

3.3.3.2 Câmara catódica e católito

Nesta etapa, considerou-se a utilização de Lactato de Sódio juntamente a DAM de pH 2,8 como fonte de carbono e doador de elétrons para análise da influência no comportamento

dos microrganismos e na desempenho energética e de tratamento de efluentes da célula. Ao adicionar um doador de elétrons, altera-se a razão DQO/SO₄ do meio.

3.3.3.3 Parâmetros analisados

Os parâmetros analisados nesta etapa foram a geração de potencial elétrico (mV), pH e concentração total de sulfato de entrada e saída do efluente em função da MTC utilizada nas CCM.

3.3.3.4 Ciclos de realimentação

Foram realizados 5 ciclos de realimentação das CCM além do período de adaptação da microbiota de aproximadamente 10 dias. Durante o período de adaptação, foi utilizado novamente o ME, idêntico ao da Etapa 1 para desenvolvimento das BRS, sem adição de nenhum doador de elétrons adicional.

A cada ciclo de realimentação foi realizada a substituição total do católito, inserindo-se aproximadamente 1750 mL de DAM nova no cátodo, utilizando bomba pneumática, com fluxo *upflow*, ou seja, a partir do segundo ciclo todo o conteúdo de ME foi substituído pela DAM pH 2,8.

No segundo ciclo, iniciou-se a adição do doador de elétrons, com 0,5 g/L de Lactato de Sódio para avaliação de sua influência sob a geração de potencial da célula e a capacidade de remoção do sulfato.

A partir do terceiro ciclo até o final do experimento foram feitas adições de 1,0 g/L de Lactato de Sódio por ciclo.

No ânodo, foi feita a manutenção do tampão PBS adicionando-se 32 mL de fosfato salino e 20 mL de acetato de sódio (diluído 100x) a cada ciclo de realimentação.

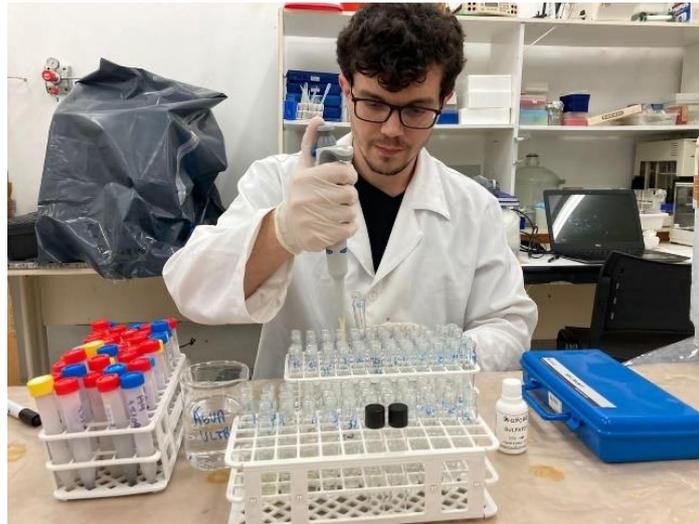
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.4.1 Determinação da concentração de sulfato

As concentrações de entrada e saída de sulfato nas CCM foram obtidas pelo método turbidimétrico com leitura em espectrofotômetro de UV-VIS no comprimento de onda de 408 nm ($\lambda = 408$ nm). As amostras foram diluídas e analisadas utilizando-se o kit de reagentes *SPECTRO KIT SULFATO* da Alfakit.

A curva foi obtida a partir da solução padrão de Na_2SO_4 contendo 50 mg.L^{-1} de sulfato, considerando as concentrações 5, 10 e 25 mg.L^{-1} para a calibração da curva. A Figura 13 mostra o autor preparando as amostras para o procedimento de determinação do sulfato.

Figura 13 - Etapa do procedimento experimental de determinação do Sulfato



Fonte: do Autor (2021)

3.4.2 Determinação do pH

As medidas de pH foram registradas quando da troca do meio de cultura dos reatores. As medidas foram realizadas em pHmetro de bancada.

3.5 DETECÇÃO DA PRESENÇA DE BRS

A presença de BRS foi evidenciada qualitativamente durante o experimento observando-se os seguintes aspectos:

- Odor característico de sulfetos;
- Escurecimento do meio e das superfícies em contato com as BRS e;
- Formação de biofilme nos eletrodos.

3.6 AQUISIÇÃO DE DADOS E MONITORAMENTO DAS CCM

Nas Etapas 1 e 2 as medições pontuais de tensão elétrica foram realizadas utilizando um multímetro digital para as células. Para a Etapa 3, o sistema de medição foi monitorado de forma online pela captação em tempo real dos valores de tensão dos terminais das células, com os dados armazenados em computador.

3.7 POTÊNCIA ELÉTRICA GERADA PELA CCM

A corrente elétrica (I) foi obtida dividindo-se o partir do valor medido de tensão elétrica da CCM (E_{CCM}) pela resistência do resistor (R_{ext}) empregado (Eq. 17).

$$I = \frac{E_{CCM}}{R_{ext}} \quad (17)$$

Uma vez que a potência elétrica é o produto entre corrente elétrica (I) e tensão (E_{CCM}), o cálculo da potência se dará pela Eq. 18:

$$P = \frac{E_{CCM}^2}{R_{ext}} \quad (18)$$

A densidade de potência é a relação que melhor descreve o sistema em relação a sua arquitetura. Para isso, deve-se calcular a geração de energia dividida pela área superficial do ânodo (A_{an}) (LOGAN, 2007).

A densidade de potência (P_{an}) é realizada conforme Eq.19

$$P_{an} = \frac{E_{CCM}^2}{A_{an} * R_{ext}} \quad (19)$$

A potência produzida também pode ser expressa em termos de volume do reator. O cálculo da potência volumétrica (P_v) será conforme Eq. 20.

$$P_v = \frac{E_{CCM}^2}{v * R_{ext}} \quad (20)$$

3.8 REMOÇÃO DE SULFATO

A remoção de sulfato foi obtida pelo cálculo de eficiência, considerando-se as concentrações de sulfato na DAM bruta (influyente) e após cada ciclo (efluente) conforme demonstra a Eq 21.

$$\%SO_{4}^{2-}{}_{removido} = \frac{(SO_{4in}^{2-} - SO_{4ef}^{2-})}{SO_{4in}^{2-}} \cdot 100 \quad (21)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

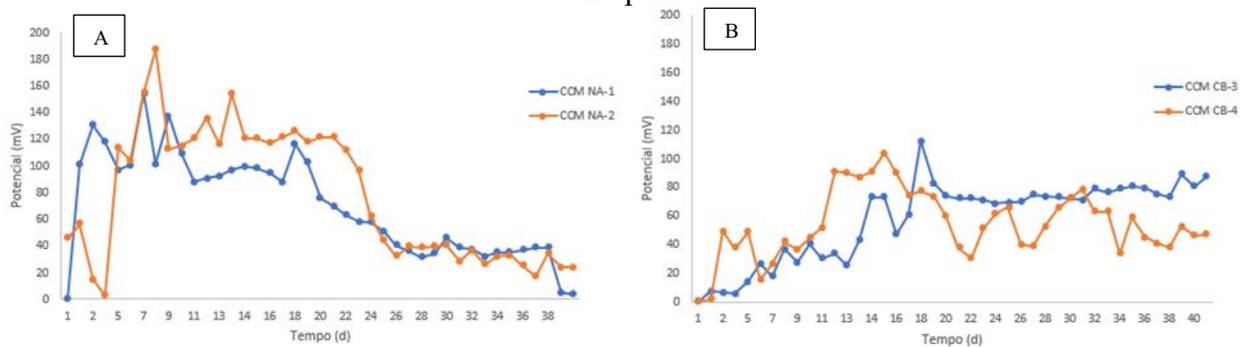
4.1 ETAPA 1 – ENRIQUECIMENTO DAS CCM

O período de enriquecimento das CCM com Postgate C acidificado durou 40 dias. Foram quatro reatores, sendo dois com membrana Náfion (CCM NA) e dois com membrana Celulose Bacteriana (CCM CB). Foram medidos a variação do potencial (mV) e pH do cátodo. O objetivo desta etapa foi estimular o crescimento de BRS no cátodo com a utilização do Postgate C acidificado.

4.1.1 Desempenho das CCM

A Figura 14 mostra o curso temporal do potencial gerado (mV) pelas CCM NA(1 e 2) e CCM CB (3 e 4) durante o período de adaptação das BRS.

Figura 14 – Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pela CCM NA (A) e CCM CB (B)-
Etapa 1



Fonte: do Autor (2021)

Em todas as quatro células, é possível verificar nos primeiros dias, a fase de aumento do potencial até um valor máximo e logo após a estabilização em valores mais baixos de mV. O Postgate C acidificado utilizado para crescimento e desenvolvimento da comunidade microbológica do experimento possui lactato de sódio (6 g/L) na composição, o que estimula as atividades metabólicas das bactérias existentes, fornecendo matéria orgânica (energia) para o crescimento microbológico. À medida que o Lactato de Sódio é consumido, nota-se o período

de estabilização e manutenção da atividade microbiológica, gerando valores de potencial mais baixos.

Analisando-se as CCM NA, nota-se uma elevação gradual no potencial gerado em ambas as células logo nos primeiros dias de experimento. Ambas as células apresentaram um valor máximo de potencial elétrico e logo após um decaimento deste ao longo do tempo. A partir do dia 8, as leituras apresentaram um comportamento mais estável em relação aos dias anteriores. Uma das hipóteses para a estabilização do potencial gerado nas células é a adaptação da microbiota ao ambiente da célula. Os valores máximos medidos nessa fase foram aproximadamente 154,4 mV (dia 7) e 187,4 mV (dia 8) nas CCM-NA 1 e CCM-NA 2 respectivamente.

Embora os valores medidos tenham sido diferentes para as células, o comportamento do curso temporal da geração de potencial foi semelhante, quando comparados por tipo de membrana. Para as CCM NA, a partir do vigésimo dia, o potencial decresce gradualmente de forma acentuada até estabilizar novamente em valores mais baixos, sendo eles entre 30 e 40 mV para CCM-NA 1 e 20 e 40 mV para a CCM-NA 2.

Diferentemente das células com Nafion®117, as CCM-CB apresentaram um crescimento gradual dos valores de potencial nos primeiros dias de forma mais lenta, estabilizando em valores menores de geração de potencial. Os valores máximos observados foram de 112,1 mV (dia 17) e 104 mV (dia 14) para as CCM CB-3 e CCM CB-4, respectivamente.

Os valores medidos na CCM CB-3 mostraram-se mais uniformes quando comparados a CCM CB-4, o que pode ser um indício de que o sistema bioeletroquímico encontrava-se mais estável na CCM CB- 3.

A CCM CB-3 sustentou por mais tempo a geração de energia durante o período de medição dentre as quatro células analisadas. Nota-se que dentre os 40 dias de enriquecimento da microbiota, a célula não demonstrou tendência de queda nos valores medidos, apresentando valores entre 72 e 89 mV com poucas oscilações.

A Tabela 5 mostra um comparativo entre as CCM em função da MTC utilizada, da tensão máxima produzida (mV) e da elevação do pH.

Tabela 5 - Comparativo entre as CCM da Etapa 1

CCM	Tensão máx (mV)	Católito	pH Inicial Influyente	pH Final Efluente
CCM NA-1	154,4			6,4
CCM NA-2	187,4			7,2
CCM CB-3	112,1	ME	4,0	6,6
CCM CB-4	104,0			6,8

Fonte: do Autor (2021)

As CCM NA e CCM CB obtiveram êxito no aumento do pH do efluente, cumprindo um dos principais objetivos em termos de tratamento de DAM. Os valores de pH do efluente são semelhantes quando comparados entre as 4 CCM, indicando que não houve variações significantes em termos de elevação do pH em função do tipo de membrana.

Os valores de elevação de pH do efluente nas CCM da Etapa 1 também foram verificados em experimentos de CCM-DAM de redução do sulfato da literatura especializada, entre 5,8 a 8,0 de pH final (CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2011; HAI et al., 2016; LEIVA; LEIVA-ARAVENA; VARGAS, 2016; PENG et al., 2017).

Ao final da Etapa 1, notou-se a coloração escurecida do cátodo, com verificação de precipitado de cor preta imobilizado no leito de casca de arroz (destacado na Figura 14), além do cheiro característico de sulfetos, todos indicativos de que a câmara catódica estava rica em atividade de BRS. A Figura 15 mostra a CCM ao final da Etapa 1.

Figura 15 - Aparência geral das CCM ao final da Etapa 1



Fonte: do Autor (2021)

Pode-se concluir analisando-se a Etapa 1 que apesar das CCM-NA apresentarem maiores valores de potencial em relação as CCM-CB, elas não sustentaram a geração de forma tão evidenciada durante o período observado para condições experimentais semelhantes. Pode-se inferir que a atividade microbiológica nas células com Nafion®117 ocorreram de forma mais intensa logo nos primeiros dias, esgotando-se o substrato para sustentar o desempenho e as atividades metabólicas das bactérias existentes na câmara catódica, enquanto nas células com celulose bacteriana ocorreram de forma mais branda.

4.2 ETAPA 2 – EXPERIMENTO COM DAM (pH = 4,0)

Nesta etapa do experimento utilizou-se a DAM com pH 4,0 e concentração de sulfato total de aproximadamente 862,70 mg/L. Objetivando analisar o desempenho das quatro células com DAM bruta no cátodo, em termos de produção de energia, redução de sulfato e de pH.

4.2.1 Experimentos com CCM-DAM utilizando Náfion como MTC

Os valores medidos de pH e concentração de sulfato do efluente para as CCM NA-1 e CCM NA-2 se encontram na Tabela 6.

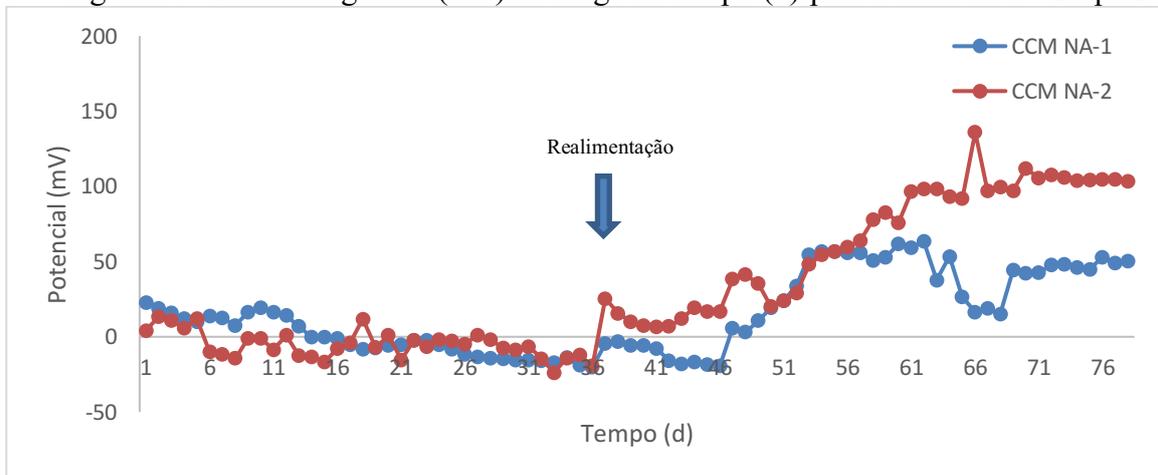
Tabela 6 - pH e concentração de sulfato final do efluente para as CCM NA – Etapa 2

Célula	Dia	pH do efluente (cátodo)	Sulfato do efluente (mg/L)
CCM NA-1	10	6,3	736,76
CCM NA-2	10	6,1	777,53
CCM NA-1	37	6,8	243,89
CCM NA-2	37	6,5	327,61
CCM NA-1	57	7,3	407,69
CCM NA-2	57	7,0	328,00

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 16 apresenta o curso temporal do potencial (mV) em função do tempo das CCM NA-1 e CCM NA-2 durante a Etapa 2.

Figura 16 - Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pela CCM NA-1 - Etapa 2



Fonte: do Autor (2021)

O comportamento das duas células difere-se um pouco nos primeiros dias da Etapa 2 quando comparamos uma com a outra.

Ao ser alimentada com DAM, a CCM-NA 1 apresenta uma resposta imediata de geração de potencial, de aproximadamente 22,58 mV. Os valores dos dias procedentes não apresentam diferenças significativas na ordem de grandeza do potencial gerado. Os valores medidos decrescem até o dia 15, onde o fluxo de elétrons medido torna-se nulo e

posteriormente, negativo, indicando que pode estar ocorrendo oxidação dos metais presentes na DAM alimentada no cátodo e instabilidade microbiológica do sistema. Uma hipótese para o comportamento oxidativo seria a possível entrada de ar na câmara, que não é perfeitamente vedada.

Analisando-se a CCM-NA 2, nota-se que nos primeiros 35 dias de experimento não houve geração de potencial significativo, ou seja, sem fluxo líquido de elétrons para superar a resistência externa (1000 ohms), sugerindo uma fase de adaptação da microbiota no cátodo. A mudança do meio ácido sintético para a DAM pode ter sido a causa da prolongação dessa nova adaptação ao meio. Valores negativos de leitura do potencial indicam um ambiente oxidante.

Apesar de não apresentar valores expressivos de geração de potencial elétrico, as atividades microbiológicas foram suficientes para sinalizar redução de sulfato logo nos primeiros dias de experimento. O pH medido neste período foi de 6,3 e 6,1 para os efluentes das CCM NA 1 e CCM NA-2, com redução de sulfato aproximada de 14,60% e 9,87% para estas células respectivamente. A CCM NA-1 obteve um valor medido de redução de sulfato e elevação de pH maior que a CCM-NA 2, da mesma forma que apresentou melhor desempenho energético, mostrando uma possível relação entre a redução de sulfato e geração de potencial elétrico nas células. Estes valores de redução são importantes para indicar que houve atividade microbiológica de bactérias redutores de sulfato.

Nota-se, analisando a disposição gráfica do curso temporal de geração de potencial das CCM NA, que entre os dias 10 ao 37 há uma instabilidade entre os valores medidos, oscilando entre valores negativos. É possível que a fase de instabilidade verificada foi causada pelas diversas reações catalisadas pelos microrganismos presentes na DAM que da mesma forma que possui naturalmente bactérias redutoras do sulfato, também apresenta diversas outras bactérias oxidantes, que coexistem no mesmo ecossistema.

A realimentação das CCM ocorreu no dia 37, onde foram retiradas alíquotas das células para análise.

Nota-se que as CCM NA reagiram à reposição do católito. A CCM-NA 1 demonstrou um aumento do potencial gerado, embora permanecendo negativo, enquanto a CCM NA-2 gerou uma resposta de 25,3 mV. O valor de pH medido no dia foi de 6,8 com concentração de sulfato de aproximadamente 243,89 mg/L, indicando uma redução de 71,73% para a CCM NA-1 e pH de 6,5, concentração de sulfato final de 327,61 mg/L com redução aproximada de 62,00% de sulfato para a CCM NA-2. Apesar dos resultados positivos em termos de tratamento de efluentes, não houve produção de potencial significativa das células, o que pode indicar que

nem toda redução de sulfato promovida por bactérias tenha contribuído para o potencial, uma vez que de maneira geral, os microrganismos que produzem energia útil, no caso, energia captada pelos eletrodos, devem estar aderidos a superfície do tecido de carbono utilizado como cátodo. O leito de casca de arroz pode ter prejudicado a performance energética da célula neste sentido, aderindo as BRS em sua superfície, mas em termos de tratamento de efluente obteve-se um resultado satisfatório para o tratamento de DAM, com elevação do pH e redução na concentração de sulfato.

Outra hipótese que pode justificar o aumento do pH no cátodo, sem geração de potencial, se baseia na permeabilidade de prótons da membrana Nafion®117. O pH do ânodo foi tamponado em 7,0 o que fez com que prótons (H^+) do cátodo migrassem para o ânodo, através da permeabilidade seletiva da membrana, buscando um equilíbrio bioeletroquímico, elevando a alcalinidade do meio.

Apesar da não contribuição com a geração de energia, as taxas de redução de sulfato observadas são um forte indicativo de que o meio estava rico em BRS, o que justifica o aumento crescente do potencial gerado até o dia 70 para as CCM NA. Outro indicativo que comprova a atividade microbológica das BRS é a cor escura predominante no cátodo, que inicialmente era alaranjado, característico de DAM com elevadas concentrações de Fe^{+3} . De maneira geral, precipitados de sulfetos metálicos apresentam cor preta e indicam presença de microrganismos atuantes nestas reações de redução.

A Figura 17 mostra a realimentação das CCM, mostrando uma alíquota do cátodo escurecida ao lado da DAM (alaranjada).

Figura 17 – Realimentação das CCM e coleta de amostra do efluente



Fonte: do Autor (2021)

Dez dias após a realimentação, a CCM NA-1 voltou a reproduzir valores positivos de potencial de forma crescente diariamente, enquanto a CCM NA-2 apresentou resultados positivos desde o dia da realimentação. Neste período, o potencial positivo indica que o ambiente da câmara catódica alternou de oxidante para redutor, que biologicamente pode sinalizar que a atividade microbiológica das BRS prevaleceu sobre as oxidantes do ferro e outros metais presentes. O valor máximo medido foi de 63,4 mV no dia 62 e 136 mV (dia 66) para as CCM NA -1 e CCM NA-2, respectivamente. A CCM NA-1 apresentou bastante instabilidade nos resultados entre os dias 57 e 70 e logo após demonstrou uma tendência em estabilizar com valores próximos a 50 mV até a conclusão da Etapa 2. Não pode ser descartada a possibilidade de erro na obtenção destes dados, uma vez que a leitura no multímetro neste período foi realizada manualmente. Também pode ter ocorrido um estresse no meio biológico, ocasionando a oscilação do sistema. Os valores de potencial maiores evidenciados na CCM NA-2 em relação a CCM NA-1 pode indicar uma maior atividade biológica na célula, bem como uma melhor adaptação da microbiota ao sistema.

No dia 57, o pH medido no cátodo das CCM foi de 7,3 e 7,0 , com concentração de sulfato total de aproximadamente 407,69 e 328,00 mg/L (52,74 e 62,03% de redução), indicando que a geração de potencial foi acompanhada da redução do sulfato e elevação do pH conforme esperado.

As reações bioeletroquímicas que podem ter ocorrido durante a fase de crescimento de potencial são: redução do sulfato e formação de sulfetos com geração de sulfeto de hidrogênio gasoso e precipitação de sulfetos metálicos. Outras reações não desejadas mas que podem ter acontecido são oxidação dos metais presentes na DAM, principalmente nos períodos em que os potenciais encontravam-se negativos. Provocadas tanto pela possível infiltração de oxigênio nas câmaras, quanto pelos próprios microrganismos que coexistem na DAM que tem função oxidadora.

As reações de redução do sulfato precisam de elétrons externos para ocorrerem no tratamento. Estes elétrons geralmente são fornecidos pela oxidação de uma fonte de carbono com auxílio de substratos, captados por um terminal receptor (ânodo) e transferidos para o cátodo através de fio metálico, fechando o circuito elétrico e fornecendo os elétrons para o compartimento catódico.

A redução do sulfato no reator CCM se dá pelo fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo, que é gerado a partir da oxidação da matéria orgânica presente na câmara (Eq. 13). O

elétron ao ser conduzido pelo fio metálico e passar pelo resistor gera um potencial elétrico (valor medido em mV) e direciona-se para o cátodo, onde participa da reação de dissociação da água (Eq. 14), onde então, ocorre a redução do sulfato para sulfeto, catalisada pelas BRS, e os prótons gerados reagem com os íons hidroxila, formando água. Essas condições foram observadas por Peng et al. (2017), que descreveu as equações que ocorrem no ânodo (lodo) e no cátodo conforme Equações 13 a 16.

4.2.2 Experimentos com CCM-DAM utilizando CB como MTC

Os valores medidos de pH e concentração de sulfato do efluente para as CCM CB-3 e CCM CB-4 estão dispostos na Tabela 7

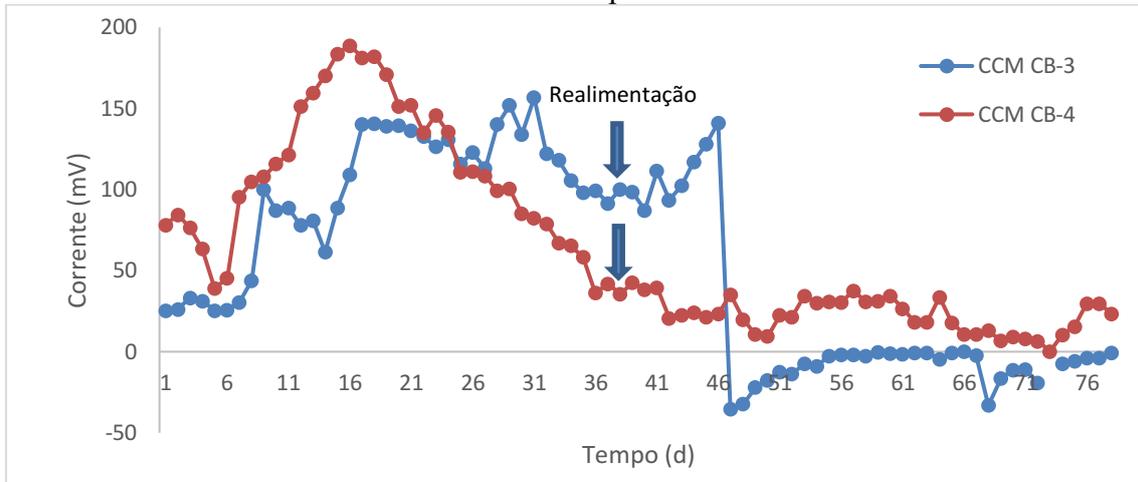
Tabela 7 - pH e concentração de sulfato final do efluente para as CCM CB – Etapa 2

Célula	Dia	pH do efluente (cátodo)	Sulfato do efluente (mg/L)
CCM CB-3	10	6,5	428,80
CCM CB-4	10	6,8	309,40
CCM CB-3	37	6,8	385,85
CCM CB-4	37	6,7	553,30
CCM CB-3	57	7,7	469,58
CCM CB-4	57	6,7	320,33

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 18 mostra o curso temporal do potencial gerado (mV) pela CCM CB-3 e CCM CB-4 utilizando Celulose Bacteriana como MTC.

Figura 18 - Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pela CCM CB -3 e CCM CB -4 -
Etapa 2



Fonte: do Autor (2021)

Para o reator CCM-CB 3 nota-se o aumento do potencial gerado já nos primeiros dias, ocorrendo a estabilização próximo ao dia 16, mantendo valores entre 115 mV e 140 mV até aproximadamente o dia 46 de experimento. Neste período, as mesmas reações bioeletroquímicas de redução de sulfato com formação de sulfetos de hidrogênio e metálicos observadas na CCM com Nafion®117 também podem ser atribuídas ao desempenho da CCM com celulose. O pH da do cátodo elevou-se de 4,1 para 6,5 e redução de aproximadamente 50,30% de sulfato foi observada nos primeiros 10 dias de experimento. Elevação do pH da DAM logo nos primeiros dias do experimento também foi verificada por Vélez-Pérez et al. (2020).

A realimentação das CCM CB ocorreu no dia 37, juntamente com as CCM NA, onde foram retiradas alíquotas das células para análise.

Nota-se que a realimentação de DAM no dia 37 na CCM CB-3 fez com que a geração de potencial elétrico mostrasse tendências de aumento até o dia 45 (141 mV), onde houve uma queda repentina e acentuada do potencial até o fim do experimento. Neste dia, a medição de pH da alíquota resultou em 6,8 com concentração de sulfato de 385,85 mg/L (55,27% de redução), valor maior do que o observado na CCM CB-4, que apresentou queda na geração de potencial enquanto a CCM CB-3 continuou produzindo, o que pode ser evidenciado pela atividade microbiológica mais intensa das BRS na CCM-CB 3 corroborada pela maior redução de sulfato.

É importante ressaltar que embora o experimento citado tenha 77 dias, as membranas já estavam sendo utilizadas anteriormente nas CCMs para testes de adaptação do reator com ME por aproximadamente 41 dias (Etapa 1), ou seja, as membranas totalizaram cerca de 117

dias de vida útil. Acredita-se que pelo fato da membrana de celulose ser biodegradável, a realimentação com DAM pode ter danificado a estrutura e rompido ou dissolvido o material, prejudicando o sistema eletroquímico montado principalmente na CCM CB-3, evidenciada pela queda abrupta do potencial a partir do dia 47, mostrando que a aplicação da membrana alternativa tem menor vida útil que a Nafion®117. Outro fator que evidenciou um possível rompimento da membrana é o valor do pH medido no dia 57 do ânodo de 5,8, valor este que deveria manter-se próximo a 7 devido ao tampão salino fosfato. A quebra do tampão pode significar que houve troca de massa entre as câmaras catódica e anódica da CCM CB-3, anulando-se o efeito da MTC. Da mesma forma, o pH medido no cátodo foi de 7,7, que pode ter sido ocasionado pelas trocas de massa entre as câmaras, não sendo possível creditar as reações de redução de sulfato às atividades das BRS como precursoras da elevação do pH neste período. Com base nestas evidências, ao final da ETAPA 2, averiguou-se a situação das membranas de celulose conforme a Figura 19.

Figura 19 – Incrustação verificada na MTC



Fonte: do Autor (2021)

Foi possível averiguar que além de danificada, a membrana apresentava em sua superfície um acúmulo de lodo incrustado que prejudica a troca de prótons pela MTC.

Incrustações biológicas podem interferir no comportamento do transporte de prótons através da MTC e na geração de potencial elétrico afetando assim o desempenho da CCM (CHOI et al., 2011).

Fatores como vida útil limitada e crescimento excessivo do biofilme (possivelmente levando à produção de detritos não condutores) também são citados como limitantes da

utilização de tecnologias que envolvem as Células de Combustível Microbianas (SLATE et al., 2019).

Cabe ressaltar que não houve adição de matéria orgânica juntamente a DAM na Etapa 2. A queda sequente de potencial da célula pode ser atribuída a falta de carbono disponível (doador de elétrons) na câmara catódica.

Apesar da baixa produção de potencial nos últimos dias, o pH do ânodo medido na CCM CB-4 (dia 57) foi de 7,0, mantendo-se o tampão previsto tornando-se um indicativo que não houve troca de massa entre as câmaras. A célula apresentou concentração de sulfato próxima a 320,33 mg/L (62,87% de redução) e pH de 6,7.

4.2.2.1 Comparativo entre as CCM NA e CCM CB – Etapa 2

Os resultados de ambas as células, com Nafion®117 e CB como MTC, sugerem uma redução nos níveis de sulfato e de metais pesados, além da elevação do pH devido as reações descritas neste trabalho, tornando as CCM um possível tratamento alternativo para DAM. Conforme descreve Carneiro Brandão Pereira et al(2020) , o tratamento da DAM objetiva aumentar o pH do meio e precipitar os metais dissolvidos como hidróxidos para posteriormente, serem removidos por processos de sedimentação por gravidade ou flotação por ar dissolvido. Contudo, deve-se averiguar a redução dos diversos metais que podem ser encontrados dissolvidos na drenagem, como Fe, Zn, Cu, Al e Mn para determinação da eficácia do tratamento. A Tabela 8 mostra os resultados da Etapa 2 em função do tipo de membrana utilizada, potencial elétrico obtido (mV), pH e concentração de sulfato final do efluente.

Tabela 8 - Comparativo entre as CCM da Etapa 2

CCM	Tensão máx (mV)	Católito	pH Inicial Influyente	pH Final Efluente	Redução de Sulfato
CCM NA-1	63,4			7,3	71,73
CCM NA-2	136,0	DAM	4,1	7,0	62,00
CCM CB-3	188,9			6,8	55,27
CCM CB-4	156,7			6,7	64,13

Fonte: do Autor (2021)

Quando comparadas com as CCM-NA, nota-se que as CCM-CB obtiveram melhor desempenho para geração de energia com a DAM real (pH = 4,0), corroborado pelos valores de potencial medidos diariamente, no período da Etapa 2. Porém, a queda súbita nos valores

medidos principalmente evidenciados na CCM-CB 3 (a partir do dia 47) indicam que as membranas de celulose não têm um tempo de vida útil tão prolongada quanto a Nafion®117, nas condições experimentais analisadas.

Os valores de pH final medidos não apresentaram diferenças significativas em função do tipo de membrana utilizada, apesar da Nafion®117 atingir resultados acima de 7,0. O pH final do efluente se deu conforme o previsto em outros experimentos com CCM-DAM (CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2011; HAI et al., 2016; LEIVA; LEIVA-ARAVENA; VARGAS, 2016; PENG et al., 2017).

A maior redução de sulfato verificada foi de 71,73% na CCM NA-1, seguido por 64,13% na CCM CB-4. Valores de remoção de sulfato do efluente em CCM com BRS como agente de redução biológica do sulfato entre 30-65% foram constatadas nos trabalhos de (GHANGREKAR et al., 2010; HAI et al., 2016; MIRAN et al., 2017; PENG et al., 2017).

Embora preliminares, tanto pelo potencial gerado quanto pela elevação do pH da DAM, estes resultados sugerem que é possível utilizar CB como um substituinte do Nafion®117, como MTC.

4.3 ETAPA 3 – EXPERIMENTO COM DAM (pH = 2,8)

A DAM utilizada nesta etapa foi caracterizada em função do pH e conteúdo de sulfato total. Os resultados das médias de duplicatas das medições destes parâmetros analisados em cada ciclo estão dispostos na Tabela 9. O pH medido para os lotes desta Etapa foi 2,8. Este valor de pH indica entre outras características, maior conteúdo de sulfatos e metais pesados e conseqüentemente, maior toxicidade quando comparada à DAM com pH 4,0 utilizada na Etapa 2.

Tabela 9 – Variação da concentração de sulfato no efluente para as CCM – Etapa 3

Célula	Ciclo	Dia	Concentração de SO ₄ g/L
CCM NA	Adaptação	0-10	-
	1	11-20	2,28
	2	21-34	1,63
	3	35-44	2,22
	4	45-52	2,64
	5	53-70	1,45
CCM CB	Adaptação	0-10	-

1	11-20	1,34
2	21-34	1,39
3	35-44	2,74
4	45-52	5,40
5	53-70	2,27

Fonte: do Autor (2021)

4.3.1 Desempenho das CCM-DAM

A Tabela 10 mostra o desempenho das CCM em função da MTC utilizada, potencial máximo gerado (mV), adição do doador de elétron, pH final do cátodo, ânodo e eficiência na redução do sulfato durante o período experimental da Etapa 3.

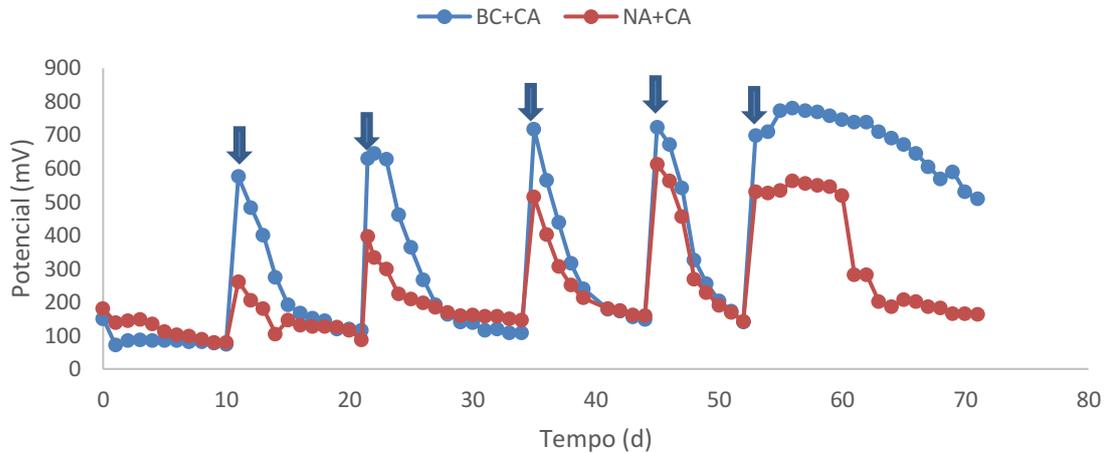
Tabela 10 - Comparativo entre as CCM da Etapa 3

Célula	Ciclo	Dia	Lactato (g/L)	Tensão máx(mV)	pH final (Cátodo)	pH final (Ânodo)	Redução de SO ₄
CCM CB	Adaptação	0-10	0	151	5,0	7,00	-
	1	11-20	0,5	576	4,1	5,88	10,53%
	2	21-34	1,0	645	3,9	6,84	-
	3	35-44	1,0	717	3,8	6,99	1,14%
	4	45-52	1,0	724	3,5	7,00	-
	5	53-70	1,0	780	3,2	6,63	65,91%
CCM NA	Adaptação	0-10	0	180	4,8	7,0	-
	1	11-20	0,5	262	4,1	6,6	1,90%
	2	21-34	1,0	396	3,8	6,9	-
	3	35-44	1,0	515	3,8	7,0	2,40%
	4	45-52	1,0	612	3,6	7,0	-
	5	53-70	1,0	564	3,5	7,1	84,96%

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 20 mostra o curso temporal do potencial gerado (mV) pelas CCM NA e CCM CB na Etapa 3. As setas na Figura indicam as realimentações realizadas em ambas as células.

Figura 20 - Potencial gerado (mV) ao longo do tempo (d) pelas CCM NA e CCM CB - Etapa 3



Fonte: do Autor (2021)

Os primeiros dias de experimento, assim como nas Etapas 1 e 2 representam períodos de adaptação da microbiota às novas condições do meio. Durante o período de adaptação foi utilizado como meio de cultura o ME, idêntico ao da Etapa 1 para desenvolvimento da microbiota redutora do sulfato. As células tiveram performance semelhante durante os primeiros dias com ME, apresentando geração de potencial comparáveis aos obtidos na Etapa 1.

No primeiro dia foi observado o maior valor de potencial para as duas células considerando os dias de adaptação, aproximadamente 151 mV e 180 mV para a CCM-CB e CCM-NA, respectivamente. Esses valores decaíram até o dia da realimentação da DAM. No período de decaimento do potencial, valores de 72 mV e 79 mV foram medidos para as CCM-CB e CCM-NA respectivamente. Nota-se que a célula com Nafion®117 obteve resultados melhores em termos de geração de potencial durante os primeiros dias. O pH final do efluente no período de adaptação medido foi de 5,1 (CCM-CB) e 4,8 (CCM-NA) em um período curto. Nota-se que houve uma elevação de pH considerando-se as duas CCM, em relação ao ME (pH 4). Nesta fase, não foram averiguados os valores de concentração de sulfato final.

Ao atingir o valor mínimo de geração de potencial do período de adaptação, as células foram realimentadas com DAM (pH 2,8) e Lactato de Sódio (0,5g/L), para estimular a comunidade microbiológica com reposição de um doador de elétrons, e injetado fosfato e acetado de sódio no ânodo para garantir o tampão do PBS em pH 7. As células responderam imediatamente à realimentação com um pico de geração de potencial máximo de 576 mV e 262 mV para as CCM-CB e CCM-NA respectivamente, sendo esses os maiores valores atingidos

até então durante as três etapas realizadas, indicando que a injeção de um doador de elétrons junto ao católito favoreceu a produção de energia das células.

Após a realimentação, o potencial decresce rapidamente nas duas células durante os dias seguintes. A hipótese que pode justificar esse comportamento é o consumo da fonte de energia externa adicionada ao sistema (Lactato de Sódio) pelos microrganismos presentes, que intensificou a atividade microbiológica e a produção de energia logo no primeiro dia da realimentação, uma vez que as células passaram por 10 dias de adaptação ao novo meio.

Uma remoção de aproximadamente 10,52% e 1,90% de sulfato medida nas CCM-CB e CCM-NA, respectivamente, foram obtidas no primeiro ciclo. Apesar da baixa eficiência na redução de sulfato, nota-se que o valor de remoção da CCM-CB foi maior no mesmo período, assim como a elevação do pH, indicando a relação entre esses dois parâmetros. O pH final do ciclo medido foi de 4,1 tanto para a CCM CB quanto para a CCM NA em referência a DAM pH 2,8. O valor de pH de 5,9 verificado no ânodo da CCM CB pode indicar que houve troca de massa entre as câmaras, uma vez que este deveria ser tamponado em valor 7. A única troca desejável entre as câmaras por meio da MTC é a migração de prótons.

Dez dias após a realimentação (dia 21), as células estavam produzindo um potencial de 115 mV e 87 mV, com valores de pH de 3,9 e 3,8 para as CCM-CB e CCM-NA respectivamente quando se optou por realizar mais um ciclo de realimentação. Neste ciclo, novamente não foi verificada remoção significativa de sulfato, embora o pH do efluente tenha se elevado em 1 unidade. Diferentemente do que foi observado nas outras Etapas do experimento, a concentração de sulfato medida nas CCM com DAM de pH 2,8 não apresentou alterações significativas em relação à concentração de entrada, embora tenha uma performance energética melhor.

No dia 35, realizou-se a nova alimentação com DAM e lactato de sódio, desta vez na concentração de 1g/L como fonte doadora de elétrons externa, bem como a manutenção do tampão no ânodo. O mesmo padrão de resposta de geração de potencial foi verificado novamente, com um pico máximo logo no primeiro dia da realimentação, com subsequente decrescimento do potencial. O valor máximo medido neste ciclo foi de 630 mV e 396 mV para as CCM-CB e CCM-NA, respectivamente. Nota-se que o valor máximo de potencial foi maior para as duas células quando comparados à primeira realimentação, o que pode indicar uma maior adaptação da microbiota às condições experimentais impostas e uma resposta à adição de uma maior concentração de lactato de sódio, ou seja, uma relação de DQO/SO₄ mais favorável à performance energética das células. Após 14 dias de ciclo, praticamente não houve

remoção do sulfato para as CCM-CB e CCM-NA respectivamente 1,15% e 2,40%, indicando que a geração de potencial pode estar ocorrendo através de outras reações (bióticas ou abióticas) e que não estão relacionadas com a redução do sulfato.

Conforme já mencionado, quando se utiliza a DAM, vários parâmetros não são controlados, entre estes, a concentração de metais e a presença de microrganismos oxidantes do ferro, o que pode resultar em diversas outras reações de oxirredução ocorrendo simultaneamente no sistema.

A remoção de sulfato relativamente baixa juntamente com os picos de geração de potencial pode indicar também, que as reações de redução de sulfato aconteceram apenas enquanto a fonte de carbono adicionada com o lactato de sódio proporcionou energia para as BRS e, a medida em que essa fonte foi cessando, outras reações, inclusive oxidação de metais aconteceram na câmara, o que pode ter reduzido o potencial líquido gerado pela célula, uma vez que reações de oxidação na câmara catódica contribuem negativamente no potencial da célula. Esse fato pode indicar que a redução do sulfato se concentrou apenas nos dias próximos a realimentação, momento em que é injetado lactato de sódio no sistema, demonstrando a importância da relação DQO/SO₄. Além disso, o católito estava com pH muito baixo, o que pode ter inibido a ação das BRS.

O padrão de performance das células se repete durante os ciclos, com picos de valores máximos de geração quando há adição de doadores de elétrons e queda acentuada nos dias subsequentes, sem ocorrência significativa de redução do sulfato.

O comportamento verificado no curso temporal das células ao longo do tempo disposto na Figura 19, do tipo “dente de serra”, é um indicativo de que o sistema deve ser testado em operação contínua, ou pelo menos com tempo de realimentação de batelada reduzida, uma vez que os picos de geração de potencial ocorreram toda vez em que o sistema era realimentado.

Notou-se durante o decorrer do experimento, uma diminuição no volume de casca de arroz que compõe a BPR para fixação das BRS e o desaparecimento das britas de granítica na parte superior da BPR. A Figura 21 mostra uma visão geral das duas CCM e uma foto ao fim do experimento das condições finais do leito de casca de arroz.

Figura 21 – Aspecto externo e interno da Câmara catódica ao fim do experimento

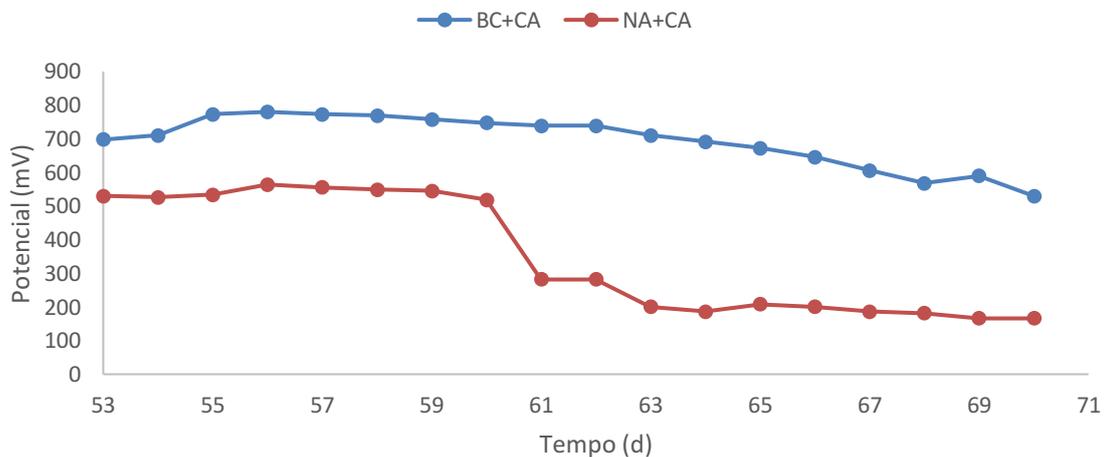


Fonte: do Autor (2021)

A dissolução parcial do conteúdo de casca de arroz e das britas ocorreu provavelmente devido a acidez elevada da DAM utilizada nesta etapa (pH 2,8), contudo, é possível que este acontecimento tenha contribuído com a carga de DQO do meio.

Ao analisar o último ciclo, que iniciou no dia 53, nota-se um comportamento diferente do observado até então. A Figura 22 mostra apenas o último ciclo do experimento analisado separadamente.

Figura 22 - Análise do último ciclo do experimento



Fonte: do Autor (2021)

Diferentemente dos ciclos anteriores da Etapa 3, verifica-se que o resultado da produção de energia sustentou-se por mais tempo, além de apresentarem os maiores resultados

obtidos até então durante as três etapas. Valores de 780 mV e 564 mV, ambos no dia 56, foram obtidos para as CCM-CB e CCM-NA respectivamente.

A remoção de sulfato neste ciclo foi de aproximadamente 65,91% e 84,96% para a CCM-CB e CCM-NA, diferentemente dos outros ciclos em que os resultados de remoção foram expressivamente menores. Valores de remoção de sulfato do efluente entre 30-65% foram constatadas em trabalhos envolvendo DAM e SRB (GHANGREKAR et al., 2010; HAI et al., 2016; MIRAN et al., 2017; PENG et al., 2017). Os valores de pH medido durante este período de sustentação do potencial, no dia 68, foram de 3,2 e 3,6 para as CCM CB e CCM NA, respectivamente. A redução de sulfato para sulfeto foi corroborada pela elevação de pH em ambas as células.

A sustentação do potencial juntamente com a elevada remoção do sulfato pode indicar que as reações de formação do sulfeto ocorreram ao longo dos dias seguintes a realimentação. Desta forma, verifica-se que no ciclo em que a redução de sulfato foi mais intensa, os resultados de produção de energia foram melhores. Nos ciclos anteriores, a produção de energia e a redução do sulfato também ocorreram, porém de forma pontual (picos de potencial).

Diversos tipos de microrganismos, acidófilos, oxidantes de ferro, redutores de sulfato ou dessulfurantes, convivem naturalmente em lixiviados de rejeitos de mineração. Esta condição faz com que diferentes reações possam estar ocorrendo no cátodo, algumas delas por microrganismos que não contribuem para geração de energia no sistema bioeletroquímico, como aqueles que não tem capacidade de transferirem elétrons de forma extracelular. Além disso, por mais que se tente evitar a difusão de oxigênio no cátodo, o sistema não é totalmente vedado, facilitando a entrada do oxigênio principalmente quando são feitos as realimentações da célula. Dessa forma, reações de oxidação também podem estar ocorrendo no cátodo. Assim, os diversos tipos de microrganismos diferentes podem utilizar a fonte de energia provida pelo Lactato de Sódio adicionado nos ciclos para promoção de atividades microbiológicas.

Uma hipótese a ser considerada para explicar esse comportamento diferente na Etapa 3 é de que o condicionamento da microbiota e o fortalecimento das BRS durante os ciclos da Etapa 3 promoveram esse resultado. A resistência à toxicidade dos metais pesados varia conforme a espécie de BRS, onde as mais resistentes são desejáveis para a biorremediação de DAM, conforme explica Martins et al.(2009). É possível que as BRS que resistiram à maior toxicidade dos metais imposta pela DAM utilizada na Etapa 3, se adaptaram a esta condição severa, contribuindo para a maior eficiência na remoção do sulfato no último ciclo.

O aumento do pH para valores próximos a 4 não torna o ambiente tão ácido para o crescimento das BRS, que cresceram e prevaleceram ao passar dos ciclos. O que fez com que a redução do sulfato no último ciclo tenha sido tão expressiva em relação aos ciclos anteriores, com valores comparáveis à literatura especializada.

A Figura 23 mostra os biocátodos das CCM NA e CCM CB ao final do experimento. É possível verificar na superfície dos eletrodos o resíduo alaranjado e outros materiais depositados, formando o biofilme no cátodo.

Figura 23 - Aspecto final dos biocátodos utilizados



Fonte: do Autor (2021)

4.3.1.1 Comparativo entre as CCM NA e CCM CB – Etapa 3

No período de adaptação com o ME, que durou 10 dias, a CCM NA obteve melhor desempenho energético quando comparada a CB. Com o decorrer dos ciclos, ocorreu o inverso.

Os valores de potencial para a CCM CB foram superiores aos da CCM NA durante todos os ciclos posteriores a adaptação. A resposta do BEQ com CB às adições de um doador de elétron externo foi mais intensa.

Apesar do resultado melhor em termos energéticos, a CCM CB apresentou menor redução de sulfato e pH quando comparado as CCM NA, o que pode sinalizar que nem toda as reações de sulfetogênese que ocorreram gerou trabalho útil, no caso, potência para a célula.

Analisando-se a Etapa 3 em termos de geração de energia, a CCM-CB obteve melhor performance na geração de potencial. Ambas as células apresentaram elevação de pH semelhante considerando a DAM de entrada com pH 2,8 apesar da CCM NA apresentar uma redução de sulfato maior.

4.4 COMPARATIVO DE PERFORMANCE ENTRE AS ETAPAS

O comparativo entre as Etapas, em função do tipo de membrana, tensão máxima (mV), potência gerada pela área do eletrodo, potência volumétrica, elevação de pH e redução do sulfato estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Comparativo de performance das CCM entre as Etapas

Etapa	CCM	Tensão	Potência	Potência	Católito	pH in	pH ef	Redução de Sulfato
		máx (mV)	por área (mW/m ²)	volumétrica (mW/m ³)				
1	CCM NA-1	154,0	2,37	13,55	ME	4,0	6,4	Não aferido
	CCM NA-2	187,4	3,51	20,07			7,2	
	CCM CB-3	112,1	1,26	7,18			6,6	
	CCM CB-4	104,0	1,08	6,18			6,8	
2	CCM NA-1	63,4	0,40	2,30	DAM	4,	7,3	71,73%
	CCM NA-2	136,0	1,85	10,57			7,0	62,00%
	CCM CB-3	188,9	3,57	20,39			6,8	55,27%
	CCM CB-4	156,7	2,46	14,03			6,7	64,13%
3	CCM NA	612,0	37,45	214,03	DAM	2,8	4,1	84,96%
	CCM CB	780,0	60,84	347,66			4,1	65,91%

Fonte: do Autor (2021)

A potência volumétrica, em mW/m³, é um importante parâmetro para equalização dos diferentes resultados obtidos neste trabalho e também em trabalhos da literatura especializada, pois leva em consideração a conversão para um valor com base na resistência ôhmica utilizada.

O volume de DAM, ou ME, considerado foi 1750 mL. Dessa forma é possível constatar que durante a Etapa 1, potência elétrica verificada foi de 20,07 mW e 7,18 mW por m³ de DAM para as CCM NA-2 e CCM CB-3 respectivamente. Quando analisamos a Etapa 2, os valores permaneceram semelhantes, porém ambos de células utilizando CB, que obtiveram desempenho melhor com a DAM de pH 4,0, sendo 20,39 mW e 14,03 mW por m³ de DAM para as CCM CB-3 e CCM CB-4 respectivamente. Valores semelhantes de potência volumétrica foram observados em experimentos utilizando CCM DAM (FOUDHAILI et al., 2019; LEFEBVRE et al., 2012; LEIVA; LEIVA-ARAVENA; VARGAS, 2016). Valores semelhantes de potencial (mV) também foram verificados nestes experimentos. A CCM-DAM de redução de sulfato com BPR de Hai et al(2016) apresentou uma variação de potencial de 190 a 230 mV.

Em relação a elevação do pH, ambas as Etapas 1 e 2 obtiveram resultados semelhantes, atingindo o resultado esperado. Os valores constatados foram entre 6,4 e 7,2 na Etapa 1 e 6,7 e 7,3 na Etapa 2. Outras CCM de redução de sulfato em efluentes ácidos com pH próximos a 4 também obtiveram resultados comparáveis e elevação do pH desta etapa, com resultados de 5,8 até 8,0 de pH final (CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2011; HAI et al., 2016; LEIVA; LEIVA-ARAVENA; VARGAS, 2016; PENG et al., 2017).

Conforme esperado, as CCM obtiveram êxito na redução do sulfato proposto via sulfetogênese. Os valores de redução máximos observados na Etapa 2 foram de 62,00% a 71,73%, sendo o maior valor para a CCM NA-1, valores estes que são constatados aos encontrados na literatura para CCM utilizando DAM ou efluentes semelhantes (GHANGREKAR et al., 2010; HAI et al., 2016; MIRAN et al., 2017; PENG et al., 2017).

Ao analisar a Etapa 3, o efeito da adição do doador de elétrons foi positivo em termos energéticos. Os valores de potencial (mV), bem como a potência pela área e também por volume de efluente tratado foram os mais elevados dentre todas as etapas. Valores de potência volumétrica de 181,77 e 347,66 mW/m³ foram constatados para as CCM NA e CCM CB respectivamente. Resultados semelhantes de potência em função do volume em CCM utilizando águas sulfatadas foram constatados (LEE; LEE; CHANG, 2012a; MIRAN et al., 2017; TAYLOR, 2015) e em CCM-DAM (CHENG; LIU; LOGAN, 2006; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2011). Durante esta Etapa, constatou-se o valor mais elevado de redução do sulfato (84,96%) para a CCM NA, embora esta não tenha sido a célula com melhor desempenho energético. Valores de elevação do pH também foram constatados nesta fase, com resultados de pH final mais altos de 4,1 para as CCM CB e CCM NA, considerando o pH da DAM 2,8. Embora os valores das outras etapas tenham sido maiores, a diferença no pH de entrada da DAM influencia muito nas interações microbiológicas e na quantidade de metais dissolvidos e precipitados do efluente, não sendo possível fazer uma comparação direta neste quesito. De maneira geral, o efeito do doador de elétrons foi positivo em todos os aspectos, tanto na geração de energia quanto na redução do sulfato. Sabe-se que a casca de arroz também contribuiu para a DQO do meio, juntamente ao DE.

As concentrações de metais presentes na DAM não foram analisadas neste estudo, porém, para células com desempenho semelhante, de câmara dupla, redução do sulfato e precipitação de metais, alguns estudos apontam uma remoção expressiva de ferro e outros metais em sistemas de CCM para tratamento de DAM (CHENG; DEMPSEY; LOGAN, 2007; GARCÍA-MUÑOZ et al., 2011; HAI et al., 2016; LEIVA; LEIVA-ARAVENA; VARGAS,

2016; MIRAN et al., 2017; MOHAMMED et al., 2017; PENG et al., 2017; WU, 2017). Embora não seja possível afirmar com as informações contidas neste trabalho, a remoção de ferro ocorreria por meio a adsorção na barreira de casca de arroz ou formação do composto sulfeto metálico, precipitando no meio. A elevação do pH também causa a precipitação de alguns metais pesados presentes em DAM.

5 CONCLUSÃO

Os estudos envolvendo CCM para tratamento de efluentes ácidos, especificamente de DAM, ainda se encontram em fase inicial, sendo que as publicações científicas se reportam apenas a estudos realizados em escala laboratorial. Contudo, o presente trabalho atendeu aos objetivos propostos.

Ao utilizar a DAM em diferentes condições de pH e de concentração de sulfatos, foi possível gerar potencial elétrico utilizando as CCM demonstrando que esta tecnologia apesar de nova é bastante promissora.

A membrana alternativa constituída de Celulose Bacteriana, apresentou melhor performance energética quando comparada com a membrana Nafion®117, atingindo potência volumétrica de 347,66 mW/m³ de DAM contra 214,03 mW/m³. Estes valores foram corroborados pela literatura considerada no estudo. Ficou evidente a importância da adição do doador de elétrons para obtenção destes resultados.

Por outro lado, a membrana alternativa CB apresentou menor vida útil comparada com a Nafion®117, conforme constatado na Etapa 2.

Conforme observado nos experimentos, o uso da casca de arroz como BRP serviu como suporte para o desenvolvimento da microbiota. Na Etapa 3, onde a condição da DAM apresentava-se com pH mais extremo, observou-se a redução do volume na camada de casca de arroz utilizada o que leva a suposição de que houve a mineralização de parte de seu conteúdo com a consequente contribuição de matéria orgânica para o meio.

Em todas as etapas e em todas as CCM consideradas no estudo observou-se a elevação de pH e a redução na concentração de sulfato da DAM, o que demonstra que esta tecnologia apresenta viabilidade de ser utilizada como uma etapa de tratamento de efluentes ácidos ao mesmo tempo em que é capaz de gerar energia.

Os prováveis mecanismos que ocorreram no sistema se referem a reações de sulfetogênese, reduzindo o sulfato para sulfeto com posterior precipitação de sulfeto metálico ou formação de H₂S(g).

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Contudo, como toda tecnologia inovadora, esta prática necessita de aperfeiçoamento e estudos complementares em escala laboratorial e piloto. Recomenda-se para projetos futuros que sejam considerados: mapeamento da remoção dos metais associados a DAM; controle de forma efetiva da relação DQO/SO₄; caracterização genética da microbiota do cátodo; avaliação da real contribuição da BRP no tratamento de DAM e na geração de energia.

REFERÊNCIAS

- AELTERMAN, Peter et al. Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. **Communications in agricultural and applied biological sciences**, v. 71, n. 1, p. 63–66, 2006.
- AHMAD, Farrukh et al. A review of cellulosic microbial fuel cells: Performance and challenges. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 179–188, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.04.006>>
- AKCIL, Ata; KOLDAS, Soner. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12- 13 SPEC. ISS., p. 1139–1145, 2006.
- ALEGBE, M. J. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Physicochemical characteristics of acid mine drainage , simultaneous remediation and use as feedstock for value added products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103097, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103097>>
- AMARAL FILHO, Juarez Ramos Do. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/110063>>
- AMARAL FILHO, J. et al. Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 149, p. 1–8, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.012>>
- BAI, He et al. Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 818–822, 2013. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.070>>
- BAI, He et al. Bioresource Technology Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 818–822, 2013. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.070>>
- BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional 2019: Ano base 2018**Rio de Janeiro Empresa de Pesquisa Energética, , 2019.
- BROWN, R. Malcom. Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry : Pure and Applied Chemistry The Morphology of Suspension Polyvinyl Chloride. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry Publication**, n. March 2013, p. 37–41, 1998.
- BRUTINEL, Evan D.; GRALNICK, Jeffrey A. Shuttling happens: Soluble flavin mediators of extracellular electron transfer in Shewanella. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 1, p. 41–48, 2012.
- CAI, Lu et al. Sludge decrement and electricity generation of sludge microbial fuel cell enhanced by zero valent iron. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, 2018.
- CALLADO, Nelia Henriques; DAMIANOVIC, Marcia Helena Zamariolli; FORESTI, Eugenio. Influência da razão DQO/[SO₄²⁻] e da concentração de Na⁺ na remoção de matéria orgânica e sulfato em reator UASB. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 381–390, 2017.
- CARNEIRO BRANDÃO PEREIRA, Talita et al. Acid mine drainage (AMD) treatment by

neutralization: Evaluation of physical-chemical performance and ecotoxicological effects on zebrafish (*Danio rerio*) development. **Chemosphere**, v. 253, p. 1–9, 2020.

CASTRO, Cristina et al. Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. v. 84, p. 96–102, 2011.

CASTRO NETO, E. S. et al. Acid mine drainage treatment and metal removal based on a biological sulfate-reducing process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, 2018.

CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.

CHAUDHURI, Swades K.; LOVLEY, Derek R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. **Nature Biotechnology**, v. 21, n. 10, p. 1229–1232, 2003.

CHENG, Shaoan et al. Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 303–307, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.054>>

CHENG, Shaoan; DEMPSEY, Brian A.; LOGAN, Bruce E. Electricity Generation from Synthetic Acid-Mine Drainage (AMD) Water using Fuel Cell Technologies. v. 41, n. 23, p. 8149–8153, 2007.

CHENG, Shaoan; LIU, Hong; LOGAN, Bruce E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 3, p. 489–494, 2006.

CHOI, Mi-Jin et al. Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 298–303, 2011.

COSTA, Rachel Biancalana et al. Sulfate removal rate and metal recovery as settling precipitates in bioreactors: Influence of electron donors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. May 2020, p. 123622, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123622>>

DU, Haixia; LI, Fusheng. Enhancement of solid potato waste treatment by microbial fuel cell with mixed feeding of waste activated sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, 2017.

DVORAK, D. H. et al. Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction. Results from pilot-scale reactors. In: PREPRINT - SOCIETY OF MINING ENGINEERS OF AIME 1991, **Anais...** [s.l: s.n.]

EKOLU, Stephen O.; DIOP, Souleymane; AZENE, Firehiwot Z. A concrete reactive barrier for acid mine drainage treatment. v. 167, 2014.

ENERDATA. **Global Energy Statistical Yearbook**. 2019. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/>>. Acesso em: 25 jun. 2020.

EPA. **U.S. Environmental Protection Agency**. 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/>>. Acesso em: 26 jun. 2020.

FOUDHAILI, Takoua et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103149, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103149>>

GADIM, Tiago D. O. et al. Nanostructured bacterial cellulose-poly(4-styrene sulfonic acid) composite membranes with high storage modulus and protonic conductivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 10, p. 7864–7875, 2014.

GADIM, Tiago D. O. et al. Nafion® and nanocellulose: A partnership for greener polymer electrolyte membranes. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 212–218, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.028>>

GARCÍA-MUÑOZ, Juan et al. Electricity generation by microorganisms in the sediment-water interface of an extreme acidic microcosm. p. 73–81, 2011.

GHANGREKAR, Makarand Madhao et al. Effect of sulfate concentration in the wastewater on microbial fuel cell performance. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 9, n. 9, p. 1227–1234, 2010.

GIBERT, Oriol et al. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (Sw Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, n. 1–3, p. 287–295, 2011. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.082>>

GIBERT, Oriol et al. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (Sw Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, n. 1–3, p. 287–295, 2011. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.082>>

GUDE, Veera Gnaneswar. **Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview** **Journal of Cleaner Production**, 2016.

GUILMINOT, Elodie et al. New nanostructured carbons based on porous cellulose: Elaboration, pyrolysis and use as platinum nanoparticles substrate for oxygen reduction electrocatalysis. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 717–726, 2008.

HAI, Tang et al. Remediation of Acid Mine Drainage Based on a Novel Coupled Membrane-Free Microbial Fuel Cell with Permeable Reactive Barrier System. v. 25, n. 1, p. 107–112, 2016.

HAMILTON, W. A. The Sulphate-Reducing Bacteria. **British Corrosion Journal**, v. 19, n. 2, 1984.

HE, Zhen; MINTEER, Shelley D.; ANGENENT, Largus T. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 14, p. 5262–5267, 2005.

ISHII, Shun'ichi et al. Identifying the microbial communities and operational conditions for optimized wastewater treatment in microbial fuel cells. **Water Research**, v. 47, n. 19, p. 7120–7130, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.048>>

KABUTEY, Felix Tetteh et al. Enhanced bioremediation of heavy metals and bioelectricity generation in a macrophyte-integrated cathode sediment microbial fuel cell (mSMFC). p. 26829–26843, 2019.

KALATHIL, S.; PATIL, S. A.; PANT, D. **Microbial Fuel Cells: Electrode Materials**. [s.l.] : Elsevier, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13459-6>>

KIJJANAPANICH, P. et al. Organic substrates as electron donors in permeable reactive barriers for removal of heavy metals from acid mine drainage. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 33, n. 23, p. 2635–2644, 2012.

KIM, Mi Sun; LEE, Yu Jin. Optimization of culture conditions and electricity generation using

Geobacter sulfurreducens in a dual-chambered microbial fuel-cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 23, p. 13028–13034, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.061>>

KIRAN, M. Gopi; PAKSHIRAJAN, Kannan; DAS, Gopal. Heavy metal removal from multicomponent system by sulfate reducing bacteria: Mechanism and cell surface characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, 2017.

KLEMM, Dieter et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KOYAMA, Makiko et al. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, n. 17, p. 9091–9095, 1997.

KUMAR, Manoj; NANDI, Moumita; PAKSHIRAJAN, Kannan. Recent advances in heavy metal recovery from wastewater by biogenic sulfide precipitation. **Journal of Environmental Management**, v. 278, n. P2, p. 111555, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111555>>

KUMAR, Ravinder; SINGH, Lakhveer; ZULARISAM, A. W. Exoelectrogens: Recent advances in molecular drivers involved in extracellular electron transfer and strategies used to improve it for microbial fuel cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1322–1336, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.029>>

KUMAR, Smita S. et al. Microbial fuel cells (MFCs) for bioelectrochemical treatment of different wastewater streams. **Fuel**, v. 254, n. February, p. 115526, 2019. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.109>>

KUMAR, Smita S. et al. Microbial fuel cells (MFCs) for bioelectrochemical treatment of different wastewater streams. **Fuel**, v. 254, p. 115526, 2019. b.

KUYUCAK, Nural; CHABOT, Francois; MARTSCHUK, John. Successful implementation and operation of a passive treatment system in an extremely cold climate, Northern Quebec, Canada. In: 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE 2006, ICARD - ALSO SERVES AS THE 23RD ANNUAL MEETINGS OF THE AMERICAN SOCIETY OF MINING AND RECLAMATION 2006, **Anais...** [s.l: s.n.]

LEE, Duu-jong; LEE, Chin-yu; CHANG, Jo-shu. Treatment and electricity harvesting from sulfate / sulfide-containing wastewaters using microbial fuel cell with enriched sulfate-reducing mixed culture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 67–72, 2012. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.071>>

LEE, Duu-jong; LIU, Xiang; WENG, Hsiang-ling. Bioresource Technology Sulfate and organic carbon removal by microbial fuel cell with sulfate-reducing bacteria and sulfide-oxidising bacteria anodic biofilm. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 156, p. 14–19, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.129>>

LEE, Duu Jong; LEE, Chin Yu; CHANG, Jo Shu. Treatment and electricity harvesting from sulfate/sulfide-containing wastewaters using microbial fuel cell with enriched sulfate-reducing mixed culture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 67–72, 2012. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.071>>

LEFEBVRE, Olivier et al. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage dominated with iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 411–417, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.062>>

LEIVA, Eduardo; LEIVA-ARAVENA, Enzo; VARGAS, Ignacio. Acid Water Neutralization Using Microbial Fuel Cells : An Alternative for Acid Mine Drainage Treatment. p. 1–9, 2016.

LI, Xin et al. The bioenergetics mechanisms and applications of sulfate-reducing bacteria in remediation of pollutants in drainage: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, n. April, p. 162–170, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.025>>

LIAO, Vivian Hsiu Chuan et al. Arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with arsenic-rich groundwater in Taiwan. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 123, n. 1–2, p. 20–29, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.003>>

LIENDO, Maria Alejandra et al. Synthesis of ZVI particles for acid mine drainage reactive barriers: Experimental and theoretical evaluation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 2, p. 75–79, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70014-5](http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70014-5)>

LIN, C. W. et al. Sorption and transport properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-grafted bacterial cellulose membranes for fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v. 232, p. 297–305, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.047>>

LOGAN, B. .. **Microbial Fuel Cells**. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2007.

LOGAN, B. ..; REGAN, J. .. Microbial Fuel Cells -- challenges and applications. **Environ Sci Technol**, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10002-1>>

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

LOGROÑO, Washington et al. Bioelectricity Generation from Vegetables and Fruits Wastes by Using Single Chamber Microbial Fuel Cells with High Andean Soils. In: ENERGY PROCEDIA 2015, **Anais...** [s.l: s.n.]

LUO, Haiping et al. Bioresource Technology Autotrophic biocathode for high efficient sulfate reduction in microbial electrolysis cells. **BIORESOURCETECHNOLOGY**, v. 167, p. 462–468, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.058>>

LYEW, Darwin; SHEPPARD, John. Sizing Considerations for Gravel Beds Treating Acid Mine Drainage by Sulfate Reduction. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, n. 3, 1999.

MA, Jia; SAHAI, Yogeshwar. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 955–975, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.015>>

MAGOWO, Webster Edzai; SHERIDAN, Craig; RUMBOLD, Karl. Global Co-occurrence of Acid Mine Drainage and Organic Rich Industrial and Domestic Effluent: Biological sulfate reduction as a co-treatment-option. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, n. September, p. 101650, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101650>>

MAO, Yanping et al. Power generation from a biocathode microbial fuel cell biocatalyzed by ferro/manganese-oxidizing bacteria. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7804–7808, 2010.

MARKS, Stanislaw; MAKINIA, Jacek; FERNANDEZ-MORALES, Francisco Jesus. Performance of microbial fuel cells operated under anoxic conditions. **Applied Energy**, v. 250, n. October 2018, p. 1–6, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.043>>

- MARTINS, Mónica et al. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 706–713, 2009.
- MASINDI, Vhahangwele; OSMAN, Muhammad S.; SHINGWENYANA, Rhulani. Journal of Environmental Chemical Engineering Valorization of acid mine drainage (AMD): A simplified approach to reclaim drinking water and synthesize valuable minerals – Pilot study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103082, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103082>>
- MAURITZ, Kenneth A.; MOORE, Robert B. State of understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535–4585, 2004.
- MCCULLOUGH, Clint D.; LUND, Mark A. Bioremediation of Acidic and Metalliferous Drainage (AMD) through organic carbon amendment by municipal sewage and green waste. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2419–2426, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.011>>
- MIRAN, Waheed et al. Chemosphere Mixed sulfate-reducing bacteria-enriched microbial fuel cells for the treatment of wastewater containing copper. **Chemosphere**, v. 189, p. 134–142, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.048>>
- MOHAMMED, Hanish et al. Simultaneous Electricity Generation and Heavy Metals Reduction from Distillery Effluent by Microbial Fuel Cell. v. 10, n. April, p. 1–13, 2017.
- MOLINA-RAMÍREZ, Carlos et al. Physical Characterization of Bacterial Cellulose Produced by *Komagataeibacter medellinensis* Using Food Supply Chain Waste and Agricultural By-Products as Alternative Low-Cost Feedstocks. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 2, p. 830–837, 2018.
- MOODLEY, I. et al. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. **Minerals Engineering**, v. 126, n. November 2016, p. 207–220, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.008>>
- MUYZER, Gerard; STAMS, Alfons J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 6, p. 441–454, 2008.
- NAIDU, Gayathri et al. A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 1110–1124, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.085>>
- NECULITA, Carmen-Mihaela; ZAGURY, Gerald J.; BRUNO, Bussiere. Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 1, 2007.
- NIELSEN, Guillaume et al. Influence of Organic Carbon Sources on Metal Removal from Mine Impacted Water Using Sulfate-Reducing Bacteria Bioreactors in Cold Climates. **Mine Water and the Environment**, v. 38, n. 1, p. 104–118, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10230-018-00580-3>>
- NIKHIL, G. N. et al. Applied resistance for power generation and energy distribution in microbial fuel cells with rationale for maximum power point. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, 2018.
- NOGUEIRA, Elis Watanabe et al. Sulfate and metal removal from acid mine drainage using sugarcane vinasse as electron donor: Performance and microbial community of the down-flow structured-bed bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 330, n. March, 2021.

NYQUIST, Johanna; GREGER, Maria. A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage. **Ecological Engineering**, v. 35, n. 5, p. 630–642, 2009.

OBIRI-NYARKO, Franklin; GRAJALES-MESA, S. Johana; MALINA, Grzegorz. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. **Chemosphere**, v. 111, p. 243–259, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.112>>

OH, Sang Eun; LOGAN, Bruce E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 70, n. 2, p. 162–169, 2006.

OLIVEIRA, V. B. et al. A 1D mathematical model for a microbial fuel cell. **Energy**, v. 61, p. 463–471, 2013.

ORTIZ-MARTÍNEZ, V. M. et al. Study of the effects of ionic liquid-modified cathodes and ceramic separators on MFC performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 317–324, 2016.

PALANISAMY, Gowthami 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.172>>

PANT, Deepak et al. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1533–1543, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.017>>

PARK, Doo Hyun; ZEIKUS, J. Gregory. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 81, n. 3, p. 348–355, 2003.

PARK, Sang Min et al. Selective Recovery of Dissolved Metals from Mine Drainage Using Electrochemical Reactions. **Electrochimica Acta**, v. 181, n. September 2018, p. 248–254, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.085>>

PENG, Xiang et al. Remediation of acid mine drainage using microbial fuel cell based on sludge anaerobic fermentation. v. 3330, 2017.

PINTO, Patricio X.; AL-ABED, Souhail R.; MCKERNAN, John. Comparison of the efficiency of chitinous and ligneous substrates in metal and sulfate removal from mining-influenced water. **Journal of Environmental Management**, v. 227, 2018.

RABAEY, Korneel; LISSENS, Geert; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: performances and perspectives. **Biofuels for fuel cells : renewable energy from biomass fermentation**, n. January 2011, p. 377–399, 2005. Disponível em: <<https://biblio.ugent.be/publication/328755%5Cnhttp://hdl.handle.net/1854/LU-328755>>

RAMBABU, K. et al. Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 2, p. 100024, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ese.2020.100024>>

REISMAN, D. J. et al. **A pre-treatability study to provide data for construction of a demonstration bioreactor**. [s.l: s.n.].

REZAIIE, Behnaz; ANDERSON, Austin. Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137211, 2020.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137211>>

RINGEISEN, Bradley R. et al. High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 2629–2634, 2006.

RODRIGUES, Isabel Cristina Braga; LEÃO, Versiane A. Producing electrical energy in microbial fuel cells based on sulphate reduction: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 29, p. 36075–36084, 2020.

RODRIGUES, Rafael Teixeira; RUBIO, Jorge. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 1, p. 1–13, 2007.

ROOKE, Joanna et al. Synthesis and Properties of Platinum Nanocatalyst Supported on Cellulose-Based Carbon Aerogel for Applications in PEMFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 7, p. B779, 2011.

RUBIO, Jorge; OLIVEIRA, Cristiane; SILVA, Renata. Aspectos ambientais nos setores de minério e metalúrgico. In: LUZ, Adão Benvido Da; SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos De (Eds.). **Tratamento de minérios**. 4 ed ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003. p. 753–787.

RÜCKERT, Christian. **Sulfate reduction in microorganisms — recent advances and biotechnological applications** *Current Opinion in Microbiology*, 2016.

SAMROT, Antony V. et al. Electricity generation by *Enterobacter cloacae* SU-1 in mediator less microbial fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 7723–7729, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.047>>

SÁNCHEZ-ANDREA, Irene; TRIANA, David; SANZ, Jose L. Bioremediation of acid mine drainage coupled with domestic wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 11, 2012.

SANTOS, Ana Laura; JOHNSON, D. Barrie. The effects of temperature and pH on the kinetics of an acidophilic sulfidogenic bioreactor and indigenous microbial communities. **Hydrometallurgy**, v. 168, 2017.

SAXENA, I. M. et al. Characterization of genes in the cellulose-synthesizing operon (*acs* operon) of *Acetobacter xylinum*: Implications for cellulose crystallization. **Journal of Bacteriology**, v. 176, n. 18, p. 5735–5752, 1994.

SEN, A. M.; JOHNSON, B. Acidophilic sulphate-reducing bacteria: candidates for bioremediation of acid mine drainage. **Process Metallurgy**, v. 9, n. C, 1999.

SHAHEEN AZIZ, Anand Parkash. Utilization of Sewage Sludge for Production of Electricity using Mediated Salt Bridge Based Dual Chamber Microbial Fuel Cell. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, v. 05, n. 08, 2015.

SHANTARAM, A. et al. Wireless Sensors Powered by Microbial Fuel Cells. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 13, p. 5037–5042, 2005.

SHARMA ACHARYA, Bharat; KHAREL, Gehendra. Acid Mine Drainage from Coal Mining in the United States – An Overview. **Journal of Hydrology**, v. 588, n. February, p. 125061, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125061>>

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 2, p. 105–116, 2006.

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V.; CHOUDHARY, R. P. **Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review***Minerals Engineering*, 2010.

SIECESC, Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. **Informações sobre o carvão mineral em SC**. 2018. Disponível em: <<http://www.siecesc.com.br/siecesc/informacoes-sobre-o-carvao-mineral-em-santa-catarina>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

SINGH, Shweta; CHAKRABORTY, Saswati. Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of North-Eastern India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, n. April, p. 122719, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122719>>

SKOUSEN, Jeffrey G.; ZIEMKIEWICZ, Paul F.; MCDONALD, Louis M. **Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies***Extractive Industries and Society*, 2019.

SLATE, Anthony J. et al. Microbial fuel cells : An overview of current technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. September 2018, p. 60–81, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.044>>

SUBHA, C. et al. Bioelectricity generation and effect studies from organic rich chocolaterie wastewater using continuous up flow anaerobic microbial fuel cell. **Fuel**, v. 251, n. February, p. 224–232, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.052>>

SUN, Mei et al. Effect of applied voltage, initial concentration, and natural organic matter on sequential reduction/oxidation of nitrobenzene by graphite electrodes. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 11, p. 6174–6181, 2012.

TAKEUCHI, Yuya et al. Microbial fuel cells using *Cellulomonas* spp. with cellulose as fuel. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 123, n. 3, p. 358–363, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2016.10.009>>

TAKEUCHI, Yuya et al. Microbial fuel cells using *Cellulomonas* spp. with cellulose as fuel. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 123, n. 3, p. 358–363, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2016.10.009>>

TAYLOR, Publisher. Treatment of Sulfate / Sulfide-Containing Wastewaters Using a Microbial Fuel Cell: Single and Two-Anode Systems Treatment of Sulfate / Sulfide-Containing Wastewaters Using a Microbial Fuel Cell: Single and Two-Anode Systems. n. May, p. 37–41, 2015.

TER HEIJNE, Annemiek et al. Performance of a scaled-up Microbial Fuel Cell with iron reduction as the cathode reaction. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7572–7577, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.034>>

TORRES, F. G.; ARROYO, J. J.; TRONCOSO, O. P. Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. **Materials Science and Engineering C**, v. 98, n. January, p. 1277–1293, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.064>>

VARANASI, Jhansi L.; SINHA, Pallavi; DAS, Debabrata. Maximizing power generation from dark fermentation effluents in microbial fuel cell by selective enrichment of exoelectrogens and optimization of anodic operational parameters. **Biotechnology Letters**, v. 39, n. 5, 2017.

VÉLEZ-PÉREZ, L. S. et al. Industrial acid mine drainage and municipal wastewater co-treatment by dual-chamber microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**,

v. 45, n. 26, p. 13757–13766, 2020.

VENKATA MOHAN, S. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.109>>

VENKATA MOHAN, S.; VEER RAGHAVULU, S.; SARMA, P. N. Biochemical evaluation of bioelectricity production process from anaerobic wastewater treatment in a single chambered microbial fuel cell (MFC) employing glass wool membrane. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, n. 9, p. 1326–1332, 2008.

VIEIRA, Barbara Franco et al. Sustainable treatment of real-mine drainage using crude glycerol and brewery waste as electron donors in a micro-aerobic system. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. February, p. 101297, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101297>>

VILELA, Rogerio Silveira; DAMIANOVIC, Márcia Helena Rissato Zamariolli; FORESTI, Eugenio. Removing organic matter from sulfate-rich wastewater via sulfidogenic and methanogenic pathways. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 8, p. 1669–1675, 2014.

WILDEMAN, T. R.; UPDEGRAFF, D. M. Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants. In: **Perspective in environmental chemistry**. [s.l: s.n.].

WU, M. S. RSC Advances Simultaneous removal of heavy metals and biodegradation of organic matter with sediment microbial fuel cells. p. 53433–53438, 2017.

ZALUSKI, M. H. et al. Post-Mortem Findings on the Performance of Engineered SRB Field-Bioreactors for Acid Mine Drainage Control. In: 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE 2003, **Anais...** [s.l: s.n.]

ZHANG, Hanmin et al. Enhancing the electricity generation and sludge reduction of sludge microbial fuel cell with graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, 2018.

ZHANG, Hongwei; SHEN, Pei Kang. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2382–2394, 2012.

ZHANG, Jing et al. Simultaneous sulfide removal and electricity generation with corn stover biomass as co-substrate in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 198–203, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.167>>

ZHANG, Mingliang; WANG, Haixia. Organic wastes as carbon sources to promote sulfate reducing bacterial activity for biological remediation of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 81–90, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.010>>

ZHANG, Mingliang; WANG, Haixia. Preparation of immobilized sulfate reducing bacteria (SRB) granules for effective bioremediation of acid mine drainage and bacterial community analysis. **Minerals Engineering**, v. 92, p. 63–71, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.02.008>>

ZHANG, Mingliang; WANG, Haixia; HAN, Xuemei. Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment. **Chemosphere**, v. 154, p. 215–223, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.103>>

ZHANG, Mingliang; WANG, Haixia; HAN, Xuemei. Chemosphere Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment. **Chemosphere**, v. 154, p. 215–223, 2016. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.103>>

ZHOU, Minghua et al. Microbial fuel cells and microbial electrolysis cells for the production of bioelectricity and biomaterials. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 34, n. 13–14, p. 1915–1928, 2013.