



Encontro Internacional sobre Gestão
Empresarial e Meio Ambiente

ISSN: 2359-1048
Dezembro 2016

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANAS COMO TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DE EFLUENTES

CARLA TOGNATO DE OLIVEIRA

carlatog@hotmail.com

GUILLAUME LEPAGE

LOCIE - UNIVERSITÉ SAVOIE

carlatog@hotmail.com

GÉRARD PERRIER

LOCIE - UNIVERSITÉ SAVOIE

carlatog@hotmail.com

LUCILA MARIA DE SOUZA CAMPOS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

lucila.campos@ufsc.br

GÉRARD MERLIN

LOCIE - UNIVERSITÉ SAVOIE

carlatog@hotmail.com

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANAS COMO TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DE EFLUENTES

Resumo: A Célula a Combustível Microbiana (MFC) é um biorreator que converte energia química em energia elétrica a partir de reações catalíticas de microrganismos. Além de gerar energia, essa alternativa pode eliminar parte dos efluentes e resíduos lançados ao meio ambiente. O presente trabalho avalia a MFC de câmara única como fonte sustentável de energia elétrica através da variação dos parâmetros temperatura, solução tampão, demanda química de oxigênio (DQO) e condutividade elétrica. Concluiu-se que a MFC possui potencial de reduzir a carga orgânica de águas residuais e, simultaneamente, produzir energia de forma econômica, ou seja, a MFC é uma tecnologia sustentável de conversão energética de efluentes.

Palavras-chave: Célula a combustível microbiana, sustentabilidade, energia elétrica, água residuária.

MICROBIAL FUEL CELLS AS A SUSTAINABLE ENERGY CONVERSION TECHNOLOGY OF WASTEWATER

Abstract: Microbial fuel cells are bioelectrochemical devices able to convert directly chemical energy into electrical energy using microorganisms. In addition to generating energy, this alternative can eliminate a part of the effluents and wastes released to the environment. This paper evaluates a single chamber MFC as a sustainable source of electricity varying the parameters temperature, buffer solution, chemical oxygen demand (COD) and electrical conductivity. It was concluded that MFC has potential to reduce organic load from wastewater and simultaneously produce inexpensive energy, ie the MFC is a sustainable energy conversion technology of wastewater.

Keywords: Microbial fuel cell, sustainability, electrical energy, wastewater.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a energia elétrica produzida mundialmente provém essencialmente do carvão, gás, petróleo e também de energia nuclear, tendo em conta a facilidade de acesso a tais recursos (International Energy Agency, 2009) o que ocasiona uma maior viabilidade econômica.

Contudo, o uso intensivo de combustíveis fósseis, a poluição causada por esses e o fato de serem finitos faz com que haja grande interesse em fontes alternativas de energia. O grande objetivo dos estudos atuais são fontes renováveis e abundantes de eletricidade. Uma destas fontes são as células a combustível microbianas (MFCs) com vasta potencialidade no que se refere a produção de eletricidade através da degradação de matéria orgânica. Os elétrons, resultantes do metabolismo dos microrganismos, capturados pelos eletrodos, alimentam um circuito elétrico externo, gerando eletricidade e assim se estabelecendo como fonte alternativa e renovável de energia (Daniel et al., 2009).

Efluentes domésticos, industriais e agrícolas contém uma variada quantidade de compostos orgânicos que podem ser utilizados como combustível para a MFC. Portanto, além de produzir energia elétrica ela pode se tornar um tratamento de águas residuais (Greenman et al., 2009). Os tratamentos comumente utilizados de efluentes produzem uma grande quantidade de biomassa, enquanto que os sistemas bioeletroquímicos apresentam baixa produção de lodo, possibilitando redução de custos de transporte e disposição deste.

Com o intuito de aprimorar as MFCs, Park e Zeikus (2003) projetaram uma célula a combustível microbiana com apenas um compartimento. Esta nova célula diminuiu custos de implantação, diminuiu a distância de percurso dos íons e reduziu a perda ôhmica. Posteriormente, outros estudos (FAN *et al.*, 2008) confirmaram que a resistência interna desta pilha é menor, o que permite um melhor desempenho.

No entanto, há outros fatores que necessitam ser pesquisados para o aperfeiçoamento das MFCs, como a temperatura. A temperatura é um fator de grande influência para a MFC. Por este motivo, estudos foram feitos para temperaturas mesófilas (Jahav e Ghangrekar, 2009; Ahn e Logan, 2010; Zhang et al., 2013) e diferentes resultados foram obtidos relativos ao impacto da temperatura na performance do reator. Na maioria dos estudos as temperaturas baixas diminuíram a eficiência energética (Cheng et al., 2011).

Para obter uma boa eficiência energética é necessário que o pH se encontre em equilíbrio. Há queda na eficiência voltaica como resultado de um pobre transporte de H^+ associada às reações microbianas em pH próximo de 7 (Rozendal et al., 2007). O transporte de íons diferentes de H^+ ou OH^- resulta numa queda no pH e suprime o metabolismo microbiano (Kim et al., 2007).

Um substrato complexo ajuda a estabelecer uma atividade eletroquímica microbiana diversa no reator enquanto, um substrato simples facilita a degradação e melhora a geração de eletricidade e de hidrogênio do sistema (Pant *et al.*, 2009). Altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) podem diminuir a geração de energia, pois as bactérias de elétron-transferência são incapazes de transformar toda a matéria orgânica disponível em eletricidade (Jahav e Ghangrekar, 2009).

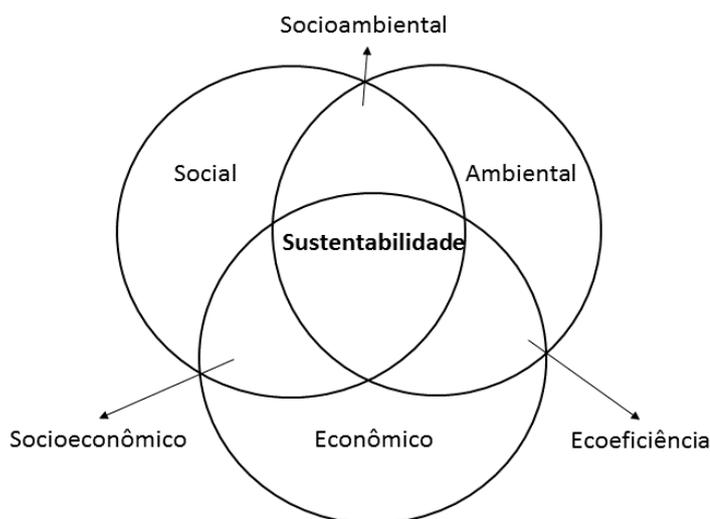
Diante deste cenário, o trabalho tem como objetivo avaliar a célula a combustível microbiana de câmara única como fonte sustentável de energia elétrica. A avaliação será feita através da variação de temperatura, condutividade elétrica do meio eletrolítico, concentração da demanda química de oxigênio (DQO) e solução tampão. Nesse contexto, o artigo é constituído pelas seções: i) referencial teórico, sobre a relação entre sustentabilidade e a célula a combustível microbiana; ii) Materiais e Métodos; iii) Resultados; e, v) Conclusões.

REFERENCIAL TEÓRICO

1. As células a combustível microbianas e a sustentabilidade

Não há um consenso firmado em relação às dimensões do desenvolvimento sustentável. Um dos conceitos mais populares é o Triple Bottom Line (Elkington, 2001) que indica que a sustentabilidade é o equilíbrio entre os três pilares: ambiental, econômico e social (Figura 1). O sucesso em um ou dois aspectos do tripé não basta para garantir sustentabilidade no longo prazo, há que se ter uma abordagem equilibrada.

Figura 1 – Pilares da sustentabilidade



Fonte: Elaborada pelos autores.

Triple bottom line, também conhecido como tripé da sustentabilidade, é o balanceamento da proteção ambiental com o desenvolvimento social e econômico. O termo induz a um espírito de responsabilidade como processo de mudança, no qual a exploração de recursos materiais, os investimentos financeiros e as rotas de desenvolvimento tecnológico deverão adquirir sentido harmonioso (Elkington, 2001).

Neste contexto, o desenvolvimento tecnológico deverá ser orientado para metas de equilíbrio com a natureza e de incremento da capacidade de inovação tecnológica. Desenvolvimento, nesse caso, é um processo de transformação que combina crescimento econômico com mudanças sociais e culturais, reconhecendo os limites físicos impostos pelos ecossistemas e fazendo com que as considerações ambientais sejam incorporadas em todos os setores (Maimon, 1996; Donaire, 1999; Almeida, 2002).

As células a combustível microbianas vêm ao encontro da sustentabilidade. Pois, a qualidade da água mantém-se como ponto central do bem-estar econômico, social e ambiental de todas as comunidades. Neste aspecto, as células a combustível microbianas podem ser estabilizadas para operar como biosensores (Chang et al., 2004, 2005; Rahimnejad et al., 2011; Ishii et al., 2012; Shen et al., 2012; Feng e Harper, 2013; Feng et al., 2013), e elas podem ser calibradas para determinar a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) no esgoto (Kim et al., 2003; Chang et al., 2004; Kumlanghan et al., 2007; Di Lorenzo et al., 2009).

O desenvolvimento das MFCs e suas aplicações auxiliam em muitas áreas, incluindo indústria agrícola (Wilkinson e Applegarth, 2003), médico (Haselkorn, 2002), dessalinização da água do mar (Kim e Logan, 2011), energia renovável (Logan e Regan, 2006; Rabaey e Verstraete, 2005; Shukla et al., 2004) e engenharia sanitária (Ahn e Logan, 2010; Aelterman et al., 2006; Liu et al., 2004; Min e Logan, 2004).

A geração de energia é testada usando uma variedade de águas residuais, incluindo domésticas e industriais (Aelterman et al., 2006; Ghangrekar e Shinde, 2007, 2008; Min e Logan, 2004; Rodrigo et al., 2007). Portanto, a sustentabilidade também está presente na possibilidade de

comunidades que não possuem tratamento de esgoto e eletricidade de obterem, através da MFC, estas tecnologias (Yazdi et al., 2015).

MATERIAIS E MÉTODOS

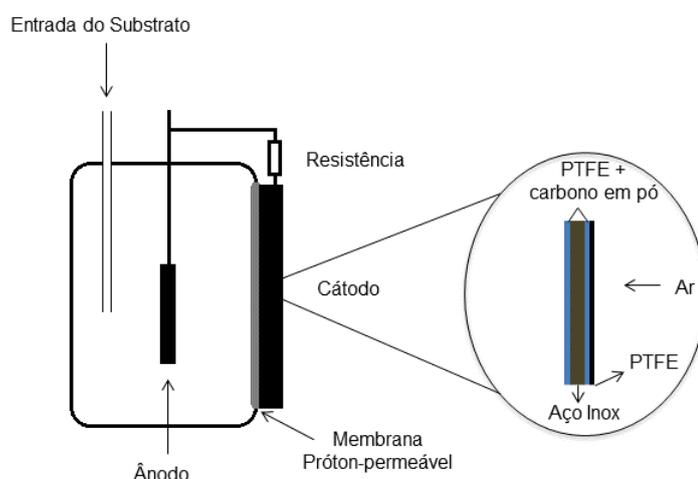
1. Configuração dos Reatores e Materiais dos Eletrodos

Os experimentos foram realizados em 3 MFCs (B1, B2 e B3) cátodo-ar de material termoplástico transparente, com volume de 25 ml cada, com uma única câmara retangular com dimensões 4 cm de comprimento, 4 cm de altura, 2 cm de largura. Os eletrodos foram separados por uma membrana cátion permeável, Nafion™. A resistência interna da célula diminui com o aumento da área de superfície da membrana ao longo de um intervalo relativamente grande.

Cada célula a combustível microbiana possui uma resistência externa de aproximadamente 1 kΩ. O ânodo consistiu de um pedaço de carbono vítreo reticulado com dimensões de 2 cm de comprimento, 2 cm de altura e 3,2 mm de largura, estando imerso no substrato. Utilizou-se o carbono vítreo reticulado devido a sua elevada superfície específica (3750 m²/m³), baixa resistência ao fluxo de fluido, baixa densidade, pequena expansão térmica, elevada resistência à corrosão, compatibilidade para o crescimento microbiano, além de apresentar elevada condutividade elétrica. A superfície desenvolvida do ânodo é de 48 cm².

O cátodo-ar forma uma das paredes da MFC e possui uma superfície de 16 cm². Ele possui diferentes camadas compostas por: Politetrafluoretileno (PTFE) com carbono em pó, aço inox e PTFE (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Figura 2 - Configuração da célula a combustível microbiana.



Fonte: Elaborada pelos autores.

2. Parâmetros Experimentais

No desenvolvimento do plano de experiências foi utilizado um software, ELLIPSE 2012, que através de fórmulas estatísticas analisa o quanto cada variável pode afetar os procedimentos experimentais.

O plano de experiências foi dividido em duas etapas em função da temperatura utilizada (Tabela 1).

Tabela 1 - Parâmetros e células utilizados nas etapas.

Meio eletrolítico	Temperatura (°C)	Solução Tampão (mmol/L)	DQO (mg DQO/L)	Condutividade elétrica (mS/cm)	MFC utilizada
-------------------	------------------	-------------------------	----------------	--------------------------------	---------------

Etapa 1	1	25	5	200	5	B1 e B2
	2	25	5	800	1	B3
	3	25	10	200	1	B2 e B3
	4	25	10	800	5	B1
Etapa 2	5	15	5	200	1	B1 e B2
	6	15	5	800	5	B3
	7	15	10	200	5	B2 e B3
	8	15	10	800	1	B1

Fonte: Elaborada pelos autores.

Como a concentração de 200 mg DQO/L é baixa foram utilizados dois reatores com o mesmo meio eletrolítico, pois o consumo do substrato é muito rápido e não é possível realizar todos os procedimentos experimentais. Na concentração de 800 mg de DQO/L foi utilizado um único reator.

Os parâmetros foram selecionados a partir do funcionamento de uma MFC em condições reais. A concentração de 5 mmol/L da solução tampão e condutividade elétrica de 1mS/cm são concentrações normalmente encontradas numa água residual. A concentração de 800 mg DQO/L é a concentração média de uma água residual, baseado que há uma concentração de 120 g DQO/habitante/dia e que um habitante gera por dia 150 litros de efluente.

As duas etapas tiveram uma duração total de 43 dias. Neste período, em todas as medições, o agitador permanece ligado. As células foram colocadas em uma estufa em que a temperatura pode variar de 0 °C a 100 °C.

Os resultados foram encontrados através das mensurações experiência nos reatores B1 e B3, sendo que o reator B2 foi utilizado como modo de segurança, pois o consumo do substrato é muito rápido e poderia não ser possível realizar todos os procedimentos experimentais.

3. Inoculação e Substrato

A célula a combustível microbiana é caracterizada por um bioânodo submerso em solução aquosa em que é possível determinar a solução tampão, condutividade elétrica e a concentração de DQO. Este procedimento mantém as características do eletrólito fixas e contínuas, eliminando assim as possíveis perturbações provocadas pela diferença de concentração e outras variações presentes na utilização de efluentes domésticos. Esta prática permite padronizar o estudo e possibilitar a comparação dos resultados de outros estudos de forma mais equivalente. A composição química do meio eletrolítico é composta por acetato de sódio (CH₃COONa) como substrato (DQO), cloreto de potássio (KCl) para controlar a condutividade elétrica, bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para a solução tampão e cloreto de amônio (NH₄Cl) como meio nutritivo.

As MFCs foram inoculadas com uma comunidade mista com habilidade de elétrons-transferência. A alimentação foi em batelada e as MFCs ficaram em movimento através de um agitador para que o substrato fique homogêneo durante todo o procedimento. Os reatores foram ligados a um circuito externo, para facilitar as medições e experimentos.

O biofilme anódico foi formado e estabilizado em um período de 45 dias.

Através do monitoramento diário da corrente gerada pela MFC foi possível saber quando terminava o ciclo da combinação testada e era possível seguir para a próxima combinação. A renovação do meio eletrolítico era executada quando havia uma queda na geração de tensão elétrica, resultante da diminuição da concentração de DQO.

4. Procedimentos Experimentais

As medições de tensão elétrica do sistema foram feitas de 10 em 10 minutos e foi utilizado um Multímetro, Agilent 34970A, conectado a MFC através um circuito externo. O Multímetro armazena dados automaticamente através de um software BenchLink Data Logger 3.0.

Os resultados obtidos pelo BenchLink Data Logger 3.0 foram exportados para uma planilha Excel para analisar o comportamento do sistema ao longo de todo o tempo de experimentação. Além do monitoramento da tensão elétrica, o multímetro mediu a temperatura do ambiente em que as MFCs se encontravam. Para mensurar a temperatura, utilizou-se uma sonda PT 100 conectada ao Data Logger.

A taxa de leitura dos resultados da voltametria cíclica é de 0,5 mV/s e as medições são feitas de 10 mV em 10 mV. Foi utilizado um microeletrodo de referência, de cloreto de prata (AgCl), inserido no meio eletrolítico e conectado a um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N. O eletrodo de referência utilizado apresenta um potencial normalizado de + 236 mV.

A análise da corrente máxima do ânodo, através da voltametria cíclica, foi realizada no AUTOLAB PGSTAT 128N junto com o eletrodo de referência. Após a medição, com duração de 45 minutos, os resultados são armazenados no software NOVA 1.7. O potencial do ânodo ($E_{\text{ânodo}}$) varia em intervalos de 20 segundos para estabilização do sistema e a partir dessa variação cria-se um gráfico da corrente do ânodo ($i_{\text{ânodo}}$) pela função da variação do potencial ($E_{\text{ânodo}}$) e possibilita a determinação corrente máxima no ânodo (i_d).

A mensuração do OCP_a e OCP_c é instantânea e para isso utiliza-se o eletrodo de referência e o AUTOLAB PGSTAT 128N. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl, pois é simples, estável e não tóxico. Para obter-se o resultado normalizado (Standard Hydrogen Electrode) é necessário utilizar a Equação 1:

$$OCP_a = X + 0,236 \quad \text{ou} \quad OCP_c = Y + 0,236 \quad (1)$$

Onde X e Y são os potenciais encontrados através do multímetro do ânodo e do cátodo, respectivamente e 0,236 é o potencial do eletrodo de referência.

Através da voltametria cíclica, feita pelo espectrômetro de impedância AUTOLAB PGSTAT 128N é possível mensurar a corrente elétrica, a resistência interna e a potência elétrica. O software NOVA 1.7 armazena os gráficos. A variação da resistência externa do circuito de $\infty \Omega$ a 0Ω , em blocos de 1 minutos. O tempo de 1 minuto, entre cada medição, foi necessário para a estabilização do sistema.

Através da curva de polarização foi possível identificar a corrente máxima do reator e pode-se determinar a resistência interna, em uma parte linear da curva de polarização. A curva da variação da potência elétrica em função da corrente elétrica é calcula a partir da curva de polarização.

A curva de potência inicia sem corrente em condição de circuito aberto, sem produção de potência. A partir deste ponto, a potência cresce com a corrente até atingir a potência máxima do reator. Após esse ponto, a potência cai enquanto as perdas ôhmicas aumentam até que não seja possível produzir potência elétrica, em condição de curto circuito.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Efeito dos Parâmetros Experimentais na Geração de Energia Elétrica

Para a análise dos resultados foi utilizado o *software* ELLIPSE 2012, que fez a média aritmética de cada resultado obtido e através desta média analisa o quanto cada resultado foi afetado pelas variáveis analisadas no trabalho: temperatura, concentração da solução tampão, concentração de DQO e condutividade elétrica.

Na Tabela 2 é possível observar os resultados brutos encontrados pelas mensurações realizadas em laboratório.

Tabela 2 - Resultados brutos encontrados pelas mensurações realizadas.

Etapa	Meio Eletrolítico	Reator utilizado	OCP _a (V/SHE)	OCP _c (V/SHE)	P _{max} (μW)	I _{cc} (μA)	R _{int} (Ω)	I _a (μA)
1	1	B1	-0,29	0,18	6,2	101	2500	91
	2	B3	-0,30	0,14	3,9	91	3340	75
	3	B3	-0,30	0,13	3,6	86	2690	65
	4	B1	-0,31	0,17	11,6	267	709	105
2	5	B1	-0,26	0,22	2,1	38	4745	10
	6	B3	-0,27	0,18	3,1	48	4100	7
	7	B3	-0,26	0,15	3,0	62	2940	50
	8	B1	-0,27	0,21	5,4	55	4772	25
Média			-0,28	0,17	4,9	93	3225	54

Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se que o meio eletrolítico 4 possui os melhores resultados em relação aos outros meios testados.

A comparação dos resultados, em relação à área superficial do cátodo, com uma MFC de duas câmaras (Lepage et al., 2012) mostra que: A MFC de câmara única, com cátodo em contato com ar (cátodo-ar), possui uma maior densidade máxima de corrente elétrica (166,9 mA/m²cátodo), porém possui uma resistência interna alta (709 Ω) e baixa densidade máxima de potência (7,2 mW/m²cátodo). O resultado de baixa densidade máxima de potência é consistente com outras pesquisas sobre MFC de câmara única (Liu et al., 2004; Liu et al., 2005). A MFC de câmara única possui uma boa eficiência energética, os parâmetros testados estão mais próximos da realidade de um efluente, mas essa MFC distancia-se da melhor eficiência energética possível, como foi alcançado por Cheng et al. (2011).

1.1. Influência dos Reatores nos Resultados

Através dos resultados brutos, apresentados na Tabela 2, observa-se que os resultados obtidos com o reator B1 são maiores que os encontrados com o reator B3.

Para possibilitar correção da influência dos reatores é necessário fazer a média dos resultados encontrados pelas medições no reator B1 e diminuir da média dos resultados encontrados pelas medições no reator B3. A Tabela 3 indica o efeito dos reatores nos resultados.

Tabela 3 - Efeito dos reatores nos resultados brutos.

Efeito do Reator	OCP _a (V/SHE)	OCP _c (V/SHE)	P _{max} (μW)	I _{cc} (μA)	R _{int} (Ω)	i _a (μA)
Média B1	-0,283	0,195	6,33	115,1	3182	57,8
Média B3	-0,283	0,150	3,40	71,8	3268	49,3
Média B1-Média B3	0,000	0,045	2,93	43,4	-86	8,5
50% Média B1 - Média B3	0,000	0,023	1,46	21,7	-43	4,3
<i>Média [B1;B3]</i>	<i>-0,283</i>	<i>0,173</i>	<i>4,86</i>	<i>93,4</i>	<i>3225</i>	<i>53,5</i>

Fonte: Elaborada pelos autores.

Do resultado da diferença das médias dos reatores é retirado 50%. Com este último resultado, a correção dos efeitos dos reatores é realizada. Para B1, que apresenta maiores resultados, faz-se a diferença entre o resultado bruto e 50% da diferença das médias das MFCs. Para a MFC B3, com resultados mais baixos, faz-se a soma do resultado bruto e 50% da diferença das médias das MFCs. O resultado da correção pode ser observado na Tabela 4, esses resultados corrigidos que serão interpretados.

Tabela 4 - Resultados corrigidos.

Meio Eletrolítico	OCP _a (V/SHE)	OCP _c (V/SHE)	P _{max} (μW)	I _{cc} (μA)	R _{int} (Ω)	I _d (μA)
1	-0,290	0,158	4,74	79,3	2543	86,8
2	-0,300	0,163	5,36	112,7	3297	79,3
3	-0,300	0,153	5,06	107,7	2647	69,3
4	-0,310	0,148	10,14	245	752	100,8
5	-0,260	0,198	0,64	15,8	4788	5,8
6	-0,270	0,203	4,56	69,7	4057	11,3
7	-0,260	0,173	4,46	83,7	2897	54,3
8	-0,270	0,188	3,94	33,3	4815	20,8
Média	-0,283	0,173	4,86	93,4	3225	53,5

Fonte: Elaborada pelos autores.

1.2 Análise e Interpretação dos Resultados Corrigidos

Após eliminado o efeito dos reatores nos resultados, pode-se analisar através do *software* ELLIPSE 2012 os resultados obtidos (Tabela 5).

Tabela 5 - Efeito médio dos parâmetros variados nos resultados.

	OCP _a (V/SHE)	OCP _c (V/SHE)	P _{max} (μW)	I _{cc} (μA)	R _{int} (Ω)	I _d (μA)
Temperatura	-0,018	-0,018	+1,46	+42,8	-914,8	+30,5
Condutividade Elétrica	0,000	-0,002	+1,11	+26,1	-662,3	+9,8
Solução Tampão	-0,003	-0,008	+1,04	+24,1	-446,8	+7,8
DQO	-0,005	0,003	+1,14	+21,8	+5,8	-0,5

Fonte: Elaborada pelos autores.

Os resultados da Tabela 5 podem ser interpretados da seguinte maneira:

- Na primeira linha e na primeira coluna, a variação de temperatura, de 25°C para 10°C, faz com que o OCP_a diminua 0,018 V/SHE da média dos resultados de OCP_a encontrados;
- Na segunda linha e na segunda coluna, a variação da condutividade elétrica, de 1 mS/cm para 5 mS/cm, faz com que o OCP_c diminua 0,002 V/SHE da média dos resultados de OCP_c encontrados;
- Na terceira linha e terceira coluna, a variação da solução tampão, de 5 mmol/L para 10 mmol/L, faz com que aumente a potência máxima em 1,04 μW da média das potências máximas encontradas;
- Na quarta linha e quarta coluna, a variação da concentração de DQO, de 200 mg DQO/L para 800 mg DQO/L, faz com que aumente a corrente máxima na MFC em 21,8 μA da média das correntes máximas encontradas.

O sinal negativo indica que houve uma diminuição em relação à média aritmética e o sinal de positivo indica que houve um aumento. A mesma interpretação é válida para o restante do quadro.

A variável que mais influenciou nos resultados foi a temperatura (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Este parâmetro tem enorme importância nas reações químicas e enzimáticas relacionadas aos processos de crescimento, pois influencia diretamente na cinética dessas reações. Como demonstrado nessa pesquisa e reportado anteriormente (Jadhav e Ghangrekar, 2009; Ahn e Logan, 2010; Cheng et al., 2011; Zhang et al., 2013), a diminuição da temperatura indica que ela se distancia da temperatura ótima de desenvolvimento da flora eletrolítica e se

aproxima da temperatura mínima de crescimento dos microrganismos, conseqüentemente, reduz a produção de energia.

No entanto, a célula continua com sua capacidade de funcionamento numa faixa de temperatura entre 15°C e 30°C, como já foi indicado anteriormente (Pham et al., 2006; Jadhav e Ghangrekar, 2009; Cheng et al., 2011). Como foi observado por Ahn e Logan (2010), o controle da temperatura produz pouca quantidade de sólidos e aumenta a eficiência no tratamento de águas residuais, sendo verificada por meio da eficiência de remoção de DQO alta. Portanto, quanto mais próxima a temperatura está da temperatura ótima de crescimento, mais favorável será para a geração de energia.

Tabela 6 - Efeito médio em porcentagem dos parâmetros variados.

	OCP _a	OCP _c	P _{max}	I _{cc}	R _{int}	i _d
Temperatura	6,19%	10,14%	30,08%	45,82%	28,37%	57,01%
Condutividade Elétrica	0,00%	1,45%	22,88%	27,89%	20,54%	18,22%
Solução Tampão	0,88%	4,35%	21,34%	25,75%	13,85%	14,49%
DQO	1,77%	1,45%	23,39%	23,34%	0,18%	0,93%

Fonte: Elaborada pelos autores.

Uma outra forma de verificar como cada variável influencia na geração de energia, dividiu-se o efeito médio pela variação da temperatura, solução tampão, concentração de DQO e condutividade elétrica (Tabela 7). As variações são a diferença dos dois níveis estudados, sabendo-se que a variação da temperatura é 15 °C, da solução tampão é 5 mM, da concentração de DQO é 600 mg DQO/L e da condutividade elétrica é 4 mS/cm.

Tabela 7 - Efeito médio em porcentagem por fator considerado.

	OCP _a	OCP _c	P _{max}	I _{cc}	R _{int}	i _d
Temperatura	0,4%/°C	0,7%/°C	2,0%/°C	3,1%/°C	1,9%/°C	3,8%/°C
Condutivida de Elétrica	0,0% /mS.cm ⁻¹	0,4% /mS.cm ⁻¹	5,7% /mS.cm ⁻¹	7,0% /mS.cm ⁻¹	5,1% /mS.cm ⁻¹	4,6% /mS.cm ⁻¹
Solução Tampão	0,2%/mM	0,9%/mM	4,3%/mM	5,2%/mM	2,8%/mM	2,9%/mM
DQO	0,3%/100 mg DQO.L ⁻¹	0,2% /100 mg DQO.L ⁻¹	3,9%/100 mg DQO.L ⁻¹	3,9%/100 mg DQO.L ⁻¹	0,0% /100 mg DQO.L ⁻¹	0,2%/100 mg DQO.L ⁻¹

Fonte: Elaborada pelos autores.

Neste caso, a condutividade elétrica é a que apresenta a maior influência, sendo que o acréscimo de 1 mS/cm chega a influenciar 7% na geração de corrente elétrica pela MFC. A condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica devido a presença de íons. Portanto, a condutividade elétrica influencia a geração de energia tanto como a temperatura para as células a combustível microbianas e principalmente para os microrganismos geradores de elétrons.

No caso das mensurações de OCP_a e OCP_c, os parâmetros que mais influenciaram foram: temperatura e solução tampão, respectivamente.

As mensurações de OCP estão intimamente ligadas a temperatura e a solução tampão, como pode-se verificar na equação de Nernst (Equação 2).

$$fem = E_{cátodo} - E_{ânodo} = \Delta E'_0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln(\prod [i]^{v_i}) \quad fem = E_{cátodo} - E_{ânodo} \quad (2)$$

Para o cálculo de OCP é necessário identificar a temperatura que age de forma direta e a solução tampão, que age de forma indireta, através da concentração de oxidantes e de redutores.

Também é importante lembrar que a maioria das bactérias que formam o biofilme tem um pH ótimo próximo da neutralidade, destaca-se que a grande maioria das bactérias não toleram ambientes com caráter fortemente ácido. Seu crescimento é reduzido nessas circunstâncias, sendo importante a utilização da solução tampão. Além, da solução tampão agir no transporte de H^+ , quanto maior a força tampão, mais eficaz é o transporte de H^+ .

A partir dos resultados pode-se analisar quais as melhores medidas para melhorar a eficiência energética e seu custo de operação. A Tabela 8 mostra a equivalência de aumentar a temperatura em $1^\circ C$ para as outras variáveis na geração de energia.

Tabela 8 - Equivalência do aumento de $1^\circ C$.

	OCPa (V/SHE)	OCPc (V/SHE)	Pmax (μW)	Icc (μA)	Rint (Ω)	id (μA)
Condutividade Elétrica	-	+ 1,9 mS/cm	+ 0,4 mS/cm	+ 0,4 mS/cm	+ 0,4 mS/cm	+ 0,8 mS/cm
Solução Tampão	+ 2,3 mM	+ 0,8 mM	+ 0,5 mM	+ 0,6 mM	+ 0,7 mM	+ 1,3 mM
DQO	+ 140 mgDQO/L	- 280 mgDQO/L	+ 51 mgDQO/L	+ 79 mgDQO/L	+ 6363 mgDQO/L	- 2440 mgDQO/L

Fonte: Elaborada pelos autores.

Neste estudo, identificou-se que para aumentar a condutividade elétrica é necessário adicionar cloreto de potássio (KCl), da mesma maneira, para modificar a solução tampão ou concentração de DQO é necessário modificar a quantidade de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e acetato de sódio (CH_3COONa), respectivamente.

Através da Tabela 8 é possível determinar o que seria menos custoso e mais fácil para melhorar a geração de energia. No caso de produção de energia juntamente com tratamento de águas residuais, há variação dos parâmetros em destaque no estudo e conhecendo a equivalência dos parâmetros é possível manter a produção de energia elétrica constante.

Porém, não é possível melhorar a geração de energia sem o desenvolvimento da flora eletrolítica. A flora eletrolítica possui um desempenho ótimo e se forem adicionados ou retirados os compostos químicos ou, ainda, aumentar ou diminuir a temperatura exacerbadamente que passe desse ponto, a eficiência energética diminui. Cheng et al. (2011), comprovou que, em temperaturas abaixo de $10^\circ C$, não há produção de energia, mesmo depois de longos períodos de operação. Isto demonstra, mais uma vez, que a temperatura tem importante impacto na formação e manutenção do biofilme, ou flora eletrolítica. Cheng et al. (2011) ainda concluem que é desejável aquecer o substrato ou águas residuais para uma temperatura de, pelo menos, $15^\circ C$ para que o biofilme se desenvolva de forma adequada para gerar maior energia.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa, nas condições em que a mesma foi conduzida, permite as conclusões a seguir.

As células a combustível microbianas, na geração de energia, sofrem grande influência da variação de temperatura e condutividade elétrica. Para uma futura produção de energia juntamente com tratamento de esgotos é de real interesse o conhecimento da equivalência e influência dos parâmetros em destaque no estudo.

A variação dos parâmetros aplicada nesse estudo deixa claro como não é possível estudar separadamente flora eletrolítica e eficiência energética. A busca central para os sistemas bioeletroquímicos é reduzir as perdas eletroquímicas de forma eficaz e que possa aliar uma condição ótima para o desenvolvimento e desempenho da flora eletrolítica.

Conclui-se que a célula a combustível microbiana é uma promessa para o desenvolvimento ambiental, social e econômico referente ao seu potencial de reduzir a carga orgânica de águas residuais e, simultaneamente, produzir energia de forma econômica. Neste contexto, um tratamento de esgoto (tecnologia de fim de tubo) torna-se uma tecnologia sustentável. O esgoto gerado é tratado e, durante este processo de purificação, é produzida energia elétrica.

REFERÊNCIAS

Aelterman, P.; Rabaey, K.; Clauwaert, P.; Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Science & Technology*. 54(8). 9-15.

Agência Internacional de Energia. (2009) *Key world energy statistics*. Paris: International Energy Agency.

Ahn, Y. H.; Logan, B. E. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*. 101(2). 469-475.

Almeida, F. (2002). *O bom negócio da sustentabilidade*. Rio de Janeiro: Nova Fronteira.

Chang, I. S.; Jang, J. K.; Kim, M.; Kim, H. J.; Cho, B. W.; Kim, B. H. (2004). Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor. *Biosensors & Bioelectronics*. 19(6). 607-613.

Chang, I. S.; Moon, H.; Jang, J. K.; Kim, B. H. (2005). Improvement of a microbial fuel cell performance as BOD sensor using respiratory inhibitors. *Biosensors & Bioelectronics*. 20(9). 1856-1859.

Cheng, S.; Xing, D.; Logan, B. E. (2011). Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. *Biosensors & Bioelectronics*. 26(5). 1913-1917.

Daniel, D., Mankidy, B., Ambarish, K., Manogari, R., (2009). Construction and operation of a microbial fuel cell for electricity generation from wastewater, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(17). 7555-7560.

Di Lorenzo, M.; Curtis, T. P.; Head, I. M.; Scott, K. (2009). A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters. *Water Research*. 43(13). 3145-3154.

Donaire, D. (1999). *Gestão ambiental na empresa* (2a ed.). São Paulo: Atlas.

Elkington, J. (2001). *Canibais com garfo e faca*. São Paulo: Makron Books.

Fan, Y.; Sharbrough, E.; Liu, H. (2008). Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*. 42(21). 8101-8107.

Feng, Y.; Barr, W.; Harper Jr., W. F. (2013). Neural network processing of microbial fuel cell signals for the identification of chemicals present in water. *Environmental Management*. 120C. 84-92

Feng, Y.; Harper Jr., W. F. (2013). Biosensing with microbial fuel cells and artificial neural networks: Laboratory and field investigations. *Environmental Management*. 130C. 369-374.

- Ghangrekar, M. M.; Shinde, V. B. (2007). Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology*. 98(15). 2879-2885.
- Ghangrekar, M. M.; Shinde, V. B. (2008). Simultaneous sewage treatment and electricity generation in membrane-less microbial fuel cell. *Water Science & Technology*. 58(1). 37-43.
- Greenman, J.; Gálvez, A.; Giusti, L.; Ieropoulos, I. (2009). Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter. *Enzyme and Microbial Technology*. 44(2). 112-119.
- Haselkorn A. (2002) *Microbial fuel cells to power future*. Daily Californian, Berkeley, California, 28 August.
- Ishii, S.; Suzuki, S.; Norden-Krichmar, T. M.; Nealsen, K. H.; Sekiguchi, Y.; Gorby, Y. A.; Bretschger, O. (2012). Functionally stable and phylogenetically diverse microbial enrichments from microbial fuel cells during wastewater treatment. *PLoS One* 7 (2). e30495.
- Jadhav, G. S.; Ghangrekar, M. M. (2009). Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*. 100(2). 717-723.
- Kim, B. H.; Chang, I. S.; Gadd, G. M. (2007). Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 76(3). 485-494.
- Kim, B. H.; Chang, I. S.; Gil, G. C.; Park, H. S.; Kim, H. J. (2003). Novel BOD sensor using mediator-less microbial fuel cell. *Biotechnology Letters*. 25(7). 541-545.
- Kim, Y.; Logan, B. E. (2011). Series assembly of microbial desalination cells containing stacked electro dialysis cells for partial or complete seawater desalination. *Environmental Science & Technology*. 45(13). 5840-5845.
- Kumlanghan, A.; Liu, J.; Thavarungkul, P.; Kanatharana, P.; Mattiasson, B. (2007). Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter. *Biosensors & Bioelectronics*. 22(12). 2939-2944.
- Lepage, G; Albernaz, O., F; Perrier, G.; Merlin, G. (2012). Characterization of a microbial fuel cell with three-dimensional reticulated carbon foam electrodes. *Bioresource Technology*. 124. 199-207.
- Liu, H.; Ramnarayanan, R.; Logan, B. E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*. 38(7). 2281-2285.
- Liu, H., Cheng, S.A. and Logan, B.E. (2005). Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*., 39(2), 658–662.
- Logan, B. E.; Regan, J. M. (2006). Microbial fuel cells-challenges and applications. *Environmental Science & Technology*. 40(17). 5172-5180.
- Maimon, D. (1996). *Passaporte verde: gestão ambiental e competitividade*. Rio de Janeiro: Qualitymark.
- Min, B.; Logan, B. E. (2004). Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrate in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*. 38(21). 5809-5814.

- Pant, D.; Bogaert, G. V.; Diels, L.; Vanbroekhoven, K. (2009). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*. 101(6). 1533-1543.
- Park, D.H.; Zeikus, J.G. (2003). Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnology Bioengineering*. 81(3). 348-355.
- Pham, T. H.; Rabaey, K.; Aelterman, P.; Clauwaert, P.; De Schampelaire, L.; Boon, N.; Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Engineering in Life Sciences*. 6(3). 285-292.
- Rabaey, K.; Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 23(6). 291-298.
- Rahimnejad, M.; Ghoreyshi, A. A.; Najafpour, G.; Jafary, T. (2011). Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. *Applied Energy*. 88(11). 3999-4004.
- Rodrigo, M. A.; Cañizaresa, P.; Lobatoa, J.; Paza, R.; Sáeza, C.; Linaresa, J. J. (2007). Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*. 169(1). 198-204.
- Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Molenkamp, R. J.; Buisman, C. J. N. (2007). Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research*. 41(9). 1984-1994.
- Shen, Y. J.; Lefebvre, O.; Tan, Z.; Ng, H. Y. (2012). Microbial fuel cell-based toxicity sensor for fast monitoring of acidic toxicity. *Water Science & Technology*. 65(7), 1223-1228.
- Shukla, A. K.; Suresh, P.; Berchmans, S.; Rajendran, A. (2004). Biological fuel cells and their applications. *Current Science*. 87(4). 455-468.
- Wilkinson, S.; Applegarth, S. (2003). *A hybrid biofuel cell approach using cellular disruption*. In: 204 Meeting of Electrochemical Society Inc. Abstr. 1243.
- Yazdi, H.; Alzate-Gaviria, L.; Ren, Z. J. (2015). Pluggable microbial fuel cell stacks for septic wastewater treatment and electricity production. *Bioresource Technology*. 180. 258-263.
- Zhang, X.; Liang, P.; Shi, J.; Wei, J.; Huang, X. (2013). Using a glass fiber separator in a single-chamber air-cathode microbial fuel cell shortens start-up time and improves anode performance at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*. 130C. 529-535.