CAPÍTULO XVIII

Geração de bioeletricidade em corpos hídricos

*Gilmar Clemente Silva^{1,2}, Rodrigo José Marassi^{1,3}, Mariella Belén Galeano López^{1,2}, Luísa Jardim Faria de Araújo e Sousa^{1,2}, Teresa Cristina Brazil de Paiva³, Fabiana Soares dos Santos^{1,2}

¹Grupo de Eletroquímica e Energia da UFF - Geuff, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro

²Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental - PGTA, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro

³Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo

*gilmarcs@id.uff.br

<https://doi.org/10.4322/978-65-86819-07-6-18>

RESUMO

O estudo científico e a compreensão do funcionamento dos ecossistemas aquáticos tornam-se cada vez mais importantes devido à fatores climáticos, à atividade antropogênica, e ao potencial desses ambientes em produzir tecnologias sustentáveis. A célula a combustível microbiana (*MFC*) é uma tecnologia recente, na qual é possível gerar energia elétrica de forma sustentável, aproveitando o metabolismo de bactérias eletroquimicamente ativas, como por exemplo as dos gêneros *Geobacter*, *Shewanella* e *Clostridium*. Embora ainda muito novo, este conceito alternativo de produção de eletricidade já ultrapassou as fronteiras do laboratório, estendendo-se para aplicações tecnológicas em tratamento de águas residuárias, biossensores e dispositivos *self-powered*. As *MFCs* geralmente utilizam microrganismos em consórcios, coculturas ou culturas puras como biocatalisadores para oxidar substâncias e transferir os elétrons da reação de oxidação para o eletrodo. Na configuração mais comum há separação dos compartimentos anódicos e catódicos por uma membrana polimérica trocadora de prótons. Entretanto, nas configurações destinadas à ambientes aquáticos os microrganismos já estão presentes no ambiente em que o dispositivo é montado. Além disso, a maioria das montagens é feita sem membrana de separação, ou seja, catodo e anodo encontram-se contíguos em um mesmo ambiente. Quando o anodo (local onde ocorre a oxidação com geração de elétrons) está inserido nos sedimentos anaeróbicos, por exemplo de um lago, o dispositivo é chamado célula a combustível sedimentar (*SMFC*). Nesta montagem a parte catódica fica mais na superfície da água (região aeróbica), onde o oxigênio pode ser reduzido pelo elétron gerado durante o metabolismo, juntamente com os prótons oriundos da oxidação. O primeiro protótipo de uma *SMFC* foi implantado no rio Potomac, em Washington, EUA em 2008, e tinha capacidade para produzir 18,5 mW/m³. Também em 2008 surgiu na Holanda um conceito de *MFC* chamado de célula a combustível microbiana em plantas vivas (*Plant-MFC*), onde o material exsudado pelas raízes das plantas é oxidado e os elétrons são

coletados por um condutor, enquanto os prótons se difundem até atingir o catodo, gerando uma corrente elétrica. Este conceito de *MFC* pode ser construído com plantas terrestres ou aquáticas, portanto com grande aplicação em corpos hídricos. Embora a potência gerada por estes dispositivos ainda seja relativamente baixa, da ordem de miliwatts, é possível operar pequenos equipamentos eletrônicos para monitoramento remoto em corpos hídricos.

Palavras-Chave: Bioeletricidade; Elétrons; Corpos hídricos; *MFC*; Sustentabilidade

INTRODUÇÃO

A sociedade atual é fortemente dependente de tecnologias que usam os combustíveis fósseis como fonte de energia. Entretanto, a dependência destas tecnologias vem ocasionando problemas ambientais principalmente ligados à poluição atmosférica. Adicionalmente, os combustíveis fósseis são considerados recursos naturais não renováveis. Diante desta realidade, o estudo de fontes alternativas de energia surge como uma necessidade para garantir o desenvolvimento sustentável das atuais e futuras gerações.

Dentre as fontes alternativas de produção de energia, a bioenergia surge como uma forma com grande potencial de aplicação, além de ser renovável e possuir baixo impacto ambiental. A bioenergia compreende a energia obtida a partir da transformação química da biomassa. Entre as fontes já estabelecidas destacam-se a produção de bioetanol, biodiesel e biogás, além de tecnologias emergentes como bio-hidrogênio e as células a combustível microbianas, ou simplesmente *MFCs*.

As *MFCs* são dispositivos bioeletroquímicos capazes de converter a energia química das substâncias diretamente em energia elétrica. Isso é possível pela ação de microrganismos, mais especificamente bactérias eletroativas, que usam a matéria orgânica como fonte de carbono e conseguem transferir o elétron oriundo do seu metabolismo para um eletrodo (sólido condutor elétrico). Atualmente existem diversas configurações de *MFCs*, entre elas algumas podem ser utilizadas na produção de energia em ecossistemas aquáticos.

Os ecossistemas aquáticos e as áreas úmidas (áreas de transição entre os ecossistemas aquáticos e terrestres) constituem uma zona importante para a manutenção da biodiversidade e aumento da segurança hídrica da

população, desempenhando várias funções ecológicas como a recarga de água subterrânea, a proteção contra enchentes, a retenção de macro e micronutrientes, abrigo de espécies endêmicas, entre outras.

Apesar de prestarem importantes serviços ambientais, os ecossistemas aquáticos são frágeis e sensíveis, pois embora tenham capacidade de se adaptar às mudanças externas, este processo é lento e exige acompanhamento minucioso, necessitando de mais estudos científicos para compreensão de seu funcionamento.

Dentro desta perspectiva, a ciência eletroquímica pode dar contribuições valiosas para produção de energia em ecossistemas aquáticos, por meio da aplicação das chamadas células a combustível microbianas do tipo sedimentar (*SMFCs*) e em células a combustível microbiana em plantas vivas (*Plant-MFCs*). Esses dispositivos podem transformar a energia química dos compostos orgânicos, presentes em sedimentos ou em raízes de plantas aquáticas, diretamente em energia elétrica.

Neste capítulo será abordado o desenvolvimento das *MFCs* e aplicações desta tecnologia em corpos hídricos como lagos, córregos e mangues, por meio das reações que ocorrem em sedimentos ou na superfície das raízes de plantas aquáticas.

Bioeletricidade e desenvolvimento das *MFCs*

O fenômeno da bioeletricidade foi primeiramente registrado por Luigi Aloisio Galvani, o qual por volta de 1786 observou a passagem de corrente elétrica em músculos e células nervosas de rãs (Malmivuo e Plonsey, 1995). Ao dissecarem uma rã com um bisturi, Galvani e seus alunos, perceberam que o animal embora morto, se contraía vigorosamente e concluíram que bastava tocar nos músculos da rã com um instrumento feito com dois metais diferentes, para que as contrações ocorressem. Então iniciaram experimentos para tentar provar que a corrente elétrica era proveniente de seres vivos e que o corpo da rã continha uma “carga elétrica”. Entretanto, em 1794, Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta descobriu que os tecidos animais não eram, necessariamente, indispensáveis para geração de corrente elétrica (Malmivuo e Plonsey, 1995). Originou-se então um grupo defensor da “eletricidade animal” e outro da “eletricidade metálica”. Em 1799, um ano após a morte de Galvani,

Volta consegue provar que a reação da rã se dava em razão da presença de ácidos no corpo do animal, concluindo que o contato dos metais umedecidos com ácido é que produzia a corrente elétrica.

A descoberta de Volta abriu novos rumos na ciência quando em 1800 ele publicou um trabalho no qual juntou placas de prata, de zinco e de papelão molhado com água salgada, as empilhou em diversas camadas e obteve um fluxo contínuo de eletricidade nos extremos daquela pilha (Shukla e Kumar, 2008). Estava feita a primeira "célula elétrica", precursora das baterias usadas hoje em dia. Assim, o século XIX foi marcado por importantes progressos e descobertas no campo da eletricidade a partir de fenômenos físicos ou químicos com os trabalhos de Hans Christian Ørsted, Georg Ohm, Michael Faraday e James Clerk Maxwell.

Em 1842 Sir William Robert Grove criou um dispositivo por ele nomeado "*gas voltaic battery*", o que seria a primeira célula a combustível. Em seu experimento, Grove mostrou que os gases hidrogênio e oxigênio poderiam se combinar para formar água e eletricidade num processo reverso à eletrólise (Grove, 1843).

A relação entre biologia e eletricidade só voltou a ficar em evidência quando em 1910, Michael Cressie Potter, um professor de botânica da Universidade de Durham, Reino Unido, demonstrou que os microrganismos poderiam gerar uma diferença de potencial (voltagem) e produzir uma corrente elétrica enquanto degradavam compostos orgânicos. Logo em seguida, em 1911, Potter descobriu a energia elétrica produzida por culturas de *Escherichia coli* e *Saccharomyces cerevisiae* usando eletrodos de platina como coletores de elétrons. Esta descoberta levou-o a construir o que seria um "embrião" da célula a combustível biológica (Potter, 1911).

Cohen (1931) observou que usando ferrocianeto de potássio ou benzoquinona em células a combustível biológica (tipo microbianas) conectadas em série, possibilitaria a produção de mais de 35 V, uma voltagem bastante expressiva para a época. Durante muito tempo o tema foi visto apenas como uma curiosidade científica e, somente na década de 1960, a ideia de célula a combustível tornou-se mais popular quando a Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço (NASA) demonstrou interesse em transformar resíduos orgânicos em eletricidade em seus vôos espaciais de

longa distância. Algas e bactérias estavam entre os primeiros organismos usados nas então chamadas células a combustível biológicas (Rohrback et al., 1962). Durante esse período, Rohrback et al., (1962) projetaram uma célula a combustível biológica na qual utilizaram cepas da bactéria *Clostridium butyricum* como catalisador biológico para gerar gás hidrogênio a partir da fermentação da glicose. Na mesma época surgiram mais trabalhos sobre o assunto, entre eles um estudo usando o hidrogênio produzido também pela fermentação da glicose por *Clostridium butyricum* como o reagente no anodo de uma célula a combustível a hidrogênio. Portanto, neste caso, o interesse era produzir o vetor energético hidrogênio, ou seja, já era uma maneira indireta de obtenção de energia (DeDuca et al., 1963). Posteriormente, as células a combustível biológicas já estavam disponíveis comercialmente para serem usadas como fonte de energia em equipamentos marinhos. Infelizmente, embora o sistema funcionasse, logo descobriu-se que o dispositivo não era confiável devido à natureza instável da produção de hidrogênio pela fermentação da glicose (DeDuca et al., 1963). Com o desenvolvimento das células fotovoltaicas, consideradas “tecnologia concorrente” pois eram mais viáveis tecnicamente, houve rápido desinteresse pelas células a combustível biológicas, e assim, estas desapareceram rapidamente do mercado.

A questão da instabilidade da produção de hidrogênio foi posteriormente resolvida, como apresentada no trabalho realizado por Karube et al. (1976). Apesar disso, no final de 1970, pouco se entendia sobre como essas células a combustível microbianas funcionavam. Entretanto, com o advento da crise do petróleo, 1970-1980, a busca por alternativas energéticas fez com que voltasse o interesse nas células biológicas. Um outro marco importante das *MFCs* foi a descoberta de que a densidade de corrente e a potência desses dispositivos poderiam ser aumentadas adicionando-se substâncias químicas, que foram categorizadas como mediadoras do transporte de elétrons (Delaney et al., 1984; Roller et al., 1984). Muitos corantes artificiais e metalorgânicos, tais como vermelho neutro (NR), azul de metileno (MB), tionina, azul de meldola (MeIB), 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ) e Fe(III) EDTA foram empregados como mediadores exógenos (Vega e Fernandez, 1987; Allen e Bennetto, 1993; Park e Zeikus, 2003; Tokuji e Kenji, 2003; Ieropoulos et al., 2005). Mas, infelizmente, os compostos sintéticos geralmente tendem a ser citotóxicos,

instáveis e caros, limitando assim as aplicações das células a combustível microbianas que usavam mediadores (Du et al., 2007).

O último e talvez mais notável avanço das *MFCs* foi feito já no final do século XX pelo grupo do professor Byung Hong Kim, Instituto Coreano de Ciência e Tecnologia, Coreia do Sul, quando descobriu-se que alguns microrganismos eletroquimicamente ativos não precisavam de mediadores para transferir elétrons para o anodo (Kim et al., 1999), ou seja, conseguiam transferir o elétron oriundo do seu metabolismo diretamente para o anodo. Alguns exemplos desse tipo de microrganismo são as bactérias *Shewanella putrefaciens* (Kim et al., 2002), *Geobacter sulfurreducens* (Bond e Lovley, 2003), *Geobacter metallireducens* (Min et al., 2005) e *Rhodospirillum rubrum* (Chaudhuri e Lovley, 2003). Atualmente, sabe-se que essas bactérias são capazes de formar um biofilme na superfície anódica e transferir elétrons através da membrana celular ou pili condutores (também conhecidos como nanofios). A Fig. 1 ilustra os mecanismos de transferência de elétrons para a superfície de um eletrodo.

Fig. 1. Mecanismos de transferência de elétrons entre células de bactérias e a superfície do eletrodo. (A) o transporte é feito diretamente através da membrana celular diretamente via citocromo-c, (B) o transporte é feito diretamente, porém através dos pili ou nanofios e (C) o elétron é transferido primeiramente para um mediador em solução, que então fica na sua forma reduzida e posteriormente se oxida na superfície do anodo com a transferência do elétron. Fonte: Grupo de Eletroquímica e Energia da UFF – Geuff.

Desde esta descoberta houve uma verdadeira corrida entre diversos grupos de pesquisa no mundo a fim de melhorar o desempenho dessas células e torná-las comerciais. Inicialmente muitos destes grupos criaram empresas incubadas em suas respectivas instituições e algumas delas hoje se tornaram corporações que incluíram no seu portfólio a tecnologia das células a combustível microbianas, com destaque para Cambrian Innovation, Microorganic Technologies, Trophos Energy (Estados Unidos). Estas empresas, de alguma forma, usam plataforma tecnológica de célula a combustível microbiana para tratar efluentes, dessalinizar soluções ou gerar energia elétrica.

Nas *MFCs* sem o uso de mediadores o custo operacional pode ser reduzido e a poluição ambiental causada por mediadores artificiais é eliminada (Ieropoulos et al., 2005). Além disso, esta forma de *MFC* é operacionalmente mais estável e produz maior eficiência Coulômbica (Du et al., 2007). Portanto, as *MFCs* operadas sem mediadores são tecnologicamente mais viáveis para geração de energia elétrica e também para tratamento de efluentes. Marassi *et al.* (2019) estudando a eficiência de uma célula a combustível microbiana sem mediadores artificiais para tratamento de vinhaça e produção de energia, demonstraram a eficiência dessas células na redução de aproximadamente 54% da DQO do efluente, além da produção de 205 mW/m² de densidade de potência. A Fig. 2 mostra uma foto de uma *MFC*, do tipo catodo ao ar, sem a presença de mediadores, alimentada com vinhaça movimentando uma pequena hélice.

Fig. 2. *MFC* de compartimento único com catodo ao ar, gerando energia para movimentar uma hélice. A *MFC* com catodo de tecido de carbono e anodo de espuma de carbono vítreo, foi alimentada com vinhaça e inoculada com o consórcio eletrogênico das bactérias *Clostridium butyricum* e *Shewanella oneidensis*. Fonte: Grupo de Eletroquímica e Energia da UFF – Geuff.

Sedimentos de corpos hídricos como anodos em *MFCs*

Conforme as disposições dos elementos (anodo, catodo e eletrólito), ambiente de operação e tipo de aplicação das células a combustível microbianas, a comunidade científica foi dando nomes mais específicos que refletem as características das mesmas. Uma montagem bastante interessante foi proposta por Reimers et al. (2001), os quais construíram uma célula a combustível microbiana capaz de coletar eletricidade da matéria orgânica presente em sedimentos aquáticos. Devido ao tipo de montagem esta célula foi denominada como célula a combustível microbiana sedimentar (*SMFC*), também conhecida como célula a combustível bentônica.

Estes dispositivos podem ser concebidos em sistemas construídos (Bond et al., 2002; De Schamphelaire et al., 2008) ou em ambientes aquáticos naturais pois o anodo está inserido nos sedimentos anaeróbicos, por exemplo de um lago ou de um rio. Diferentemente das *MFCs* convencionais as *SMFCs* são montadas na maioria dos casos sem a membrana de separação

(membrana trocadora de prótons), ou seja catodo e anodo encontram-se contíguos em um mesmo ambiente. Portanto, elas dependem de um gradiente de oxigênio, que ocorre naturalmente, para separar o anodo e o catodo. Para isso, o eletrodo anódico é introduzido no sedimento, enquanto que o eletrodo catódico é instalado perto da superfície (região aeróbica), onde a concentração de oxigênio é bem maior e por isto pode ser reduzido pelo elétron gerado, juntamente com os prótons oriundos da oxidação (Abbas et al., 2017; Xu et al. 2015a). Além disso, enquanto as *MFCs* convencionais geralmente utilizam consórcios, coculturas ou culturas puras, inoculadas diretamente no anodo, nas *SMFCs* os inóculos se desenvolvem a partir do próprio sedimento (Bond et al., 2002), e por isto oferecem uma oportunidade única para se examinar o dinamismo de degradação de matéria orgânica na presença de comunidades microbianas *in situ*.

A Fig. 3 ilustra o princípio de funcionamento das *SMFCs*, onde exemplificou-se uma bactéria da família Geobacteraceae, a *Geobacter sulfurreducens*, este microrganismo pode ser comumente identificado em *SMFCs*, e também é um dos microrganismos mais estudados no campo das *MFCs*. Isto ocorre porque o gênero *Geobacter* é capaz de transferir elétrons diretamente para a superfície do anodo, num mecanismo via citocromo pelo sistema OMCs, localizado na membrana celular externa (Kracke et al., 2015). Deste sistema, o citocromo octaheme OmcZ é o mais abundante em biofilme eletroativo de *Geobacter* e estima-se que seja o principal agente da alta eficiência de produção de densidade de corrente. Estudos com deleção no gene *omcZ* revelaram decaimentos de 90% de densidade de corrente (Kracke et al., 2015; Logan et al., 2019). Embora a *Geobacter* seja um dos microrganismos mais eficiente para gerar densidade de corrente, ainda existem lacunas a serem explicadas neste processo que ajudaram na eficiência de protótipos.

Fig. 3. Esquema da produção de eletricidade por SMFCs. Os elétrons provenientes da degradação anaeróbica de substratos (aqui considera-se o produto final da fermentação, o acetato) por bactérias no sedimento são transferidos por meio de um circuito externo para os receptores (neste caso o gás oxigênio) no catodo. Os prótons são permeados do anodo para o catodo fechando o circuito. *Direitos autorais: US DOE. 2005. Genomics:GTL Roadmap, DOE/SC-0090, U.S. Department of Energy Office of Science. (p. 76) <https://genomicscience.energy.gov>*

A primeira demonstração de uma SMFC como uma alternativa prática para fonte de energia elétrica para baterias foi realizado por Tender et al. (2008). Estes pesquisadores implantaram dois protótipos de SMFC para alimentar as bóias meteorológicas (Fig. 4) que mediam a temperatura do ar, pressão, umidade relativa e temperatura da água e transmitiam os dados por telemetria de rádio frequência em tempo real, portanto uma aplicação que consome pouca energia. O primeiro protótipo foi implantado no rio Potomac, em Washington, DC, EUA, e tinha uma massa de 230 kg, volume de 1,3 m³ e produzia 24 mW. Já o segundo foi mais otimizado, tinha 16 kg e volume de 0,03 m³, porém produzia 36 mW em um pântano de água salgada perto de Tuckerton, NJ, EUA.

Fig. 4. Imagem dos protótipos de células a combustível microbianas que operam no fundo do mar aproveitando os sedimentos como substrato na oxidação microbiana. *Direitos autorais: Jamie Hartman, U.S. Naval Research Laboratory*

Atualmente, a média de potência obtida nas SMFCs ainda é relativamente baixa (Tab. 1), pois na configuração sedimentar estes dispositivos estão sujeitos a fenômenos deletérios como *crossover* de corrente; *biofouling* na superfície dos eletrodos, que aumenta a resistência e flutuação de corrente entre outros.

Com o desenvolvimento de componentes eletrônicos avançados, como os super capacitores, a baixa potência e flutuações de correntes geradas pelas SMFC podem ser superadas (Prasad e Tripathi, 2019), ampliando a utilização destes dispositivos. Além disso, embora não seja muito fácil conectar várias células em sistemas abertos, como nos ambientes aquáticos (Donovan et al., 2008), esta também é uma alternativa para se aumentar a potência das SMFCs (Zhang e Angelidaki, 2012a; Salvin *et al.*, 2015). De qualquer forma, pequenos equipamentos como sensores, podem ser alimentados com SMFCs, com a vantagem da disponibilidade ilimitada de fonte de substrato, baixo custo de produção e manutenção, além da durabilidade. Isto motivou grupos de pesquisa e diversas entidades a continuar investindo intensamente nesta tecnologia (Xu et al., 2015a; Gong et al., 2011).

Tab. 1. Potência máxima de *SMFCs* conforme diferentes sedimentos

Tipo de sedimento	Anodo	Catodo	Densidade de potência (mW m ⁻²)	Ref.
marinho	platina	platina	10	Reimers <i>et al.</i> (2001)
marinho	grafite	grafite	28	Tender <i>et al.</i> (2002)
marinho com cisteína	carbono (papel)	carbono (papel)	19–37	Logan <i>et al.</i> (2005)
campos de arrozais	feltro de grafite	feltro de grafite	6	Kaku <i>et al.</i> (2008)
sedimento de rio	composito de grafite e aço inox	grafite	12,9	Venkata Mohan <i>et al.</i> (2009)
lago eutrofizado rico em nitrito/nitrato	carbono (papel)	carbono (papel)	36	Zhang e Angelidaki (2012b)
palha de trigo e solo	feltro de grafite	feltro de grafite	167	Song <i>et al.</i> (2014)
lodo anaerobico	tecido de carbono	feltro de carbono	10,36	Wang <i>et al.</i> (2018)
efluente de aquicultura	feltro de carbono	feltro de carbono	7,29	Bhande <i>et al.</i> (2019)

Estudos recentes mostram o uso de *SMFC* em larga escala em ambientes marinhos. Arias-Thode *et al.* (2017) implantaram um sistema de *SMFC* em larga escala para alimentar um magnetômetro para detecção de navios, corroborando para demonstrar a viabilidade deste sistema.

Devido a habilidade das bactérias eletrogeradoras em degradar diversos tipos de substâncias, uma outra aplicação da *SMFCs* é a sua utilização na biorremediação, inclusive na recuperação de ambientes contaminados com metais pesados (Wu *et al.*, 2017), com a vantagem de concomitantemente se recuperar parte da energia do metabolismo como energia elétrica. Neste caso, a ideia é que ao “fechar o circuito” das *SMFCs* haja estímulo do metabolismo bacteriano de forma que o mesmo se sustente e melhore o rendimento das reações para degradação do substrato.

Sistemas construídos usando sedimentos têm sido usados para degradar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Li *et al.*, 2017; Morris e Jin, 2012), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos recalcitrantes (Sherafatmand e

Ng, 2015), orgânicos altamente polares, como alcenoatos, azo corantes sulfônicos e ftalatos (Xia et al., 2015) e efluentes (Zhang et al., 2013). Xu et al. (2015b) introduziram a aplicação combinada de *SMFCs* e surfactantes para a biodegradação de COT (carbono orgânico total) e PCBs (bifenilas policloradas) em sedimentos. A eficiência de remoção foi de 58,91% para COT e 43,26% para PCBs após 60 dias de operação, e produziu densidade de potência máxima de saída de 18,30 W/m³.

Reconhecidamente a aplicação em sistemas construídos possibilita um estudo rápido, com controle de diversos parâmetros laboratoriais, mas o estudo *in situ* fornece resultados bem mais realísticos quanto ao comportamento no ambiente (Ueno e Kitajima, 2012). Lu et al. (2014) estudaram biorremediação em solo contaminado com óleo diesel utilizando *SMFC* construída em escala-piloto (50 L) e, de acordo com estes autores 82,1-89,7% de hidrocarbonetos foram degradados após 120 dias, o que possibilitou a produção de $70,4 \pm 0,2$ mA/m². Williams et al. (2010) utilizaram *SMFCs* para a biorremediação *in situ* de urânio e remoção de acetato da água subterrânea em Rifle, Colorado, estimulando a atividade de microrganismos do gênero *Geobacter*. Yan et al. (2012) investigaram a degradação de fenantreno e pireno em sedimentos de água doce por *SMFCs*, obtendo porcentagens de remoção de $96,14 \pm 1,28$ e $92,13 \pm 3,29$, respectivamente. Zhou et al. (2015) introduziram *SMFCs* em sedimentos de lagos eutróficos, o que impediu a formação de água escura a partir da decomposição da biomassa por cianobactérias.

No trabalho de Zhu et al. (2016) eles constataram que o emprego de uma *SMFC*, cujo catodo foi confeccionado com nanotubos de carbono, alcançou maior eficiência de $72,7 \pm 2,1\%$ para remoção de celulose em sedimentos de água doce contra $47,9 \pm 2,1\%$ para as *SMFCs* sem nanotubo, o que mostra a importância também do uso de materiais avançados nesta área.

Enfim, notadamente nos últimos anos foram feitos progressos consideráveis nas pesquisas em *MFC* usando-se sistemas específicos, porém para superar os desafios vem-se aumentando a complexidade das montagens, originando sistemas verdadeiramente mistos ou híbridos quanto à sua funcionalidade ou aplicação. Por exemplo, alguns pesquisadores estão empregando *SMFC* na presença de plantas para biorremediação ou geração de eletricidade (Xu et al., 2015b), no entanto, como nestes sistemas a fonte

primária de substrato está localizada nas raízes das plantas eles serão tratados aqui como células a combustível microbiana em plantas vivas (*Plant-MFCs*).

Células a combustível microbianas em plantas vivas (*Plant-MFCs*)

O conceito de célula a combustível microbiana em plantas vivas, foi introduzido pelo grupo do professor Bert Hamelers, Universidade de Wageningen, Holanda (Strik et al., 2008). A fim de preservar a nomeação dada pelos pioneiros, e por ser mais conhecida assim, aqui será adotada a sigla em língua inglesa, *Plant-MFC*, para designar este tipo de célula. Neste conceito, as plantas em crescimento transformam parte da energia solar captada em energia elétrica. Isto porque enquanto as plantas estão crescendo fotossintetizam matéria orgânica que regulam diversos processos biológicos (Wand et al., 2007). Uma parte significativa dessa matéria orgânica é usada para o crescimento das próprias plantas mas parte dela é excretada no solo através das raízes (Shahid et al., 2018). A região em torno dessas raízes, chamada rizosfera, é colonizada por fungos e bactérias que desempenham diversas funções entre elas, decomposição da matéria orgânica, degradação de poluentes orgânicos, assimilação de nutrientes e aumento da resistência à doenças na planta.

Então, assim como nas *SMFCs*, nas configurações *Plant-MFCs* os microrganismos eletroquimicamente ativos já estão presentes no ambiente onde o dispositivo é montado. Desta forma uma *Plant-MFC* é uma montagem variante de *MFC* em que o anodo é formado pelo sistema radicular das plantas, onde a oxidação do material exsudado muda o potencial eletroquímico na região. Os elétrons provenientes desta oxidação são coletados por um condutor elétrico e conduzidos até o catodo para reduzir um acceptor de elétrons, ao mesmo tempo os prótons também gerados na reação de oxidação se difundem até atingir o catodo, fechando o circuito e por conseguinte há geração de uma corrente elétrica (Fig. 5). Em alguns casos especiais o eletrodo catódico também pode ser instalado na área da rizosfera para aproveitar o próprio oxigênio liberado da planta, porém isto deve ser feito cuidadosamente porque o oxigênio é bom acceptor de elétrons e pode reagir com eles sem que os mesmos tenham fluído por um circuito externo.

O material exsudado pelas raízes das plantas é formado por compostos orgânicos, entre eles ácidos orgânicos, açúcares, aminas, polímeros, esteróis, nucleotídeos, flavonas e enzimas, que dependendo da espécie, idade e condições ambientais, podem representar até 40% do carbono fixado por essas plantas (Zonta *et al.*, 2018). Isso compõe o rizodepósito ou biofilme que agrega a comunidade bacteriana, inclusive as eletroquimicamente ativas. Destaca-se que nas *Plant-MFCs* apenas os rizodepósitos são metabolizados e não a biomassa das raízes, portanto não há perda ou esgotamento de nutrientes no ecossistema.

Fig. 5. Representação esquemática do funcionamento de uma *Plant-MFC*, gentilmente cedida pela empresa Plant-e. Os rizodepósitos presentes nas raízes são oxidados pelas bactérias eletroquimicamente ativas e os elétrons são captados pelo anodo fluindo por um circuito externo até o catodo. Direitos autorais: Plant-e

Após divulgada a prova de conceito de *Plant-MFC* em escala laboratorial, utilizando a planta *Glyceria maxima* (Strik *et al.*, 2008) o próprio grupo do professor Bert Hamelers intensificou os estudos em *Plant-MFC* para se entender melhor o funcionamento destes dispositivos. Helder *et al.* (2010) estudaram a produção de biomassa simultaneamente à geração de bioeletricidade em *Plant-MFCs* construídas, empregando-se as espécies *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* e *Arundo donax*. A *Plant-MFC* com *S. anglica* produziu 222 mW/m², bem acima dos 67 mW/m² encontrados por Strik

et al., (2008). O desempenho eletroquímico (densidade de corrente, densidade de potência, resistência interna, etc.) de outras espécies pode ser encontrado na revisão publicada por Strik et al. (2011).

Como tanto o crescimento bacteriano como o desenvolvimento das plantas são fortemente dependentes de macro e micronutrientes, registra-se que foi possível aumentar a densidade de corrente de 186 mA/m^2 para 469 mA/m^2 (Helder et al., 2012a) em *Plant-MFC* usando *S. anglica*, apenas suprimindo nitratos e enriquecendo a solução nutritiva da *Plant-MFC* com amônio. Isto porque nitrato e oxigênio concorrem como aceptores de elétrons com o material de anodo das *Plant-MFC*, formando transferência de elétrons deletérias (Timmers et al., 2012). Do ponto de vista eletroquímico, outros procedimentos também podem ser realizados para aumentar a densidade de corrente e potência, dentre eles talvez o mais importante é a redução da resistência interna (Helder et al., 2012b). A resistência interna, também chamada queda ôhmica, corresponde ao somatório de resistências inerentes às células a combustível em geral, por conta de sobrepotencial anódico e catódico, dificuldade de transporte iônico pela membrana (quando ela está presente) e resistência da solução. Esta é a razão pela qual, independente do tipo de sistema eletroquímico, é conveniente realizar ensaios para determinar e/ou compensar a queda ôhmica (Bard e Faulkner, 2001; Timmers et al., 2012).

Apesar da produção de eletricidade por meio de *Plant-MFC* ser um conceito recente, já existem aplicações tecnológicas no ambiente natural como estuários (Salvin et al., 2015), lagos e zonas alagadas (Chiranjeevi et al., 2013) para operar dispositivos *self-powered* (Schievano et al., 2017; Zhang et al., 2011), além de ser usado para o tratamento de águas residuárias (Shahid et al., 2018).

Devido à sua praticidade, geralmente as *Plant-MFCs* destinadas à aplicação em campo utilizam plantas aquáticas flutuantes ou submersas na água, por isto alguns autores denominam esta montagem de célula a combustível flutuante (Xu et al., 2018; Venkata Mohan et al., 2011).

As macrófitas aquáticas são espécies vegetais que se desenvolvem em ambientes aquáticos, sendo que o seu sistema radicular pode estar enraizado nos sedimentos ou ser flutuante. Desempenham importantes funções nesses

ecossistemas, influenciando a ciclagem de nutrientes e fluxo de energia, podendo servir de alimento e habitat para outros seres vivos.

Apesar de essenciais para o ambiente aquático, essas plantas, por apresentarem características de rápido crescimento, absorção de elementos disponíveis e elevada produção de biomassa, podem se desenvolver de forma descontrolada em ambientes aquáticos com elevada carga orgânica, causada por despejos de esgoto industrial ou doméstico, trazendo prejuízos para os cursos d'água.

Diversos estudos mostram a capacidade das macrófitas aquáticas em acumular macronutrientes e metais pesados (Casagrande et al., 2018; Mishra e Maiti, 2017; Rodrigues et al., 2016) e também na produção de biocombustíveis (Uday et al., 2016; Ganguly et al., 2012).

Várias espécies de plantas podem ser usadas em *Plant-MFCs* como *Echinorria crassipes* (Venkata Mohan et al., 2011), *Oryza sativa* (Kouzuma et al., 2013), *Pennisetum setaceum* (Chiranjeevi et al., 2012), *Echinochloa glabrescens* (Bombelli et al., 2013), *Ipomoea aquatica* (Liu et al., 2013), *Cyperus involucratus* (Klaisongkram e Holasut, 2015), *Acorus calamus* (Yan et al., 2015), *Typha latifolia* (Oon et al., 2015), *Canna indica* (Lu et al., 2015) e a *Lolium perenne* (Habibul et al., 2016), entre outras. A escolha depende em grande parte da região onde o estudo é conduzido e da disponibilidade das plantas.

O conhecimento científico em *Plant-MFC* acumulado pelos pesquisadores David Strik e Marjolein Helder os levaram à criação da empresa Plant-e no ano de 2009. Desde a sua criação a Plant-e manteve-se com forte tendência para inovação e sustentabilidade. Seu portfólio de projetos contemplam trabalhos executados tanto em potes e terra firme quanto em áreas alagadas e canais. A Fig. 6 mostra foto do sistema móvel *Plant-e luzes autônomas*, onde a eletricidade gerada pelas plantas em vasos ilumina as fibras ópticas. A Fig. 7 mostra a foto do Piloto Plant-e instalado em um área alagada da província de Noord-Brabant, Holanda.

Fig. 6. Foto do sistema *Plant-e luzes autônomas* gentilmente cedida pela empresa Plant-e. A eletricidade gerada ilumina as fibras ópticas, o que cria um efeito especial. Sistema instalado em Rotterdam, Holanda. Direitos autorais: Plant-e

Fig. 7. Foto do Piloto Plant-e de sistema tubular localizado em Budel, província de Noord-Brabant, Holanda, gentilmente cedida pela empresa Plant-e. Direitos autorais: Hans Wolkers. Arquivo Plant-e

Para permanecer na vanguarda das aplicações das *Plant-MFC*, a Plant-e vem atuando no desenvolvimento de sensores específicos para áreas agrícolas cuja energia para seu funcionamento poderia ser provida pela própria

cultura agrícola e enviar informações à uma central, por exemplo, sobre parâmetros de desenvolvimento da planta e características do solo; no desenvolvimento de *Plant-MFC* em áreas alagadas que contribuiria também na redução da emissão de gás metano, por exemplo em campos de produção de arroz; e no desenvolvimento de sistemas de biorremediação de efluentes baseados em *Plant-MFC*, estes sistemas poderiam fornecer energia elétrica, enquanto, removem DBO, DQO e íons contaminantes de efluentes industriais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A produção de bioeletricidade por células a combustível microbianas em plantas, embora seja uma tecnologia ainda muito nova, já atingiu um patamar tecnológico capaz de oferecer aplicações valiosas para preservar a sustentabilidade dos biócoros das águas lênticas e lóticas, não somente pelo fornecimento de uma “energia verde” mas também pela possibilidade da biorremediação destes sistemas, como também o tratamento de águas residuais. A aplicação de sistemas integrados, onde estão presentes o tratamento de águas residuais e produção de bioenergia é, sem dúvida, um processo ecológico e econômico que contribui para o desenvolvimento sustentável.

De qualquer forma, independente da *MFC* estar operando com foco na geração de bioeletricidade e/ou na biorremediação, um dos grandes desafios desta tecnologia é a potencialização de seu desempenho. Para isto, são necessários estudos visando elucidar o mecanismo de transferência de elétrons considerando o biofilme e não somente bactérias individuais. Isto necessita contribuições de profissionais com expertise em diferentes áreas do conhecimento, mas que possam interagir mutuamente para atingir um resultado vantajoso.

Do ponto de vista da geração de energia, poderia-se também investigar procedimentos para diminuir a resistência interna dos dispositivos e assim aumentar a densidade de potência, como por exemplo, explorar arranjos de conexões unitárias para formar stacks e agregar às *MFCs* dispositivos eletrônicos avançados como os super capacitores híbridos a fim de se armazenar o excedente de energia.

Quanto à remediação poderia-se combinar a *Plant-MFC* com a tecnologia de fitorremediação e buscar plantas tolerantes a ambientes contaminados e também ao meio salino. O meio salino aumenta a condutividade iônica e isto poderia trazer melhorias no desempenho das *Plant-MFCs*, além de tornar mais viável sua aplicação em estuários. A integração com a fitorremediação também poderia ser implementada em sistemas de tratamentos de efluentes industriais e domésticos, o que poderia diminuir custos em relação ao tratamento do tipo convencional, agregar ao processo produção de energia elétrica e harmonizar as áreas de tratamento com a natureza.

Todos estes discernimentos deverão ser comprovados em campo, pois embora os ensaios em laboratórios tenham apresentado resultados satisfatórios, porque pode-se controlar diversos parâmetros durante os experimentos, os ensaios pilotos *in situ* são mais fidedignos pois incluem todas as dificuldades e detalhes que serão encontrados no ambiente.

Atualmente há uma necessidade de maior difusão das tecnologias de *SMFC* e *Plant-MFC* e isto poderia ser feito com o desenvolvimento de projetos educacionais envolvendo planta piloto, além de instalações em prédios acadêmicos para que as futuras gerações tenham consciência da importância de preservação dos corpos hídricos.

Por último, existe a perspectiva de aumentar o número de empresas e por conseguinte o número de produtos comercializados relacionados à tecnologias de *SMFC* e *Plant-MFC*, à medida que a demanda da sociedade por ambientes mais sustentáveis for colocada em prática por parte dos governantes e entidades privadas, pois atualmente esta demanda ainda se restringe a um pequeno nicho de mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, S.Z., Rafatullah, M., Ismail, N., Syakir, M.I., 2017. A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. *Int. J. Energy Res.* 41, 1242–1264. <https://doi.org/10.1002/er.3706>

Allen R.M., Bennetto H.P., 1993. Microbial Fuel-cells: Electricity production from carbohydrates. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 39, 27–40. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02918975>

Arias-Thode, Y.M., Hsu, L., Anderson, G., Babauta, J., Fransham, R., Obraztsova, A., Tukeman, G., Chadwick, D.B., 2017. Demonstration of the SeptiStrand benthic microbial fuel cell powering a magnetometer for ship detection. *Journal of Power Sources* 356, 419–429

Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: Wiley

Bhande, R., Noori, M.T., Ghangrekar, M.M., 2019. Performance improvement of sediment microbial fuel cell by enriching the sediment with cellulose: Kinetics of cellulose degradation. *Environ. Technol. Innov.* 13, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.11.003>

Bombelli, P., Iyer, D.M.R., Covshoff, S., McCormick, A.J., Yunus, K., Hibberd, J.M., Fisher, A.C., Howe, C.J., 2013. Comparison of power output by rice (*Oryza sativa*) and an associated weed (*Echinochloa glabrescens*) in vascular plant bio-photovoltaic (VP-BPV) systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 429–438. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4473-6>

Bond, D.R., Holmes D.E., Tender L.M., Lovley D.R., 2002. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science* 2002; 295:483–485

Bond, D.R., Lovley, D.R., 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 1548–1555.

Casagrande, G.C.R., dos Reis, C., Arruda, R., de Andrade, R.L.T., Battirolo, L.D., 2018. Bioaccumulation and Biosorption of Mercury by *Salvinia biloba* Raddi (Salviniaceae). *Water. Air. Soil Pollut.* 229, 166. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3819-9>

Chaudhuri, S.K., Lovley, D.R., 2003. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat. Biotechnol.* 21, 1229–1232. <https://doi.org/10.1038/nbt867>

Chiranjeevi, P., Chandra, R., Mohan, S.V., 2013. Ecologically engineered submerged and emergent macrophyte based system: An integrated eco-electrogenic design for harnessing power with simultaneous wastewater treatment. *Ecol. Eng.* 51, 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.014>

Chiranjeevi, P., Mohanakrishna, G., Venkata Mohan, S., 2012. Rhizosphere mediated electrogenesis with the function of anode placement for harnessing bioenergy through CO₂ sequestration. *Bioresour. Technol.* 124, 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.020>

Cohen, B., 1931. The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell. J. Bacteriol. 21, 18-19.

De Schamphelaire, L., Rabaey, K., Boeckx, P., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Outlook for benefits of sediment microbial fuel cells with two bio-electrodes. Microb. Biotechnol. 1, 446-462. doi:10.1111/j.1751-7915.2008.00042.x

Delaney, G. M., Bennetto, H. P., Mason, J. R., Roller, S. B., Stirling, J.L. and Thurston C. F., 1984. Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. 2. Performance of fuel cells containing selected microorganism mediator-substrate combinations, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 34, 13–27.

DeDuca M.G., Friscoe, J.M., Zurilla, R.W., 1963. Developments in industrial microbiology. American Institute of Biological Science 4: 81–84.

Donovan, C., Dewan, A., Heo, D., Beyenal, H., 2008. Batteryless, wireless sensor powered by a sediment microbial fuel cell. Environ. Sci. Technol. 42, 8591–8596. <https://doi.org/10.1021/es801763g>

Du, Z., Li, H., Gu, T., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnol. Adv. 25, 464–482. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.004>

Ganguly, A., Chatterjee, P.K., Dey, A., 2012. Studies on ethanol production from water hyacinth - A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 16, 966–972. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.018>

Gong, Y., Radachowsky, S., Wolf, M., Nielsen, M., Girguis, P., and Reimers, C. E., 2011. BMFC as direct power source for an acoustic modem and seawater oxygen/ temperature sensor system. Environ. Sci. Technol., 45(11), 5047–5053.

Grove, W.R., 1843. On the Gas Voltaic Battery. Experiments Made with a View of Ascertaining the Rationale of Its Action and Its Application to Eudiometry Philosophical Transactions of the Royal Society of London 133, 91-112. <https://www.jstor.org/stable/108377>

Habibul, N., Hu, Y., Wang, Y.K., Chen, W., Yu, H.Q., Sheng, G.P., 2016. Bioelectrochemical Chromium(VI) Removal in Plant-Microbial Fuel Cells. Environ. Sci. Technol. 50, 3882–3889. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06376>

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Kuhn, A.J., Blok, C., Buisman, C.J.N., 2010. Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax*. Bioresour. Technol. 101, 3541–3547 doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.124

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B, Hamelers, H.V.M., Kuijken, R.C.P., Buisman, C.J.N., 2012a. New plant-growth medium for increased power output of the Plant-Microbial Fuel Cell. Bioresour. Technol. 104, 417–423 doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.005

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B, Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2012b. The Flat-Plate Plant-Microbial Fuel Cell: The Effect of a New Design on Internal Resistances. *Biotechnology for Biofuels* 5:70 doi.org/10.1186/1754-6834-5-70

Ieropoulos, I.A., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., 2005. Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme Microb. Technol.* 37, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.03.006>

Kaku, N., Yonezawa, N., Kodama, Y., Watanabe, K., 2008. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79, 43–49. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1410-9>

Karube, I., Matsunaga, T., Tsuru, S., Suzuki, S., 1976. Continuous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum*. *BBA - Gen. Subj.* 444, 338–343. [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(76\)90376-7](https://doi.org/10.1016/0304-4165(76)90376-7)

Kim, B.H., Kim, H.J., Hyun, M.S. and Park, D.H., 1999. Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 9, 127–131.

Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., Kim, B.H., 2002. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microb. Technol.* 30, 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00478-1](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00478-1)

Klaisongkram, N., Holasut, K., 2015. Electricity generation of plant microbial fuel cell (PMFC) using *Cyperus Involucratus* R. *Engineering and Applied Science Research* 42, 117–124. www.tci-thaijo.org/index.php/easr/article/view/32593

Kouzuma, A., Kasai, T., Nakagawa, G., Yamamuro, A., Abe, T., Watanabe, K., 2013. Comparative metagenomics of anode-associated microbiomes developed in rice paddy-field microbial fuel cells. *PLoS One* 8, 2–11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077443>

Kracke, F., Vassilev, I., Krömer, J. O., 2015. Microbial electron transport and energy conservation – the foundation for optimizing bioelectrochemical systems. *Frontiers in Microbiology*, 6 (575), 1-18.

Li, X., Jin, X., Zhao, N., Angelidaki, I., Zhang, Y., 2017. Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell. *Bioresource Technol.* 228, 322-329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.114>

Liu, S., Song, H., Li, X., Yang, F., 2013. Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system. *Int. J. Photoenergy*. <https://doi.org/10.1155/2013/172010>

Logan, B.E., Murano, C., Scott, K., Gray, N.D., Head, I.M., 2005. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Res.* 39, 942–952. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.019>

Logan, B. E., Rossi, R., Ragab, A., Saikaly, P. E., 2019 Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. *Nature Reviews*, 17, 307-317.

Lu, L., Xing, D., Ren, Z.J., 2015. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 195, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.098>

Lu, L., Yazdi, H., Jin, S., Zuo, Y., Fallgren, P.H., Ren, Z.J., 2014. Enhanced bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil using pilot-scale bioelectrochemical systems. *J. Hazard. Mater.* 274, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.060>

Malmivuo, J., Plonsey, R., 1995. Bioelectromagnetism. Introduction. In book: *Bioelectromagnetism - Principles and Applications of Bioelectric and Biomagnetic Fields*, Chapter: 1, Publisher: Oxford University Press, pp.26-62

Marassi, R.J., Marcos, I., Uchigasaki, M., Silva, G.C., 2019. High strength bioethanol wastewater inoculated with single-strain or binary consortium feeding air-cathode microbial fuel cells. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 38, 380–386 <https://doi.org/10.1002/ep.1296>

Min, B., Kim, J.R, Oh, S.E., Regan, J.M., Logan, B.E., 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*, 39, 4961–4968.

Mishra, S., Maiti, A., 2017. The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 7921–7937, doi 10.1007/s11356-016-8357-7

Morris, J. M., and Jin, S., 2012. Enhanced biodegradation of hydrocarbon contaminated sediments using microbial fuel cells. *J. Hazard. Mater.*, 213–214, 474–477.

Oon, Y.L., Ong, S.A., Ho, L.N., Wong, Y.S., Oon, Y.S., Lehl, H.K., Thung, W.E., 2015. Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. *Bioresour. Technol.* 186, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.014>

Park, D.H., Zeikus, J.G., 2003. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol. Bioeng.* 81, 348–355. <https://doi.org/10.1002/bit.10501>

Potter M.C., 1911 Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London Series B, Containing Papers of a Biological Character* 84, 260.

Prasad, J., Tripathi, R.K., 2019. Energy harvesting from sediment microbial fuel cell to supply uninterruptible regulated power for small devices. *Int. J. Energy Res.* 1–11. <https://doi.org/10.1002/er.4370>

Reimers, C.E., Tender, L.M., Fertig, S., Wang, W., 2001. Harvesting energy from the marine sediment - Water interface. *Environ. Sci. Technol.* 35, 192–195. <https://doi.org/10.1021/es001223s>

Rodrigues, A.C.D., Santos, A.M., Santos, F.S., Pereira, A.C.C., Sobrinho, N.M.B.A., 2016. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. *Revista Virtual de Química* 8, 262–276

Rohrback, G.H, Scott, W.R., Canfield, J.H, 1962. Biochemical fuel cells. In *Proceedings of the 16th Annual Power Sources Conference*, 18.

Roller, S.D., Benneto, H.P., Delaney, G.M., Mason, J.R., Stirling, J.L. and Thurston, C.F., 1984. Electron-transfer coupling in microbial fuel-cells. 1. Comparison of redox-mediator reduction rates and respiratory rates of bacteria. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Biotechnol.* 34 : 3–12.

Salvin, P., Ondel, O., Roos, C., Robert, F., 2015. Energy harvest with mangrove benthic microbial fuel cells *Int. J. Energy Res.* 2015; 39:543–556 doi: 10.1002/er.3270

Schievano, A., Colombo, A., Grattieri, M., Trasatti, S.P., Liberale, A., Tremolada, P., Pino, C., Cristiani, P., 2017. Floating microbial fuel cells as energy harvesters for signal transmission from natural water bodies. *Journal of Power Sources* 340, 80–88 doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.037

Shahid, M.J., Arslan, M., Ali, S., Siddique, M., Afzal, M., 2018. Floating Wetlands: A Sustainable Tool for Wastewater Treatment. *Clean - Soil, Air, Water* 46. <https://doi.org/10.1002/clen.201800120>

Sherafatmand, M., Ng, H.Y., 2015. Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Bioresour. Technol.* 195, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.002>

Shukla, A.K., Kumar, T.P., 2008. *Pillars of Modern Electrochemistry*. The Electrochemical Society Interface, Fall, 31–39.

Song, T.S., Wang, D. Bin, Han, S., Wu, X.Y., Zhou, C.C., 2014. Influence of biomass addition on electricity harvesting from solid phase microbial fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 1056–1062. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.125>

Strik, D.P.B.T.B., Hamerlars, H.V.M., Snel, J.F.H., Buisman, C.J.N., 2008. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. *Int. J. Energy Res.* 32:870–876 doi: 10.1002/er.1397

Strik, D.P.B.T.B., Timmers, R.A., Helder, M., Steinbusch, K.J.J., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2011. Microbial solar cells: Applying photosynthetic and electrochemically active organisms. *Trends Biotechnol.* 29, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.10.001>

Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J., Lovley, D.R., 2002. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nat. Biotechnol.* 20, 821–825. <https://doi.org/10.1038/nbt716>

Tender, L.M., Kauffman, P., Melhado, J., Flynn, D., Gray, S.A., Dobarro, J., Groveman, E., Tyce, R.C., Lowy, D.A., Petrecca, R., 2008. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy. *J. Power Sources* 179, 571–575. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.123>

Timmers, R.A., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2012. Characterization of the internal resistance of a plant microbial fuel cell. *Electrochim. Acta* 72, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.023>

Tokuji, I., Kenji, K., 2003. Bioelectrocatalysis-based application of quinoproteins and quinoprotein-containing bacterial cells in biosensors and biofuel cells, *Biochimica et Biophysica Acta*, 6, 121–126.

Uday, U.S.P., Choudhury, P., Bandyopadhyay, T.K., Bhunia, B., 2016. Classification, mode of action and production strategy of xylanase and its application for biofuel production from water hyacinth. *Int. J. Biol. Macromol.* 82, 1041–1054. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.086>

Ueno, Y., and Kitajima, Y., 2012. Suppression of methane gas emission from sediment using a bioelectrochemical system. *Environ. Eng. Manage. J.*, 11, 1833–1837.

Vega, C.A. and Fernández, I., 1987. Mediating effect of ferric chelate compounds in Microbial Fuel Cells with *Lactobacillus plantarum*, *Streptococcus lactis*, and *Erwinia dissolvens*. *Bioelectrochem. Bioenergetics*, 17, 217–222.

Venkata Mohan, S., Srikanth, S., Veer Raghuvulu, S., Mohanakrishna, G., Kiran Kumar, A., Sarma, P.N., 2009. Evaluation of the potential of various aquatic eco-systems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: Effect of electrode assembly and water characteristics. *Bioresour. Technol.* 100, 2240–2246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.020>

Venkata Mohan, S., Mohanakrishna, G., Chiranjeevi, P., 2011. Sustainable power generation from floating macrophytes based ecological microenvironment through embedded fuel cells along with simultaneous wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 102, 7036–7042. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.033>

Wand, H., Vacca, G., Kusch, P., Krüger, M., Kästner, M., 2007. Removal of bacteria by filtration in planted and non-planted sand columns, *Water Res.* 15, 41, 159–167

Wang, C.T., Sangeetha, T., Zhao, F., Garg, A., Chang, C.T., Wang, C.H., 2018. Sludge selection on the performance of sediment microbial fuel cells. *Int. J. Energy Res.* 42, 4250–4255. <https://doi.org/10.1002/er.4168>

Williams, K.H., Nevin, K.P., Franks, A., Englert, A., Long, P.E., and Lovley, D.R., 2010. An electrode-based approach for monitoring in situ microbial activity during subsurface bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, 44(1), 47–54.

Wu, M.S., Xu, X., Zhao, Q., Wang, Z.Y., 2017. Simultaneous removal of heavy metals and biodegradation of organic matter with sediment microbial fuel cells. *RSC Adv.* 7, 53433–53438. <https://doi.org/10.1039/c7ra11103g>

Xia, C., Xu, M., Liu, J., Guo, J., Yang, Y., 2015. Sediment microbial fuel cell prefers to degrade organic chemicals with higher polarity. *Bioresour. Technol.* 190, 420–423. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.072>

Xu, B., Ge, Z., He, Z., 2015a. Sediment microbial fuel cells for wastewater treatment: Challenges and opportunities. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1, 279–284. <https://doi.org/10.1039/c5ew00020c>

Xu, L., Zhao, Y., Tang, C., Doherty, L., 2018. Influence of glass wool as separator on bioelectricity generation in a constructed wetland-microbial fuel cell. *J. Environ. Manage.* 207, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.035>

Xu, X., Zhao, Q.L., Wu, M.S., 2015b. Improved biodegradation of total organic carbon and polychlorinated biphenyls for electricity generation by sediment microbial fuel cell and surfactant addition. *RSC Adv.* 5, 62534–62538. <https://doi.org/10.1039/c5ra12817j>

Yan, Z., Song, N., Cai, H., Tay, J.H., Jiang, H., 2012. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.087>

Yan, Z., Jiang, H., Cai, H., Zhou, Y., Krumholz, L.R., 2015. Complex interactions between the macrophyte *Acorus calamus* and microbial fuel cells during pyrene and benzo[a]pyrene degradation in sediments. *Sci. Rep.* 5, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep10709>

Zhang, F., Tian, L., He, Z., 2011. Powering a wireless temperature sensor using sediment microbial fuel cells with vertical arrangement of electrodes. *Journal of Power Sources*, 196, 22, 9568–9573 doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.037

Zhang, Y., Angelidaki, I., 2012a. Self-stacked submersible microbial fuel cell (SSMFC) for improved remote power generation from lake sediments. *Biosensors and Bio- electronics*, 35, 265–270.

Zhang, Y., Angelidaki, I., 2012b. Bioelectrode-based approach for enhancing nitrate and nitrite removal and electricity generation from eutrophic lakes. *Water Res.*, 46(19), 6445–6453.

Zhang, Y.L., Fu, Y.B., Lu, Z.K., Liu, Y.Y., Yu, J., Wang, D.Y., 2013. Electro-catalytic degradation of organic carbon by using benthonic microbial fuel cells. *Chinese J. Chem. Eng.*, 41(5), 10–13.

Zhou, Y.L., Jiang, H.L., Cai, H.Y., 2015. To prevent the occurrence of black water agglomerate through delaying decomposition of cyanobacterial bloom biomass by sediment microbial fuel cell. *J. Hazard. Mater.*, 287, 7–15.

Zhu, D., Wang, D.-B., Song, T.-S., Guo, T., Wei, P., Ouyang, P., Xie, J., 2016. Enhancement of cellulose degradation in freshwater sediments by a sediment microbial fuel cell. *Biotechnol. Lett.* 38, 271–277.

Zonta, E., Brasil, F.C., Rocha, J.F., Santos, L.A., Ferreira, L.M., Tavares, O.C.H., Pimentel, R.R., Rossiello, R.O.P., Goi, S.R., 2018 O sistema radicular e suas interações com o ambiente edáfico. In: Fernandes, M.S., Souza, S.R., Santos, L.A. *Nutrição mineral de plantas*. 2. ed. Viçosa, MG: SBCS.