

# Novas tecnologias para geração de bioeletricidade

Gabriella de Albuquerque Mello Alves

Monografia em Engenharia de Bioprocessos

Orientadores

Prof. Isabelli do Nascimento Dias, D.Sc.

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

Fevereiro de 2018

# NOVAS TECNOLOGIAS PARA GERAÇÃO DE BIOELETRICIDADE

*Gabriella de Albuquerque Mello Alves*

Monografia em Engenharia de Bioprocessos submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Bioprocessos.

Aprovado por:

---

Cynthia Ely, D.Sc.

---

Élcio Ribeiro Borges, D.Sc.

---

Thamires Carvalho, D.Sc.

Orientado por:

---

Isabelli do Nascimento Dias, D.Sc.

---

João Paulo Bassin, D.Sc.

## Ficha Catalográfica

Alves, Gabriella de Albuquerque Mello

Novas tecnologias para geração de bioeletricidade/Gabriella de Albuquerque Mello  
Alves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Isabelli do Nascimento Dias e João Paulo Bassin.

1. Bioeletricidade. 2. Células Combustíveis Microbianas. 3. Energias Renováveis. 4.

Monografia (Graduação - UFRJ/EQ) 5. Isabelli do Nascimento Dias e João Paulo

Bassin. I. Novas tecnologias para geração de bioeletricidade

*“And those who were seen dancing were thought to be  
insane by those who could not hear the music.”*

*Friedrich Nietzsche*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Valéria e Marcelo, e meu irmão, Matheus, por todo o carinho e suporte ao longo desses anos. À minha tia Cláudia e minhas avós Helena e Ermezinda, por todo o companheirismo e ensinamentos. Essa conquista também é de vocês, que me apoiaram incondicionalmente por toda a minha vida.

Ao Igor, meu melhor amigo e companheiro há mais de dez anos. Obrigada por sempre me apoiar, tornar todos os momentos difíceis mais leves e por nunca me deixar desistir dos meus sonhos.

Aos amigos do Santo Inácio, que sempre estiveram presentes independente da distância, sendo verdadeiros irmãos que a vida me deu. Muito obrigada a Mariana Amed, Pedro Rychter, Pedro Aragon, Karina Vaz, Rainielson Faustino, Caio Andrade, Rafael Vasconcellos, Tomás Bataglia e Pedro Zaú.

Aos amigos que a UFRJ me deu. Não teria chegado aqui se não fosse por vocês, que tornaram os anos de faculdade muito mais felizes, apesar das dificuldades. Obrigada por todo apoio, risadas e partidas de sueca. Agradeço muito a vocês, Fernanda, Joca, Leonardo, Way, Juliana, Bruno, Daniel e Gabriel.

Ao Guilherme, irmão que o intercâmbio me deu, que mesmo com a distância continua torcendo por mim e comemorando comigo todas as minhas conquistas. À Ana, minha irmãzinha paulista, muito obrigada por todo o carinho e por enriquecer tanto o meu dia-a-dia.

Por fim, agradeço aos meus professores, Isabelli e João, por toda a orientação, ensinamentos e apoio na realização desse trabalho.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**ESCOLA DE QUÍMICA**



Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia de Bioprocessos.

**NOVAS TECNOLOGIAS PARA GERAÇÃO DE BIOELETRICIDADE**

Gabriella de Albuquerque Mello Alves

Fevereiro, 2018

Orientador Responsável: Prof. Isabelli do Nascimento Dias, D.Sc.

Outros Orientadores: Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

O aquecimento global e o crescente aumento da demanda por energia incentivam a busca por novas alternativas energéticas que diminuam a dependência de combustíveis fósseis, reduzam o impacto ambiental gerado pelos mesmos e diversifiquem a matriz energética mundial. Este trabalho aborda as Células Combustíveis Microbianas (CCM) como tecnologia promissora para geração de energia elétrica. As CCM são capazes de oxidar a matéria orgânica através do metabolismo microbiano, convertendo a energia presente nas ligações químicas do substrato em energia elétrica e possibilitando diversas aplicações. Existem diferentes configurações de CCM e são utilizados diversos substratos e microrganismos. As Células Combustíveis Microbianas apresentam aplicações reais e laboratoriais nas mais diversas áreas, incluindo não só a produção de energia elétrica, como também o tratamento de águas residuárias, biorremediação, produção de biohidrogênio e utilização como biossensores. Apesar de despertar interesse devido à geração energética sustentável, a tecnologia ainda apresenta algumas limitações na utilização de efluentes industriais. A baixa potência gerada, assim como o alto custo dos materiais utilizados impossibilitam o aumento de escala, fazendo com que a tecnologia seja pouco explorada. Se torna necessário, portanto, o estudo aprofundado do metabolismo microbiano, juntamente com a descoberta de novos materiais e desenvolvimento de diferentes configurações de CCM, permitindo uma maior geração de energia. O aumento da eficiência apresentada pelas CCM pode, futuramente, contribuir para que as mesmas se tornem uma das principais fontes de geração de energia elétrica no mundo. Entretanto, somente com o aprimoramento da tecnologia que as CCM se tornarão comercialmente atrativas e economicamente viáveis.

## ÍNDICE

<b>I Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>II Objetivos</b> .....	<b>3</b>
II.1 Objetivos Gerais .....	3
II.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>III Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
III.1 Energias Renováveis .....	4
III.2 Novas Fontes para Geração de Energia Elétrica .....	8
III.3 Histórico .....	9
<b>IV Células Combustíveis</b> .....	<b>12</b>
IV.1 Células Combustíveis Microbianas .....	15
IV.2 Princípios e Configurações de Células Combustíveis Microbianas .....	18
IV.2.1 Componentes .....	20
IV.2.3 Substratos e Microrganismos Utilizados .....	28
IV.2.4 Mecanismo para Transferência de Elétrons .....	33
IV.2.4 Sistema de Dois Compartimentos .....	39
IV.2.5 Sistema de Compartimento Único .....	42
<b>V Aplicações</b> .....	<b>44</b>
V.1 Produção de Energia Elétrica .....	44
V.2 BUG – Geradores Autônomos Bênticos .....	46
V.3 Tratamento de Águas Residuárias .....	48
V.4 Biorremediação .....	52
V.5 Biossensores .....	55
V.6 Biohidrogênio .....	57
<b>VI Considerações Finais</b> .....	<b>59</b>
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>61</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 - Matriz energética mundial em 1973 e 2015.....	5
Figura III.2 - Distribuição da energia renovável global por tecnologia.....	6
Figura III.3 - Produção global de energia elétrica por fonte em 2014 e expectativa para 2040.....	7
Figura IV.1 - Esquema de uma Célula Combustível.....	12
Figura IV.2 - Esquema simplificado de uma Célula Combustível Microbiana.....	16
Figura IV.3 - Configurações típicas de CCM.....	18
Figura IV.4 - Materiais utilizados em eletrodos nas CCM.....	25
Figura IV.5 - Eletrodo revestido com catalisador metálico.....	27
Figura IV.6 - Oxidação de matéria orgânica em bactérias.....	34
Figura IV.7 - Engenharia de uma CCM.....	35
Figura IV.8 - Modelo para diversos componentes que atuam como mediadores entre microrganismos exoeletrogênicos e o eletrodo.....	37
Figura IV.9 - CCM de dois compartimentos.....	40
Figura IV.10 - CCM formada por seis células empilhadas, formando um único reator em bloco.....	41
Figura IV.11 - CCM de compartimento único.....	42
Figura V.2 – Robô alimentado por energia gerada por CCM.....	45
Figura V.3 – Células Combustíveis Microbianas Sedimentares.....	47
Figura V.4 - BUG.....	48
Figura V.5 - CCM em escala piloto para tratamento de efluente cervejeiro.....	51
Figura V.6 – CCM multianódica.....	53
Figura V.7 – Biorremediação in situ de sedimentos.....	54
Figura V.8 - Esquema de uma CCM utilizada como biossensor para medir DBO.....	56
Figura V.9 – CCM para produção de hidrogênio.....	58



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV.1 - Tipos de Célula a Combustível e suas aplicações .....	14
Tabela IV.2 - Componentes básicos de uma CCM.....	19
Tabela IV.3 - Comparação do desempenho de diferentes tipos de membranas utilizadas em CCM.....	24
Tabela IV.4 - Substratos utilizados em CCM.....	30
Tabela IV.5 - Microrganismos utilizados em CCM.....	31
Tabela V.1 - Desempenho de CCM utilizando resíduos variados.....	50

## **I Introdução**

A atual dependência e futura escassez dos combustíveis fósseis tem despertado o interesse mundial nas chamadas energias renováveis. Atualmente, 80% da energia elétrica utilizada vem de combustíveis fósseis, sendo 35% proveniente do petróleo, 23% do carvão e 22% do gás natural. No entanto, esses combustíveis geram resíduos que agravam o efeito estufa e podem causar efeitos tais como a chuva ácida (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2007).

Nesse contexto é que se encaixam as Células Combustíveis Microbianas (CCM), uma tecnologia capaz de converter a energia armazenada nas ligações químicas presentes nos compostos orgânicos em energia elétrica através de reações catalíticas do metabolismo microbiano. Essa tecnologia tem gerado considerável interesse entre diversos pesquisadores ao redor do mundo. Além disso, as CCM oferecem uma alternativa para geração de energia elétrica podendo ser também aplicadas na biodegradação de compostos orgânicos ou resíduos, apresentando-se como uma alternativa na biorremediação de águas subterrâneas (DAS e MANGWANI, 2010).

Apesar de ser uma tecnologia promissora, as CCM ainda apresentam alguns desafios. Somente com um maior entendimento dos processos de biotransformação e do mecanismo de transferência de elétrons será possível o desenvolvimento de plantas eficientes e economicamente viáveis. Apesar dos desafios, as CCM são sustentáveis e consideradas como uma possível alternativa para atender à crescente demanda energética. Atualmente, as CCM já estão sendo aplicadas na alimentação de pequenos dispositivos eletrônicos e em plantas de tratamento de resíduos industriais.

No Brasil, ainda pouco se fala sobre o assunto, e somente alguns trabalhos relacionados às CCM são encontrados. Dentre eles, destaca-se Marques (2014), que estudou o tratamento de águas residuárias utilizando essa tecnologia. Já Lehnen (2014) avaliou a melhor configuração para aumento da densidade de potência em CCM, utilizando uma cocultura de *G.metalireducens* e *G.sulfurreducens*. Alguns artigos apresentam revisões sobre CCM, comparando suas diferentes

configurações, aplicações e materiais utilizados (RACHINSKI, 2010; LOPES, 2006).

Desta forma, considerando que as CCM ainda foram pouco exploradas no Brasil, apresentando poucas publicações sobre o assunto, este trabalho buscou analisar as limitações das células combustíveis microbianas e a potencialidade de sua aplicação para produção de energia elétrica, além de apresentar o desenvolvimento e avanços da tecnologia ao redor do mundo.

## **II Objetivos**

### **II.1 Objetivos Gerais**

O objetivo do presente trabalho é fazer um estudo a respeito das Células Combustíveis Microbianas apresentando seu funcionamento, desenvolvimento e suas atuais aplicações. Adicionalmente, analisar a viabilidade de utilização das mesmas como fonte de produção de energia elétrica.

### **II.2 Objetivos Específicos**

- Comparar os diferentes sistemas, microrganismos e configurações existentes de Células Combustíveis Microbianas.
- Abordar aplicações existentes e a utilização prática de CCM em tratamento de águas residuárias, biorremediação, biossensores, produção de biohidrogênio, assim como na produção de energia elétrica.

### **III Revisão Bibliográfica**

#### **III.1 Energias Renováveis**

A crescente demanda energética tem trazido à tona diversas discussões relacionadas ao cenário mundial de escassez de sua principal fonte de energia, o petróleo. A utilização de combustíveis fósseis tem aumentado nas últimas décadas e, conseqüentemente, tem-se buscado, cada vez mais, novas alternativas energéticas para reduzir as mudanças climáticas ocasionadas, principalmente, pela queima de óleo e gás, derivados do refino do petróleo. Se, por um lado, a energia fóssil tem movimentado o planeta desde o século XIX, contribuindo para o desenvolvimento tecnológico da sociedade como um todo, por outro, apresenta diversos desafios na medida que gera impactos nos indivíduos e no meio ambiente, tornando-se um dos grandes responsáveis pela emissão de CO<sub>2</sub>, principal causador do aquecimento global.

Neste contexto é que se destacam as chamadas energias renováveis, que já encontram-se em difusão em todo mundo como alternativa energética por serem consideradas inesgotáveis ou de reposição a curto ou médio prazos. Em contrapartida às energias não renováveis, que possuem recursos teoricamente limitados, como as provenientes de carvão mineral, petróleo e gás natural, as fontes renováveis de energia vêm aumentando sua representatividade na matriz energética mundial. Isso ocorre devido ao desenvolvimento de novas tecnologias para aproveitamento de recursos naturais para geração de energia a partir de matéria orgânica de origem vegetal e animal, captação da luz solar, energia eólica, entre outros.

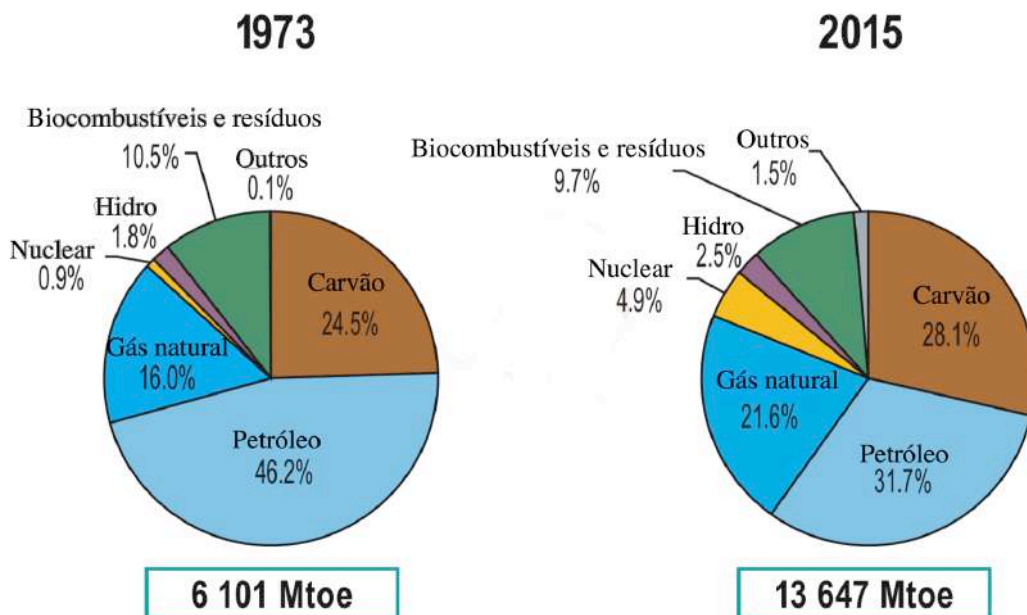
A preocupação mundial em reduzir o aquecimento global culminou, inclusive, na assinatura do Protocolo de Quioto em 1997, onde foram estabelecidas metas na redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa, a partir da substituição gradativa de suas respectivas fontes de geração de energia, priorizando-se as renováveis. Em 2012, foi realizada a Conferência das Nações Unidas Rio+20, com a renovação do compromisso político estabelecido 20 anos

antes, na Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas, contribuindo para a definição da agenda do desenvolvimento sustentável para as próximas décadas.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), uma fonte de energia renovável é aquela derivada de processos naturais que são repostos mais rapidamente do que são consumidos, incluindo as seguintes fontes: eletricidade e calor derivados de energia solar, eólica, oceânica, hidrelétrica, biomassa, geotérmica, biocombustíveis e hidrogênio proveniente de recursos renováveis.

A Figura III.1 mostra as matrizes energéticas, com as diferentes fontes de energia renovável e não renovável nos anos de 1973 e 2014. Pode-se observar um crescimento de aproximadamente 125% no consumo total de energia, desde a década de 70, e uma redução de 14,9% da participação do petróleo na matriz energética mundial, demonstrando a crescente demanda energética e a tendência mundial de diversificação das fontes primárias de energia, reduzindo a dependência do petróleo.

Figura III.1 - Matriz energética mundial em 1973 e 2015.



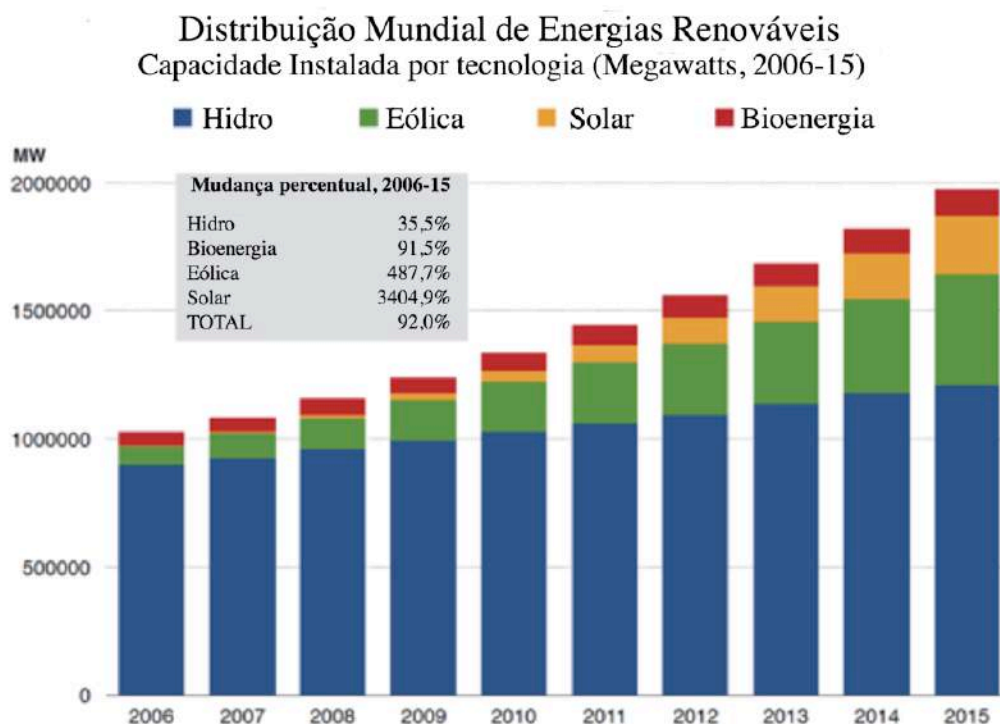
Fonte: Adaptado de AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (2016).

Essa diversificação da matriz energética juntamente com a procura pela autossuficiência em geração de energia é exatamente a nova ordem mundial. No

caso do esgotamento dos combustíveis fósseis, a solução parece ser a busca e desenvolvimento de alternativas fontes de energia que supram a demanda interna dos países. Segundo Ignatios (2006), um país só pode ser considerado totalmente autossuficiente quando tiver sob controle fontes primárias de geração de energia elétrica, térmica e veicular.

Tendo em mente a diversificação das fontes energéticas, um grande investimento tem ocorrido em pesquisas relacionadas à geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis. A Figura III.2 mostra a produção global de energia renovável e suas respectivas fontes. Como pode ser visto, de 2006 a 2015, a bioenergia cresceu em 91,5%, que pode ser considerado um aumento significativo na capacidade instalada.

Figura III.2 - Distribuição da energia renovável global por tecnologia.



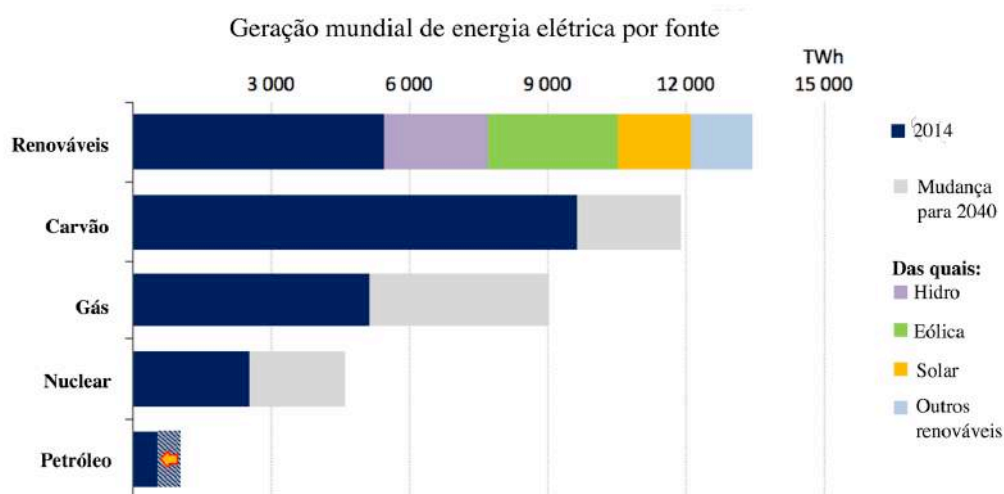
Fonte: Adaptado de AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS (2016).

No cenário da bioenergia, o Brasil é um dos pioneiros, colocando-se, segundo a Agência Internacional de Energia, como o país que mais utiliza biomassa na produção de energia, correspondendo a cerca de 16% do uso mundial, com uma

capacidade instalada de 11.250MW, o que se equivale a produção estimada para a Usina Belo Monte, de 11.233MW (BIOMASSA E BIOENERGIA, 2016).

Atualmente, a produção mundial de energia elétrica ainda é baseada, principalmente, na geração termoelétrica. Carvão mineral, nafta, petróleo e gás natural apresentam-se como os principais combustíveis utilizados nas usinas termoelétricas para produção de energia a partir da geração de calor proveniente da queima dos mesmos. Apesar do aumento da preocupação mundial quanto à redução das emissões, a Figura III.3 mostra que a produção de energia elétrica a partir de carvão mineral ultrapassa 9.000 TWh, tornando-se a principal fonte global. Em contrapartida, é previsto um crescimento exponencial na utilização de fontes energéticas renováveis até 2040, ultrapassando as estimativas referentes ao carvão mineral e reafirmando a tendência mundial de investimento em fontes energéticas alternativas.

Figura III.3 - Produção global de energia elétrica por fonte em 2014 e expectativa para 2040.



Fonte: Adaptado de AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (2015).

Com essa movimentação global em torno da utilização dos recursos naturais de forma sustentável, o investimento em fontes alternativas para geração de energia tem aumentando consideravelmente, resultando no desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia elétrica.



### III.2 Novas Fontes para Geração de Energia Elétrica

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas ao redor do mundo objetivando diversificar e reduzir o impacto ambiental das fontes energéticas atuais, culminando na utilização de recursos renováveis para produção de energia elétrica. Em 2003, a comissão europeia financiou a construção de seu primeiro parque eólico de grande escala, sendo a previsão para o final desta década de que a capacidade total atinja os milhares de megawatts, somente com as plantas localizadas nas costas europeias (HENDERSON, MORGAN, *et al.*, 2003).

Já no Brasil, o setor sucroalcooleiro teve uma iniciativa interessante, passando a aproveitar o bagaço e palha de cana de açúcar para produzir energia elétrica, utilizando a mesma para consumo próprio da usina, enquanto o excedente é vendido para o sistema elétrico nacional. Em 2010, a eletricidade disponibilizada para a rede elétrica foi capaz de sustentar o consumo anual equivalente a quase 5 milhões de residências (BIOMASSA E BIOENERGIA, 2016).

Além da produção energética proveniente de resíduos, do sol, do vento e de diversas outras fontes com tecnologias já bem estabelecidas, atualmente, tem-se discutido sobre uma nova fonte, a bioeletricidade, em que é aproveitado o metabolismo microbiano para produção de energia elétrica.

A bioeletricidade pode ser definida como a produção ou propagação de uma corrente elétrica em seres vivos. Apesar de no Brasil o conceito de bioeletricidade ser mais extenso, englobando cogeração de energia a partir do aproveitamento de resíduos para geração de vapor na indústria sucroalcooleira (CASTRO *et al.*, 2010), neste trabalho, o conceito utilizado será o mais reconhecido internacionalmente, sendo definido, a partir do termo em inglês “*bioelectricity*”, como: eletricidade gerada por um organismo vivo (COLLINGS ENGLISH DICTIONARY, 2017).

A partir desse conceito é que foram desenvolvidas as Células Combustíveis Microbianas, que vêm despertando interesse mundial atualmente. Essa tecnologia proporciona direta captação da energia química contida na matéria orgânica biodegradável para geração de energia na forma de eletricidade. A tecnologia baseia-se na natureza inerente do metabolismo microbiano de produção de energia pela transferência de elétrons provenientes de um substrato para um acceptor final

com maior potencial redox.

Em uma Célula Combustível Microbiana, microrganismos são estimulados a transferirem elétrons para um eletrodo, que, em seguida, direcionam-se a um circuito elétrico externo. Baseados nesse princípio, foram desenvolvidas diversas CCM que foram capazes de converter uma grande variedade de compostos orgânicos como glicose, acetato, incluindo compostos complexos, como águas residuais, em energia elétrica (RABAEY et al., 2006).

O interesse despertado no que diz respeito a CCM foi demonstrado por Pant et al (2010), que apresentaram dados da plataforma de busca *Scopus*, em que foi exibido um aumento de 59 vezes no número de artigos científicos publicados, quando comparados os anos de 1998 e 2009, utilizando-se “*Microbial Fuel Cells*” como palavra chave, sendo a maioria dos trabalhos provenientes da China e dos EUA. Já Marques (2014), utilizando a mesma palavra chave na plataforma “*Science Direct*”, observou um aumento no número de artigos publicados de aproximadamente 145% entre os anos de 2009 e 2013.

Esse considerável aumento reafirma o interesse e a potencialidade de aplicação de Células Combustíveis Microbianas nas mais diversas áreas. O investimento em alternativas renováveis para produção de energia elétrica tem impulsionado a pesquisa e desenvolvimento de novas configurações de CCM, assim como o aperfeiçoamento dos materiais utilizados e redução dos custos objetivando torná-las competitivas no mercado energético mundial.

### III.3 Histórico

O termo bioeletricidade foi primeiro evidenciado em um relato científico no final do século XVIII, quando Luigi Galvani observou e correlacionou seres vivos e eletricidade em um experimento no qual foi observada contração das pernas de rãs, quando submetidas a uma descarga de energia elétrica (RACHINSKI et al., 2010). Mais de 100 anos depois, em 1911, um professor de botânica da Universidade de Durham, no Reino Unido, chamado Michael C. Potter evidenciou que o crescimento de *Saccharomyces cerevisiae* com certas espécies de bactéria resulta na produção de energia elétrica, desenvolvendo um potencial eletroquímico

a partir de seu metabolismo (POTTER, 1911).

Em 1931, um pesquisador de Cambridge realizou um experimento semelhante, reavivando as ideias de Potter. Cohen descreveu um grupo de Células Combustíveis Microbianas capazes de produzir uma corrente elétrica de 2mA, com uma tensão de 35V (RACHINSKI et al., 2010).

Nas décadas seguintes, pouco se foi reportado sobre CCM e o assunto foi considerado apenas curiosidade científica. Até que por volta de 1960, durante a Guerra Fria, a corrida espacial fez com que a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) demonstrasse interesse em estudá-las. O objetivo era a produção de energia elétrica a partir da degradação de resíduos orgânicos gerados durante as viagens espaciais (RACHINSKI et al., 2010).

Em 1962, Rohrbrack utilizou *Clostridium butyricum* como catalisador em uma Célula Combustível Microbiana projetada por ele, para a geração de hidrogênio a partir da fermentação de glicose. Entretanto, o desenvolvimento de células fotovoltaicas como alternativas mais viáveis economicamente, trouxe o desinteresse pelas CCM. Segundo Rachinski et al. (2010), somente na década de 80, durante a crise do petróleo, é que retornaram mais expressivamente as pesquisas e desenvolvimento de novas Células Combustíveis Microbianas.

Até a década de 90, as CCM desenvolvidas precisavam de mediadores de elétrons para produção de um maior potencial eletroquímico. No entanto, a patente concedida a Kim et al. (1999) trouxe avanços significativos, com a produção de energia elétrica sem o uso de mediadores.

Em 2008, foi descrita a primeira utilização prática de Células Combustíveis Microbianas como uma fonte de energia viável, sendo uma alternativa para baterias. Foram aplicadas em boias meteorológicas que foram capazes de medir temperatura do ar e da água, pressão e umidade, operando no fundo de oceanos e gerando eletricidade *in situ* a partir do contato com a matéria orgânica marinha, durante longos períodos sem necessidade de manutenção (TENDER et al., 2008).

Mais recentemente, foram desenvolvidas Células Combustíveis Microbianas para diversas aplicações. Rabaey et al. (2006) utilizaram as CCM para tratamento de águas residuárias, demonstrando ser uma excelente técnica para a

remoção de sulfetos. Liu et al. (2004) foram capazes de reduzir em 80% a demanda química de oxigênio (DQO) no tratamento de esgoto doméstico, utilizando uma cultura de *Geobacter metallireducens* em uma Célula Combustível Microbiana.

CCM foram utilizadas por Cao et al (2009) para dessalinização da água. Como as técnicas existentes para dessalinização eram intensivas em energia e utilizava-se de membranas que operavam a altas pressões, foi demonstrado que as Células Combustíveis Microbianas foram capazes de remover até 90% do sal da água do mar, sem necessitar de adição de energia elétrica externa. Matéria orgânica foi usada como combustível e uma câmara intermediária foi criada entre o ânodo e o cátodo, onde ocorria a dessalinização entre duas membranas.

Progresso significativo foi feito de modo a obter um aumento da energia gerada pelas Células Combustíveis Microbianas, em sistemas que utilizam as mais variadas fontes de resíduos orgânicos como substrato para conversão em energia elétrica a partir do metabolismo de microrganismos. Entretanto, é necessária a otimização dos processos para que a produção de energia em larga escala seja viável (LOVLEY, 2006).

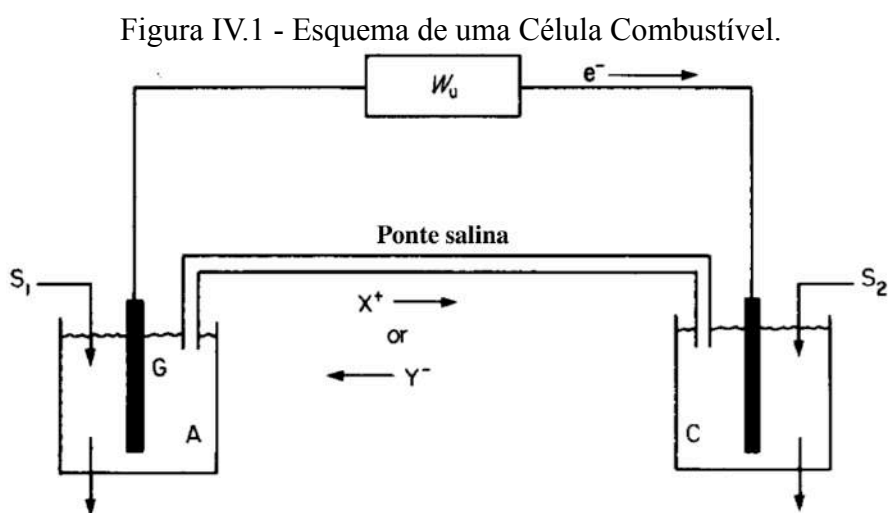
## IV Células Combustíveis

Células Combustíveis convertem energia química em energia elétrica com alta eficiência e baixa emissão de poluentes. A primeira Célula de Energia, como também é chamada no Brasil, foi desenvolvida há mais de 150 anos, porém, a tecnologia encontrou alguns entraves no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais em produtos industrialmente e economicamente viáveis (STEELE e HEINZEL, 2001).

Essas células são compostas por um ânodo, um cátodo, uma substância eletrolítica conectando ambos eletrodos e um circuito externo. Reagentes que atuam como fontes para as reações de transferência de elétrons, assim como catalisadores, são abastecidos aos eletrodos, proporcionando um aumento na taxa de reação (WINGARD et al., 1982).

Os eletrólitos utilizados podem variar, podendo tanto ser ácidos, fazendo com que íons de hidrogênio ( $H^+$ ) migrem do ânodo para o cátodo, como no caso do ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), quanto alcalinos, como é o caso do hidróxido de potássio (KOH), no qual os íons hidróxido ( $OH^-$ ) migram do cátodo para o ânodo.

A Figura IV.1 demonstra o funcionamento de uma Célula Combustível, como descrito, onde  $W_u$  representa o trabalho realizado; A, o ânodo; C, o cátodo; S1 e S2, os substratos;  $X^+$  e  $Y^-$ , os íons.



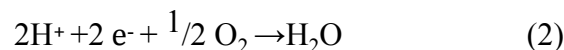
Fonte: Adaptado de WINGARD et al. (1982).

As Células Combustíveis são como baterias de funcionamento contínuo, onde um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio, sofre combustão eletroquímica a frio, produzindo uma corrente contínua. Dessa forma, ocorre a oxidação do hidrogênio a prótons no ânodo enquanto que, no eletrodo oposto, ocorre a redução de oxigênio, gás normalmente utilizado no cátodo (WENDT et al., 1999).

Considerando-se o hidrogênio como combustível utilizado, a reação anódica será a seguinte:



Enquanto isso, considerando-se o oxigênio como substrato catódico, a reação de redução será a seguinte:



Os eletrodos utilizados, por difusão gasosa, são condutores permeáveis aos combustíveis gasosos reagentes, sendo separados por um condutor iônico, capaz de transferir os prótons gerados, de forma que não haja mistura entre os gases. O hidrogênio, devido a sua alta reatividade, se constitui como o melhor combustível a ser utilizado, apresentando potenciais de circuito aberto entre 1,1V e 1,2V, para o sistema hidrogênio/oxigênio (WENDT et al., 1999).

As Células a Combustível classificam-se pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. A Tabela IV.1 mostra os diferentes tipos de Células Combustíveis existentes, assim como suas principais aplicações. Apesar de apresentarem uma alta eficiência, podendo chegar a 83%, as células do tipo alcalina (AFC) apresentam somente aplicação em viagens espaciais devido ao fato de necessitarem oxigênio e hidrogênio ultra puro. Já as de ácido fosfórico (PAFC) são as que possuem maior desenvolvimento tecnológico, apesar de apresentarem eficiência limitada pela corrosão (WENDT et al., 1999).

Tabela IV.1 - Tipos de Célula a Combustível e suas aplicações

<b>Tipo</b>	<b>Eletrólito (espécie transportada)</b>	<b>Faixa de Temp. (°C)</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Alcalina (AFC)</b>	KOH (OH <sup>-</sup> )	60-90	- Espaçonaves - Aplicações militares
<b>Membrana (PEMFC)</b>	Polímero: Nafion® (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80-90	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
<b>Ácido Fosfórico (PAFC)</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-200	- Unidades estacionárias (100kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/ calor
<b>Carbonatos Fundidos (MCFC)</b>	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650-700	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração de eletricidade/ calor
<b>Cerâmicas (SOFC)</b>	ZrO <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	800-900	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração de eletricidade/ calor

Fonte: Adaptado de WENDT et al. (1999).

Atualmente, o objetivo principal em relação às Células a Combustível é não depender de combustíveis a base de gases puros, mas sim de gás natural ou até metanol, para substrato anódico, enquanto que para o substrato catódico, a utilização de ar é preferível ao oxigênio puro (WENDT et al., 1999).

Apesar de serem potencialmente eficientes e estarem dentro da nova ordem mundial de diminuição de emissão de poluentes e desenvolvimento de novas tecnologias limpas, as Células Combustíveis ainda precisam solucionar alguns entraves para que possam realmente entrar competitivamente no mercado de energia elétrica. São poucos materiais que conseguem resistir a altas temperaturas para serem utilizados na construção das células e isso agrega no custo de um protótipo, que gira em torno de US\$3.000–10.000 por kW. Segundo Steele e Heinzl (2001), para que as células a combustível possam competir com as tecnologias atualmente estabelecidas, será necessária uma otimização dos combustíveis e materiais utilizados, incluindo o custo e a durabilidade dos mesmos.

## IV.1 Células Combustíveis Microbianas

Células Combustíveis Microbianas utilizam microrganismos como catalisadores que, através de seu metabolismo, são capazes de oxidar matéria orgânica e inorgânica, gerando uma corrente. Os elétrons produzidos por bactérias a partir de variados substratos são transferidos ao ânodo (terminal negativo) e então, deslocam-se para o cátodo (terminal positivo), ambos eletrodos conectados por um material condutor contendo um resistor. As CCM precisam que o substrato seja reabastecido continuamente ou intermitentemente. Caso contrário, o sistema é considerado uma biobateria (LOGAN et al., 2006).

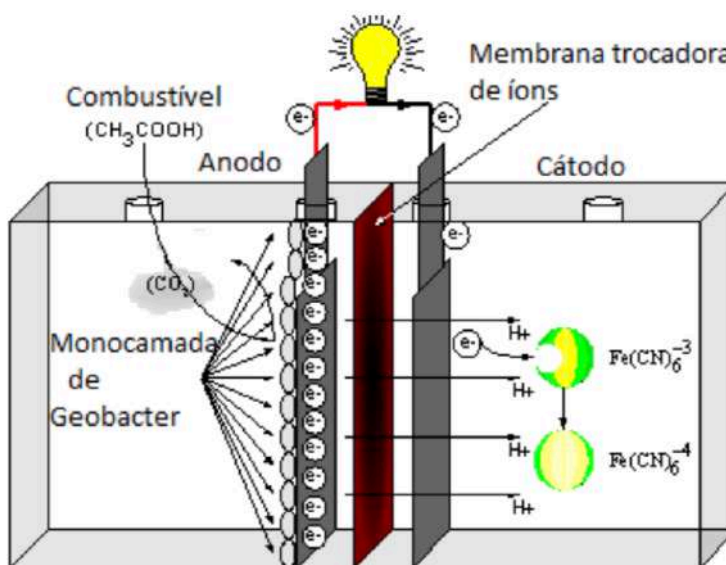
Em contrapartida às Células Combustíveis, em que hidrogênio é utilizado como substrato, nas Células Combustíveis Microbianas, não há necessidade de que os combustíveis sejam ativos eletroquimicamente, já que os microrganismos conseguem catalisar a liberação de elétrons da matéria orgânica e transferi-los para diversos mediadores que são eletroquimicamente ativos (LOVLEY, 2006).

Uma Célula Combustível Microbiana é composta tipicamente por compartimentos, também chamados de câmaras, anódicos e catódicos, separados por uma membrana catiônica. Os microrganismos localizam-se no ânodo, onde metabolizam os compostos orgânicos, que possuem o papel de doador de elétrons. Os elétrons gerados metabolicamente são transferidos para a superfície do ânodo e, então, migram para o cátodo pelo circuito elétrico. Já os prótons gerados pelo metabolismo da matéria orgânica migram pelo eletrólito até o compartimento catódico, atravessando a membrana semipermeável (CHATURVEDI e VERMA, 2016).

A Figura IV.2 demonstra um esquema de uma Célula Combustível Microbiana padrão. No sistema apresentado, uma cultura de *Geobacter* oxida o substrato utilizado no compartimento anódico, o acetato. Os elétrons são liberados no ânodo e migram para o cátodo pelo circuito demonstrado, gerando uma corrente elétrica. Então, os prótons liberados atravessam a membrana trocadora de íons em direção ao cátodo, onde o católito, ferricianeto, é então reduzido.



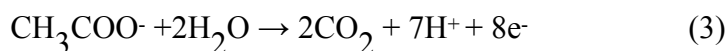
Figura IV.2 - Esquema simplificado de uma Célula Combustível Microbiana.



Fonte: LEHNEN (2004).

Portando, o funcionamento de uma Célula Combustível Microbiana assemelha-se ao de uma pilha eletroquímica, diferenciando-se pela forma com que os elétrons desejados são gerados, ou seja, através de uma sequência de reações metabólicas de microrganismos. Da mesma forma que em uma célula galvânica, as equações de oxidação e redução podem ser descritas como a seguir, onde considera-se o sistema apresentado na Figura IV.2.

Oxidação do acetato no compartimento anódico:



Redução do ferricianeto no compartimento catódico:



Segundo Lehen (2014), o desempenho do compartimento anódico depende intrinsecamente tanto da taxa metabólica do microrganismo e de sua natureza, quanto da taxa de transferência de elétrons do biofilme formado para o eletrodo. Portanto, a principal tarefa do microrganismo é a transformação do substrato inativo eletroquimicamente e a energia química contida no mesmo em uma forma acessível para oxidação resultando, assim, na conversão de energia química em

energia elétrica. Esse processo ocorre a partir de uma cascata de reações do catabolismo microbiano gerada a partir da energia liberada na degradação do substrato.

Em uma CCM, a câmara anódica, como apresentada na Figura IV.2, possui meio anaeróbio. A inexistência de oxigênio no meio permite que os elétrons provenientes da respiração celular dos microrganismos encontrem outro acceptor de elétrons, ou seja, o eletrodo ligado ao circuito elétrico. Essa conformação faz com que os elétrons gerados no metabolismo microbiano sejam transferidos para o eletrodo sólido, possibilitando o movimento ordenado dos mesmos e resultando na formação de uma corrente elétrica, gerando, por fim, uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, que pode ser convertida em energia elétrica.

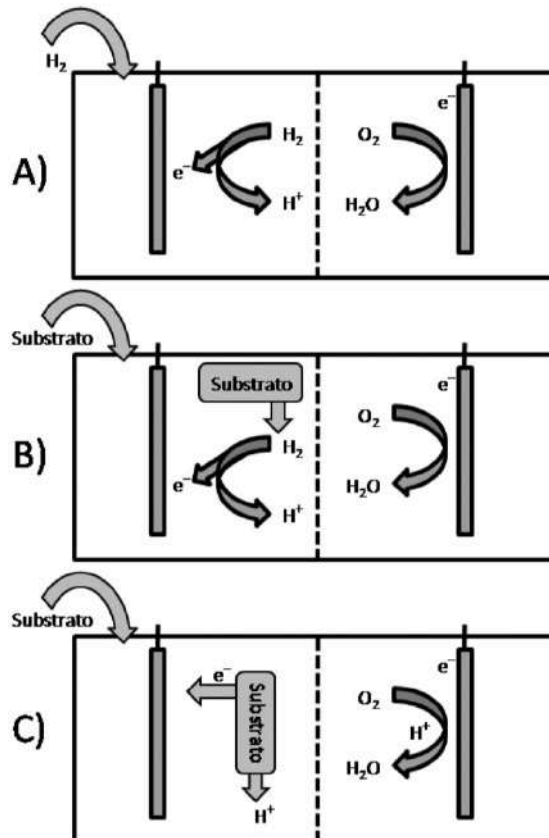
De acordo com Rabaey et al. (2003), o funcionamento de CCM depende exatamente dessa habilidade que bactérias possuem de transferir elétrons originados de seu metabolismo a um acceptor insolúvel. Quando em condições aeróbias, bactérias convertem substrato em dióxido de carbono, água, elétrons e prótons, utilizando o oxigênio como acceptor de elétrons. Entretanto, no caso de câmaras anódicas de Células Combustíveis Microbianas, devido ao meio anaeróbio, as bactérias utilizam como acceptor de elétrons o ânodo.

Células Combustíveis Microbianas são consideradas fontes limpas, confiáveis e eficientes como alternativa para geração de energia, utilizando métodos renováveis sem geração de nenhum subproduto tóxico. Recentemente, as CCM mostraram-se como uma potente tecnologia para recuperação e conversão *in situ* de energia química em eletricidade. (LOGAN *et al.*, 2006)

## IV.2 Princípios e Configurações de Células Combustíveis Microbianas

Três configurações básicas para biorreatores que podem ser distinguidos em CCM foram apresentadas por Rachinski et al. (2010), conforme a Figura IV.3.

Figura IV.3 - Configurações típicas de CCM.



(A) CCM de biorreator desacoplado. (B) CCM de biorreator acoplado. (C) CCM com transferência direta de elétrons. Fonte: Adaptado de RACHINSKI et al. (2010).

Na CCM de biorreator desacoplado, hidrogênio ou metano são produzidos por microrganismos, com subsequente recuperação em um biorreator separado prosseguido por uma Célula Combustível Química, que converte o gás hidrogênio em eletricidade e opera a altas temperaturas. Já na CCM de biorreator integrado, a produção microbiológica de hidrogênio e conversão do mesmo em eletricidade ocorre em apenas uma célula. Na CCM com transferência direta de elétrons, os elétrons liberados pelos microrganismos são transferidos diretamente para o ânodo, gerando eletricidade. Ainda existem as CCM com mediador para transferência de elétrons, em que os elétrons produzidos pelos microrganismos são transferidos para

o ânodo por meio de um “carregador” de elétrons, que funciona como mediador.

Além destas, são possíveis as mais variadas configurações para as CCM, podendo ser compostos por um ou dois compartimentos, com ou sem membrana semipermeável, utilizando diferentes substratos, tamanhos e materiais nos eletrodos, assim como utilizando culturas microbianas puras ou mistas. Adicionalmente, podem possuir os mais variados modelos, funcionando por batelada ou continuamente (LEHNEN, 2014).

Os sistemas das CCM são operados atuando sob diferentes condições de temperatura, pH, eletrodos, tamanhos de reator e tempos de operação (LOGAN et al., 2006). A Tabela IV.2 descreve os componentes básicos utilizados na construção de Células Combustíveis Microbianas, assim como os materiais mais comumente utilizados.

Tabela IV.2 - Componentes básicos de uma CCM

<b>Componentes</b>	<b>Materiais</b>	<b>Observações</b>
<b>Ânodo</b>	Grafite, feltro de grafite, papel carbono, tecido de carbono, Pt, negro de platina, carbono vítreo reticulado	Necessário
<b>Cátodo</b>	Grafite, feltro de grafite, papel carbono, tecido de carbono, Pt, negro de platina, carbono vítreo reticulado	Necessário
<b>Câmara Anódica</b>	® Vidro, policarbonato, Plexiglas (acrílico)	Necessário
<b>Câmara Catódica</b>	® Vidro, policarbonato, Plexiglas (acrílico)	Opcional
<b>Sistema de troca de prótons</b>	Membrana trocadora de prótons: Nafion®, Ultrex®, resina Poli(estireno-divinilbenzeno), ponte salina ou somente eletrólito	Necessário
<b>Catalisador</b>	Pt, negro de platina, MnO <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup> , polianilina, mediador de elétron imobilizando no ânodo	Opcional

Fonte: Adaptado de DU et al. (2007).

## IV.2.1 Componentes

### **Membrana**

A membrana é um dos componentes mais importantes na construção de uma Célula Combustível Microbiana. Ela separa fisicamente as câmaras catódica e anódica, permitindo o transporte de cátions para o cátodo. Os elétrons recuperados por microrganismos são transferidos para o cátodo por um circuito externo e, ao mesmo tempo, cátions migram pelo separador para o cátodo, onde são combinados com oxigênio e elétrons formando água e possibilitando a formação da corrente elétrica.

Membranas são amplamente utilizadas em Células Combustíveis Microbianas de duas câmaras, possibilitando a transferência de íons entre o ânodo e o cátodo. Os mais variados fatores afetam o custo e eficiência em CCM, entretanto, a utilização de membranas trocadoras de íons pode ser considerada um dos fatores limitantes para sua aplicação em escala real (KIM et al., 2007; XU et al., 2012).

Existem três principais tipos de membrana: trocadora de cátions (CMI), trocadora de ânions (AMI) e bipolares, que são constituídas de uma membrana de troca de cátions e uma membrana de troca de ânions. Essas membranas precisam ser permeáveis para que ocorra a transferência de prótons, porém, elas devem servir de barreira para evitar a transferência de outras espécies entre as câmaras, reduzindo o indesejável fluxo de substrato e oxigênio entre ânodo e cátodo, e aumentando a eficiência coulômbica. Até em CCM de compartimento único, membranas podem ser utilizadas para isolar o catalisador do cátodo (LIU e LOGAN, 2004).

A membrana trocadora de prótons, também conhecida como PEM (*Próton Exchange Membrane*), configura-se como o separador mais utilizado em CCM devido à maior condutividade apresentada para cátions e a sua resistência interna relativamente baixa, quando comparada a outros tipos de membranas separadoras, como membrana de ultrafiltração, de troca aniônica, entre outras (KIM et al., 2007).

As principais desvantagens da utilização de membranas são o alto custo e a redução da eficiência. A membrana Nafion, trocadora de cátions, configura-se como a mais utilizada atualmente, devido a propriedades como: estabilidade térmica, resistência a corrosão e resistência mecânica. Entretanto, seu alto custo impossibilita a sua utilização no tratamento de águas residuárias em larga escala, por exemplo (LOGAN, 2008).

O efeito adverso do uso de membranas no desempenho das CCM é resultante do aumento da resistência interna. Se a difusividade efetiva dos prótons ou espécies químicas que carregam os prótons são reduzidas pela presença da membrana, então, a resistência interna aumenta e, conseqüentemente, a geração de energia será diminuída (LOGAN, 2008).

A resistência interna da membrana contribui com a maior parte da resistência total de uma CCM, que consiste na resistência do cátodo, ânodo, eletrólito e membrana. Portanto, a resistência interna da membrana deve ser a mais baixa possível, gerando um aumento na corrente e potência produzidas. Apesar de possuírem baixa resistência interna, quando comparadas a membranas não porosas, as membranas porosas não são apropriadas para utilização como separadores em CCM, já que elas permitem a troca de oxigênio e substratos entre ânodo e cátodo, diminuindo a eficiência da célula. Geralmente, são utilizadas membranas condutoras, que favorecem o transporte de íons pela membrana (LEONG et al., 2013).

A difusão de oxigênio do cátodo para a câmara anaeróbia catódica afeta diretamente a performance das CCM. Como o oxigênio é um aceptor de elétrons mais favorável, ele compete com o eletrodo, reduzindo a eficiência da Célula Combustível Microbiana. Apesar da difusão de oxigênio não causar efeito permanente nas CCM, atualmente, não existem membranas que a previnam completamente. A única forma de eliminar esse impacto negativo é a utilização de espécies reativas de oxigênio na câmara anódica, com a cisteína, que reage com  $O_2$ , formando cistina (LOGAN et al., 2005).

O substrato também pode difundir pela membrana da câmara anaeróbia para a câmara aeróbia durante a operação de Células Combustíveis Microbianas,

ocorrendo na direção oposta da difusão de oxigênio. Com a difusão na câmara catódica, os substratos são oxidados na superfície do cátodo por bactérias aeróbias, produzindo elétrons extras para a reação de redução do oxigênio, criando um curto circuito interno em CCM e reduzindo sua eficiência ao longo do tempo (HOU et al., 2011).

Esse deslocamento de substrato pode causar a formação de um biofilme de bactérias aeróbias no cátodo, sendo geralmente conhecido como *biofouling* da superfície do cátodo. Esse biofilme causa um aumento da potência gerada pelas CCM no começo da operação por causa da presença dos elétrons gerados por bactérias aeróbias, porém, a potência cai gradualmente, quando operadas por um longo período de tempo, pois o aumento da espessura do biofilme reduz a difusão de oxigênio para o cátodo, além de diminuir a superfície de contato disponível para as reações de redução do oxigênio. Portanto, a difusão de substrato no cátodo deve ser evitada para garantir continuidade na geração de potência a longo prazo. (LEONG et al., 2013).

O *biofouling* da membrana ocorre, geralmente, na superfície voltada para o ânodo, pela fixação de bactérias e substratos orgânicos que formam o biofilme. A difusão de oxigênio pode acabar por adicionar, também, bactérias aeróbias a membrana, formando uma barreira física para a transferência de prótons da câmara anódica para a câmara catódica, o que aumenta o gradiente de pH entre elas e a resistência da CCM, reduzindo o desempenho da mesma (LEONG et al., 2013).

Adicionalmente, quando ocorre o *fouling* da membrana, ela precisa ser recuperada ou trocada por uma nova para garantir a produção de energia. Entretanto, o alto custo de membranas é uma grande barreira, especialmente para o aumento de escala do processo, assim como para aplicações práticas de CCM no futuro. Portanto, o *biofouling* não só diminui a performance de Células Combustíveis Microbianas, como também aumenta, consideravelmente, o custo operacional do processo (XU et al., 2012).

A Tabela IV.3 compara diferentes tipos de membrana e o seus desempenhos em diversas CCM. Apesar da grande quantidade de pesquisas para o desenvolvimento de novas membranas, que apresentem um custo menor e não

interfiram tanto negativamente na eficiência de CCM, diversos pesquisadores defendem que a utilização de membranas inviabiliza a implantação do processo em maior escala.

Logan (2008) defende que são necessárias mais pesquisas sobre Células Combustíveis Microbianas que não possuam membranas trocadoras de íons. Entretanto, a operação de CCM sem membrana não mostrou-se ideal em operações de longo prazo, devido à elevada difusão de oxigênio e substrato ocorrida na mesma, diminuindo drasticamente a performance das CCM (LIU e LOGAN, 2004; LEONG et al., 2013).



Tabela IV.3 - Comparação do desempenho de diferentes tipos de membranas utilizadas em CCM.

<b>Tipos de membrana</b>	<b>Desempenho/resultado</b>	<b>Referência</b>
<b>Membrana de microfiltração (MF), PEM e ausência de membrana</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Baixa resistência interna da membrana MF (248 <math>\Omega</math>), em relação à PEM (672<math>\Omega</math>), produziu maiores valores de tensão de saída (0,59 V) e densidade de potência (214mW/m<sup>2</sup>) entre as membranas testadas.</li> <li>A membrana de microfiltração apresentou maior remoção de DQO (9.6<math>\pm</math>2,4%) que a membrana Nafion® (9.2<math>\pm</math>1,0%).</li> </ul>	SUN et al. (2009)
<b>Cilindro de barro e membrana Nafion® 117</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cilindro de barro com uma resistência interna (69<math>\Omega</math>) inferior à membrana Nafion® (96<math>\Omega</math>), conseqüentemente, apresentando maior taxa de transferência de prótons.</li> <li>O cilindro de barro apresentou potencial em circuito aberto de 715 mV, poder geração de 48,30 mW/m<sup>2</sup> e eficiência de remoção de DQO de 81.8<math>\pm</math>1.8%. A Membrana Nafion® apresentou potencial em circuito aberto de 655 mV, densidade de potência de 28,27 mW/m<sup>2</sup>, e eficiência de remoção de DQO de 79.4<math>\pm</math>2.2%.</li> </ul>	JANA, BEHERA e GHANGRE KAR (2010)
<b>Pote de barro, membrana Nafion® 117</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pote de barro com menor resistência interna, facilitando a transferência de prótons.</li> <li>Tensão produzida de 0,772 V, densidade de potência máxima de 50 mW/m<sup>2</sup> e eficiência de remoção de DQO (96,5%).</li> </ul>	BEHERA et al. (2010)
<b>Membrana de microfiltração de acetato de celulose (CAMF) e membrana Nafion® 117</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Membrana CAMF tem resistência interna quase semelhante (263 <math>\Omega</math>) à da membrana Nafion® (267<math>\Omega</math>).</li> <li>Densidade de potência máxima da membrana CAMF (0.831<math>\pm</math>0.016 W/m<sup>2</sup>) foi apenas ligeiramente inferior à da membrana Nafion® (0.8727<math>\pm</math>0.021W/m<sup>2</sup>).</li> <li>Fluxo de oxigênio foi maior do cátodo para a câmara do ânodo através da utilização da membrana CAMF.</li> </ul>	TANG et al. (2010)
<b>Selemion HSF, Nafion® 117, membrana de politetrafluoroetileno (PTFE)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Membrana Selemion com menor resistência interna (1082<math>\pm</math>193 <math>\Omega</math>) e difusividade de oxigênio (0,08 cm<sup>2</sup>/s), apresentando a maior potência gerada.</li> <li>Custo da Selemion (US\$ 400/m<sup>2</sup>) é menor do que da membrana Nafion® (US\$1500/m<sup>2</sup>).</li> </ul>	LEFEBVRE et al. (2011)
<b>Membrana de ultrafiltração (UFM-1 K, UFM-5 K, UFM-10 K), membrana de microfiltração e membrana Nafion® 117</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>UFM-10K apresentou a maior resistência interna (713 <math>\Omega</math>) e produziu a menor potencia gerada (54 mW/m<sup>2</sup>).</li> <li>UFM-1K produziu a maior densidade de potência (324 mW/m<sup>2</sup>)</li> </ul>	HOU, SUN e HU (2011)
<b>Membrana de ultrafiltração (UF) e membrana Nafion® 117</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Densidade potência máxima pela membrana ultrafiltração (53,5 mW/m<sup>2</sup>), ligeiramente inferior à Membrana Nafion® (55,7 mW / m<sup>2</sup>).</li> <li>Não ocorreram problemas de diferença de pH ao utilizar-se de uma membrana de ultrafiltração (UF).</li> </ul>	KIM et al. (2012)

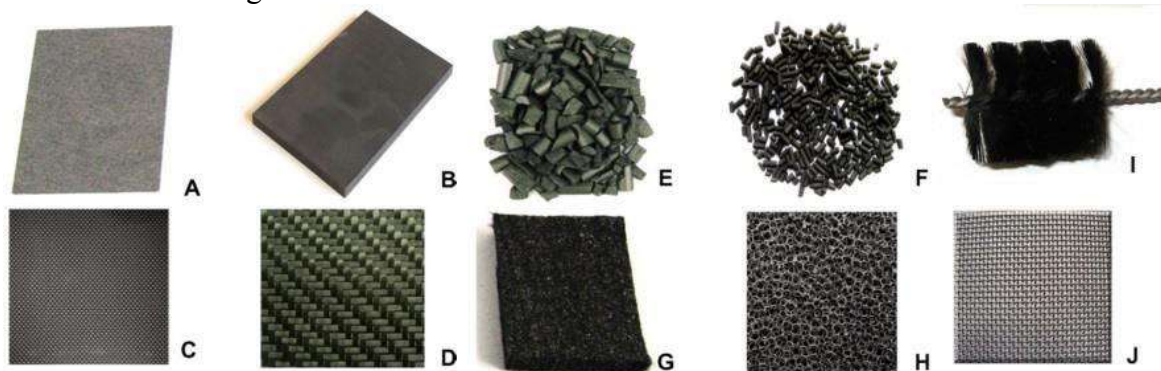
## Eletrodos

Os eletrodos são componentes que interferem diretamente na performance de Células Combustíveis Microbianas. O design de novos eletrodos foi considerado por Rabaey et al. (2010) o maior desafio para tornar CCM uma tecnologia economicamente viável com o aumento de escala.

Os eletrodos precisam ser constituídos de materiais estáveis quimicamente, biocompatíveis e condutíveis. Os materiais que melhor conseguem reunir as propriedades descritas são os compostos de carbono, tais como: grafite (grânulos, varetas e placas), materiais fibrosos (tecido, feltro, fibras, papel e espuma) e carbono vítreo reticulado (LOGAN et al., 2006).

Além disso, resistência mecânica e baixo custo também são características desejadas, o que faz com que, atualmente, os materiais mais utilizados sejam compostos de carbono ou metais não corrosivos, mostrados na Figura IV.4.

Figura IV.4 - Materiais utilizados em eletrodos nas CCM.



(A) Papel carbono, (B) Placa de grafite, (C) Tecido de carbono, (D) Malha de carbono, (E) Grafite granulado, (F) Carbono ativado granulado, (G) Feltro de carbono, (H) Carbono vitrificado reticular, (I) Escova de carbono, (J) Malha de aço inoxidável. Fonte: Adaptado de WEI et al. (2011).

A despeito da alta condutividade elétrica apresentada, grande parte dos pesquisadores evitam a utilização de materiais metálicos no ânodo, já que metais são mais corrosíveis, podendo aumentar a toxicidade do meio, limitando o crescimento dos microrganismos em CCM (LOPES e JOHN, 2013). Além disso, a superfície lisa apresentada por eletrodos metálicos não facilita a aderência de microrganismos. Até o

presente momento, somente aço inoxidável e titânio foram qualificados como materiais comumente utilizados em ânodos (WEI et al., 2011).

Wei et al. (2011) classificaram os materiais derivados de carbono em três grupos distintos: estrutura plana (placas, papel carbono, tecido de carbono ou folhas de grafite), estrutura embalada (carbono granular ou grafite) e estrutura em escova (escova de grafite). Quanto maior for a área superficial disponível no eletrodo, maior será o potencial elétrico produzido pelos microrganismos. Chaudhuri e Lovley (2003) observaram que o material com maior área superficial constatada foi feltro de carbono, seguido pela espuma de carbono, possuindo as varetas de grafite, a menor área disponível para o microrganismo utilizado no experimento, bactéria da espécie *Rhodospirillum rubrum*.

Sabe-se que o tipo de microrganismo e sua concentração no ânodo influenciam significativamente a densidade de potência produzida. Portanto, uma boa configuração para o eletrodo anódico deve fornecer a maior área superficial possível para garantir a produção eficiente de corrente elétrica. Adicionalmente, bioeletrodos precisam possuir propriedades essenciais para uma alta atividade biocatalítica, como alta rugosidade, boa biocompatibilidade e eficiente transferência de elétrons entre bactéria e a superfície do eletrodo (WEI et al., 2011).

Já o eletrodo catódico deve possuir as mesmas características do anódico, entretanto, não precisa ser propício ao crescimento microbiano, já que raramente são utilizadas bactérias no mesmo. A principal diferença é que no cátodo podem ser utilizados alguns materiais catalisadores para redução de oxigênio, como a platina, não sendo, entretanto, necessários para o funcionamento da CCM. Pode-se adicionar ferricianeto, por exemplo, que desempenhará papel semelhante ao catalisador (LOGAN, 2008).

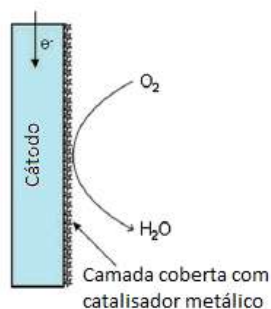
Para aumento de aderência bacteriana e da transferência de elétrons, a modificação da superfície do eletrodo tem se tornado um novo tópico de interesse na pesquisa de materiais para construção de CCM. Como mencionado anteriormente, as propriedades superficiais dos eletrodos anódicos interferem diretamente na aderência microbiana. Por isso, a modificação do ânodo utilizando-se diferentes materiais tem aparecido como uma estratégia de sucesso no aumento da potência produzida em trabalhos sobre CCM. Essas modificações incluem: tratamentos físico-químicos da superfície, como tratamento com ácido sulfúrico (SCOTT, 2007); adição de revestimentos altamente condutivos e

eletroativos, como nanotubos de carbono (SUN et al., 2010) e utilização de compósitos de metal-grafite (LOWY et al., 2006).

## Catalisador

A performance do cátodo é um importante fator no desempenho geral de Células Combustíveis Microbianas. No compartimento catódico, um acceptor de elétrons, normalmente o oxigênio, é reduzido a partir da combinação dos prótons e elétrons produzidos no compartimento anódico. Entretanto, a redução do oxigênio é de cinética lenta em CCM, motivando o desenvolvimento de novas estruturas catódicas, assim como cátodos revestidos com catalisadores metálicos, como mostra a Figura IV.5.

Figura IV.5 - Eletrodo revestido com catalisador metálico.



Fonte: LEHNEN (2014).

Platina é comumente utilizada como catalisador, mesmo possuindo custo elevado. Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ferrocianeto ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) também podem ser utilizados como catalisadores, já que são mediadores de elétrons. Além disso, pode-se eliminar a necessidade de utilização de catalisadores artificiais através da fixação de microrganismos que auxiliem a redução de oxigênio à superfície do cátodo, criando-se um biocátodo (WEI et al., 2011).

A performance do cátodo pode ser melhorada ainda mais se os catalisadores de platina fossem mais efetivos à temperatura ambiente, se a resistência interna do reator fosse reduzida ou se oxidantes mais efetivos que o oxigênio forem utilizados, como é o caso do ferricianeto (CHENG et al., 2006). Oh et al. (2004) descobriram que a potência máxima atingida utilizando-se ferricianeto como oxidante na câmara catódica foi de 50% a

80% maior que quando foi utilizado oxigênio dissolvido com platina. Entretanto, como ferrocianeto é consumido durante a operação, ele possui a desvantagem de ter de ser substituído depois que for reduzido, enquanto que sistemas que utilizam oxigênio podem ser operados continuamente.

#### IV.2.3 Substratos e Microrganismos Utilizados

Em Células Combustíveis Microbianas, o substrato é considerado um fator chave para produção eficiente de energia elétrica (LIU et al., 2009). Uma gama de substratos pode ser utilizada, variando entre compostos puros até complexas misturas orgânicas, como águas residuárias.

Acetato e glicose são os substratos mais utilizados para operações básicas de CCM e geração de energia elétrica. Apesar das misturas orgânicas complexas auxiliarem no estabelecimento de uma comunidade microbiana mais diversa e eletroquimicamente ativa em Células Combustíveis Microbianas, substratos simples são mais facilmente biodegradáveis, sendo, portanto, considerados apropriados para geração imediata de energia (DAS e MANGWANI, 2010).

A grande diversidade de materiais lignocelulósicos proveniente de resíduos agrícolas faz com que eles sejam considerados como uma matéria-prima promissora para produção de energia elétrica em CCM (CATAL et al., 2008). Entretanto, a biomassa lignocelulósica não pode ser utilizada diretamente pelos microrganismos, pois precisa ser convertida previamente em monossacarídeos ou outros compostos de baixo peso molecular por meio da hidrólise da fibra lignocelulósica.

Águas residuárias da indústria cervejeira também se apresentam como um excelente substrato para produção de energia em Células Combustíveis Microbianas. Isso ocorre, principalmente, devido à composição da matéria orgânica, que promove crescimento microbiano, possuindo baixa concentração de substâncias inibidoras como a amônia, por exemplo, que está presente em esgoto doméstico (PANT et al., 2010).

A Tabela IV.4 lista diversos substratos que vêm sendo utilizados em CCM pelos pesquisadores. É difícil a comparação pela literatura da performance de Células Combustíveis Microbianas pois são envolvidas diferentes condições de operação, área

superficial para crescimento microbiano, tipos de eletrodos e microrganismos envolvidos. Entretanto, pode-se observar que, apesar do acetato e glicose serem mais utilizados nas pesquisas pioneiras, nos dias atuais, os mais variados substratos são estudados, objetivando, por um lado, o reaproveitamento de biomassa e tratamento de resíduos industriais para a produção sustentável de energia elétrica, e por outro, a melhoria do desempenho de CCM.

Tabela IV.4 - Substratos utilizados em CCM.

<b>Substrato</b>	<b>Concentração</b>	<b>Inóculo</b>	<b>Tipo de CCM</b>	<b>Densidade de corrente máxima (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Acetato</b>	1 g/L	Bactéria pré-aclimatada de CCM	CCM cúbica, eletrodos de fibra de carbono	0,8	LOGAN et al. (2007)
<b>Glicose</b>	6,7mM	Cultura mista de bactérias	CCM de compartimento único (12mL), tecido de carbono como eletrodos	0,7	CATAL et al. (2008)
<b>Efluente da indústria cervejeira</b>	2240 mg/L	Efluente da indústria cervejeira	CCM de compartimento único (12mL), tecido de carbono como eletrodos, cátodo contendo Pt	0,2	FENG et al. (2008)
<b>Efluente da indústria de chocolate</b>	1459 mg/L DQO	Lodo ativado	CCM de dois compartimentos, varetas de grafite como eletrodos	0,302	PATIL et al. (2009)
<b>Efluente de processamento de alimentos</b>	1672 mg/L DQO	Lodo anaeróbio	CCM de dois compartimentos, eletrodos de papel carbono (22,5 cm <sup>2</sup> )	0,05	OH e LOGAN (2005)
<b>Efluente de reciclagem de papel</b>	2,452 g/L	Efluente de reciclagem de papel diluído	CCM de um compartimento (28 mL) com eletrodos de escova de grafite	0,25	HUANG e LOGAN (2008)
<b>Esgoto doméstico</b>	600 mg/L	Lodo anaeróbio	CCM de dois compartimentos, eletrodos de grafite (50 cm <sup>2</sup> )	0,06	WANG et al. (2009)

Fonte: Adaptado de PANT et al. (2010).

A seleção do consórcio bacteriano de alto desempenho, seja cultura pura ou mista, tem se mostrado de importância crucial no desenvolvimento de Células Combustíveis Microbianas, já que os microrganismos atuam como catalisadores na transferência de

elétrons do substrato para o ânodo (RACHINSKI et al., 2010).

Microrganismos que são capazes de realizar transferência extracelular de elétrons são definidos como exoeletrogênicos. Diversos estudos utilizando culturas puras de bactérias confirmaram que uma grande diversidade de bactérias em biofilmes anódicos conseguem gerar corrente elétrica. Logan (2009) verificou a geração de corrente elétrica para quatro das cinco classes de Proteobacteria, assim como para os filos Firmicutes e Acidobacteria (LOGAN, 2009).

Algumas espécies microbianas identificadas em Células Combustíveis Microbianas desenvolvidas em laboratório são: *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*, *Rhodospirillum rubrum* e *Shewanella putrefaciens*, sendo normalmente encontradas em esgotos e sedimentos fluviais ou marinhos (DAS e MAGWANI, 2010). Foi observado o uso em CCM de culturas puras de bactérias como *Geobacter sulfurreducens* ou *Rhodospirillum rubrum*, no entanto, a utilização de culturas mistas presentes em lodos de tratamento de esgoto também foi citado como material biológico eficiente. Os microrganismos mais comumente utilizados e seus respectivos modos de operação são listados na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 - Microrganismos utilizados em CCM.

Microrganismo	Modo de Operação
<i>Actinobacillus succinogenes</i>	Requer mediador exógeno
<i>Erwinia dissolvens</i>	CCM com mediador
<i>Proteus mirabilis</i>	CCM com mediador
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Com mediadores exógenos
<i>Shewanella oneidensis</i>	Com mediadores exógenos
<i>Streptococcus lactis</i>	Com mediadores
<i>Aeromonas hydrophila</i>	CCM sem mediador
<i>Geobacter metallireducens</i>	CCM sem mediador
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	CCM sem mediador
<i>Rhodospirillum rubrum</i>	CCM sem mediador
<i>Shewanella putrefaciens</i>	CCM sem mediador; mediador exógeno melhora produção de eletricidade.
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Com mediador

Fonte: Adaptado de DAS e MAGWANI (2010).



Apesar de existirem várias configurações de CCM que exploram a tendência metabólica de determinadas espécies ou cepas de gerarem eletricidade, geralmente, culturas microbianas mistas são mais utilizadas para digestão anaeróbia de substratos, já que permitem utilização mais ampla de uma gama de substratos. Substratos com alta concentração de matéria orgânica, como sedimentos marinhos, águas residuárias e lodo ativado, são ricas fontes de microrganismos que podem ser utilizados em uma unidade catalítica de uma CCM (DAS e MANGWANI, 2010).

As maiores densidades de potência em CCM são quase sempre produzidas pela inoculação do ânodo com uma rica e diversificada fonte de microrganismos, como as provenientes de águas residuárias e lodo. As densidades de potência produzidas por culturas mistas ou puras são geralmente mais dependentes do formato do reator, espaçamento dos eletrodos e eletrólitos utilizados do que do microrganismo empregados. Portanto, para que possam ser comparadas diferentes cepas microbianas, é necessário reduzir a resistência interna do reator a mínima possível. Utilizando-se uma CCM com câmara de compartimento único com baixa resistência interna, Logan (2009) mostrou que um rico consórcio de microrganismos produziu um potência 22% maior quando comparado com uma cultura pura de *Geobacter sulfurreducens*.

O estudo da formação e composição do biofilme também se mostra como sendo um importante fator que interfere na eficiência de Células Combustíveis Microbianas. O biofilme é uma matriz polimérica de aspecto gelatinoso e compacto que se adere a uma superfície sólida, no caso de CCM, o eletrodo. São essencialmente constituídos por microrganismos, substâncias extracelulares excretadas pelos mesmos e água (O'TOOLE et al., 2000).

Malvankar et al. (2012) realizaram medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e observaram que uma maior condutividade do biofilme reduz a resistência ao fluxo de elétrons através do mesmo. Os resultados demonstraram que uso de um biofilme com maior condutividade associada se apresenta como uma alternativa para aumentar a eficiência da CCM, apesar da condutividade do biofilme não ser o único fator limitante na produção líquida de corrente.

São diversos os microrganismos e substratos utilizados em CCM atualmente, entretanto, a descoberta de novas cepas pode aproximar, mais ainda, a tecnologia da

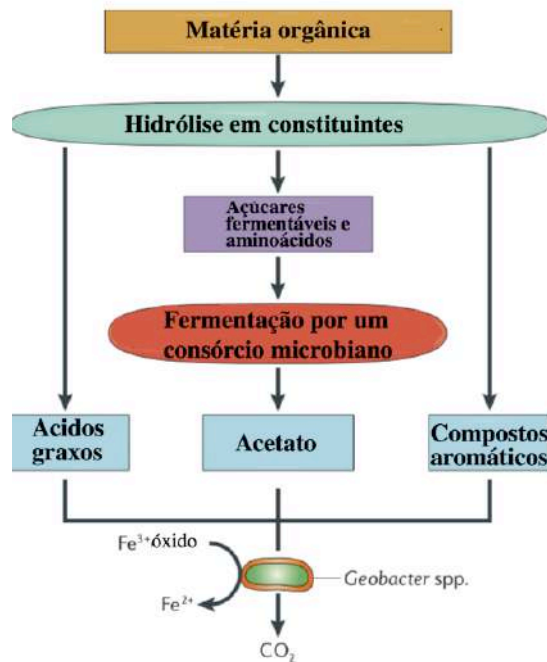
produção em larga escala. A complexidade dos substratos e os efeitos do biofilme se relacionam diretamente com a eficiência na produção de energia elétrica, porém, ainda é necessário um maior estudo sobre os mecanismos utilizados pelos microrganismos para transferência eletrônica e as diferentes configurações de CCM, que também afetam a densidade de potência produzida.

#### IV.2.4 Mecanismo para Transferência de Elétrons

Seres vivos necessitam de energia para a manutenção de seu metabolismo. Através da respiração celular aeróbia e de um mecanismo chamado fosforilação oxidativa, organismos heterotróficos são capazes de produzir Adenosina Trifosfato (ATP), uma molécula formada por ligações de alta energia. Nesse processo, substratos são oxidados e os elétrons são armazenados na forma de coenzimas reduzidas, como Nicotinamida Adenina Nucleotídeo (NADH). Então, os elétrons são transferidos através da cadeia transportadora de elétrons ao acceptor final que, no caso, é o oxigênio, enquanto que, paralelamente, são formadas as moléculas de ATP. Se o oxigênio não estiver disponível no meio, ou seja, se o processo ocorre sob anaerobiose, os aceptores finais de elétrons passam a ser outras moléculas como, nitratos, íons de ferro, sulfatos, entre outros.

A Figura IV.6 mostra um esquema geral do caminho para a oxidação anaeróbia de matéria orgânica por uma *Geobacter*, utilizando-se óxido de ferro (III) como acceptor final de elétrons.

Figura IV.6 - Oxidação de matéria orgânica em bactérias.



Fonte: Adaptado de LOVLEY (2006).

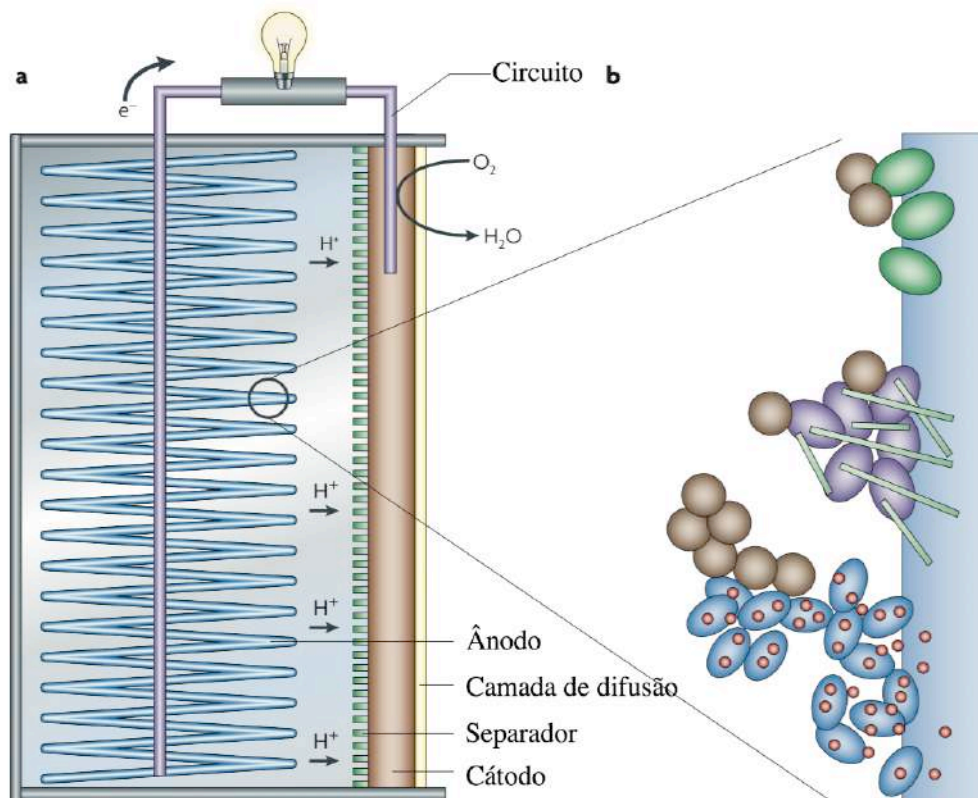
O mecanismo de transferência de elétrons no ânodo em Células Combustíveis Microbianas é um fator chave no entendimento do funcionamento das mesmas. Inicialmente, foi descoberto que microrganismos transferem elétrons através de dois sistemas de transporte que consistem da transferência direta de elétrons a partir de componentes presentes na matriz extracelular de bactérias ou com o auxílio de mediadores dissolvidos na solução anódica.

Entretanto, trabalhos subsequentes revelaram um terceiro mecanismo. Foi evidenciado que algumas bactérias são capazes de sintetizar apêndices capazes de transferir corrente elétrica, chamados de nanofios. Pesquisas indicaram que *Pelotomaculum thermopropionicum*, uma bactéria fermentativa, consegue se ligar a *Methanothermobacter thermautotrophicus* por um apêndice condutor, o que forneceu a primeira evidência direta de transferência de elétrons interespecies (GORBY et al., 2006). Recentemente, foi mostrado que nanofios produzidos por *Shewanella oneidensis* possuem propriedades de transporte elétrico ao longo de seu comprimento (LOGAN, 2009).

A Figura IV.7 mostra uma Célula Combustível Microbiana e os mecanismos de transferência de elétrons: direta, com intermédio de mediadores e com nanofios. No

esquema, a CCM contém um eletrodo de fibra de carbono que atua como ânodo, servindo de superfície para o crescimento bacteriano, além de um cátodo de tecido de carbono. Diferentes tipos de microrganismos estão presentes no biofilme, incluindo exoeletrogênicos que transferem os elétrons pelo contato direto com o ânodo (verde), que produzem nanofios (roxo) e que utilizam mediadores (azul). Outras bactérias não exoeletrogênicas, que sobrevivem de produtos produzidos por outras bactérias do biofilme ou que possivelmente utilizam mediadores ou nanofios produzidos por outros microrganismos, também são apresentadas (marrom).

Figura IV.7 - Engenharia de uma CCM.



Fonte: Adaptado de LOGAN (2009).

Na CCM, o compartimento anódico não apresenta oxigênio. Havendo ânodo disponível que possua o potencial de redução maior do que o potencial de redução do acceptor de elétrons presente no meio, o microrganismo terá maior ganho energético com a transferência direta de elétrons para o ânodo e, assim, o eletrodo passa a atuar como acceptor final de elétrons (RABAEY et al., 2003).

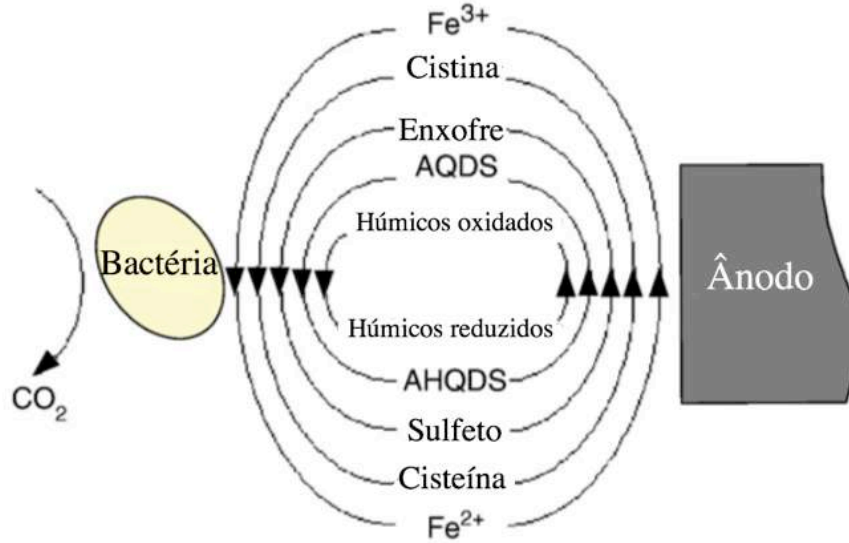
Outra forma de transferência de elétrons para o ânodo é através dos mediadores de elétrons. Os mediadores na forma oxidada penetram na membrana celular microbiana, onde interagem com agentes redutores presentes no meio intracelular (NADH ou NADPH), e são reduzidos, capturando elétrons. Então, os mediadores no estado reduzidos permeiam pela membrana e transportam os elétrons até a superfície do ânodo, onde os mediadores retornam ao estado oxidado, transferindo, assim, os elétrons para o eletrodo (IEROPOULOS et al., 2005).

Segundo Ieropoulos et al. (2005), bons mediadores devem ser capazes de capturar os elétrons na cadeia de transporte de elétrons, ser permeáveis à membrana celular, possuir uma alta taxa de reação com o eletrodo, possuir uma boa solubilidade e apresentar baixo custo.

O gênero *Geobacter* pertence ao grupo de bactérias capazes de produzir energia na forma de ATP durante a redução de óxidos metálicos em condições anaeróbias. Os elétrons são transferidos pelo contato direto entre o microrganismo redutor de metais e o acceptor final de elétrons, no caso,  $Fe_2O_3$ . A reação anódica em CCM desprovidas de mediadores é similar ao processo que utiliza mediadores, só que, neste caso, o ânodo passa a atuar como receptor final de elétrons no lugar dos óxidos metálicos (DU et al., 2007).

A Figura IV.8 ilustra diversos compostos químicos utilizados por microrganismos como mediadores no transporte de elétrons da matriz intracelular até o ânodo, o acceptor final de elétrons.

Figura IV.8 - Modelo para diversos componentes que atuam como mediadores entre microrganismos exoeletrogênicos e o eletrodo.



Fonte: Adaptado de DU et al. (2007).

Os mediadores utilizados pelos microrganismos podem ser artificiais e, neste caso, devem ser adicionados ao meio. Alguns exemplos desses mediadores são: vermelho neutro, azul de metileno, tionina, diclorofenolindofenol, além de várias fenazinas e fenotiazinas. Entretanto, o uso de mediadores artificiais tem sido abandonado pois há a necessidade de reposição dos mesmos no meio, além da possível geração de resíduos tóxicos (RACHINSKI et al., 2010).

Alguns microrganismos conseguem produzir seus próprios mediadores que promovem transferência extracelular de elétrons. *Shewanella oneidensis*, *Geothrix fermentans* e a espécie *Pseudomonas* são exemplos de bactérias capazes de produzir seus mediadores. No entanto, algumas espécies redutoras de  $\text{Fe}^{3+}$ , como *Geobacter*, não conseguem produzir seus mediadores. Elas desenvolveram, ao longo de milhares de anos, estratégias evolutivas para localizar e estabelecer contato com óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  para transferência de elétrons, como o crescimento microbiano de um biofilme na superfície do ânodo (LOVLEY, 2006).

A biossíntese de mediadores de elétrons consome muita energia e, portanto, um mediador precisa ser reciclado muitas vezes para que seja recuperado o investimento energético. Devido a isso, microrganismos que produzem seus mediadores estão, normalmente, em desvantagem competitiva em ambientes abertos, onde o mediador é perdido rapidamente do local onde foi liberado. Isso pode explicar porque espécies da família *Geobacteraceae*, por exemplo, predominam sobre outras espécies sob condições de

baixa concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ , como é o caso de ambientes sedimentares (LOVLEY, 2006).

A transferência direta de elétrons ocorre através do contato físico da membrana celular da bactéria com o eletrodo. O sistema de transferência de elétrons para um acceptor é composto por citocromos, ou seja, proteínas responsáveis pelo transporte de elétrons na membrana. Então, há o contato físico da membrana de uma organela com o acceptor final de elétrons, o ânodo, sem que haja difusão de espécies redox nessa transferência, em outras palavras, sem a presença de mediadores (LEHNEN, 2014).

Logan (2009) apresentou algumas explicações do porque microrganismos são capazes de utilizar transferência exocelular de elétrons, resultando na geração de energia em CCM. A mais estudada é a respiração celular que utiliza óxidos metálicos. Diversas espécies de bactéria conseguem liberar elétrons de uma oxidase na cadeia respiratória para  $\text{Fe}^{3+}$  (extracelular), produzindo  $\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, algumas espécies também conseguem transferir elétrons sem o auxílio de um intermediário.

O papel da transferência de elétrons na comunicação celular ainda não foi experimentalmente testado. A ideia de que bactérias presentes em um biofilme comunicam-se através do *quorum sensing* já foi estabelecida. Bactérias conseguem se comunicar através de moléculas químicas secretadas, auxiliando na regulação da densidade populacional e na coordenação de seu comportamento como uma comunidade bacteriana, presente em um biofilme. *P. aeruginosa* produz piocianina, molécula usada na regulação de genes que controlam o *quorum sensing*. Além disso, piocianinas também funcionam como mediadores na transferência de elétrons, permitindo a geração de corrente elétrica em CCM (LOGAN, 2009).

Através do estudo da geração de energia elétrica por microrganismos, além dos mecanismos de transferência de elétrons em comunidades microbianas, mais será descoberto sobre a respiração celular bacteriana e a comunicação inter e intracelular. Essas informações não serão somente cientificamente importantes, como também poderão trazer aplicações médicas, além de possibilitar a produção em larga escala de bioeletricidade utilizando CCM.

#### IV.2.4 Sistema de Dois Compartimentos

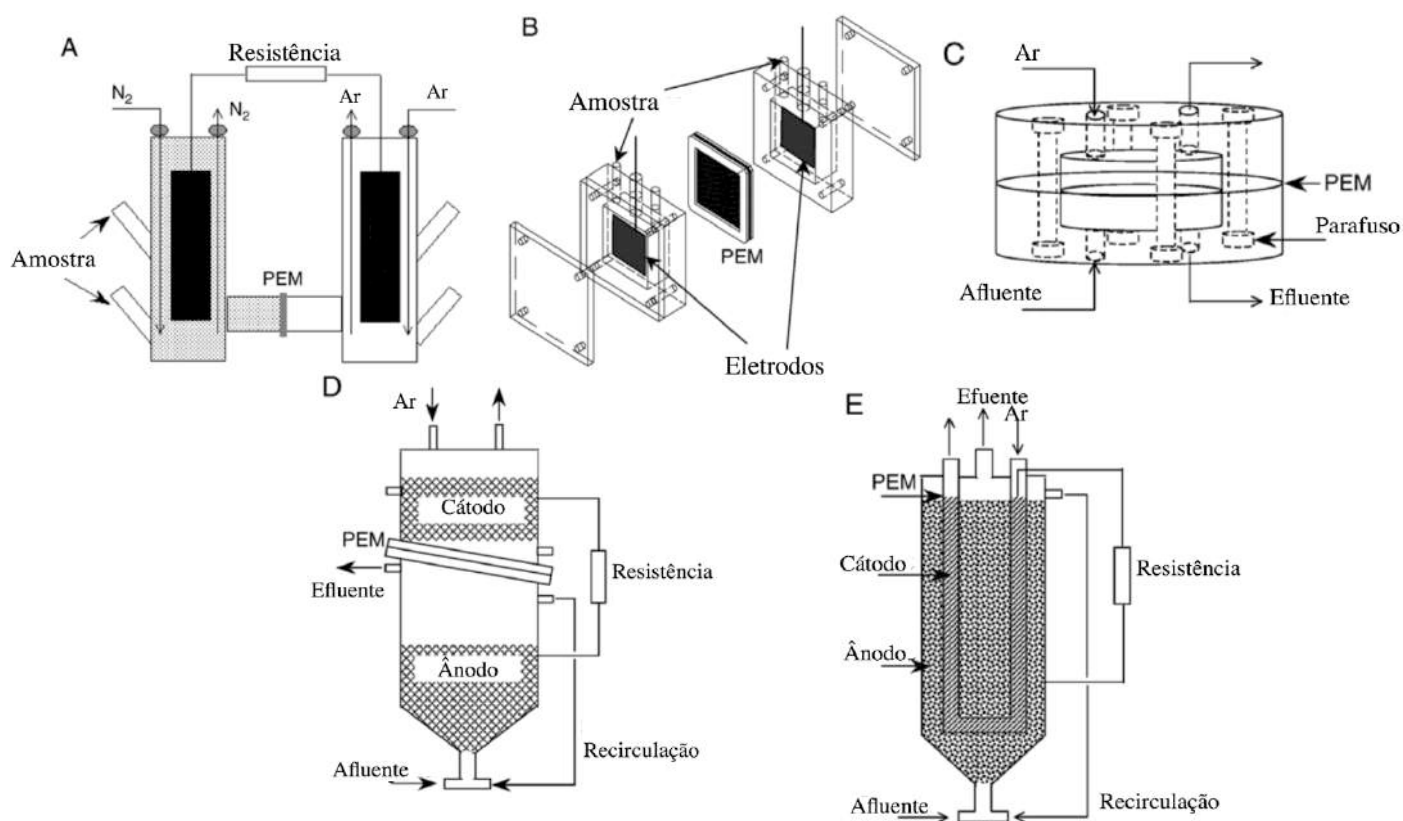
Células Combustíveis Microbianas de dois compartimentos são tipicamente apresentadas em experimentos a nível de laboratório e operadas em batelada, utilizando-se um meio quimicamente definido e substratos simples, como glicose e acetato, para geração de energia. Um sistema de dois compartimentos é formado por uma câmara anódica e uma câmara catódica conectadas por uma membrana trocadora de prótons ou, algumas vezes, uma ponte salina, que permite que os prótons se desloquem do ânodo para o cátodo, ao mesmo tempo em que impede a passagem de oxigênio para a câmara anódica.

Um *design* amplamente utilizado em laboratório de Células Combustíveis Microbianas de dois compartimentos são as CCM em formato de “H”, que consiste de duas garrafas conectadas por um tubo contendo uma membrana trocadora de prótons. Além de serem mais economicamente acessíveis, possuem grande aplicabilidade para pesquisa básica de novos parâmetros, analisando a geração de energia elétrica para novos materiais ou diferentes comunidades microbianas. No entanto, CCM em formato de “H” produzem baixas densidades de potência devido, principalmente, à alta resistência interna (LOGAN et al., 2006).

A Figura IV.9 mostra cinco diferentes sistemas de dois compartimentos, que podem apresentar os mais variados formatos.



Figura IV.9 - CCM de dois compartimentos.



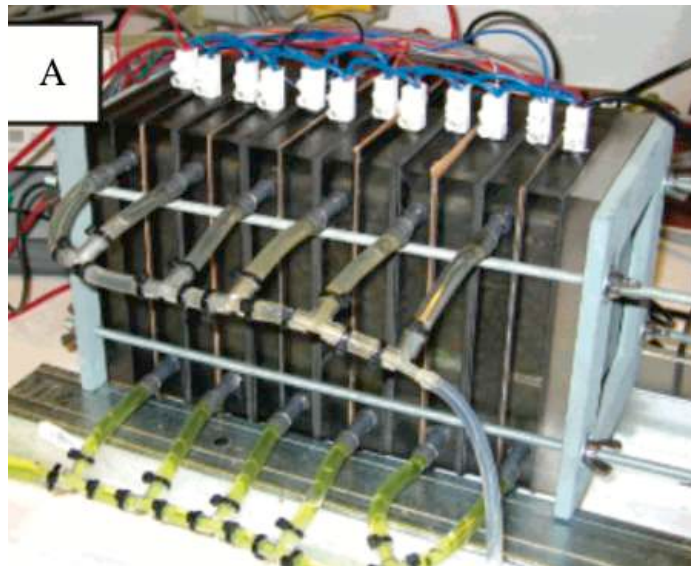
(A) CCM cilíndrica; (B) CCM retangular; (C) CCM miniatura; (D) CCM em sistema *upflow*; (E) CCM cilíndrica com compartimento catódico em formato de “U”. Fonte: Adaptado de DU et al. (2007).

Ringeisen et al. (2006) encontraram grande densidade de corrente na Célula Combustível Microbiana em miniatura desenvolvida (Figura IV.9C), que possuía apenas 2 cm de diâmetro. Estas CCM têm aplicabilidade na geração de energia para sensores operados por longos períodos em locais de difícil acesso. Já as CCM operadas em *upflow*, como mostradas nas Figuras IV.9D e IV.9E, são mais recomendadas para tratamento de águas residuárias, pois o *scale up* é relativamente mais fácil. Entretanto, o reciclo do fluido utilizado em ambos os casos gera um gasto muito grande de energia, fazendo com que esse sistema seja somente apropriado para tratamento de resíduos, e não para geração de energia elétrica (DU et al., 2007).

Diversas variações nas arquiteturas básicas de CCM têm surgido na tentativa de se aumentar as densidades de potência encontradas ou possibilitar a operação contínua em contrapartida aos sistemas mais simples, que são operados em batelada. O sistema

mostrado na Figura IV.10 demonstra essa tendência. A CCM foi desenhada para aumento da voltagem produzida, no qual várias células foram empilhadas em sistemas no formato de pratos planos e interligadas em série (LOGAN et al. 2006).

Figura IV.10 - CCM formada por seis células empilhadas, formando um único reator em bloco.



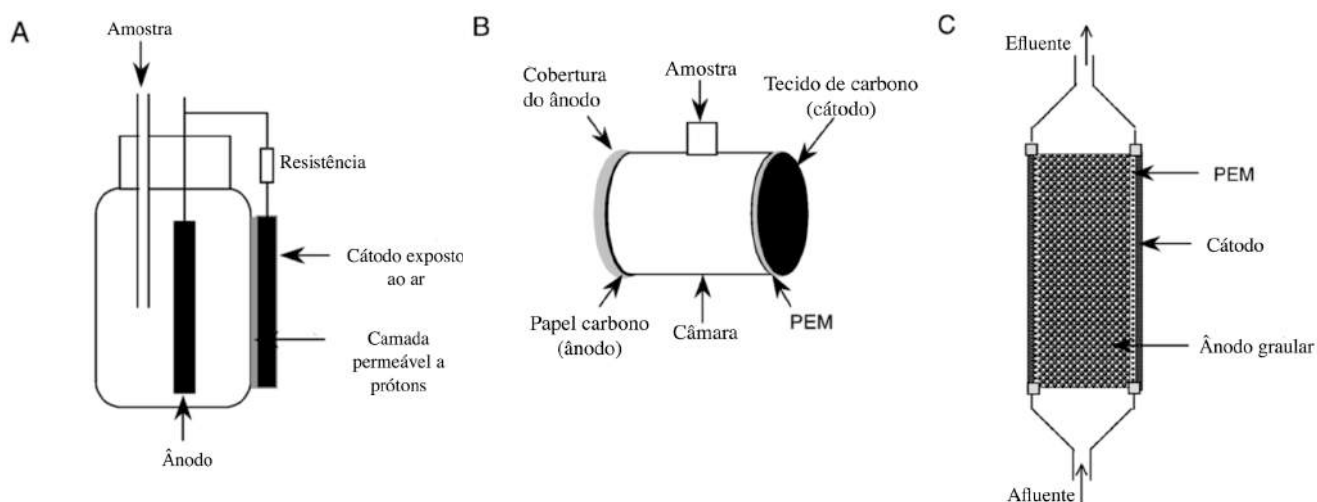
Fonte: LOGAN (2006).

Devido ao design complexo, os sistemas de Células Combustíveis Microbianas de dois compartimentos são mais difíceis de realizar o aumento de escala. Portanto, mesmo apresentando algumas variedades de arquitetura que permitem uma maior geração de energia elétrica, podendo ser operados continuamente ou em batelada, algumas vezes, dependendo da aplicação desejada, os sistemas de compartimento único podem ser preferidos.

## IV.2.5 Sistema de Compartimento Único

As Células Combustíveis Microbianas de compartimento único oferecem configurações mais simples do que CCM de dois compartimentos, resultando na redução dos custos. Elas possuem, tipicamente, somente a câmara anódica. Nesse sistema, a necessidade da câmara catódica é eliminada pelo contato direto do catodo com o ar e os prótons são transferidos da solução anódica ao catodo poroso. A Figura IV.11 mostra algumas configurações de CCM de compartimento único.

Figura IV.11 - CCM de compartimento único.



(A) CCM com membrana permeável e catodo externo. (B) CCM composta de um anodo e um catodo localizados em lados opostos de uma câmara plástica cilíndrica; (C) CCM tubular com cátodo externo e ânodo interno composto de grafite granuloso. Fonte: DU et al. (2007).

Maiores potenciais elétricos foram obtidos utilizando-se cátodos expostos diretamente ao ar (DU et al., 2007). Liu e Logan (2004) mostraram uma das configurações mais simples de um sistema de compartimento único, onde o cátodo foi colocado no interior de um tubo em uma extremidade selada por uma cobertura, enquanto o ânodo foi colocado na extremidade oposta, permanecendo em contato com o ar, como apresentado na Figura IV.11B. O protótipo foi capaz de produzir uma densidade de potência máxima de 26 mW/m<sup>2</sup>, removendo 80% da DQO de águas residuárias (LIU et al., 2004).

Em CCM de compartimento único, como o cátodo é exposto ao ar, o eletrodo utiliza o oxigênio presente no ar para realizar a reação de redução. Isso faz com que não

seja requisitada aeração no processo, tornando-o muito mais versátil. Dentre as mais variadas vantagens, Células Combustíveis Microbianas de compartimento único possuem menores custos, devido à ausência da câmara anódica e de membranas de alto custo na maioria dos processos, que proporcionam diversas aplicações em tratamento de resíduos e geração de energia elétrica (DAS e MANGWANI, 2010).

## V Aplicações

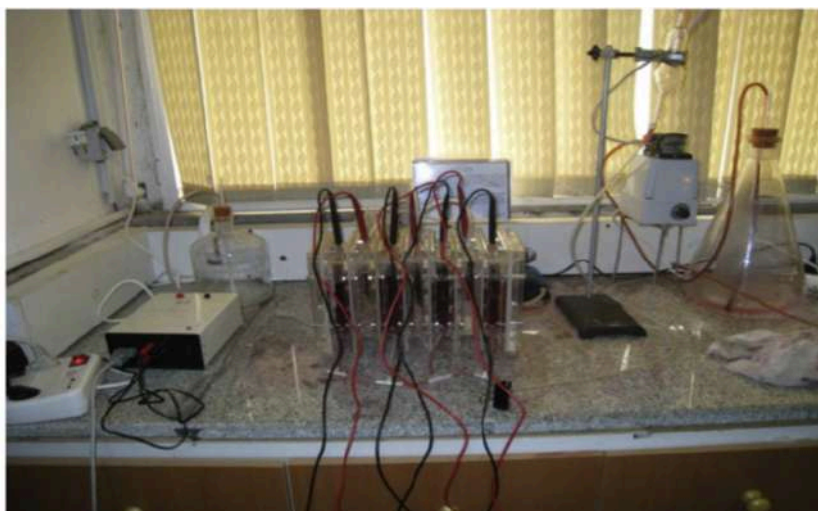
### V.1 Produção de Energia Elétrica

CCM podem ser potencialmente aplicadas na geração de energia elétrica a partir de matéria orgânica. Entretanto, a tecnologia atual não permite a geração em larga escala, pois o aumento de escala ainda não é economicamente viável devido a diversas limitações encontradas como baixa potência produzida e alto custo dos componentes utilizados. Rahimnejad et al. (2015) afirmam, portanto, que o objetivo inicial de uma Célula Combustível Microbiana é o de alcançar a produção de corrente e potência adequadas para aplicação da mesma em aparatos eletrônicos.

As CCM são capazes de atuar, por longos períodos de tempo, como fontes de energia elétrica autossustentáveis. As potências produzidas atualmente por CCM são capazes de alimentar pequenos dispositivos elétricos como sensores online, transmissores de dados, mini ventiladores e lâmpadas LED (RACHINSKI et al., 2010).

Rahimnejad et al. (2012) obtiveram resultados expressivos com a fabricação de uma Célula Combustível Microbiana capaz de acender dez lâmpadas LED e um relógio digital, operando os dispositivos com sucesso por 2 dias. Eles foram capazes de produzir potência de  $2003 \text{ mW.m}^{-2}$  e corrente de  $6447 \text{ mA.m}^{-2}$ , utilizando várias CCM em paralelo, como pode ser visto na Figura V.1.

Figura V.1 - CCM conectadas em paralelo



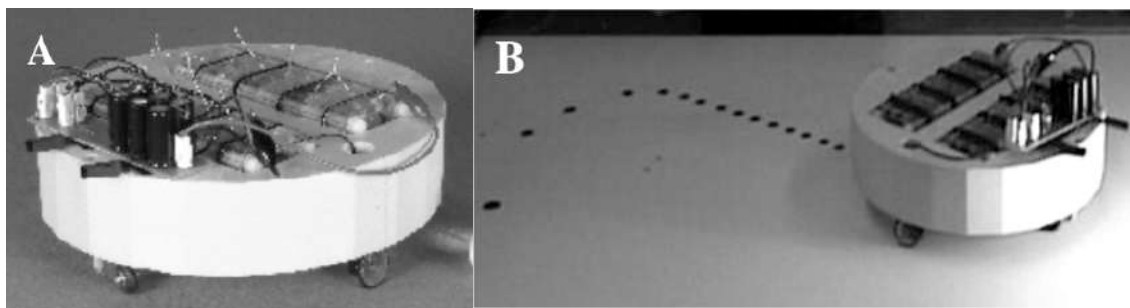
Fonte: RAHIMNEJAD et al. (2012).

Chaudhury e Lovley (2003) reportaram que *R. ferriducens* conseguem gerar eletricidade com um rendimento de elétrons de 80%. Uma recuperação de elétrons na forma de eletricidade ainda maior foi encontrada por Rabaey et al. (2006), alcançando até 89%. Contudo, a potência gerada pela maioria das CCM ainda é considerada baixa (DU et al., 2007).

Aelterman et al., (2006) também apresentaram resultados significativos ao utilizarem CCM em série e em paralelo para estudar as variações na corrente e voltagem produzidas. A pesquisa resultou na produção de voltagens de até 4,16 V e corrente de até 84,7 mA, quando as CCM foram conectadas em série. Quando foram utilizadas CCM conectadas em paralelo, as voltagens encontradas chegaram a 0,67V, enquanto que as correntes atingiram 425 mA.

Para ser possível a operação de equipamentos que consomem potências maiores do que as normalmente produzidas por CCM, é necessário o armazenamento da energia produzida por meio da utilização de dispositivos recarregáveis, que esporadicamente alimentam o equipamento eletrônico. Ieropoulos et al. (2003) utilizaram capacitores para armazenar e prover energia para um robô com atividade fototrópica, que se movimentava em direção à fonte luminosa. O EcoBot I, mostrado na Figura V.2, foi construído utilizando 8 CCM, 2 motores e um banco de 6 capacitores, que acumulavam energia até atingir a quantidade necessária para alimentar os motores, produzindo um movimento na forma de explosão, direcionado pela indicação dos fotodiodos.

Figura V.2 – Robô alimentado por energia gerada por CCM.



(a) EcoBot I. (b) EcoBot I se movimentando em direção a luz. Os pontos atrás do robô indicam a trajetória percorrida, com a fonte luminosa na parte de baixo à direita. Fonte: IEROPOULOS et al. (2003).

CCM são consideradas por pesquisadores possíveis fontes de energia para Gastrobots, ou seja, robôs que produzem sua própria energia pela digestão de alimentos como carboidratos, proteínas, entre outros (DU et al., 2007). CCM também podem ser potencialmente utilizados em espaçonaves para geração de energia a partir da degradação dos resíduos gerados a bordo (DU et al., 2007).

Alguns cientistas imaginam que, no futuro, CCM miniaturas poderão ser implantadas no corpo humano para fornecer energia a dispositivos médicos implantados, utilizando nutrientes fornecidos pelo corpo humano como substrato (DU et al., 2007). Betin (2006) demonstrou que se uma CCM for capaz de gerar 25mW de potência, ela poderia ser adequada para fornecer energia continuamente a marcapassos, entretanto, a área superficial necessária seria consideravelmente grande.

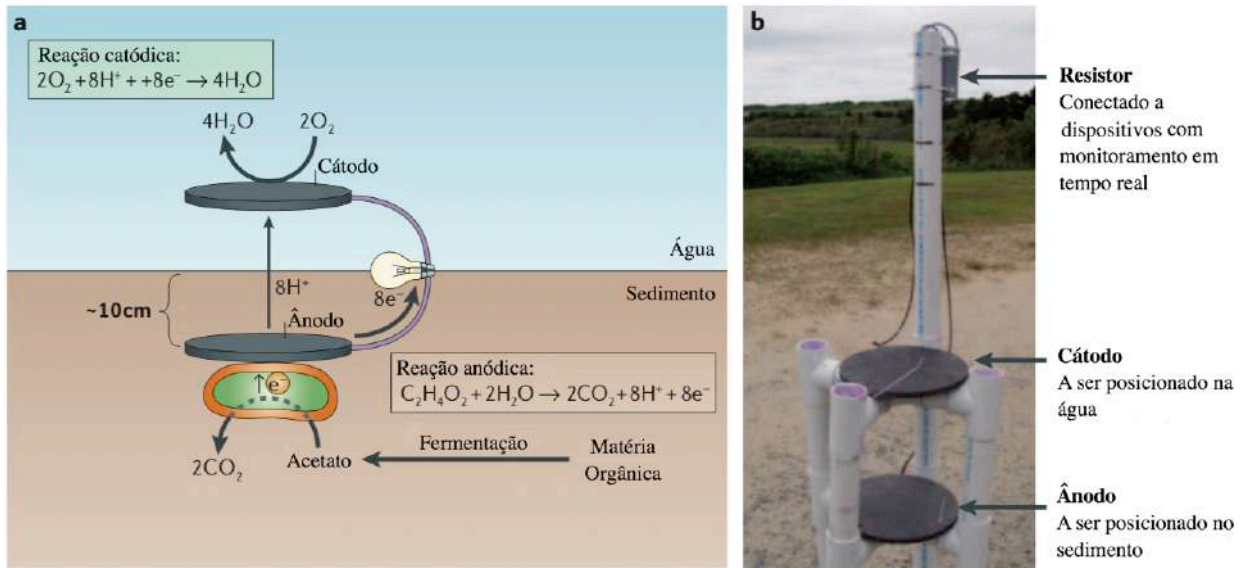
São inúmeras as possíveis aplicações de CCM com geração de energia elétrica para alimentar os mais variados dispositivos eletrônicos, contudo, para que seja possível a geração em larga escala, a ponto de competir com as formas tradicionais de produção, será necessário maior desenvolvimento da tecnologia para torná-la economicamente viável.

## V.2 BUG – Geradores Autônomos Bênticos

Nos últimos anos, uma das maiores descobertas em pesquisas relacionadas a CCM foi o desenvolvimento de uma Célula Combustível Microbiana que consegue produzir eletricidade a partir de matéria orgânica em sedimentos aquáticos. Esses sistemas são chamados de BUG, proveniente do inglês *Benthic Unattended Generators* (geradores autônomos bênticos). BUG são compostos de um ânodo imergido enterrado em sedimentos marinho anóxicos conectados a um cátodo suspenso na água suprajacente, onde oxigênio está presente para que a reação de redução possa ocorrer. A Figura V.3 mostra um modelo para produção de eletricidade em Células Combustíveis Microbianas Sedimentares (CCMS). Matéria orgânica complexa em sedimentos é quebrada a acetato e outros doadores de elétrons por diversas enzimas hidrolíticas e microrganismos fermentativos. *Geobacteraceae*, então, consegue oxidar acetato e outros produtos fermentativos a dióxido de carbono, com transferência de elétrons para o ânodo (LOVLEY, 2006).



Figura V.3 – Células Combustíveis Microbianas Sedimentares.



(a) Modelo para produção de eletricidade em Células Combustíveis Microbianas Sedimentares. (b) CCMS real antes da implantação. Fonte: Adaptado de LOVLEY (2006).

BUG estão sendo utilizados para fornecer energia a pequenos dispositivos eletrônicos em locais remotos, como o fundo do oceano, onde o custo para troca rotineira das tradicionais baterias seria muito alto, além da localização torná-la tecnicamente difícil.

Tender et al. (2008) desenvolveram uma boia meteorológica, mostrada na Figura V. 4, capaz de medir e transmitir em tempo real dados como temperatura, pressão, umidade relativa, entre outros. O dispositivo, composto por uma Célula Combustível Microbiana foi capaz de produzir 24mW, sustentando o consumo médio do sistema, de 18mW de potência.



Figura V.4 - BUG.



Topo: Boia meteorológica utilizada em demonstração no píer do Laboratório de Pesquisa Naval em Washington, DC. Inferior: Uma das primeiras subunidades de CCMS. Sete subunidades foram utilizadas em série para prover energia suficiente para a operação da boia. Fonte: Tender et al. (2008).

Esses dispositivos abriram um leque de possíveis aplicações para Células Combustíveis Microbianas. *Designs* similares podem potencialmente fornecer energia para dispositivos em locais terrestres de difícil acesso, podendo até ser modificados para produzir eletricidade a partir de outras fontes como pilhas de compostagem e fossas sépticas.

### V.3 Tratamento de Águas Residuárias

Águas residuárias são compostas de uma grande variedade de substâncias orgânicas, apresentando-se como um promissor combustível para ser utilizado em Células Combustíveis Microbianas. Tratamentos de resíduos industriais e domésticos demandam muitos recursos e energia elétrica, alcançando um gasto médio de 0,5 kWh/m<sup>3</sup> de efluente tratado, tornando a ideia da utilização de um dispositivo que produza energia

concomitantemente com o tratamento de resíduos ainda mais interessante.

A potência gerada por CCM em tratamento de resíduos pode potencialmente reduzir à metade a quantidade de eletricidade necessária em um processo de tratamento convencional, que consome grande parte da energia elétrica na aeração de lodos ativados. CCM são capazes de produzir uma menor quantidade de lodo excedente, quando comparadas com os processos tradicionais, podendo reduzir o lodo em 50-90% (DU et al., 2007).

Os resíduos provenientes de esgotos domésticos e efluentes de indústrias cervejeiras e alimentícias são substratos ideais para uma grande variedade de microrganismos usados em CCM, pois possuem alta concentração de matéria orgânica biodegradável. Devido à variedade dos componentes encontrados nos resíduos domésticos, normalmente são utilizadas comunidades microbianas mistas, para garantir que uma gama maior de substratos seja degradada (DAS e MANGWANI, 2010).

Apesar de uma grande variedade de microrganismos ser utilizada em CCM, apenas algumas espécies de bactérias são capazes de remover sulfuretos, tornando-as, portanto, essenciais no tratamento de águas residuárias. CCM favorecem o crescimento de microrganismos ativos eletroquimicamente durante o tratamento de efluentes, fazendo com que o processo possua estabilidade operacional (RABAEY et al., 2006).

A operação contínua de CCM de compartimento único é favorecida em relação a outros tipos de operação devido, principalmente, a questões relacionadas ao aumento de escala do processo (RABAEY et al., 2006). A Tabela V.1 mostra o desempenho alcançado em CCM utilizando diversos efluentes. Aproximadamente 80% da DQO pode ser removida em alguns casos, enquanto uma eficiência coulômbica de 80% foi reportada por Kim et al. (2005).

Tabela V.1 - Desempenho de CCM utilizando resíduos variados.

<b>Efluente</b>	<b>Tipo de CCM</b>	<b>Densidade de potência máxima</b>	<b>Eficiência Coulômbica</b>	<b>Remoção de DQO</b>	<b>Referência</b>
Indústria de processamento de batata	CCM de compartimento único com cátodo de prata	58+-2 W/m <sup>3</sup>	20%	20-60%	AELTERMAN et al. (2006)
Indústria cervejeira	CCM de compartimento único	5,1 W/m <sup>3</sup>	Variável de acordo com as condições de operação	Variável de acordo com as condições de operação	FENG et al. (2008)
Esgoto doméstico	CCM de compartimento único	16,7 W/m <sup>3</sup>	14,9-39,6%	1,4-1,1 Kg/m <sup>3</sup> d	CHA et al. (2010)
Lixiviados de aterro	CCM de compartimento único	18,04 W/m <sup>2</sup>	79,4%	Não reportado	GÁLVEZ et al. (2009)
Indústria alimentícia	CCM de compartimento único	8,8W/m <sup>2</sup>	Não reportado	76%	MOHAN e CHANDRAESEKHA (2011)

Fonte: Adaptado de NASTRO (2010).

Wrighton e Coates (2009) desenvolveram na Universidade de Queensland, na Austrália, uma Célula Combustível Microbiana em escala piloto para tratamento de efluente da indústria cervejeira. A parceria realizada com a cervejaria Foster's resultou na construção da Célula mostrada na Figura V.5, constituída de eletrodos de grafite contidos em 12 módulos de aproximadamente 3 metros de altura.

Figura V.5 - CCM em escala piloto para tratamento de efluente cervejeiro.



Fonte: WRIGHTON e COATES (2009).

Apesar de ainda não haverem muitas aplicações reais de CCM para tratamento de águas residuárias, muitos estudos em escala laboratorial têm sido feitos ao redor do mundo. Rabaey et al. (2005) desenvolveram uma Célula Combustível Microbiana tubular de compartimento único que foi utilizada para tratamento de esgoto doméstico. Ela foi capaz de gerar uma densidade de potência máxima de  $48 \text{ W/m}^3$  de compartimento anódico, convertendo 96% da matéria orgânica efetivamente removida a energia elétrica. Entretanto, a eficiência total apresentada foi baixa devido, principalmente, a presença de compostos orgânicos de difícil degradação, como o sulfato presente em águas residuárias.

Liu et al. (2004) montaram um protótipo laboratorial de CCM de compartimento único, composta de oito eletrodos de grafite (ânodo) e um eletrodo em contato diretamente com o ar (cátodo). O reator gerou uma densidade de potência máxima de  $26 \text{ mW/m}^2$ , com uma remoção de DQO de 80%. A eficiência coulômbica apresentada foi menor que 12%, indicando que uma fração substancial de matéria orgânica foi perdida sem geração de corrente.

Diversos trabalhos fazem uso de esgoto doméstico como substrato em CCM. Entretanto, outros substratos também podem ser utilizados. Aelterman et al. (2006) utilizaram CCM objetivando a remoção de DQO de diferentes efluentes. A remoção de substrato alcançada foi de 2,99 e 0,67 kg DQO/m<sup>3</sup> de compartimento anódico para os efluentes de processamento de batatas e hospital, respectivamente, enquanto que as densidades de corrente máximas produzidas foram 42 e 14 W/m<sup>3</sup> de compartimento anódico, respectivamente. Apesar das baixas potências obtidas, o estudo evidenciou a potencialidade da tecnologia, que permite o tratamento dos mais variáveis substratos e efluentes.

Logan et al. (2006) reportou que 5% da energia produzida nos Estados Unidos é redirecionada ao tratamento de resíduos. Apesar da baixa energia produzida por CCM atualmente, acredita-se que o avanço dessa tecnologia proporcionará a operação de pequenas plantas de tratamento de águas residuais baseadas em Células Combustíveis Microbianas em um futuro próximo.

#### V.4 Biorremediação

Células Combustíveis Microbianas possuem diversas aplicações além da produção de energia. CCM podem ser utilizadas para fornecer energia a reduções catódicas para biorremediação ou processos industriais. Como o objetivo, nesse caso, não é a produção de energia elétrica, a corrente produzida pode ser utilizada para estimular o metabolismo microbiano no cátodo, fazendo com que esses sistemas sejam chamados de reatores bioelétricos (RBE). Cátodos atuam como doadores de elétrons para biorremediação microbiana de alvos como urânio, perclorato, solventes clorados e nitrato. Essa tecnologia pode ser potencialmente utilizada na remediação de contaminantes incluindo metais tóxicos, pesticidas e herbicidas (WRIGHTON e COATES, 2009).

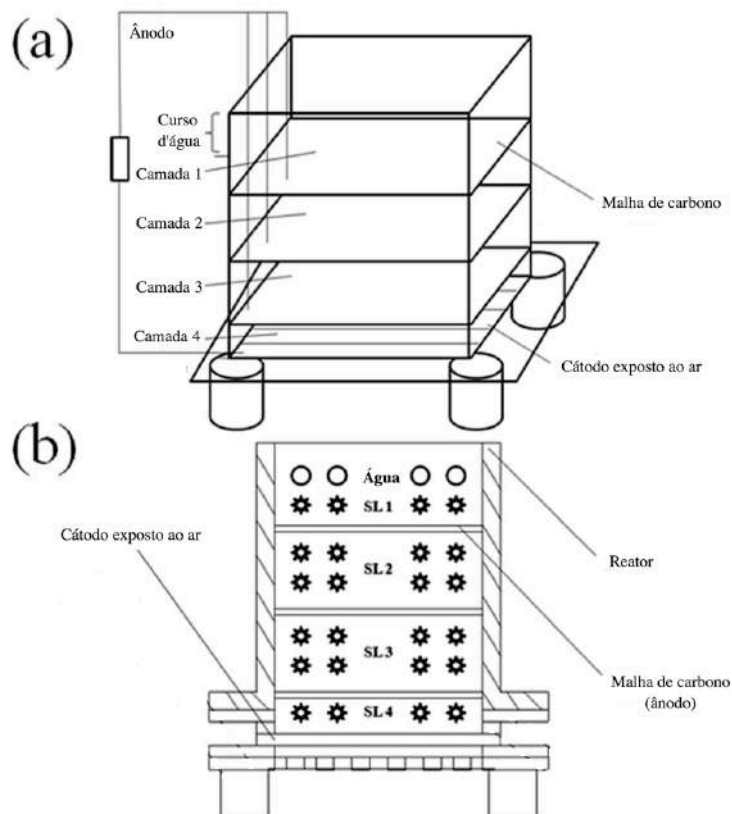
Uma potencial estratégia para a biorremediação de águas subterrâneas contaminadas por urânio seria a utilização de CCM. No processo, os microrganismos reduzem a forma oxidada U<sup>+6</sup> para a forma U<sup>+4</sup>, altamente insolúvel, que precipita na superfície do eletrodo, ocorrendo, assim, a remoção de urânio do meio ambiente. O U<sup>+4</sup> precipitado é, então, removido com bicarbonato de sódio, possibilitando a recolocação do

eletrodo no ambiente contaminado (LOVLEY, 2006).

Sherafatmand e Ng (2015) utilizaram uma Célula Combustível Microbiana Sedimentar para remediar águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os resultados apresentaram gerações consistentes de potências entre 3,63 e 6,02 mW/m<sup>2</sup>. Apesar das baixas potências produzidas, o sistema foi capaz remover até 76,9%, 52,5% e 36,8% de naftaleno, acenafeno e fenantreno respectivamente. Tais resultados demonstraram a habilidade que as CCMS possuem ao estimular microrganismos a biorremediarem compostos complexos e recalcitrantes, como os HPA mencionados.

Li et al. (2014) desenvolveram uma CCMS multianódica capaz de remover hidrocarbonetos provenientes de petróleo do solo salino. Foi utilizado um sistema de três ânodos, conforme Figura V.6, além de carbono ativado como catalisador catódico. A taxa de degradação dos hidrocarbonetos totais provenientes de petróleo foi de 18%, enquanto que a taxa de remoção dos 16 HPA prioritários, listados pela agência de proteção ambiental americana, foi de 36%. Já a remoção de n-alcanos (C8-C40) apresentada no experimento foi de 29%.

Figura V.6 – CCM multianódica.

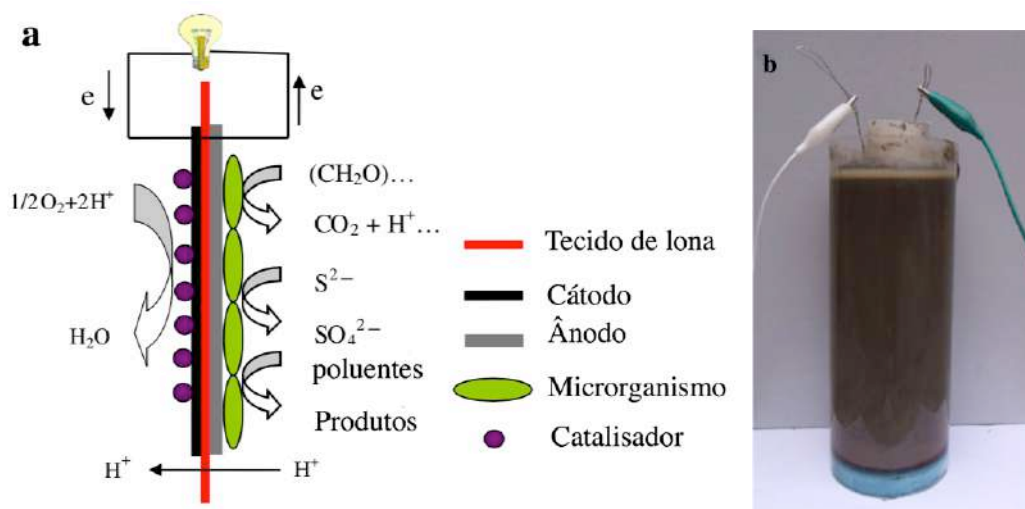


(a) Esquema da CCMS multianódica (b) desenho em corte. Círculos e estrelas representam água e solo. SL1, SL2, SL3, SL4 indicam as camadas 1, 2, 3 e 4 de solo, respectivamente. Fonte: Adaptado de Li et al. (2014).

A qualidade de águas subterrâneas é ameaçada pelo acúmulo de nitrato em diversas regiões ao redor do mundo, contaminando fontes de água potável. Pous et al. (2013) utilizaram uma Célula Combustível Microbiana de compartimento único para realizar a desnitrificação autotrófica, avaliando a tecnologia como uma potencial alternativa para os métodos tradicionais de tratamento de águas subterrâneas contaminadas por nitrato. Após 90 dias de operação, a concentração de nitrato foi reduzida em 58%, alcançando os padrões de qualidade da organização mundial de saúde (OMS).

Células Combustíveis Microbianas mostraram-se apropriadas para biorremediação *in situ* de sedimentos. Yuan et al. (2010) construíram uma CCM tubular objetivando a remoção do odor e cor escura do sedimento rico em matéria orgânica. A Figura V.7 mostra o reator em operação e os possíveis mecanismos de biorremediação de sedimentos por CCM. No estudo, a matéria orgânica oxidável foi reduzida em 36%, enquanto os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) foram reduzidos em 94,9%, solucionando os problemas de odor e cor.

Figura V.7 – Biorremediação *in situ* de sedimentos.



(a) Mecanismos possíveis para a biorremediação de sedimentos em CCM, incluindo matéria orgânica, sulfetos e outras potenciais contaminantes oxidáveis. (b) CCM tubular utilizada. Fonte: Adaptado de YUAN et al. (2010)

Já se sabe que CCM tem potencial para estimular a biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos com um ou dois anéis aromáticos, como tolueno, benzeno e naftaleno. Entretanto, pesquisas futuras serão necessárias para avaliar a capacidade de biorremediação de contaminantes com estruturas mais complexas. Estima-se que, no futuro, metais tóxicos, radioativos e contaminantes orgânicos possam ser tratados utilizando CCM. Apesar de promissores, os biocátodos ainda precisam ser amplamente estudados para otimizar a biorremediação, pois a toxicidade causada pelos contaminantes à comunidade microbiana faz com que eles ainda sejam pouco utilizados (LOVLEY, 2006).

## V.5 Biossensores

Células Combustíveis Microbianas também podem ser aplicadas como sensores para análise de poluentes e monitoramento de processos. A utilização de CCM como sensor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é possível e esse tipo de biossensor apresenta excelente sustentabilidade operacional, podendo ser facilmente reproduzido, conseguindo operar continuamente por cinco anos e produzindo uma corrente estável (DU et al., 2007).

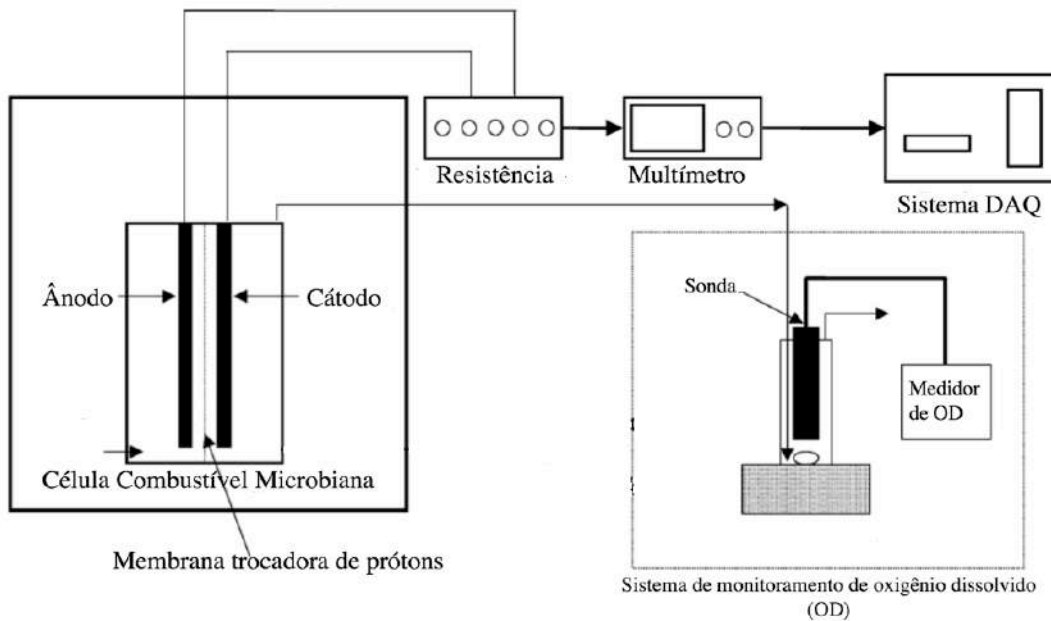
A DBO é um dos parâmetros mais empregados para mensurar poluição. Ela corresponde a quantidade de oxigênio consumido pelos microrganismos na degradação de matéria orgânica em ambientes aquáticos. O teste de cinco dias para medida de DBO, ou DBO<sub>5</sub>, tem sido amplamente utilizado como método padrão para determinar a concentração de matéria orgânica biodegradável em águas residuárias. Esse método, entretanto, é muito demorado e normalmente requer experiência e habilidade para que seja possível atingir resultados reprodutíveis. Portanto, diversos estudos vêm sendo conduzidos para o desenvolvimento novas alternativas para monitoramento da DBO *online* e em tempo real (CHANG et al., 2005).

A correlação linear entre geração de Coulomb e a DBO de um efluente foi apresentada em diversos trabalhos numa larga faixa de concentrações, confirmando o potencial da tecnologia aplicada como biossensor (CHANG et al., 2005; KIM et al., 2003; GIL et al., 2003). Entretanto, para efluentes com altas concentrações de matéria orgânica foram requeridos tempos de resposta muito altos, tornando o processo viável somente com



a diluição prévia do efluente. A Figura V.8 mostra o esquema de uma CCM utilizada para medir DBO. No experimento, efluente do cátodo foi continuamente bombeado para um sistema que monitora o oxigênio dissolvido no compartimento.

Figura V.8 - Esquema de uma CCM utilizada como biossensor para medir DBO.



Fonte: Adaptado de GIL et al. (2003).

A aplicação de Células Combustíveis Microbianas traz, portanto, diversas vantagens sobre as tecnologias aplicadas atualmente. Elas apresentaram estabilidade e boa reprodutibilidade de resultados, além de serem precisas na medição da DBO. CCM foram capazes de monitorar em tempo real a DBO e de atuar, sem manutenção extra, por períodos de tempo superiores aos apresentados por outros tipos de sensores de DBO reportados na literatura. Entretanto, o campo de atuação como biossensores ainda pode ser expandido, de forma a detectar outros contaminantes que agem como doadores de elétrons.

## V.6 Biohidrogênio

O interesse global na produção de energia limpa a partir de gás hidrogênio ( $H_2$ ) estimulou o estudo da produção do mesmo utilizando-se Células Combustíveis Microbianas. Hidrogênio possui potencial aplicação como combustível para veículos, possuindo emissão zero de poluentes, já que o único subproduto produzido é o vapor d'água.

A utilização de gás hidrogênio como fonte energética sustentável, entretanto, depende do processo de geração. Atualmente, aproximadamente metade do hidrogênio produzido é derivado de gás natural e outros combustíveis fósseis, sendo somente 4% gerado a partir da eletrólise da água (LIU et al., 2005).

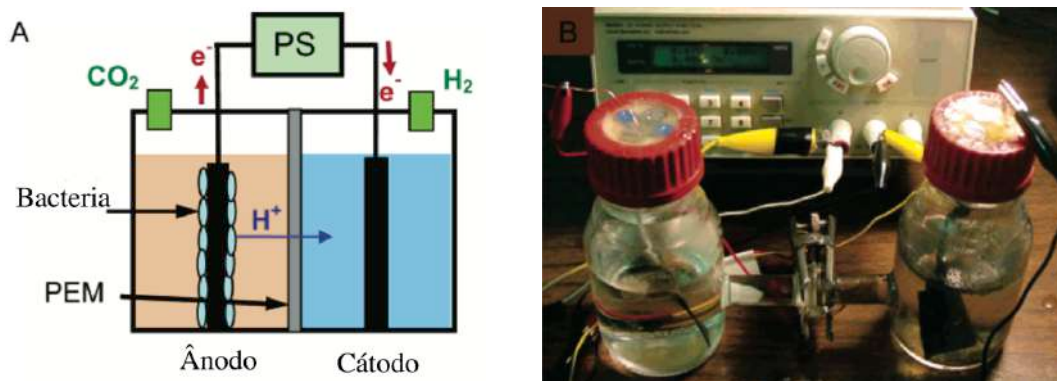
Hidrogênio também pode ser produzido por fermentação biológica, porém, o rendimento apresentado é baixo. A produção de gás hidrogênio pela fermentação de glicose produz no máximo 4 mols de hidrogênio para cada mol de glicose, com acetato como produto final. Processos para produção de hidrogênio derivados da hidrólise e fermentação de glicose e celulose já são estabelecidos e viáveis, entretanto, a conversão dos resíduos orgânicos remanescentes como o acetato não é alcançada por bactérias sem introdução adicional de energia. (CHENG e LOGAN, 2007).

CCM podem ser modificadas para produzirem hidrogênio ao invés de eletricidade. Em uma operação padrão, os prótons migram para o cátodo, formando água quando entram em contato com o oxigênio. A geração de hidrogênio a partir dos prótons e elétrons produzidos pelo metabolismo microbiano é termodinamicamente desfavorável (DU et al., 2007). Para suplantar a barreira termodinâmica, aplica-se um potencial externo para aumentar o potencial catódico, possibilitando que os elétrons e prótons sejam combinados, formando hidrogênio.

Liu et al. (2005) conseguiram produzir gás hidrogênio quando a voltagem aplicada foi maior que 250 mV. Apesar de ser maior que a voltagem teórica calculada, de 110 mV, ela ainda é significativamente menor que a voltagem utilizada na eletrólise de água pois parte da energia vem do processo oxidativo na câmara anódica. CCM podem potencialmente produzir 8-9 mol de  $H_2$  para cada mol de glicose, apresentando uma grande

vantagem sobre o processo fermentativo. A Figura V.9 mostra a CCM modificada para produzir  $H_2$ .

Figura V.9 – CCM para produção de hidrogênio.



(A) Esquema generalizado de uma CCM modificada para produção de hidrogênio, mostrando as duas câmaras separadas pela membrana trocadora de prótons, com fornecimento externo de energia (PS). (B) Protótipo de laboratório da CCM modificada. Fonte: Adaptado de LIU et al. (2005).

Cheng e Logan (2007) testaram diversos ácidos voláteis (butílico, acético, láctico, propiônico e valérico) como substratos, conseguindo produzir até 8,77 mol  $H_2$  para cada mol de ácido valérico, quando aplicada uma voltagem de 0,6 V. Utilizando-se glicose, foram produzidos 8,55 mol de  $H_2$ /mol, enquanto que para a celulose e o ácido butílico, o resultado foi também promissor, produzindo 8,20 mol de  $H_2$ /mol e 8,01 mol de  $H_2$ /mol, respectivamente. A maior eficiência energética foi encontrada com o uso de ácido acético, alcançando 82%.

Como oxigênio não está presente, em CCM modificadas para produzir  $H_2$  as eficiências são maiores, já que o vazamento de oxigênio na câmara anódica não é mais um problema. Além de apresentar diversas vantagens em eficiência energética e produtividade, CCM proporcionam uma próspera fonte renovável de hidrogênio.

## **VI Considerações Finais**

A preocupação com o meio ambiente trouxe a busca por novas tecnologias objetivando a substituição do petróleo como principal fonte energética mundial. Com isso, diversos pesquisadores têm focado em estudos que promovem a utilização de recursos renováveis e ecologicamente favoráveis, com novas fontes energéticas.

Nesse contexto entram as Células Combustíveis Microbianas como tecnologia emergente, sendo direcionadas para diferentes aplicações, incluindo não só a produção de energia elétrica, como também tratamento de resíduos e produção de hidrogênio. O potencial apresentado pela tecnologia é devido à versatilidade que CCM possuem, pois a grande variedade de microrganismos existentes permite a utilização de uma gama ainda maior de substratos como combustível.

Diversos processos agrícolas e industriais geram resíduos de difícil tratamento que, muitas vezes, são despejados inapropriadamente no meio ambiente, contaminando solos e águas subterrâneas. Além disso, quando realiza-se o tratamento de águas residuárias, este apresenta alto consumo de recursos e energia elétrica, sendo grande parte dessa energia proveniente de combustíveis fósseis. Contudo, como exposto neste trabalho, CCM podem ser aplicadas na biorremediação de águas e solos, além de serem potencialmente aplicadas no tratamento de efluentes, produzindo, concomitantemente, energia elétrica e diminuindo o gasto de energia do processo de tratamento de resíduos.

Apesar de promissoras, as CCM ainda precisam suplantar diversas barreiras para tornar possível o aumento de escala e a comercialização. As CCM ainda estão sendo mais estudadas em escala de laboratório e a tecnologia ainda apresenta diversas limitações. A principal delas é a baixa geração de energia apresentada, com baixas densidades de potência encontradas na maioria dos estudos. A utilização de capacitores ou sistemas de gerenciamento de energia, que permitam o armazenamento da energia produzida até que seja acumulada uma quantidade significativa para sua utilização foi apresentada como uma possível solução, entretanto, para a alimentação de equipamentos que demandam mais energia, as CCM ainda não se apresentam como uma tecnologia apropriada.

Outra limitação está relacionada à catálise lenta apresentada pelos microrganismos. Apesar das CCM atingirem altas eficiências coulômbicas, alcançando 90% em alguns casos, a taxa metabólica microbiana ainda é muito baixa, contribuindo para a baixa

produção energética. Maiores potências poderiam ser apresentadas com o isolamento de microrganismos com capacidade de transferir mais efetivamente elétrons para o ânodo ou com a engenharia genética, que permitiria a geração de novas cepas, através de DNA recombinante, que apresentem maiores taxas de transferência de elétrons. A identificação de novos mediadores de elétrons pode, também, contribuir para o aumento da performance de CCM.

A baixa performance de CCM também está relacionada à limitada área superficial disponível para a adesão microbiana. Estudos extensivos têm sido realizados para identificar métodos que melhorem o desempenho dos reatores, resultando no desenvolvimento de configurações mais eficientes para CCM em escala laboratorial. Essas tecnologias incluem a utilização de reatores empacotados em série, sistemas de compartimento único e diversos tipos de eletrodos. Entretanto, ainda é um desafio para os pesquisadores a construção de uma CCM de larga escala que não só produza altas potências como também apresente desempenhos estáveis.

Além da baixa performance, o alto custo apresentado é, também, um grande obstáculo a ser ultrapassado para que seja possível o *scale up* de CCM. Os materiais utilizados no cátodo, ânodo e membrana aumentam demasiadamente o custo no aumento de escala. Isso faz com que a energia elétrica produzida não seja competitiva no mercado, quando comparada com as fontes tradicionais de produção, inviabilizando, portanto, a comercialização de CCM.

É possível que futuramente Células Combustíveis Microbianas se tornem uma tecnologia bastante promissora para geração de energia elétrica, entretanto, os estudos atuais indicam que as CCM sejam mais provavelmente utilizadas na recuperação energética durante o tratamento de águas residuárias e na alimentação de dispositivos em localizações remotas. No entanto, para que as CCM possam ter aplicações práticas, como tratamento de resíduos ou produção de energia elétrica, as diversas limitações discutidas, como baixa potência produzida e alto custo dos componentes precisam ser solucionadas. Somente com o aprimoramento da tecnologia é que as CCM se tornarão comercialmente atrativas e economicamente viáveis.

## Referências Bibliográficas

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. Global Tracking Framework 2013. **International Energy Agency**. 2013. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/global-tracking-framework-2013.html>>. Acesso em: 24 ago. 2017.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. Key World Energy Statistics 2016. **International Energy Agency**. 2016. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics.html>>. Acesso em: 29 ago. 2017.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. World Outlook Energy 2015. **International Energy Agency**. 2015. Disponível em: <<https://www.iea.org/Textbase/npsum/WEO2015SUM.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2017.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS. Renewable Capacity Statistics 2016. **International Renewable Energy Agency**. 2016.

AELTERMAN, P. et al. Microbial fuel cells for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 54, p. 9-15, 2006.

AELTERMAN, P.; RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacks Microbial Fuel Cells. **Environmental and Science Technology**, v. 10, p. 3388-3394, 2006.

BETIN, C. **Applicability and Feasibility of Incorporating Microbial Fuel Cell Technology into Implantable Biomedical Devices**. The Ohio State University. Ohio. 2006.

BIOMASSA E BIOENERGIA. A geração de energia elétrica com energias renováveis aumenta sua força. Disponível em: <<https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/a-geracao-de-energia-eletrica-com-energias-renovaveis-aumenta-sua-forca/20160215-101106-t941>>. **Biomassa e Bioenergia**. Acesso em: 15 Ago. 2017.

CAO, et al. A New Method for Water Desalination Using Microbial Desalination Cells. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 7148-7152, 2009.

CASTRO, N. J. D.; BRANDÃO, ; DANTAS, G. D. A. **O Potencial da Bioeletricidade, a Dinâmica do Setor Sucroenergético e o Custo Estimado dos Investimentos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010.

CATAL, T. et al. Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 175, p. 196-200, 2008.

CHANG, S. et al. Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, p. 1856-1859, 2005.

CHATURVEDI, V; VERMA, P. Microbial fuel cell: a green approach for the utilization of waste for the generation of bioelectricity. **Bioresources and Bioprocessing**, p. 3-14, 2016.

CHAUDHURI, S. K.; LOVLEY, D. R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. **Nature Biology**, p. 1129-1232, Outubro 2003.

CHENG, S.; LIU, H.; LOGAN, B. E. Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binder (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 364-369, 2006.

CHENG, S.; LOGAN, B. E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, p. 18871-18873, 2007.

DAS, S.; MANGWANI, N. Recent developments in microbial fuel cells: a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 69, p. 727-731, 2010.

DU, Z.; LI, H.; GU, T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 464-482, 2007.

FRANKS, A. E.; NEVIN, K. P. Microbial Fuel Cells, A Current Review. **Energies**, p. 899-919, 2010.

GIL, G.-C. et al. Operating Parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p. 327-334, 2003.

GORBY, Y. A. et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 25, p. 11358-11363, 2006.

HENDERSON, A. R. et al. Offshore Wind Energy in Europe - A Review of the State-of-art. **Wind Energy**, p. 35-52, 2003.

HOU, B.; SUN, J.; HU, Y.-Y. Simultaneous Congo red decolorization and electricity generation in air-cathode single-chamber microbial fuel cell with different microfiltration, ultrafiltration and proton exchange membranes. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4433-4438, Março 2011.

IEROPOULOS, I. A. et al. Comparative study of three types of microbial fuel cell. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 37, p. 238-245, 2005.

IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J.; MELHUIISH, C. Imitating Metabolism: Energy Autonomy in Biologically Inspired Robots. **Second International Symposium on Imitation in Animals and Artifacts**, p. 191-194, 2003.

IGNATIOS, M. Um governo auto-suficiente. **Gazeta Mercantil**, p.A3, Maio 2006.

KIM, B. H. et al. **Mediator-less biofuel cell**. 5,976,719, 2 Novembro 1999.

KIM, B. H. et al. Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 541-545, 2003.

KIM, J. R. et al. Power Generation Using Different Cation, Anion and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells. **Environmental Science and Technology**, p. 1004-1009, 2007.

LEHNEN, D. R. **Desenvolvimento de Células Combustíveis Microbianas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2014.

LEONG, J. X. et al. Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 575-587, 2013.

LI, X. et al. Extended petroleum hydrocarbon bioremediation in saline soil using Pt-free multianodes microbial fuel cells. **Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 59803-59808, 2014.

LIU, H.; GROT, S.; LOGAN, B. E. Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 4317-4320, 2005.

LIU, H.; LOGAN, B. E. Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 4040-4046, 2004.

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

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

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



LIU, Z. et al. Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. **Biochemical Engineering Journal**, v. 45, p. 185-191, 2009.

LOGAN, B. E. Extracting Hydrogen Electricity from Renewable Sources. **Environmental Science and Technology**, p. 161A-167A, 2004.

LOGAN, B. E. **Microbial Fuel Cells**. Hoboken: Wiley, 2008. p.68-69

LOGAN, B. E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. **Nature Reviews**, v. 7, p. 375-381, Maio 2009.

LOGAN, B. E. et al. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. **Water Research**, v. 39, p. 942-952, 2005.

LOGAN, B. et al. Microbial Fuel Cell: Methodology and Technology. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 5181-5192, Julho 2006.

LOPES, B. C.; JOHN, A. M. **Acompanhamento da geração de potencial elétrico por célula combustível microbiana**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2013.

LOVLEY, D. R. Bug Juice: harvesting electricity with microorganisms. **Nature**, p. 497-508, 2006.

LOVLEY, R. D. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 17, p. 327-332, 2006.

LOWY, D. A. et al. Harvesting energy from the marine sediment-water interface II Kinetic activity of anode materials. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p. 2058-2063, 2006.

MALVANKAR, N. S.; TUOMINEN, M. T.; LOVLEY, D. R. Biofilm conductivity is a decisive variable for high-current-density *Geobacter sulfurreducens* microbial fuel cell. **Energy and Environmental Science**, v. 5, p. 5790-5797, 2012.

MARQUES, A. F. Células Combustíveis Microbianas aplicadas ao tratamento de efluentes. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

NASTRO, R. A. Microbial Fuel Cells in Waste Treatment: Recent Advances. **International Journal of Performability Engineering**, p. 367-376, 2010.

OH, S.; MIN, B.; LOGAN, B. E. Cathode Performance as a Factor in Electricity Generation in Microbial Fuel Cells. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 4900-4904, 2004.

O'TOOLE, G.; KAPLAN, H. B.; KOLTER, R. Biofilm formation as microbial development. **Annual Review of Microbiology**, v. 54, p. 49-79, 2000.

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

POTTER, M. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 84, p. 260-276, 1911.

POUS, N. et al. Bioremediation of nitrate-polluted groundwater in a microbial fuel cell. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 1690-1696, 2013.

RABAEY, K. et al. Microbial Fuel Cells for Sulfide Removal. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 5218-5224, 2006.

RABAEY, K. et al. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. **Biotechnology Letters**, p. 1531-1535, 2003.

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

RABAEY, K. et al. Microbial Fuel Cells for Sulfide Removal. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 5218-5224, 2006.

RABAEY, K. et al. **Bioelectrochemical Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application**. London: IWA Publishing, 2010.

RACHINSKI, S. et al. Pilhas Combustíveis Microbianas Utilizadas na Produção de Eletricidade a partir de Rejeitos Orgânicos: Uma Perspectiva de Futuro. **Química Nova**, p. 1773-1778, 2010.

RAHIMNEJAD, M. et al. A novel microbial fuel cell stack for continuous production of clean energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 5992-6000, 2012.

RAHIMNEJAD, M. et al. Microbial fuel cell as a new technology for bioelectricity generation: A review. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, p. 745-756, 2015.

SCOTT, K. . R. G. A. . K. K. P. . P. K. K. . H. I. M. Application of Modified Carbon Anodes in Microbial Fuel Cells. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 481-488, 2007.

SHERAFATMAND, M.; NG, H. Y. Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Bioresource Technology**, v. 195, p. 122-130, 2015.

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, p. 224-231, Novembro 2001.

SUN, J.-J. et al. A novel layer-by-layer-assembled carbon nanotube-based anode: Preparation, characterization and application in microbial fuel cell. **Electrochimical Acta**, v. 55, p. 3041-3047, 2010.

TENDER, L. M. et al. The first demonstration of microbial fuel cell as a viable power supply: Power a meteorological buoy. **Journal of Power Sources**, v. 179, p. 571-575, 2008.

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

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23 p. 538-546 , 1999.

WINGARD, L. B.; SHAW , ; CASTNER , J. F. Bioelectrochemical fuel cells. **Enzyme Microbiology Technoogies**, v. 4, p. 137-142, 1982.

WRIGHTON, K. C.; COATES, J. D. Microbial Fuel Cells: Plug-in and Power-on Microbiology. **Microbe**, p. 281-287, 2009.

XU, J. et al. Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell. **Water Research**, v. 46, p. 1817-1824, 2012.

YUAN, T.; ZHOU, S.; ZHUANG, L. A new approach to in situ sediment remediation based on air-cathode microbial fuel cells. **J Soils Sediments**, v. 10, p. 1427-1433, 2010.

ZHANG, F. et al. Mesh optimization for microbial fuel cell cathodes constructed around stainless steel mesh current collectors. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1097-1102, 2011.