

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da produção de energia eléctrica a partir de uma célula de combustível microbiana

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Dissertação em Ambiente Académico

Tiago Jorge Lima Carvalho

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Dra. Alexandra Pinto

Orientador na FEUP: Dr. Manuel Simões

Março de 2010

Agradecimentos

Quero expressar os meus melhores agradecimentos e o meu profundo reconhecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuíram, directa ou indirectamente, para a concretização deste trabalho:

Ao Doutor Manuel Simões e à Doutora Alexandra Pinto agradeço a orientação científica, o incentivo, a confiança depositada, a disponibilidade e o apoio ao longo de todo o trabalho em especial durante a escrita da tese e revisão final;

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em particular ao Director do Departamento de Engenharia Química e ao Director do Mestrado Integrado em Engenharia Química Doutor João Campos, agradeço a disponibilização das instalações e de todos os recursos postos à disposição, durante a execução prática deste trabalho;

Aos técnicos, técnicos superiores e colegas de doutoramento do Departamento de Engenharia Química, nomeadamente à Carla Ferreira, D. Maria do Céu, Dina Martins, Joana Teodósio, Luís Carlos Matos, Liliana Pereira, Paula Pinheiro e Sílvia Faia agradeço toda a colaboração técnica e laboratorial prestada, bem como a amizade, apoio e incentivo.

Finalmente agradeço às colegas do Mestrado Integrado em Bioengenharia, Ana Abreu, Inês Pinho, Luciana Gomes e Rita Santos pelo óptimo trabalho realizado em conjunto, quer laboratorialmente quer a nível do tratamento de resultados e conteúdos bibliográficos; bem como agradecer aos colegas do Mestrado Integrado em Bioengenharia Filipe Cruz e Rita Fulgêncio, pelos esclarecimentos fornecidos sobre o funcionamento de uma célula de combustível microbiana.

Resumo

Uma célula de combustível microbiana (CCM) consiste num bio-reactor que permite a obtenção de energia pela oxidação biológica de matéria orgânica. Para a produção de energia eléctrica, uma CCM opera com duas secções (uma catódica-aeróbia e uma anódica-anaeróbia), separadas por uma membrana selectiva a iões H^+ . Neste sistema forma-se um circuito eléctrico através da transferência dos electrões produzidos no ânodo para o cátodo.

Este estudo visou otimizar as condições de funcionamento de uma CCM para a geração de energia eléctrica e simultâneo tratamento de um efluente sintético. Esta optimização consistiu no estudo da influência de variáveis processuais significativas (stress hidrodinâmico, taxa de diluição e condições de aerobiose/anaerobiose do ânodo) no desempenho da CCM. A CCM consistiu num sistema bio-reaccional com dois compartimentos de igual volume (1 L) separados por uma membrana de Nafion[®] 112, selectiva a H^+ . O meio aquoso, em ambos os compartimentos, continha um consórcio de microrganismos, provenientes do sedimentador primário da estação de tratamento de águas residuais da Parada (Maia), sendo estes alimentados com um efluente sintético. O sistema operou em contínuo, realizando-se, na maioria dos ensaios experimentais, com um tempo de residência de 11 horas (taxa de diluição: 0.09 L/h). O efeito do stress hidrodinâmico no compartimento aeróbio foi estudado, através da operação a cinco velocidades de agitação diferentes (0, 100, 500, 1000 e 1500 rpm). Outras taxas diluição testadas corresponderam a valores 10 e 20 vezes superiores ao do primeiro ensaio. Por último, o ânodo foi exposto a condições de aerobiose e com agitação (1000 rpm). Foi observado que o stress hidrodinâmico influencia significativamente a produção de energia eléctrica. No entanto, a eficiência de tratamento do efluente não foi afectada. As condições óptimas observaram-se a uma agitação de 1000 rpm no cátodo, com uma taxa de diluição 10 vezes superior à inicialmente testada, onde se obteve uma eficiência coulombica de 4 % e uma potência de 2.5 W/m³ de efluente tratado. A eficiência de tratamento do efluente (remoção de CQO) foi sempre superior a 75 %. A CCM demonstrou um desempenho relevante na geração de electricidade, com os dois compartimentos a operarem em aerobiose e com agitação, enfatizando o papel dos biofilmes existentes na superfície e nas proximidades dos cátodo e ânodo na retenção dos electrões.

Palavras Chave (Tema): Energia, microrganismos e ambiente.

Abstract

A microbial fuel cell (MFC) consists in one bioreactor to electric energy production through organic matter oxidation by microorganisms. The MFC is working with two chambers, where there is oxygen presence in cathodic chamber and in the most of time (experiments) the anodic section is working without air (anaerobic conditions). Chambers are separate by a selective protons (H^+) membrane. This type of cells must have got an external electric circuit (carrying electrons from bioreactor) to be fully complete and ready to starts the process.

The aim of this work was optimizing the processing conditions about MFC, such as wastewater treatment and electric energy production. Hydrodynamic stress, flux variations about continue operation, aerobic and anaerobic importance are the three main processing variables has tested to checking what's going with the MFC performance. Fuel cell like in this experimental work has got 1L of medium (synthetic wastewater and microbial consor) in both chambers, only separated by a proton membrane (Nafion® 112). A primary settler of Maia - Parada's wastewater treatment station has been the source of microbial organisms. The process has worked continuously and in the most of experiments the residence time was 11h ($Q=0.09$ L/h). Despite agitation of bioreactor medium never has studied, this work concerning was checking its very likely importance in maximization of electric energy production. Five different agitations have tested in cathode chamber (0, 100, 500, 1000, 1500 RPM). Wastewater flux was about 10 and 20 times the initial dilution rate to verifying the medium dilution influence in MFC performance. Finally the anode has exposed to an oxygen presence conditions (with 1000 RPM - both bioreactor sections), because this work could show the very influence of biofilms in electrodes surfaces. The optimized conditions were 1000 RPM, a dilution rate of 0.09 L/h and anaerobic anode operation. It was achieved a 4% of coulombic efficiency and a maximum value, 2.5 W/m³, of energy per cubic meter of wastewater treated. Refer to organic matter consuming (wastewater treatment efficiency - COD (chemical oxygen demand) value) was always higher than 75%.

This kind of technology proves high capacity to generate electric energy and shows itself as a very promising alternative source of energy and a good industrial element to provides environment protection.

Índice

Índice.....	i
Notação e Glossário	ii
1 Introdução	1
1.1 Aspectos actuais de energia e ambiente	1
1.2 Célula de combustível microbiana (CCM)	3
1.3 Aspectos gerais de biofilmes	7
1.4 Possíveis aplicações das células de combustível microbianas	9
1.5 Limitações das células de combustível microbianas	10
1.6 Objectivos	11
2 Estado da Arte	15
3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	23
3.1 Materiais e métodos	23
3.1.1 Descrição do inóculo	23
3.1.2 Descrição do meio de crescimento	24
3.1.3 Descrição da CCM	24
3.1.4 Arranque do processo	29
3.1.5 Determinação da produção de energia	29
3.1.6 Determinação da carência química de oxigénio (CQO)	32
3.2 Efeito do stress hidrodinâmico na CCM	37
3.3 Efeito da taxa de diluição no desempenho da CCM	49
3.4 Operação da CCM com cátodo e ânodo em aerobiose	56
4 Conclusões.....	62
Bibliografia	64

Notação e Glossário

<i>R</i>	Resistência eléctrica externa fixada em 1000 Ω	Ω
<i>V</i>	Diferença de potencial	V
<i>I</i>	Intensidade da corrente eléctrica	A
<i>P</i>	Potência	W
<i>E_c</i>	Eficiência coulombica	%
<i>Q</i>	Caudal volúmico	L/h
ΔCQO	Variação de CQO	mgO ₂ /L
<i>F</i>	Constante de Faraday	96485.3399 C/mol
<i>A</i>	Volume de solução de FAS usados para titular o branco	mL
<i>B</i>	Volume de solução de FAS usados para titular a amostra	mL
<i>M</i>	Molaridade da solução de FAS	mL
<i>C</i>	Volume de solução de dicromato de potássio 0.0167M	mL
<i>D</i>	Volume de solução de FAS gasto na titulação	mL

Lista de Siglas

CCM	Célula de combustível microbiana
CQO	Carência química de oxigénio
FAS	Solução titulante de sulfato ferroso de amónia

1 Introdução

1.1 Aspectos actuais de energia e ambiente

O elevado consumo energético a nível planetário apresenta-se como um enorme desafio da actualidade, bem como, das próximas décadas. Neste contexto a busca por alternativas energéticas, principalmente, de fontes renováveis tem sido um dos maiores esforços desenvolvidos por cientistas de todo o mundo. Todavia, existe outra preocupação, de proporções igualmente elevadas, referente à problemática ambiental. Energia e ambiente são duas faces do mesmo problema: sustentabilidade. Sabendo que não poderemos sobreviver no planeta Terra, se não utilizarmos os seus recursos de forma sustentável, a problemática de uma contínua progressão, quer científica quer social, da espécie humana, requer pormenorizada atenção. Para isso o Homem tem duas ferramentas indispensáveis para uma pacífica coexistência com a natureza envolvente, sendo a primeira, a capacidade de compreender adequadamente os recursos de que dispõe e a segunda a capacidade de os transformar em seu benefício, sem prejuízo do ambiente, através da sua tecnologia desenvolvida ao longo de milénios.

Actualmente, a energia eléctrica produzida mundialmente provém essencialmente do carvão, gás/petróleo e também de energia nuclear, como se pode observar na Figura 1, tendo em conta a facilidade de acesso a tais recurso (International Energy Agency, 2009) o que ocasiona um maior viabilidade económica.

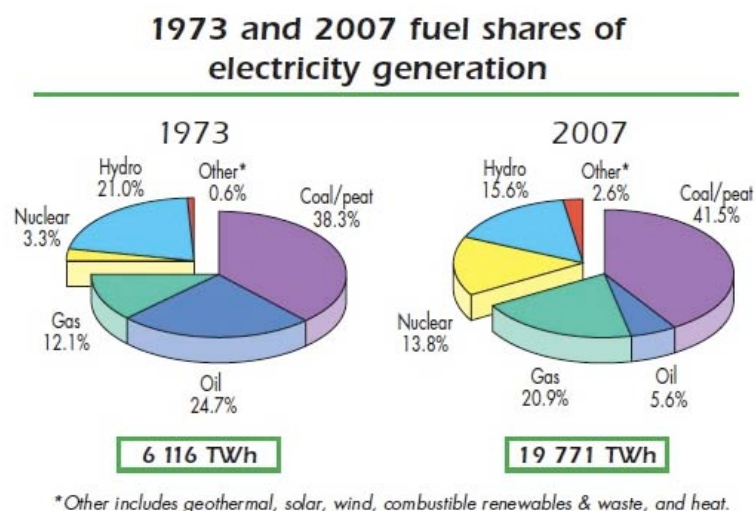


Figura 1: Electricidade produzida a nível mundial (em 1973 e 2007) e respectivas fontes expressas em quantidades percentuais (International Energy Agency, 2009).

Contudo, todas estas fontes, estão limitadas pela sua escassez (fonte energia não renovável), o que condiciona as ambições de resolução do aumento do consumo de energia e sustentabilidade sem esgotar os recursos donde ela provém. Neste contexto, surgem as energias renováveis como solução para este problema crucial de sustentabilidade energética, tais como as energias hidroeléctrica, solar, eólica e geotérmica. Embora a primeira, há bastantes anos, seja uma significativa alternativa aos combustíveis fósseis (Figura 1), contribuindo mais para a geração de electricidade do que a energia nuclear, está no limite das suas potencialidades; como mostra a diminuição de produção de energia, através deste meio renovável, desde 1973 em comparação com 2007 (International Energy Agency, 2009).

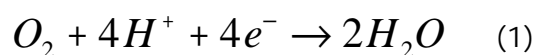
Num futuro breve perspectiva-se o desenvolvimento e a maior utilização de outras fontes de energia como as referidas renováveis. No entanto, o caminho a ser percorrido por estas alternativas prende-se com o respeito ecológico, que invariavelmente tem grande relevância na construção de uma civilização assente em práticas sustentáveis. Neste sentido, encontram-se as células de combustível microbianas, com vastas potencialidades no que se refere a produção de electricidade através da degradação de matéria orgânica. Os electrões, resultantes do metabolismo dos microrganismos, capturados pelos eléctrodos existentes em ambos os compartimentos da CCM, alimentam um circuito eléctrico externo, provocando o aparecimento de uma forma de gerar electricidade e assim se estabelecer como fonte alternativa e renovável de energia (Daniel *et al.*, 2009). As sociedades humanas criam imensos resíduos orgânicos e, conseqüentemente, se estes não forem tratados, serão depositados no meio ambiente em concentrações nocivas para os solos e águas, dos quais

dependem os animais e plantas em geral para a sua sobrevivência. Porém, este problema foi abordado de forma consciente, através do tratamento de águas residuais em estações para esse fim, antes da posterior descarga habitualmente em rios, e os restantes resíduos orgânicos sólidos sofrem uma cuidadosa compostagem em aterros, visando minimizar o impacto nos solos. A primeira situação de tratamento pode ser largamente explorada, utilizando a tecnologia de célula de combustível microbiana, obtendo-se um maior grau de eficiência no aproveitamento da degradação de matéria orgânica, visto tal matéria ter enorme valor energético em potência, e podendo-se atingir um elevado grau de sustentabilidade, tendo em conta a redução do impacto ambiental e a simultânea geração de energia, que será indiscutivelmente renovável, já que a existência de resíduos são contínuos como consequência da exploração humana dos recursos naturais (Strik *et al.*, 2008).

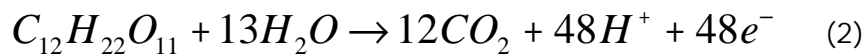
1.2 Célula de combustível microbiana (CCM)

Uma célula de combustível microbiano (CCM) apresenta-se como um sistema semelhante a uma pilha electroquímica, diferenciando-se desta pelo facto de serem microrganismos a oxidarem a matéria orgânica, através dos seus metabolismos, e gerando dessa forma os electrões pretendidos. A constituição desta célula baseia-se num ânodo funcionando num dos compartimentos da CCM (bioreactor), na existência de um cátodo no outro compartimento do reactor, na presença de uma membrana selectiva a H^+ que separa os dois compartimentos e num circuito eléctrico externo, onde se processa a aquisição dos valores de diferença de potencial e intensidade de corrente, bem como a ligação, que fecha o circuito eléctrico, entre ânodo e cátodo (Logan, 2008).

Quanto à caracterização dos elementos da célula de combustível, o cátodo (um dos dois eléctrodos da célula) é na maioria dos casos um composto de carbono impregnado com um metal de propriedades catalíticas, como exemplo genérico a platina (Pt) sobre uma superfície de papel de carbono, para facilitar a redução do oxigénio atmosférico em meio aquoso (Min *et al.*, 2005). A presença de protões (H^+) imprescindíveis à redução de oxigénio na solução aquosa em causa, como se pode observar na equação redox abaixo, provêm da degradação da matéria orgânica - equação (2), abaixo - e são fornecidos ao cátodo através da membrana que separa os dois compartimentos (Min *et al.*, 2005).



O ânodo é formado por um meio aquoso, onde se encontra uma elevada quantidade de microrganismos e matéria orgânica que funciona como substrato para os mesmos e também por um eléctrodo composto por uma superfície de carbono e qualquer outro tipo de suporte (metálico, muitas vezes) ou apenas existindo só como placa de carbono. Seguidamente apresenta-se a equação essencial da degradação da matéria orgânica (neste exemplo, a sacarose) operada pelo metabolismo microbiano (Min *et al.*, 2005).



A condição essencial de viabilidade do processo prende-se com a existência de um ambiente de anaerobiose, que impelirá os electrões, gerados pelo metabolismo do consórcio, a se encaminharem para um aceitador de electrões colocado previamente e que participa no circuito externo da CCM, como o outro eléctrodo da célula (Kim *et al.*, 2007). Seria de esperar que na presença de oxigénio, todo o processo de condução de electrões pelo circuito externo estaria, em grande parte, fadado ao insucesso; porque no processo de respiração celular o composto que serve como aceitador final de electrões, em maior parte dos organismos, é o O₂. Sem electrões, ou com uma quantidade bem menor, a viabilidade do sistema fica em risco, pelo que a adopção da condição de anaerobiose no ânodo torna-se num argumento relevante no que se refere à eficiência da CCM. No entanto, como será referido posteriormente o biofilme sobre o eléctrodo e na sua vizinhança representa um papel determinante na obtenção de condições de viabilidade da CCM mesmo em presença de O₂ no compartimento que serve de ânodo (Kim *et al.*, 2007). O eléctrodo, acima mencionado, guia os electrões até uma placa de aquisição e esta devolve-os ao sistema enviando-os ao cátodo, gerando-se assim uma diferença de potencial. A geometria deste eléctrodo pode ser variada, sendo, na maioria das vezes, a sua composição, na íntegra, à base de papel de carbono (como descrito anteriormente). De seguida mostra-se um esquema exemplificativo (Figura 2) de uma CCM para melhor elucidar o texto introdutório.

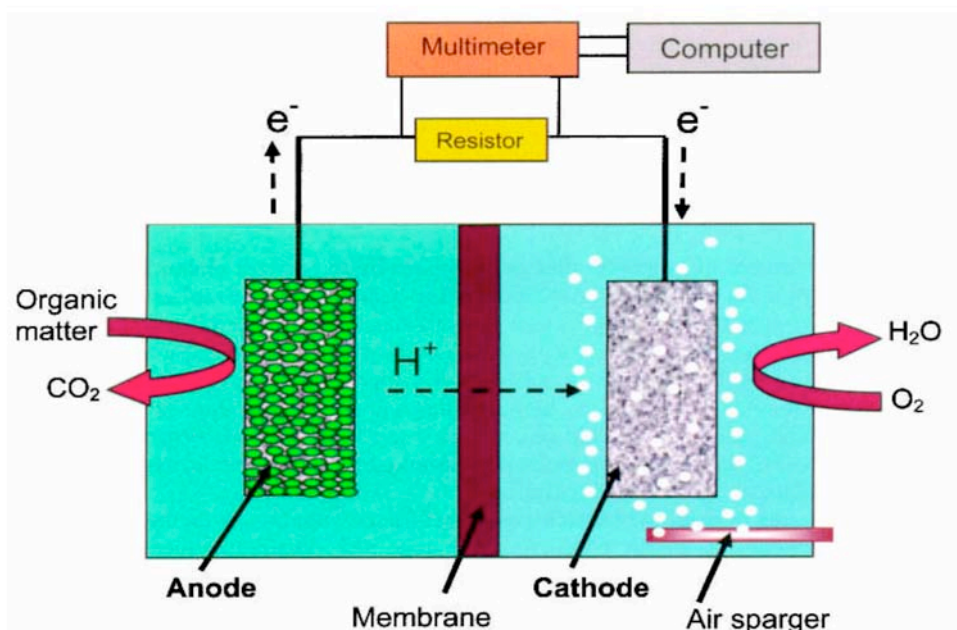


Figura 2: Esquema básico de uma célula de combustível microbiana (Logan, 2008).

Para além de uma célula de combustível microbiana ser constituída por um reactor de dois compartimentos, separados por uma membrana selectiva a H⁺(na maioria dos casos para este tipo de reactor), esta célula contém microrganismos metabolicamente activos. Os componentes inertes ou inorgânicos da CCM, entre os quais, o eléctrodo do ânodo conduz electrões provenientes das vizinhanças da sua superfície e por isso mesmo, preferencialmente, a origem desses electrões, tem lugar no filme microbiano que cobre o eléctrodo (Strik *et al.*, 2008). Em condições normais, as águas residuais são abundantes em microrganismos, no entanto, em determinadas circunstâncias, compostos químicos adequados (vermelho neutro, azul de metileno, ácido húmico, tionina e paraquat) funcionam como mediadores electroquímicos. Na optimização de uma CCM, pode justificar-se a utilização desses composto como mediador. Estes poderão intervir num mais eficiente transporte de electrões do ânodo para o cátodo (Aldrovandi *et al.*, 2009). A transferência directa de electrões da cadeia respiratória para o eléctrodo, sem mediador na solução, tem sido a opção mais escolhida e testada, tendo em conta que os mediadores são de custo elevado quer economicamente e prejudiciais a nível ambiental (Kim *et al.*, 1999; Cuong *et al.*, 2003; Aldrovandi *et al.*, 2009).

Numa CCM sem mediador electroquímico, os electrões são conduzidos ao eléctrodo através das pilosidades que os microrganismos possuem, particularmente as bactérias. Desta forma, é possível suprimir a ausência de um mediador químico ou qualquer outro tipo de mediador microbiano que pudesse interferir nas condições de estabilidade do meio; como por exemplo,

a existência de competição por substrato com os outros microrganismos que estão a contribuir para a produção de electrões e conseqüentemente para a geração de energia e eficiência da CCM. Neste contexto, a possibilidade dos microrganismos formarem biofilmes é determinante da possível viabilidade de uma CCM na degradação dos compostos orgânicos e na conseqüente geração de energia.

1.3 Aspectos gerais de biofilmes

Um biofilme define-se usualmente como uma matriz polimérica de aspecto compacto e gelatinoso, aderida a uma superfície sólida, estando na maior parte das vezes imersa em meio líquido; constituída essencialmente por microrganismos, substâncias extracelulares poliméricas que os mesmos excretam e água (Characklis *et al.*, 1981).

As células microbianas aderem firmemente a superfícies imersas em solução aquosa, e a partir desse estabelecimento, crescem, reproduzem-se e produzem substâncias poliméricas extracelulares. Estes compostos expelidos, ocupam um volume para além da superfície das células, formando um intrincado polimérico que envolve toda a biomassa aderida, assumindo, o conjunto, a designação de biofilme (Liu e Tay, 2000a). A uniformidade não é uma característica significativa na morfologia dos biofilmes, englobando também partículas sólidas (como exemplo: argilas, areias, produtos de corrosão e partículas orgânicas) provenientes do meio aquoso onde estão inseridos (Liu e Tay, 2000a).

Os biofilmes são essencialmente constituídos por água, microrganismos, substâncias poliméricas extracelulares, partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas. Geralmente, a água representa 70 a 95% da massa total do biofilme enquanto que os microrganismos compõem somente uma pequena parte do volume do biofilme, em regra menos de 10%; acrescentando decisivamente com as substâncias poliméricas excretadas, que são a fracção dominante da matéria orgânica seca do biofilme (Characklis *et al.*, 1981).

Os biofilmes são constituídos por uma grande diversidade de espécies microbianas, onde são encontrados: microalgas, fungos, protozoários, bactérias e vírus (Characklis *et al.*, 1981). As bactérias devido às suas características como tamanhos reduzidos, elevadas taxas de reprodução, grande capacidade de adaptação e de produção de substâncias e estruturas extracelulares que as protegem do meio circundante, são de entre todos os microrganismos, consideradas como excelentes produtoras de biofilme, onde se apresentam como dominantes (Characklis *et al.*, 1981). A composição química das substâncias poliméricas extracelulares que constituem a matriz é muito complexa e heterogénea, sendo maioritariamente composta por polissacáridos (até 65%) (Characklis *et al.*, 1981). No entanto, a matriz polimérica pode também ser constituída por proteínas, ácidos nucleicos, lípidos, substâncias húmicas e heteropolímeros, tais como glicoproteínas (Characklis *et al.*, 1981). A matriz polimérica é responsável pela morfologia, estrutura, coesão, integridade funcional dos biofilmes, e a sua composição determina a maioria das propriedades físico-químicas e biológicas dos biofilmes (Liu e Tay, 2000a).

Os biofilmes podem ser encontrados em todo o tipo de ambientes naturais, sendo de um

modo geral heterogéneos (contendo mais do que uma espécie de microrganismos), podendo da mesma forma ser encontrados estratos aeróbios e estratos anaeróbios (Liu e Tay, 2000b). Os primeiros estratos situam-se nas zonas mais superficiais do biofilme e os segundos nas mais interiores, junto ao suporte sobre o qual o biofilme se desenvolve. Esta estratificação deve-se à dificuldade de difusão do oxigénio presente na água através do biofilme, conjugado com o facto do oxigénio disponível ser logo consumido pelos microrganismos que compõem as camadas mais superficiais.

O modo de desenvolvimento em biofilme proporciona, aos microrganismos que o constituem, importantes benefícios, tais como:

- Aumento da concentração de nutrientes nas interfaces líquido-biofilme uma vez que a matriz polimérica favorece a adsorção de moléculas de nutrientes;
- Protecção contra factores ambientais agressivos, como flutuações de pH, concentrações de sais, desidratação, forças de tensão de corte, substâncias químicas agressivas, bactericidas, antibióticos, predadores, bactérias líticas e metais pesados;
- Possibilidade de troca de material genético devido aos longos tempos de retenção dos microrganismos;
- Facilidade de desenvolvimento de microconsórcios que permitem o estabelecimento de relações de simbiose bem como a utilização de substratos de difícil degradação (Characklis *et al.*, 1981).

A relevância dos biofilmes é significativa quer na natureza quer em processos tecnológicos. Podem ser benéficos ou prejudiciais, sob a perspectiva humana, donde resulta a necessidade do seu estudo para melhor serem compreendidos, bem como poder desenvolver estratégias no sentido de otimizar o seu desempenho, caso ele seja benéfico; ou para eliminar ou inibir a sua formação, quando a sua acção é prejudicial. Como exemplo de biofilmes benéficos temos aqueles que se acumulam em ambientes naturais nos depósitos dos rios, lagos ou ambientes marinhos, e que se desenvolvem em associação com as raízes de algumas plantas fornecendo-lhes alguns nutrientes. São também benéficos aqueles que são utilizados em biotecnologia ambiental com grande sucesso no tratamento de efluentes, removendo poluentes orgânicos e inorgânicos de águas contaminadas e mais recentemente a sua importância ao nível do desenvolvimento do desempenho de CCMs (Liu e Tay, 2000a). Mas nem sempre as potencialidades dos biofilmes constituem vantagens para o Homem. Na maioria das situações, a adesão de microrganismos a superfícies sólidas é indesejável pois, de uma maneira geral, está associada à deterioração das superfícies e/ou ambiente circundante. Nas ciências médicas, os biofilmes apresentam-se geralmente com um carácter nocivo uma vez que estão associados a um grande número de problemas de saúde, tais como infecções em tecidos,

infecções do trato urinário, infecções e consequente rejeição de próteses e implantes e infecções da placa dentária, entre outras complicações do foro médico que possam ocorrer (Characklis *et al.*, 1981).

1.4 Possíveis aplicações das células de combustível microbiano

A nível de aplicações, as possíveis passariam, para a tecnologia em questão, por instalações em estações de tratamento de água residuais (ETAR), suprimindo desta forma a necessidade de comprar energia a entidades externas, criando um conceito de auto-sustentabilidade desses sistemas (Logan, 2008). Desta forma, será possível materializar de maneira concreta, através da colocação do excedente energético, caso exista, ao serviço do consumo público. No futuro poder-se-iam dimensionar casas auto-sustentáveis recorrendo, entre outro tipo de tecnologias, a um sistema CCM no tratamento das águas residuais provenientes da habitação. A Figura 3 exemplifica uma possível estratégia de implementação de uma CCM a nível doméstico.

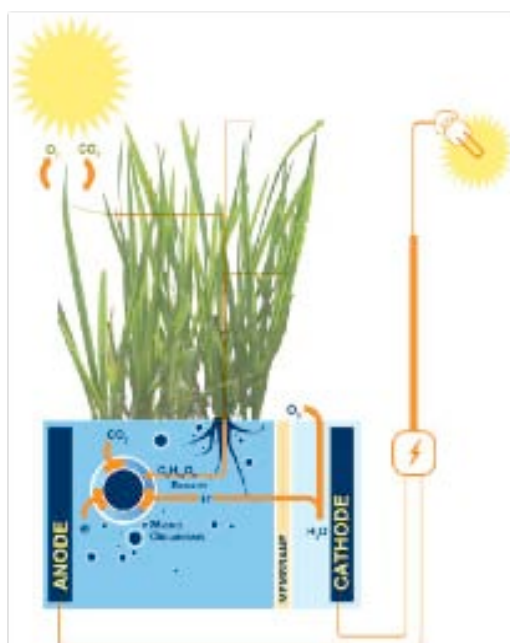


Figura 3: CCM com anaerobiose natural (Strik *et al.*, 2008).

Esta Figura exemplifica uma das formas de se obter um ambiente anaerobiótico, no ânodo da célula, através do crescimento e desenvolvimento de organismos multicelulares, como plantas, à superfície do meio a ser tratado, procurando facilitar a execução desta condição operacional (impedindo a intrusão de uma elevada quantidade de O_2 para o meio) de maximização da produção de energia.

Visualizando mais longe, em termos de meta a atingir, associado a qualquer tipo de tratamento de matéria orgânica indesejável, em meio aquoso, pode estabelecer-se a CCM como verdadeira fonte de energia renovável, e alternativa ao uso e produção de gás metano (fermentação anaeróbia - metanogénicas) nas estações de tratamentos de águas residuais, evitando a combustão deste para a produção de energia eléctrica, e eliminando assim emissões de CO₂ e outros gases resultantes da combustão que contribuem para o efeito de estufa. Juntamente com as energias solar, eólica, geotérmica, das ondas e das marés, esta tecnologia pode contribuir para uma futura abolição do uso de combustíveis fósseis, bem como, representar um avanço enorme na busca de uma sociedade assente em práticas plenas de sustentabilidade; visto o ambiente receber os resíduos tratados pela CCM com concentrações de matéria orgânica bastante baixas e recuperando-se o valor da biomassa excedente (biomassa morta e desidratada) para a produção de fertilizante para os solos (Logan, 2008).

1.5 Limitações das células de combustível microbiano

Este processo é limitado por vários factores, como a resistência interna do meio que dependerá da condutividade eléctrica do mesmo e da membrana selectiva, bem como a resistência de contacto entre os eléctrodos e as garras acopladas aos fios do circuito externo (Kim *et al.*, 2005). Outro aspecto em termos de limitações, prende-se com o metabolismo dos microrganismos, associado à temperatura óptima de proliferação destes, que criaria mais biofilme e por conseguinte maior geração de energia. O transporte de electrões até ao eléctrodo é também um factor que muito irá influenciar a eficiência do sistema, daí ser uma das limitações mais relevantes, tendo em vista que muitos microrganismos disperso pelo meio podem não conseguir fornecer os electrões que produzem para o sistema (Daniel *et al.*, 2008). Por existirem várias condicionantes ao rendimento das CCMs, encontram-se disponíveis estudos com variadíssimas sugestões desde a diferente concepção física da célula, aos microrganismos a utilizar, sendo que a construção de uma CCM poderá variar muito, mediante as diversas características que pode adoptar, não perdendo a operacionalidade do processo elementar subjacente a este tipo de células; a mudança passará pela disponibilidade de meios e equipamento de dimensionamento processual e para que objectivos estará a CCM direccionada (Logan, 2008). Um sistema microbiano deste género é ainda um emergente processo científico, pelo que espera-se uma cada vez maior compreensão dos aspectos a otimizar, para ser considerada uma área de investigação e aplicação largamente estudada.

1.6 Objectivos

O estudo de uma célula microbiana de combustível, através da actividade experimental desenvolvida, consistiu na obtenção de determinados objectivos, cruciais na compreensão da optimização deste tipo tecnologia no tratamento de resíduos orgânicos, tendo em relevante consideração as principais variáveis físicas envolvidas no processo. O comportamento do sistema foi testando face a alterações de condições processuais, nomeadamente o stress hidrodinâmico, a taxa de diluição e o total funcionamento em aerobiose. Desta forma, procurou-se obter um maior entendimento acerca da capacidade de operação do reactor microbiano e seu desempenho na geração de energia eléctrica e no tratamento de um efluente sintético.

A CCM operou com dois compartimentos de 1 L (volume do meio aquoso) cada, como vários outros estudos (Min *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2007) mostram pelo sua fácil análise e controlo das variáveis processuais à escala laboratorial; e usou-se uma membrana selectiva a H^+ , que separa ambos os compartimentos (cátodo e ânodo respectivamente). Integrado a este reactor, e na sequencia de conclusão da montagem do processo, está um circuito externo que liga o eléctrodo do ânodo ao eléctrodo presente no compartimento do cátodo (conectados a um dispositivo de aquisição de dados), completando desta forma os objectivos de montagem do equipamento necessário para a execução do trabalho experimental. Para finalizar o objectivo da escolha do tipo de CCM, determinou-se a utilização de um consórcio de microrganismos.

Uma escolha não dependente da constituição convencional de uma célula microbiana de combustível, detém-se com a colocação ou não do processo em contínuo. Neste caso, optou-se pelo funcionamento em contínuo da CCM, devido ao objectivo de ser facilitada a tarefa de teste da variação de taxa de diluição. O meio aquoso (1 L) em cada compartimento da célula é composto por efluente sintético (fonte de matéria orgânica - substrato). O intuito e principal objectivo do processamento da CCM em contínuo, refere-se, para além do estudo da taxa de diluição da solução na produção de electricidade, ao imperativo de estabelecer uma condição processual que seria imprescindível numa utilização à escala industrial.

O stress hidrodinâmico, como variável do sistema, realiza-se no compartimento catódico do bio-reactor, através de uma cabeça de agitação que impele o fluido aí existente a movimentar-se mais rapidamente, consoante a velocidade de agitação que o equipamento

transmite ao meio aquoso. Esta agitação distribui melhor a matéria orgânica presente no efluente, fazendo-a chegar ao maior número de microrganismos (aumento de biomassa); todavia, existe uma migração de prótons (H^+) para o meio catódico, provenientes do ânodo através da membrana, que pela maior movimentação do fluido chegarão ao eléctrodo mais rapidamente, bem como a sua maior difusão a partir da membrana selectiva. Isto desencadeará, como é objectivo, uma maior produção de H_2O no cátodo elevando assim a eficiência do funcionamento da célula microbiana pelo aumento da diferença de potencial e consequentemente maior potência gerada pelo sistema.

A variação da taxa de diluição incide, como o próprio nome indica, na variação do valor do caudal de operação da CCM, tendo em vista verificar o efeito da diluição do meio reaccional em termos de produção de energia eléctrica. É pois determinante, também, ter em consideração que operar em caudais demasiado baixos na seria de todo algo a objectivar neste trabalho, devido aos tempos de residência elevados que daí resultariam. Um tempo de residência reduzido, à escala industrial, é uma necessidade muito ambicionada, contudo não se poderá perder níveis de geração eléctrica, focando toda a atenção num elevado caudal de efluente tratado. Resulta do equilíbrio das proposições anteriores a decisão assumida ao longo da actividade experimental, do estudo em causa, remetendo a prioridade para a maximização da produção de energia eléctrica, sem comprometer um tempo de residência plausível à escala industrial (aproximadamente 11 horas, como taxa de diluição óptima).

O terceiro e último capítulo de resultados experimentais, em que se divide o estudo aqui apresentado, refere-se à utilização de condições de aerobiose em ambos os compartimentos do bio-reactor. Este passo adoptado no decorrer da operação, visou testar a importância do biofilme existente sobre as superfícies dos eléctrodos (cátodo e ânodo, respectivamente). Para além do objectivo de perceber a elevada relevância do biofilme, esta iniciativa processual foi, igualmente, movida pelo interesse em criar mais uma condição favorável à implementação desta tecnologia, de células microbianas de combustível, à escala industrial (a exemplo das estações de tratamento de águas residuais). Sem a necessidade de obrigar o sistema a funcionar com um dos seus componentes em anaerobiose, quer a nível económico quer a nível de facilidade de execução e controlo processual, a CCM surge como uma opção cada vez mais credível na produção de energia e conservação ambiental.

2 Estado da Arte

Neste tópico abordar-se-á sucintamente diferentes tipos de trabalhos que tem sido feitos com células de combustível microbianas, realçando a similaridade com o estudo aqui apresentado e também mostrando como pode ser variável e de natureza diversificada a execução desta tecnologia emergente.

Nas páginas subsequentes descreve-se resumidamente (Tabela 1) trabalhos desenvolvidos na área de investigação das CCM, indicando o tipo de célula, isto é, se utiliza membrana selectiva a protões e assim necessita de pelo menos dois compartimentos para operar; apresenta-se uma breve caracterização, com referência ao equipamento usado, substrato presente e dimensões da célula. Finalmente, é dado relevo, como importante fundamento comparativo e de compreensão da ordem de grande, aos valores obtidos de geração de energia, destacando a diferença de potencial e a potência conseguida por m^2 de área de eléctrodo - cátodo.

Tabela 1 - Trabalhos publicados sobre CCMs, descrição e tipo de células utilizadas

<i>Sistema</i>	<i>Caracterização</i>	<i>Valores obtidos</i>		<i>Bibliografia</i>
<i>CCM com usando membrana</i>	2 compartimentos de 250 mL cada. O cátodo aerobiamente e o ânodo anaerobiamente. em diferentes compartimentos. As dimensões de ambos são de 2,5 × 4,5 cm, contendo o primeiro 1mg/cm ² de Pt (20% da área superficial). Ambos são de papel de carbono Substrato: acetato de sódio, 1.64 g/L; NH ₄ Cl, 0.31 g/L; NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O, 4.22 g/L; KCl, 0.13 g/L; Na ₂ HPO ₄ , 2.75 g/L. Operação em batch.	<i>Diferença de potencial (mV)</i>	<i>Potência (mW/m²)</i>	<i>Min et al., 2005</i>
		293	40	

<i>CCM com membrana</i>	<p>10 compartimentos (5 CCM em série) de 16 mL cada, em aerobiose. Cátodo e ânodo operam em compartimentos diferentes(ambos de papel de carbono). Área de 18 cm² no total das células. Operação em contínuo com <i>Pseudomonas sp.</i>, e vermelho neutro como mediador. Substrato: compostos dissolvidos numa água residual proveniente de residências, cantinas e laboratórios da Universidade.</p>	1300	0.996	<i>Daniel et al., 2008</i>
<i>CCM com membrana e carbono activado</i>	<p>2 compartimentos (para cátodo e ânodo) com 400 mL de solução em cada. Eléctrodos de carbono activado com dimensões 26.5 cm × 16.5 cm. Operação em contínuo. Substrato: glicose, 187 mg/L; NH₄Cl, 38.2 mg/L, NaH₂PO₄, 7.7mg/L; NaCl, 986mg/L. Anaerobiose para o ânodo.</p>	660	315	<i>Deng et al., 2009</i>

<i>CCM sem membrana</i>	<p>Operação em contínuo. 4 compartimentos (18 L, 18 L, 22 L e 5 L), com o cátodo em aerobiose e o ânodo em anaerobiose (2 compartimentos cada). Substrato: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 268 mg/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 60 mg/L; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6 mg/L; NaHCO_3, 126 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.3 mg/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6 mg/L; glicose 5 g/L.</p>	234	70	<i>Aldrovandi et al., 2008</i>
<i>CCM com membrana</i>	<p>Operação em semi-batch. 2 compartimentos de 700 mL cada, com o cátodo e ânodo de dimensões: 5 cm × 5 cm e operando um em cada compartimentos. Ânodo em anaerobiose e cátodo em aerobiose. Substrato: NH_4Cl, 0.5 g/L; KH_2PO_4 0.25 g/L; K_2HPO_4, 0.25 g/L; MgCl_2, 0.3 g/L; CoCl_2, 25 mg/L; ZnCl_2, 11.5 mg/L; CuCl_2, 10.5 mg/L; CaCl_2, 5 mg/L; MnCl_2, 15 mg/L; glicose, 3 g/L;</p>	304	129.4	<i>Mohan et al., 2007</i>

<i>CCM com membrana</i>	<p>Operação em batch. 2 compartimentos de 320 mL cada, onde num funciona o cátodo e no outro o ânodo; só o cátodo em aerobiose. São ambos de papel de carbono e tem dimensões: 2.5 cm × 4.5 cm. Substrato: NH₄Cl, 0.31 g/L, KCl, 0.13 g/L, NaH₂- PO₄•H₂O, 2.69 g/L, Na₂HPO₄, 4.33 g/L. Ânodo em anaerobiose.</p>	298	38	<i>Kim et al., 2007</i>
<i>CCM com membrana</i>	<p>Um único compartimento aeróbio. O escovilhão de carbono com 0.22 m² de área superficial é o ânodo e uma placa de carbono com 0.5 mg Pt/cm², refere-se ao cátodo. Operação em contínuo de 2 CCM em série. Substrato: efluente proveniente de um tanque sedimentador primário de uma ETAR.</p>	490	422	<i>Ahn et al, 2009</i>

<i>CCM com membrana</i>	<p>2 compartimentos de 310 mL cada, funcionando em batch. Cátodo e ânodo em diferentes compartimentos.; dimensões de: 16 cm² cada, de área superficial. Anaerobiose para o ânodo. Substrato: NH₄Cl, 1.05 g/L; KCl, 0.1 g/L; NaH₂PO₄·H₂O, 4.90 g/L; Na₂HPO₄, 9.15 g/L; NaHCO₃, 2.5 g/L.</p>	470	153	<i>Ren, et al., 2008</i>
<i>CCM com membrana</i>	<p>2 compartimentos, um para o ânodo (150 mL) e outro para o cátodo de 300 mL. Operação em batch. Dimensões de 8 cm x 8 cm do cátodo e 3.5 cm de diâmetro para o ânodo. Ânodo em anaerobiose. Substrato: acetato de potássio e nutriente de Hoagland.</p>	253	67	<i>Strik et al., 2008</i>

Estes estudos demonstram a busca de otimizar estes específicos bioreactores, na maior parte das vezes, concentrando todo o esforço, empreendido no desenvolvimento da prática experimental, na maximização da produção de energia. A meta é tornar a CCM numa eficiente fonte de energia eléctrica que simultaneamente trata adequadamente a matéria orgânica, reduzindo o impacto ambiental da decarga.

A CCM mais comum apresenta membrana selectiva a H⁺, conforme indicado na Tabela 1; daqui resulta o funcionamento mais usual de um bioreactor de dois compartimentos independentes, onde os fluidos de cada um estabelecem trocas catiónicas através da membrana (Kim *et al.*, 2007). Outro aspecto bastante importante é a condição de anaerobiose, que favorece uma maior presença de electrões em solução aquosa,

possibilitando maior geração de energia, pelo que só dois dos estudos listados na Tabela 1 apresentam total condição de aerobiose. Operar em descontínuo/batch ou em contínuo tem sido uma questão de menor relevo na optimização de CCMs. Os estudos actuais incidem essencialmente no estudo das condições de operação, tais como a presença ou ausência de O₂ e a procura da estirpe microbiana ou o conjunto de microrganismos que promove maior produção de electrões; contudo, não se poderá menosprezar o funcionamento do bioreactor em contínuo, devido a este ser um passo decisivo na aplicação à escala industrial (Aldrovandi *et al.*, 2008). O uso de eléctrodos com maior quantidade de platina impregnada na superfície de carbono, pode ser algo a ter em conta em outros estudos posteriores, mas nos casos aqui observados verifica-se que ainda não está nas prioridades a atribuir uma importância elevada à eficiência do eléctrodo. Quanto ao substrato, embora se registem variações nas diferentes composições, na realidade, pretende-se prover o meio (efluente sintético, devido à dificuldade em fazer testes com águas residuais, pela sua elevada quantidade de microrganismos que levam à rápida degradação da matéria orgânica antes de chegar a alimentar os residentes microbianos do bioreactor experimental) com substâncias favorecedoras do normal funcionamento do seu metabolismo, não esquecendo a semelhança com a composição de uma água residual (exceptuando a existência prévia de outros microrganismos em solução) (Strik *et al.*, 2008). Os elementos microbianos existentes em águas para tratamento, antes do início do processo, contribuirão (possivelmente, consoante a escolha da flora microbiótica presente na CCM), numa escala industrial, para a produção de electrões; todavia em testes laboratoriais, pelo modo como estes trabalhos foram desenvolvidos, seria sem dúvida um agente contaminante do meio a alimentar à CCM (no caso do funcionamento em contínuo, de outra forma este problema não se poria).

Como abordagem final a esta descrição introdutória sobre os diferentes estudos feitos com CCMs, aponta-se a inexistência de teste de uma variável processual não considerada, até agora, como determinante na optimização de uma célula microbiana, que é o efeito das condições hidrodinâmicas. Neste trabalho essa condição de operação foi analisada com cuidadosa execução processual, tendo em vista dar mais um passo no desenvolvimento desta tecnologia, já que esta variável de ordem física se apresenta como decisiva em tantos outros processos físico-químicos de importância significativa em diversos processos industriais e ambientais.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Descrição do inoculo

A suspensão de uma elevada quantidade de microrganismos em meio aquoso, a que se chama inoculo, utilizada para a operação da célula de combustível microbiana deste trabalho era proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais, mais precisamente proveniente da ETAR da Parada pertencente ao concelho da Maia. Escolheu-se o sedimentador primário como unidade da ETAR para recolha do inoculo. Esta selecção baseou-se no facto de nesta fase do tratamento a água residual ainda não se encontra demasiado concentrada, quer em termos de matéria orgânica quer em microrganismos, ao contrário do tanque de lamas. Assim, a concentração de microrganismos em suspensão no inoculo retirado do sedimentador primário da ETAR da Parada, tenderá a ajustar à cinética de crescimento observada no bioreactor, antes de se começar a operar em contínuo (Min *et al.*, 2005); pois se proviessem do tanque de lamas, para além de poderem ser mais perigosos em termos da presença de microrganismos patogénicos, seria necessário uma CCM de maiores dimensões devido ao efluente sintético poder ser rapidamente consumido, ao invés de se estabelecerem e se adaptarem (crescimento) de forma progressiva e mais uniforme e dessa forma criando condições para se iniciar o processo na CCM (Deng *et al.*, 2009).

Devido a tal proveniência, o inoculo, usado neste estudo, alberga microrganismos bastante diversos, como foi referido no tópico introdutório “Biofilme”; daí a principal questão operacional, relacionada com o inoculo, apenas se centre na existência de uma concentração significativa de microrganismos por forma a crescerem convenientemente, adaptando-se ao meio, e gerando electrões, por oxidação da matéria orgânica, para a célula de combustível, como é próprio do seu metabolismo.

3.1.2 Descrição do meio de crescimento

O meio de crescimento utilizado neste trabalho consistiu essencialmente numa composição que pudesse satisfazer as necessidades metabólicas do consórcio de microrganismos produtores de energia da CCM (Characklis *et al.*, 1981). Este meio consistiu num efluente de composição sintética, com a seguinte composição (Gebara, 1998):

- Sacarose: 500 mg/L
- Sulfato de amónia: 75 mg/L
- Sulfato de magnésio heptahidratado: 10 mg/L
- Hidrogenofosfato de potássio: 18 mg/L
- Sulfato de manganésio monohidratado: 1 mg/L
- Cloreto de cálcio: 0.26 mg/L
- Cloreto de ferro (III): 0.05 mg/L
- Água destilada

3.1.3 Descrição da CCM

A célula de combustível microbiana preparada para este estudo, caracterizava-se essencialmente pela integração de um bioreactor, onde estava presente o meio de cultura e o consórcio microbiano, com um circuito externo por onde passariam os electrões produzidos.

O bioreactor apresenta dois compartimentos de igual volume (1 L) e é constituído, na totalidade, por polimetil-metacrilato, primando pela facilidade de manuseamento a nível laboratorial e também tendo em conta a resistência à eventual corrosão (Figura 4). Sendo que para este trabalho a existência de duas secções distintas seria determinante em termos de funcionamento do cátodo e do ânodo em meios separados, apenas ligados por uma membrana selectiva a H^+ , de Nafion 112 (Clean Fuel Cell Energy, FL, USA). Para além do meio de crescimento, descrito no tópico anterior, o interior do bioreactor alberga dois diferentes eléctrodos. No cátodo operou-se com um eléctrodo de carbono plano de 100 cm² e espessura de 50 mm, impregnado com 10 mg/m² de platina (Pt) (Clean Fuel Cell Energy, FL USA) e no ânodo operou-se com um escovilhão de carbono (The Mill-Rose Company, OH, USA).

Em dois dos três ensaios experimentais deste trabalho, o compartimento anódico foi utilizado sobre condições de anaerobiose (parte superior coberta com poliestireno expandido - esferovite - apenas com pequenos orifícios que serviam o eléctrodo, o tubo de alimentação de efluente e o tubo de saída do meio. as extremidades colocou-se silicone, garantindo o máximo isolamento), para promover a eficácia de encaminhamento dos electrões presentes em solução, eficácia essa que seria bastante mais reduzida caso o meio estivesse em presença de significativa quantidade de oxigénio (pela captura de tais electrões e gerando água em combinação com os H^+ proveniente do mesmo metabolismo microbiano). Na região catódica colocou-se um tubo de borbulhamento de ar no meio aquoso para facilitar a dissolução do oxigénio, tal como será colocado no ensaio 3 no compartimento anódico, onde ambos funcionarão em aerobiose.

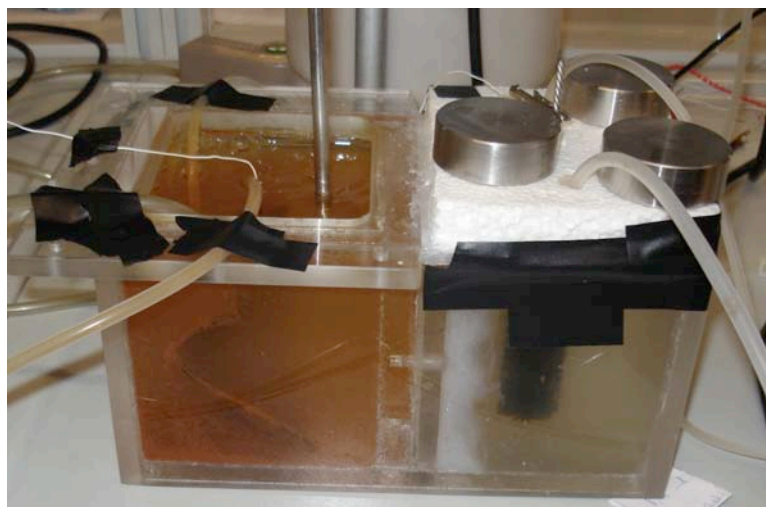


Figura 4: Bioreactor da CCM com ânodo em anaerobiose e cátodo em aerobiose com borbulhamento de ar para o seu interior.

A operação da CCM processou-se com agitação da secção catódica em duas das três condições experimentais estudadas. Na terceira condição experimental, a secção anódica da CCM também operou com agitação. O sistema de agitação (agitador vertical VOS 14-EU) foi parte integrante do material que compõe a CCM utilizada.

A CCM operou em contínuo com a utilização de um tanque de armazenamento de efluente sintético, bombas peristálticas (Dulcoflex, Prominent) para a circulação do efluente e também um reservatório de destino desse meio residual, bem como as tubagens em silicone (Vidrolab) de interligação destes componentes que garante a operacionalidade da CCM em contínuo (Figura 5).

Finalmente, sabendo que ambos os compartimentos da CCM estão ligados electricamente, através do circuito externo que está ligado aos eléctrodos dos mesmos, instalou-se um sistema de aquisição de dados, como já antes referido, com o intuito de monitorizar a geração de energia e alterações/perturbações do sistema, a partir da leitura dos valores de diferença de potencial (tensão) e intensidade da corrente eléctrica. O equipamento usado na monitorização foram os seguintes:

- Placa electrónica de aquisição de sinais eléctricos (National Instruments);
- Computador equipado com software (LabView) para a detecção do sinal da placa;
- Fios de cobre ligados a uma resistência fixa de 1000 Ohm, que por sua vez está numa posição intermédia entre a ligação do ânodo e cátodo (para uma mediação concreta - resistência elevada com intuito de medir a muito baixa intensidade de corrente - e não uma leitura mediante a resistência interna da placa - resistência bastante pequena, aproximadamente 5 Ohm).

A Figure 5 apresenta os detalhes globais para operação da CCM, de acordo com a descrição anterior.

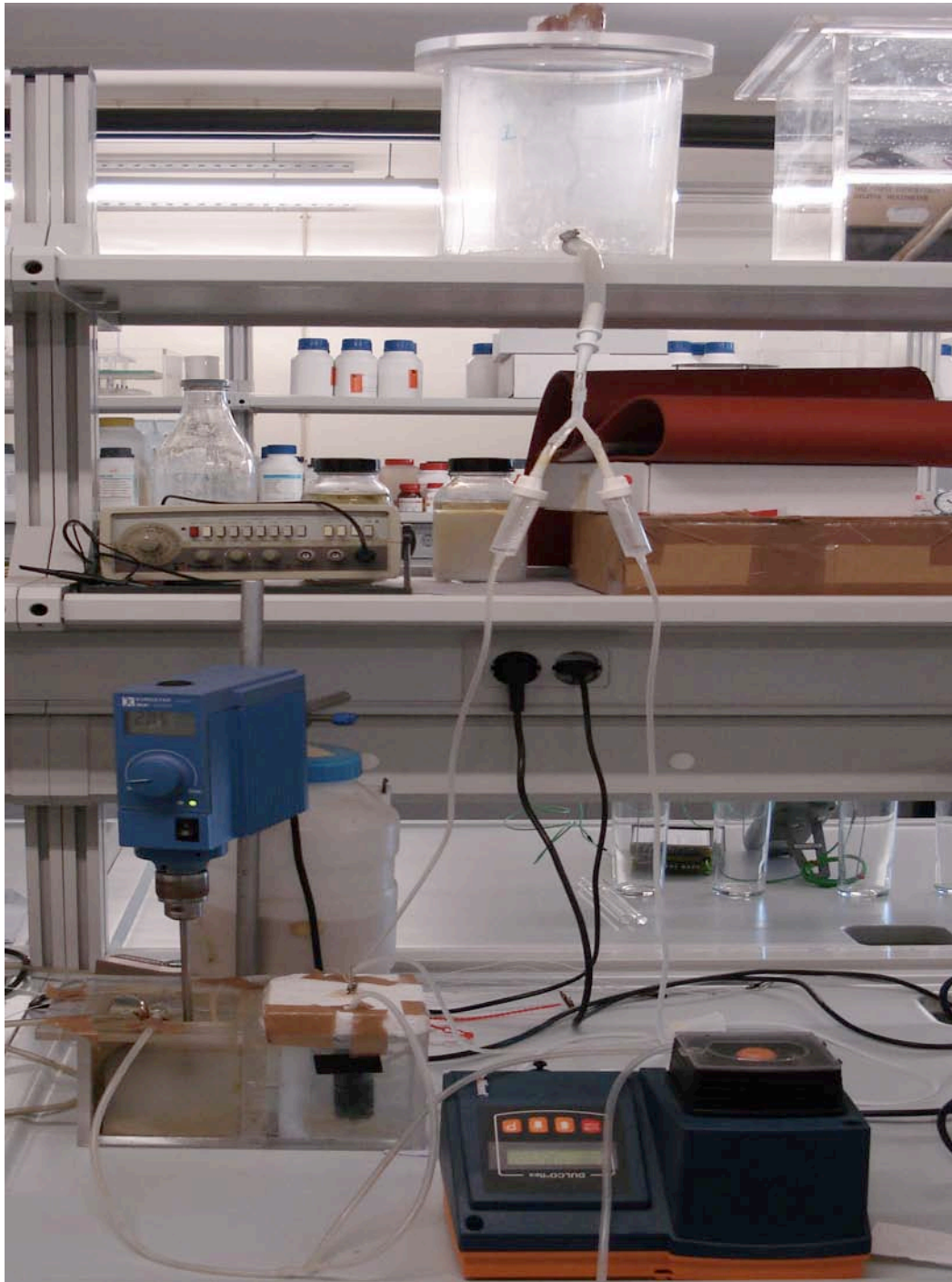


Figura 5: Imagem do esquema de montagem/operação da CCM; no topo o tanque de armazenamento do efluente, ligado pelos tubos e doseadores ao bioreactor (com a cabeça de agitação - a azul na secção catódica); e perto do canto inferior direito da imagem está a bomba peristáltica.

3.1.4 Arranque do processo

Antes de iniciar o processo em contínuo colocou-se 2/3 do volume de meio, a ser utilizado em cada compartimento (1 L), com efluente sintético e o restante volume foi preenchido com o inoculo. O crescimento dos microrganismos em descontínuo decorreu durante 24 horas, tempo após o qual o sistema começou a operar em contínuo.

Desde o primeiro momento do funcionamento da CCM em contínuo, teve-se sempre o sistema sob monitorização em relação à produção de energia e também tendo em atenção a remoção de matéria orgânica. A geração de electricidade foi acompanhada a partir do sistema de aquisição de tensão e intensidade de corrente eléctrica, descrito acima, enquanto que para a remoção de matéria orgânica, calcularam-se os valores de carência química em oxigénio (CQO) e procedeu-se à comparação entre os dados obtidos do tanque de alimentação de efluente e cada secção da célula de combustível. Ambas as variáveis estão intimamente ligadas no que respeita ao objectivo de todo processo posto em operação e estudo, contudo, analisá-las individualmente serviu de referência para a compreensão de outros aspectos associados a alterações na geração energética, tais como, a agitação do meio (preferencialmente no cátodo, devido à facilidade de execução da montagem, ao contrario do ânodo que em condição de anaerobiose apresenta-se como impraticável para executar agitação do meio, pelo menos com o equipamento usado neste estudo), taxa de diluição, visando testar a influência do caudal e essencialmente observar a possibilidade de obter tempos de residência com possível aplicabilidade a uma escala industrial e por último notar a capacidade dos biofilmes existentes sobre as superfícies dos eléctrodos, passando a operar o bioreactor em aerobiose total.

3.1.5 Determinação da produção de energia

O sistema foi monitorizado, como descrito anteriormente, usando um computador convencional com software de leitura de sinal e uma placa de aquisição de diferença de potencial e intensidade de corrente eléctrica; utilizando intervalos de uma hora para a gravação em ficheiro ".txt" dos valores debitados da CCM. Com a diferença de potencial gerada, por ambas as secções da célula, é necessário a colocação de uma resistência (neste trabalho esta foi fixada em 1000 Ω) para a placa de aquisição poder obter com maior precisão o valor da intensidade de corrente, visto que a resistência interna da placa (5 Ω) torna-se insuficiente para adquirir valor uniformes e estáveis de medição da intensidade de corrente. Este aspecto foi tido em conta, porque no início do trabalho experimental foram obtidos

valores sem a colocação da respectiva resistência externa e verificou-se uma enorme oscilação de dados lidos, o que indicava a aquisição de ruídos ou interferências em detrimento dos valores pretendidos. Daí, pela percepção da pequena intensidade de corrente gerada, recorreu-se a uma resistência bastante maior com o objectivo de se medir com certeza a intensidade de corrente. Isto pode ser melhor elucidado através da seguinte equação - Lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3)$$

Verificou-se na realidade que esta opção foi acertada, pela uniformidade de valores obtidos, dissipando assim dados interferentes. Para além desta observação experimental, a análise de diversos artigos científicos sobre células de combustíveis microbianas, indicavam igualmente a impossibilidade de adquirir dados fiáveis através de resistências internas de multímetros ou qualquer outro dispositivos de leitura de sinal usado para o caso (Strik *et al.*, 2008; Min *et al.*, 2005; Ren *et al.*, 2008; Allen e Bennetto, 1993; Logan, 2008).

Tem-se indicado ao longo deste estudo que a obtenção energética depende da diferença de potencial gerada, bem como pela intensidade de corrente eléctrica conseguida pela CCM, obtendo-se a partir de ambos a potência do sistema (energia por unidade de tempo):

$$P = VI \quad (4)$$

Pela simples aplicação das lei fundamentais da electrotecnia chega-se aos valores de potencia produzida pelo sistema aqui em estudo. Contudo, para se compreender a eficiência do processo, entre a remoção de matéria orgânica do efluente e a produção de energia, calculou-se a eficiência coulombica do sistema:

$$E_c = \frac{8I}{FQ\Delta CQO} 100 \quad (5)$$

Em toda a análise de produção de energia efectuada neste estudo, existiu sempre o cuidado de operar em contínuo, visto ser impraticável, devido aos objectivos traçados, comparar-se no mesmo trabalho operação em batch vs operação em contínuo. Isto porque pretende-se uma CCM mais de acordo com as necessidades de aplicação em grande escala, e daí se ter tomado a decisão de apenas estabelecer um processo em funcionamento contínuo. Para os três diferentes tipos de ensaios praticados, foram usados diferentes valores de caudais, mediante os objectivos processuais em teste para a verificação de geração de energia eléctrica.

Na Tabela seguinte demonstra-se em quais ensaios foram utilizados determinados caudais, sendo que se apresenta o tempo de residência mediante o volume de meio aquoso utilizado na CCM.

Tabela 2 - Valores de caudal, volume e tempo de residência de meio em cada compartimento da CCM, para os diferentes ensaios executados neste trabalho.

	Caudal (L/h)	Volume (L)	Tempo de residência (h)
Ensaio 1	0.009	1	112
Ensaio 2.1	0.09	1	11.2
Ensaio 2.2	0.18	1	5.6
Ensaio 3	0.09	1	11.2

Primeiramente, foi usada uma taxa de diluição bastante pequena para se testar a influência da agitação (stress hidrodinâmico), sem a preocupação de um elevado gasto de efluente sintético; garantindo apenas que os microrganismos são alimentados, verificando-se o acompanhamento deste factor a partir da produção energia, pois caso esta não se altere significativamente, indica estabilidade microbiana no meio. O ensaio 2 está subdividido em dois, como se observa na Tabela 2, pelo facto de durante esta etapa do trabalho desenvolvido, as atenções estarem focadas para a obtenção de uma taxa de diluição óptima. Na anterior etapa, percebeu-se qual seria a agitação óptima, desta feita o caudal dez vezes superior ao utilizado no ensaio 1 (ensaio 2.1) é tido como o caudal mais adequado à maximização da produção de energia, visto que o caudal do ensaio 2.2 induz uma menor geração energética do que a taxa de diluição do ensaio 2.1, apenas superando um pouco a produção do ensaio 1. Finalmente, para o ensaio 3, ou seja, teste de condição de aerobiose na totalidade da CCM, o caudal operado manteve o mesmo valor do caudal óptimo encontrado no ensaio 2.

3.1.6 Determinação da carência química de oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio é usada como uma medida do oxigénio equivalente à fracção orgânica da amostra susceptível de ser oxidada pela acção de um composto químico de forte poder oxidante (Logan, 2008). Desta forma é possível relacionar o valor de CQO com a quantidade de matéria orgânica contida num efluente, daí ter tão relevante importância ao longo deste trabalho. Existe uma propensão para, quando uma CCM opera em batch, se fazer um estudo pormenorizado do decaimento da glicose no meio reaccional, todavia, em processos a funcionar em contínuo, este método apresenta-se de bastante difícil aplicação, devido à constante entrada e saída de efluente e meio reaccional, respectivamente (Logan, 2008). Pretendendo-se ultrapassar esta limitação foi escolhido o método da análise de CQO, que correlaciona com igual precisão e proporcionalidade o desaparecimento de matéria orgânica e o surgimento de energia eléctrica no sistema, sem ocasionar qualquer tipo de interferência ou descrever com reduzida aproximação à realidade este processo em contínuo (Logan, 2008). Sendo este método de monitorização de efluentes e como existem diferentes tipos de sub-métodos dentro da técnica de CQO foi necessário escolher o método do refluxo com dicromato de potássio. A escolha deste, preterindo outros métodos de CQO alternativos, deveu-se ao elevado poder oxidante do químico, à aplicabilidade a uma grande variedade de amostras e à facilidade de manuseamento.

Dentro da técnica de refluxo com dicromato de potássio optou-se pelo refluxo aberto, pelo facto de ser utilizado num maior intervalo de concentrações de matéria orgânica e assim sendo num intervalo de maior de valores de CQO (entre 5 e 50 mgO₂/L).

As amostras para análise de CQO são provenientes do tanque de alimentação de efluente sintético, do compartimento catódico e do compartimento anódico da CCM. Para cada uma das proveniências, as amostras foram analisadas em quadruplicado para minimizar os erros associados aos equipamentos utilizados. Usaram-se tubos de cultura de borossilicato de 16 mm x 150 mm, com obturadores roscados revestidos com TFE, onde se teria de colocar 2.5 mL de amostra, 1.5 mL de solução de digestão de dicromato de potássio (0.0167 mol/L) e 3.5 mL de reagente de ácido sulfúrico concentrado (Ag₂SO₄), perfazendo um volume total de 7.5 mL de solução. Mas devido à elevada quantidade de matéria orgânica, no efluente sintético, foi necessário diluir as amostras, provenientes desta fonte, em 1/5 dos 2.5 mL previstos para dois tubos e em 1/10 de 2.5 mL para os outros dois tubos amostrais. Para as amostras da CCM a diluição apenas foi de 1/2 dos 2.5 mL em dois tubos, enquanto que para os restantes dois usou-se a quantidade prevista de amostra. É de notar que a diluição para as amostras provenientes do tanque de alimentação são determinantes para a conclusão de

resultados, caso contrario o método não surtiria efeito, não se podendo saber a quantidade de matéria orgânica presente no efluente. Porque quando a matéria orgânica em solução é bastante grande, o dicromato adicionado é rapidamente consumido (desaparecendo a coloração amarela do mesmo e dando lugar à cor azul-verde de total ausência de dicromato de potássio) deixando o tubo de amostra sem possibilidade de prosseguir para a digestão na estufa e posterior titulação, devido à não possibilidade de quantificar o dicromato contido em solução e que nos dará o valor de quantidade de substrato orgânico em solução. Passando a fase de preparação das amostras através de diluições e agitação posterior num vórtice por forma a homogeneizar a solução, os tubos vão para um digestor de liga de alumínio com orifícios, que se ajustam aos tubos, e onde as amostras preparadas irão estar 2 horas a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após este procedimento de digestão, colocam-se os tubos em arrefecimento (em água: $\sim 15^{\circ}\text{C}$) e de seguida as amostras são vertidas para goblés, lavando os tubos com água destilada para não ficar nenhuma quantidade amostral; a cada uma delas adicionam-se 4 gotas de indicador de ferroína, tomando as amostras uma cor azul esverdeada (anteriormente a cor era amarela - do dicromato), procedendo-se de seguida à titulação das mesmas com solução titulante de sulfato de amónio ferroso (FAS) a 0.1 M, mantendo-se a solução em titulação agitada. O ponto final da titulação é detectado pela mudança da cor azul esverdeada para castanho avermelhado. Testou-se também um branco com volume de água destilada igual ao da amostra, adicionando-se os mesmos reagentes, com a intenção de se saber qual a quantidade de FAS gasto para a titulação do branco, usando-o como referência, e assim se poder fazer os cálculos da CQO para cada uma das amostras, como demonstra a equação abaixo:

$$CQO = \frac{(A - B) 8000M}{mL_{amostra}} \quad (6)$$

A partir desta fórmula genérica acerca do cálculo de CQO de uma amostra, podemos inferir a proporcionalidade directa destes valores com a matéria orgânica existente no efluente e também no meio reaccional. Significa um importante contributo para o estudo da geração da energia, poderemos quantificar a matéria orgânica degradada e simultaneamente percebermos a eficiência da CCM mediante a potencia energética obtida e a CQO calculada, correlacionado ambas na equação (5) e obtendo-se a eficiência Coulombica da CCM.

3.2 Efeito do stress hidrodinâmico na CCM

O efeito das condições hidrodinâmica foi o primeiro aspecto processual a estudado neste trabalho. As alterações das condições hidrodinâmicas processaram-se na secção catódica da CCM. Os valores apresentados, evidenciarão os perfis de produção de electricidade em diferentes tipos de condições de agitação do meio aeróbio. Neste estudo, as velocidades de agitação testadas foram de 0, 100, 500, 1000 e 1500 RPM. Mediante os resultados obtidos, ou seja, mediante os diferentes valores de produção de energia resultado, também, da influência da agitação exercida pela cabeça de agitação sobre o meio reaccional da secção catódica, decidir-se-á qual a velocidade de agitação considerada óptima para este tipo de CCM, isto é, a que induz uma maior geração energética, favorecendo o crescimento e desenvolvimento dos agentes microbianos, bem como o encaminhamento de electrões, presentes no meio, para o eléctrodo; posteriormente operar-se-á durante 5 dias (120 horas) à agitação óptima para se compreender a uniformidade de geração de potencia ao longo deste intervalo de tempo.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de diferença de potencial para os diferentes tipos de agitação da secção catódica, ao longo de 12 horas, a um caudal de 0.009 L/h.

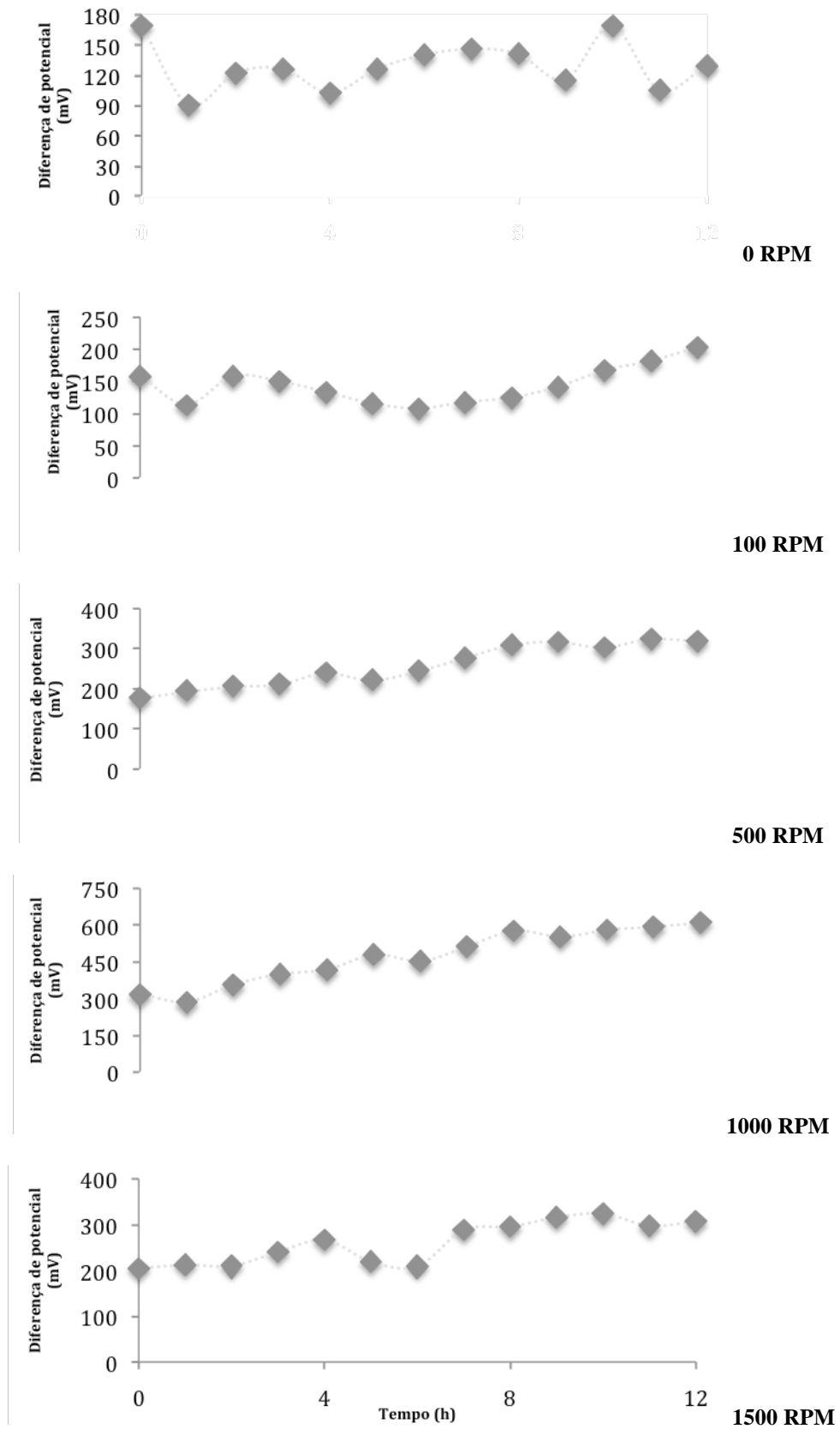


Figura 6: Evolução da diferença de potencial (mV) gerada pela CCM ao longo de 12 horas, para cada diferente velocidade de agitação.

A observação dos dados anteriores indicam claramente que a uma agitação de 1000 RPM a geração de diferença de potencial é significativamente maior e tal como estes dados, seguidamente, verificaremos que a agitação referida induz a uma maior geração de energia (potência), comparativamente, com as outras velocidades de agitação. Relacionando a intensidade de corrente eléctrica com a diferença de potencial, através da equação (4) obtém-se a potência gerada pelo sistema, contudo a potência apresentada graficamente será por m^2 de cátodo, para melhor se compreender a produção energética por área de superfície do eléctrodo do cátodo (Figura 7).

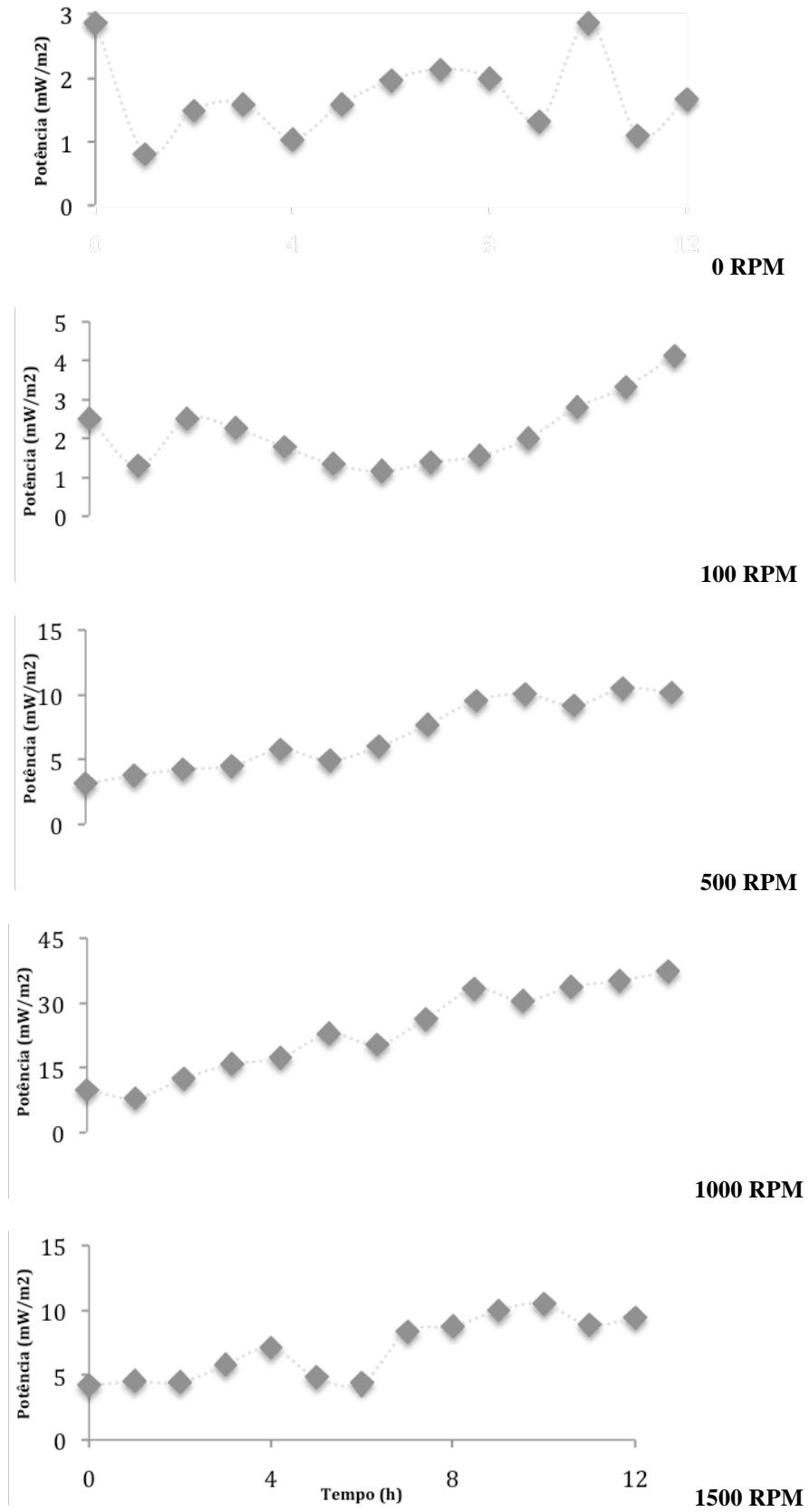


Figura 7: Evolução da potencia gerada (mW/m²) pela CCM ao longo de 12 horas, para cada diferente velocidade de agitação.

Os perfis de potência gerada são virtualmente os mesmos da diferença de potencial, evidenciando a correspondência entre a lei de Ohm e a equação de potencia (4), como se verifica experimentalmente neste estudo.

A par deste valores de diferença de potencial e potência gerada pela CCM, obtiveram-se os valores CQO, eficiência de remoção de CQO ou matéria orgânica entre o tanque de alimentação e o meio reaccional e também seguidamente se apresenta a eficiência coulombica do sistema.

Tabela 3: Valores de CQO em mgO₂/L para os diferentes experimentos realizados com as diferentes velocidades de agitação, respectivamente

CQO(mgO ₂ /L)	Alimentação	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
0 RPM	1564.3 ± 107.9	150.5 ± 55.6	111.4 ± 9.90
100 RPM	1907.1 ± 146.4	141.4 ± 8.60	102.9 ± 14.0
500 RPM	1542.9 ± 305.1	295.7 ± 16.4	137.1 ± 28.0
1000 RPM	1414.3 ± 110.7	210.0 ± 29.3	205.7 ± 14.0
1500 RPM	1478.6 ± 82.10	145.7 ± 29.7	162.9 ± 29.7

Como se observa pela Tabela 3, relativamente à degradação da matéria orgânica, por parte do consórcio de microrganismos, é bastante evidente a sua acção através da comparação entre os valores de CQO da alimentação e os mesmos das respectivas diferentes secções do bioreactor da CCM. Constata-se que, como seria esperado, os resultados da zona anaeróbia fossem menores devido ao factor de agitação, porque induz movimento ao fluido reaccional distribuindo melhor o substrato e conseguindo que mais microrganismos se adaptem e cresçam em todo o meio aquoso do cátodo; provocando igualmente a formação de mais biofilme, extremamente decisivo no encaminhamento e maior produção de electrões a fornecer ao sistema (como se verifica na Figura 8).

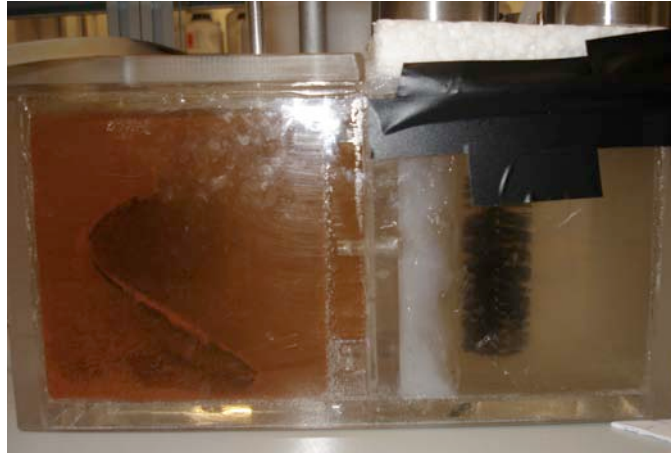


Figura 8: CCM (ensaio 1), com o cátodo à esquerda (maior existência de biofilme) e ânodo à direita em condição anaeróbia.

Para ilustrar o bom desempenho obtido pela CCM, neste ensaio, no tratamento do efluente sintético, verificam-se os resultados de eficiência de remoção de CQO na tabela abaixo, sempre com valores superiores a 80% e calculados da seguinte forma:

$$\frac{CQO_{\text{alimentação}} - CQO_{\text{secção anaeróbia/aeróbia}}}{CQO_{\text{alimentação}}} 100 \quad (7)$$

Tabela 4: Resultados (%) da eficiência de remoção da CQO (ER_{CQO}) para os ensaios realizados com as diferentes velocidades de agitação

ER_{CQO} (%)	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
0 RPM	90.4	92.9
100 RPM	92.6	94.6
500 RPM	80.8	91.1
1000 RPM	85.2	85.5
1500 RPM	90.1	90.0

Como os resultados acerca do tratamento do efluente se mostraram bastante promissores, em seguida (Tabela 5) confirmam-se os resultados provenientes da correlação entre produção de energia e remoção de CQO, a partir da eficiência coulombica que infere

acerca da capacidade operacional da célula de combustível microbiana em unidades percentuais.

Tabela 5: Eficiência coulombica (%) para os diferentes experimentos realizados com as diferentes velocidades de agitação

E_c (%)	Célula microbiana de combustível (CCM)
0 RPM	9.8
100RPM	8.7
500 RPM	22.1
1000 RPM	41.9
1500 RPM	21.0

Mais uma vez, a partir da análise da eficiência coulombica, é possível observar que a velocidade de agitação de 1000 RPM é a mais adequada para se obter um maior rendimento global do processo em estudo. Pese embora os valores sejam de baixa eficiência, a 1000 RPM demonstra um avanço, relativamente às outras velocidades de agitação em teste, que permite levar por diante a escolha de estabelecê-la com condição óptima de agitação da CCM.

Tendo em conta os dados anteriores, ainda durante o ensaio 1, procedeu-se ao estudo da produção de energia da CCM e remoção de matéria orgânica do efluente sintético, colocando a célula nas mesmas condições anteriores, apenas fixando a velocidade de agitação em 1000 RPM no compartimento catódico, durante 120 horas (5 dias).

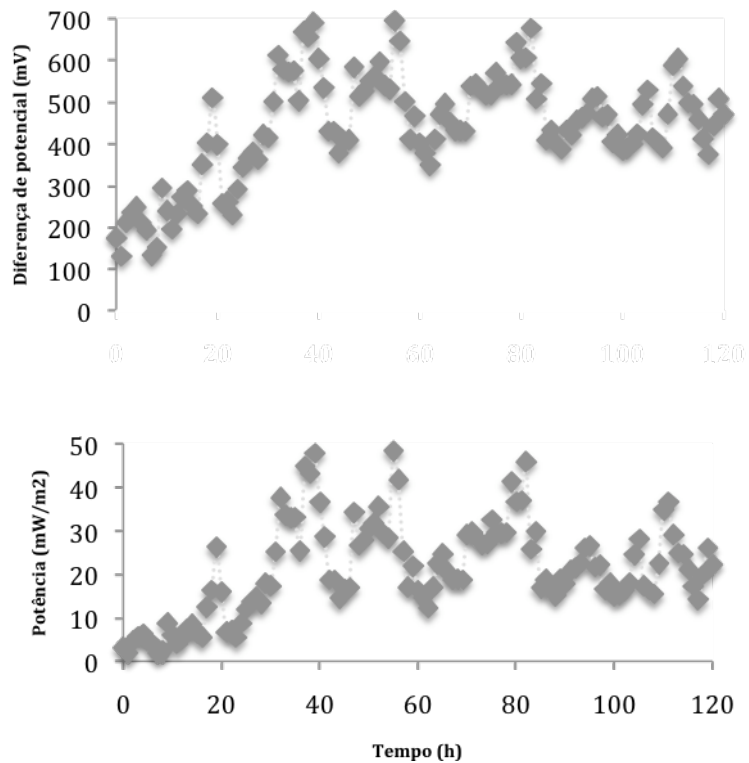


Figura 9: Perfis de diferença de potencial (mV) e potencia gerada (mW/m²), respectivamente, ao longo de 120 horas.

Os resultados de diferença de potencial e de potencia gerada demonstram que, embora existam grande oscilações de valores, a partir das 30 horas começa a desenhar-se um patamar de estabilidade produtiva, onde se observa continuidade de produção dentro deste tipo de uniformidade de perfil. Desde logo é detectável o progressivo aumento da produção de energia nas primeira, aproximadamente, 30 horas e posteriormente obtendo-se o pretendido perfil médio uniforme.

Seguidamente proceder-se-á à apresentação dos valores de CQO ao longo das 120 horas, bem como a eficiência de remoção associada. De notar que o controlo desta técnica analítica se fez de 24 em 24 horas.

Tabela 6: Valores de CQO em mgO₂/L ao longo de 120 horas em intervalos de 24 horas, para uma velocidade de agitação óptima de 1000 RPM

CQO(mgO ₂ /L)	Alimentação	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
Dia1	2078.6 ± 398.2	261.4 ± 42.9	265.7 ± 49.5
Dia 2	1950.0 ± 323.6	287.1 ± 47.2	287.1 ± 47.2
Dia 3	1992.9 ± 379.3	252.9 ± 47.2	304.3 ± 66.2
Dia 4	1392.9 ± 42.9	158.6 ± 16.4	209.9 ± 8.6
Dia 5	1478.6 ± 190.1	171.4 ± 24.2	231.4 ± 32.8

Como se observa o tratamento do efluente continua a ser bem desenvolvido pelos agentes microbianos da CCM, sendo que como se verá na Tabela 7 seguinte a eficiência deste processo de degradação de matéria orgânica continua a apresentar óptimos resultados sempre acima de 84%.

Tabela 7: Resultados percentuais da eficiência de remoção da CQO (ER_{CQO}) ao longo de cada 24 horas até às 120 horas, com agitação óptima de 1000 RPM

ER _{CQO} (%)	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
Dia 1	87.4	87.2
Dia 2	85.2	85.2
Dia 3	87.3	84.7
Dia 4	88.6	84.9
Dia 5	88.4	84.3

Quer a nível de produção de energia quer a nível de tratamento da matéria orgânica presente no efluente sintético, este processo tem-se mostrado particularmente eficiente e promissor no decurso deste ensaio 1. Salienta-se um desvio padrão nunca superior a 20 % do valor médio de CQO para cada dia de teste, tal como para o caso da determinação da CQO para este ensaio mas que tratava da análise dos diferentes tipos de agitação, que também apresentou sempre desvios padrões iguais ou inferiores a 20 % do valor da CQO. Isto é de importância, devido ao não desalinhamento das amostras em termos de resultados (erros experimentais) e também porque demonstra que o método de análise de CQO utilizado é de uma fiabilidade pretendida para um estudo deste tipo acerca de CCM.

Ao longo deste estudo foi possível verificar a mais valia da agitação sobre a produção de energia. O stress hidrodinâmico é sem margem para dúvida um importante factor na capacidade operacional de uma CCM, visto que num processo CCM sem agitação do meio reaccional catódico a geração energética fica bastante aquém de um sistema que favoreça a movimentação de fluido desse compartimento aeróbio. Existem algumas evidências que indicam a influência do stress hidrodinâmico no metabolismo celular, aumentando o transporte de electrões com o stress (Liu e Tay, 2000a, 2000b). Juntamente com os resultados obtidos anteriormente quantificou-se a potencia conseguida por cada m^3 de efluente tratado pelo que enfatizando a diferença entre 0 RPM e 1000 RPM (velocidade óptima de agitação) os valores foram de $0.16 W/m^3$ e $2.1 W/m^3$, respectivamente. Esta quantificação representa uma síntese global dos dados conseguidos neste ensaio experimental, daí poderem servir de objecto de discussão, salientando a significativa diferença de valores entre a operação da CCM sem agitação e o funcionamento da CCM com a velocidade óptima de agitação. Todavia, o resultado mais promissor obtido ao longo deste ensaio adverte para um futuro ainda de grande trabalho de optimização deste tipo de células, no entanto, estes valores vêm realçar que o contínuo melhoramento da CCM passará pelo uso de stress hidrodinâmico como forma de promover grandemente um aumento de produção energética, como indubitavelmente se constata neste estudo.

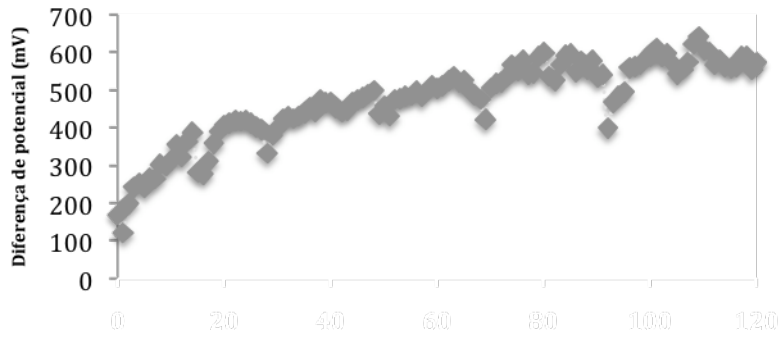
Nesta análise é relevante considerar que embora seja progressivo o aumento de produção de energia desde os 0 RPM até aos 1500 RPM, a partir desta última velocidade de agitação, o meio reaccional começa a sofrer de stress hidrodinâmico em demasia, tornando-se este aumento, de 1000 RPM para 1500 RPM, contraproducente. Isto acontece pelo simples facto de se ter colocado uma agitação que provoca uma agitação tão turbulenta no fluido reaccional que passa a se tornar uma interferência ao desenvolvimento de biofilme e de promoção do encaminhamento de electrões até ao eléctrodo. Por tudo isto elege-se o stress hidrodinâmico de 1000 RPM como óptimo, passando a operar-se desta forma ao longo de 120 horas, conseguindo-se o pretendido estado de uniformidade média do comportamento da célula na produção de energia que representa a estabilidade de uma CCM nestas condições e aponta-a como forte possibilidade de operação em grande escala; obtendo-se uns promissores $2.5 W/m^3$ gerados nesse intervalo de tempo (Dewan *et al.*, 2008).

3.3 Efeito da taxa de diluição no desempenho da CCM

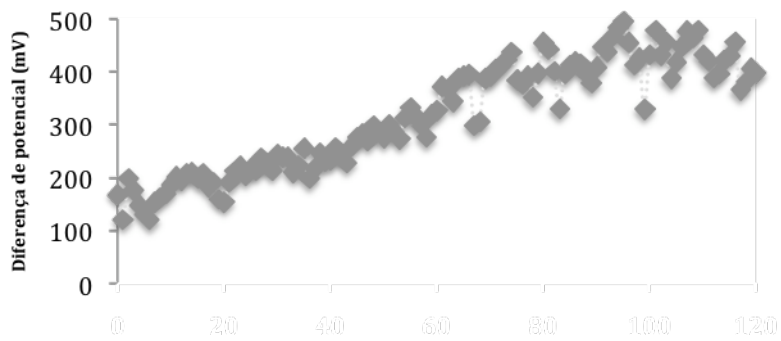
Como segundo objectivo de estudo, foi avaliado o efeito da taxa de diluição na geração de energia e no tratamento do efluente sintético.

As condições de operação foram exactamente iguais às indicadas no capítulo anterior, com a única diferença de se ter trabalho com dois caudais diferentes. Operou-se durante 120 horas com uma agitação óptima de 1000 RPM na secção catódica, visto que o ânodo permanece em anaerobiose, com um caudal 10 vezes superior e 20 vezes superior ao inicialmente utilizado ($Q = 0.09$ L/h e $Q = 0.18$ L/h, respectivamente) e analisando de 24 em 24 horas os valores de CCO como monitorização do consumo da matéria orgânica. Os valores registados de diferença de potencial e intensidade de corrente eléctrica, mais uma vez, fizeram-se em intervalos de 1 h. É de realçar que o conjunto de microrganismos que se desenvolveu durante o ensaio 1, participa igualmente neste ensaio 2, ou seja, não se procedeu à paragem do sistema mas sim apenas à mudança de uma variável processual.

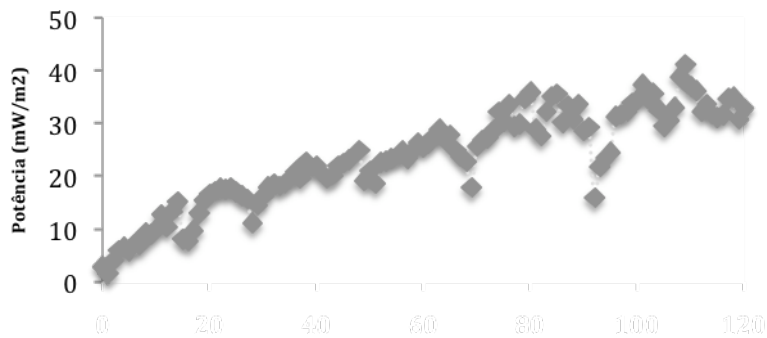
O ensaio 2 descreve o processo com as taxas de diluição referidas no parágrafo anterior e apresentam-se seguidamente os resultados da diferença de potencial e potência gerada ao longo dos 5 dias de estudo (Figura 10).



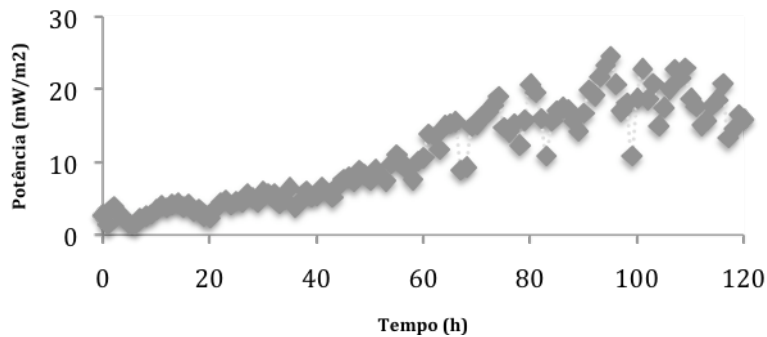
0.09 L/h



0.18 L/h



0.09 L/h



0.18 L/h

Figura 10: Perfis de diferença de potencial (mV) e potência gerada pelo sistema (mW/m²), ao longo de 120 horas com um caudal de 0.09 L/h e 0.18 L/h.

Constata-se uma gradual subida da produção de energia até às 90 horas, aproximadamente, e só se estabelecendo um patamar médio de estabilidade de produção eléctrica nas últimas 30 horas. Note-se que as oscilações são muito menos frequentes, denotando maior índice de adaptação dos microrganismos à nova condição processual expressa na reacção positiva dos mesmos operando-se a este caudal 10 vezes superior. Isso poderá dever-se a uma mais rápida renovação do meio reaccional, em termos de efluente, fornecendo mais novo substrato por unidade de tempo ao consórcio microbiano que com o seu metabolismo satisfaz proporcionalmente o sistema, através de uma maior produção de energia.

Para além da taxa de diluição discutida atrás, testou-se um caudal 20 vezes superior ao inicialmente utilizado no arranque da CCM. O objectivo foi encontrar entre as três taxas de diluição operadas a que melhor se adequasse à produção de energia e também ao tratamento de efluente pela remoção de substrato orgânico. Este ensaio 2.2, pertencente à linha de actividade do ensaio 2, que enfatiza o teste da condição de taxa de diluição. Em comparação imediata com a taxa de diluição de 10 vezes, esta embora tenha um perfil bastante semelhante, e por isso descreva-se com quase igual capacidade quer da progressão da energia produzida quer na obtenção de um patamar médio de geração eléctrica, está consideravelmente abaixo em valores concretos de geração de potencia do sistema. A ocorrência deste facto pode passar pela demasiada diluição imposta por este caudal, retirando assim bastantes microrganismos do meio reaccional (*washout*) e contribuindo consequentemente para uma menor geração de energia eléctrica.

Relacionados com os valores de energia, comentados acima, apresenta-se o controlo de CQO ao longo da primeira parte do ensaio 2, na Tabela 8:

Tabela 8: Valores de CQO em mgO₂/L ao longo de 120 horas em intervalos de 24 horas, para uma velocidade de agitação óptima de 1000 RPM e um caudal de 0.09 L/h

CQO(mgO ₂ /L)	Alimentação	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
Dia 1	1435.7 ± 236.1	180.0 ± 29.7	231.4 ± 29.7
Dia 2	1757.1 ± 346.4	330.0 ± 54.9	415.7 ± 74.6
Dia 3	1435.7 ± 82.1	355.7 ± 64.7	304.3 ± 45.1
Dia 4	1735.7 ± 176.7	252.9 ± 16.4	278.6 ± 45.1
Dia 5	1714.3 ± 252.3	287.1 ± 16.4	274.3 ± 28.0

Os valores de CQO reflectem a boa postura da CCM quanto à continuidade no tratamento do efluente sintético, onde os valores de desvio padrão, para todos, estão abaixo

dos 20% da CQO. Seguidamente apresenta-se uma tabela com os valores da eficiência de remoção de CQO.

Tabela 9: Resultados percentuais da eficiência de remoção da CQO (ER_{CQO}) ao longo de cada 24 horas até às 120 horas, com agitação óptima de 1000 RPM e uma taxa de diluição de 0.09 L/h

ER_{CQO} (%)	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
Dia 1	87.5	83.9
Dia 2	81.2	76.3
Dia 3	75.2	78.8
Dia 4	85.4	83.9
Dia 5	83.2	84.0

Estes resultados de eficiência de remoção estão ligeiramente abaixo dos obtidos no ensaio 1, o que significa que a velocidade de chegada de novo efluente é superior à velocidade de remoção do efluente já existente no meio reaccional, por parte dos microrganismos. Contudo, é um abaixamento muito ligeiro e ao contrário do que se poderia esperar houve um aumento de produção de energia; pelo possível facto de este caudal utilizado crie um maior gradiente entre o substrato no meio e o substrato acessível, ou semi-sequestrado nos interstícios do biofilme junto da superfície do eléctrodo. Como o biofilme tem um papel decisivo na CCM, o surgimento de uma nova condição reaccional poderá tê-lo favorecido, no que respeita, ao melhor acesso a maior quantidade de efluente e assim induzir maior produção de electrões.

Para completar os dados do ensaio 2, abaixo apresentam-se os valores de CQO ao longo do 5 dias de operação a um caudal de 0.18 L/h e também a tabela de eficiência de remoção de CQO, precisamente acerca do mesmo período de tempo de funcionamento processual com esta condição (Tabela 11).

Tabela 10: Valores de CQO em mgO₂/L ao longo de 120 horas em intervalos de 24 horas, para uma velocidade de agitação óptima de 1000 RPM e um caudal de 0.18 L/h

CQO(mgO ₂ /L)	Alimentação	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
Dia 1	1500.0 ± 85.7	317.1 ± 51.4	338.6 ± 66.2
Dia 2	1500.0 ± 49.5	385.7 ± 69.3	252.9 ± 47.2
Dia 3	1435.7 ± 82.1	334.3 ± 35.7	287.1 ± 47.2
Dia 4	1457.1 ± 98.9	342.9 ± 24.2	295.7 ± 38.0
Dia 5	1542.9 ± 121.2	325.7 ± 44.3	270.0 ± 8.6

Os valores de CQO do tanque de alimentação apresentam oscilações derivadas a possíveis erros de execução experimental por parte do autor do trabalho em determinado momento e também por existir grande tendência à contaminação deste tanque, pelo que os valores de CQO oscilam mediante a contaminação por microrganismos externos ao trabalho experimental que se vão alimentando do efluente reduzindo a matéria orgânica para alimentar a CCM. Entretanto relativamente aos compartimentos do bioreactor, ambos estão aproximadamente com a mesma quantidade de CQO, representando um sinal bastante positivo de que ambas as secções da CCM estão com microrganismo suficientes para produzirem uma significativa diferença de potencial e corrente eléctrica e simultaneamente executarem um tratamento eficaz ao efluente.

Tabela 11: Resultados percentuais da eficiência de remoção da CQO (ER_{CQO}) ao longo de cada 24 horas até às 120 horas, com agitação óptima de 1000 RPM e uma taxa de diluição de 0.18 L/h.

ER _{CQO} (%)	Secção anaeróbia	Secção aeróbia
Dia 1	78.9	77.4
Dia 2	74.3	83.1
Dia 3	76.7	80.0
Dia 4	76.4	79.7
Dia 5	78.9	82.5

A eficiência de remoção de matéria orgânica na globalidade, pela observação da tabela anterior, embora tenha diminuído ligeiramente relativamente à taxa de diluição de 0.09 L/h, nota-se uma tendência decrescente de processamento de substrato que não é o

pretendido neste estudo. Particularizando em termos de secções do bioreactor diz-se que a zona catódica está com melhor índice de remoção de CQO, muito devido certamente à presença de agitação do meio.

A variável processual física em análise, neste segundo ensaio do trabalho experimental, é de extrema importância quando se fala da aplicação da CCM à escala industrial (Ieropoulos *et al.*, 2005). Com o objectivo de melhor se compreender a influência da taxa de diluição no desempenho da célula de combustível microbiana, optou-se por aplicar dois diferentes caudais ao sistema, com o intuito de mais uma vez se encontrar o caudal óptimo de operação. Sabe-se que o caudal inicial, testado no ensaio do stress hidrodinâmico, é demasiado pequeno e debita um tempo de residência elevado para se poder pensar numa possível aplicação industrial; mas o caudal 20 vezes superior a este também não acrescenta nenhuma mais valia à optimização do sistema, visto que gera menor quantidade de energia do que o processo testado no ensaio 1. No entanto embora a taxa de diluição de 10 vezes a inicial apresente valores semelhantes aos dos ensaio 1, acrescenta a vantagem de se conseguir viabilidade futura na construção e operação em grande escala. Por tudo isto a taxa de diluição de 10 vezes ($Q = 0.09$ L/h) foi escolhida como condição óptima de operação.

A provável não aplicabilidade do caudal 0.18 L/h, deve-se provavelmente à diluição que provoca no meio reaccional, retirando muitos microrganismos da CCM e não favorecendo o encaminhamento de electrões para os eléctrodos, visto que muitos em solução não terão tempo de se transferirem para o circuito externo, saindo do meio reaccional em maior número (Lee, 2001).

3.4 Operação da CCM com cátodo e ânodo em aerobiose

Nesta última etapa do trabalho optou-se por retirar a condição de anaerobiose do ânodo e testar se em aerobiose total a CCM produziria resultados promissores para futuras optimização tendo em conta esta condição processual. É, tal como, a taxa de diluição, um factor de importância relevante para a aplicação industrial, visto que manter condições de anaeróbiose pode sair bastantes dispendioso economicamente, na implementação e controlo, afastando a CCM da tão pretendida viabilidade económica. Foi com este intuito que se procurou perceber melhor a sua capacidade em operar com um caudal 10 vezes o inicial, agitação de 1000 RPM (em ambos os compartimentos do bioreactor) e borbulhamento de ar nas duas secções da célula. Para este ensaio foi utilizado um novo inóculo proveniente da mesma ETAR do anterior, procedendo-se por isso a uma paragem de dois dias, primeiro para a lavagem de todo o equipamento envolvido no processo, inclusive os eléctrodos, e em segunda para os novos microrganismos crescerem no meio reaccional durante 24 horas.

Seguidamente os resultados sobre os 5 dias em operação (120 horas):

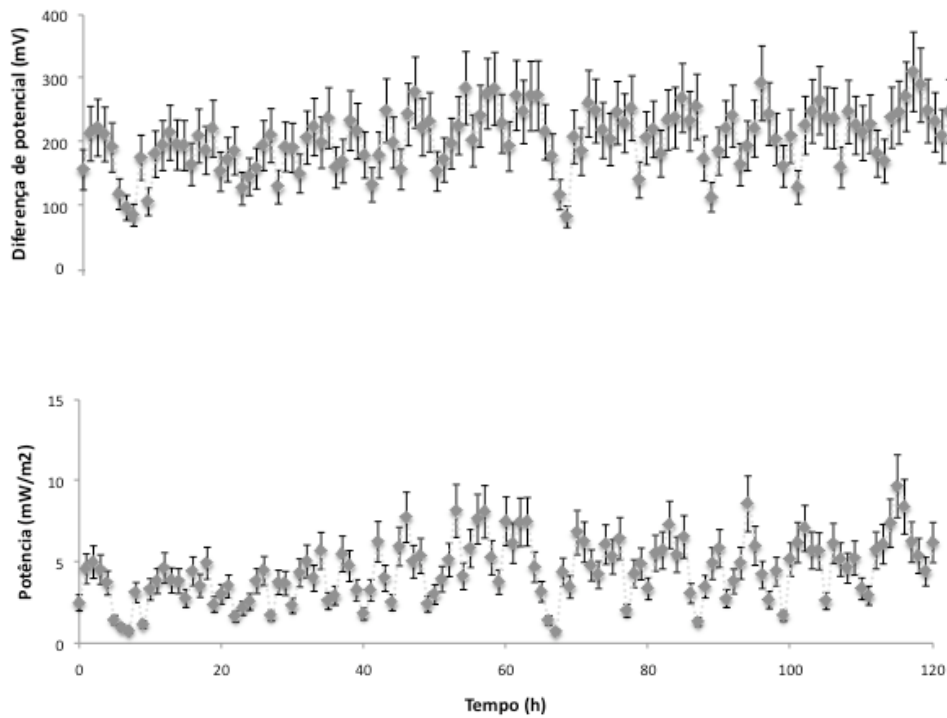


Figura 11: Gráficos da diferença de potencial (mV) e potencia gerada (mW/m^2) da CCM em aerobiose total, ao longo das 120 horas de operação.

Comparativamente a ensaios apresentados previamente, estes valores de diferença de potencial e potencia estão bastante longe dos anteriormente conseguidos; todavia, verifica-se que a célula continua a produzir energia de forma uniformizada, estabelecendo um patamar de resultados desde o início da operação até ao seu final.

O desvio padrão é indicado na Figura, porque se procedeu ao teste em separado de 5 dias mais 5 dias nas mesmas condições por forma a termos dados em duplicado e assim se prolongar o teste e possível verificação de viabilidade da CCM em aerobiose.

Abaixo apresentam-se os valores de CQO e eficiência de remoção obtidos para este ensaio 3:

Tabela 12: Valores de CCO em mgO₂/L ao longo de 240 horas em intervalos de 24 horas da CCM em aerobiose total

CCO(mgO ₂ /L)	Alimentação	Secção 1	Secção 2
Dia 1	1800.0 ± 210.0	287.1 ± 25.7	274.3 ± 24.4
Dia 2	1628.6 ± 221.3	180.0 ± 9.9	231.4 ± 17.1
Dia 3	1714.3 ± 210.0	274.3 ± 48.5	235.7 ± 29.3
Dia 4	1328.6 ± 178.4	261.4 ± 54.9	252.9 ± 47.2
Dia 5	1178.6 ± 42.9	240.0 ± 39.6	197.2 ± 29.7
Dia 6	1521.4 ± 146.4	295.7 ± 38.0	248.6 ± 22.1
Dia 7	1435.7 ± 82.0	291.4 ± 19.8	265.7 ± 32.8
Dia 8	1607.1 ± 82.1	278.6 ± 35.3	270.0 ± 21.6
Dia 9	1500.0 ± 85.7	317.1 ± 32.8	248.6 ± 9.9
Dia 10	1564.3 ± 42.9	274.3 ± 24.2	257.1 ± 19.8

Pela observação das tabelas anteriores é detectável a estabilidade na remoção de matéria orgânica do meio reaccional, estando os valores muitíssimo equiparados pelo facto de ambos os compartimentos operarem sob as mesmas condições processuais. Esta uniformidade da degradação de substrato indica o bom desempenho do consórcio microbiano no tratamento do efluente, sendo que se adaptam-se com facilidade acrescida no meio preparado para o uso da CCM.

Tabela 13: Resultados percentuais da eficiência de remoção da CCO (ER_{CCO}) ao longo de cada 24 horas até às 240 horas da CCM em aerobiose total

ER _{CCO} (%)	Secção 1	Secção 2
Dia 1	84.0	84.8
Dia 2	88.9	85.8
Dia 3	84.0	86.2
Dia 4	80.3	81.0
Dia 5	79.6	83.3
Dia 6	80.6	83.7
Dia 7	79.7	81.5
Dia 8	82.7	83.2
Dia 9	78.9	83.4
Dia 10	82.5	83.6

Neste estudo obteve-se uma eficiência coulombica de 1.7% e uma potência por m³ de efluente tratado de 0.5 W/m³, que indicam, não um avanço gigantesco neste nova vertente da CCM, mas sim uma forte possibilidade de operação em *scale-up* e sucesso futuro em optimizações e melhoramentos, através de estudos mais pormenorizados, que levarão esta CCM a desempenhar importante relevância no tratamento de efluentes e geração de energia eléctrica (Dewan *et al.*, 2008). Sublinha-se igualmente que estes valores se esperariam muito mais baixos ou mesmo de invariável insucesso de tal ousadia, contudo quer a nível de eficiência coulombica quer em questão de potencia gerada, verifica-se alguma proximidade aos valores obtidos nos ensaios anteriores. Estes resultados são aparentemente consequência da presença de biofilmes sobre as superfícies dos eléctrodos, representando um micro-ambiente dentro de todo o meio reaccional, enviando todos os electrões para os eléctrodos e onde o oxigénio não tem grande capacidade de penetrar e desta feita não inviabilizar a CCM em total aerobiose (Reguera *et al.*, 2005). As Figuras 12 e 13 evidenciam a existência dos biofilmes.



Figura 12: Imagem de biofilme sobre o eléctrodo do cátodo (à esquerda) e sobre o eléctrodo do ânodo (à direita) no final do ensaio 3.

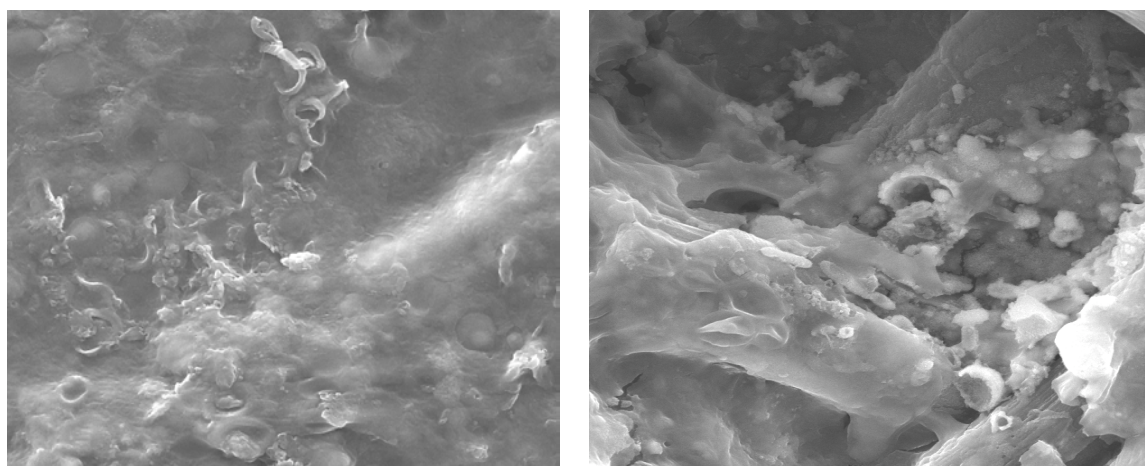


Figura 13: Imagens de microscopia electrónica de varrimento (amplificação 5000x) de biofilme do compartimento aeróbio 1 (à esquerda) e seccção aeróbia 2 (à direita).

Toda esta estrutura de biofilme, anteriormente apresentada a partir das imagens, são um conjunto de microrganismos e polímeros excretados pelo mesmo consórcio microbiano que criam uma nova estrutura dentro do meio reaccional, de características bastante diversas, e que dão um capacidade adicional à CCM no que respeita à produção de energia eléctrica superando a presença de O_2 que em condições genéricas normais capta todos os electrões que encontra no meio formando água com os H^+ provenientes do metabolismo microbiano.

4 Conclusões

As variáveis físicas postas em estudo nesta CCM elucidaram para a percepção da importância do stress hidrodinâmico no aumento da produção de energia eléctrica, bem como a operação em contínuo com uma taxa de diluição na ordem dos 0.09 L/h e tempo de residência de 11 horas que nos permite olhar com confiança para a aplicação em larga escala da CCM, sem existir qualquer perda na produção de energia verificada no ensaio 1; e finalmente a compreensão da capacidade da célula de combustível microbiana operar em total aerobiose, gerando, ainda assim, uma inferior mas significativa potencia eléctrica, através do contributo dos biofilmes formados sobre as superfícies dos eléctrodos. Note-se que as condições processuais testadas neste trabalho foram novas na aplicação a uma CCM, apenas se encontram na bibliografia trabalhos a operar em contínuo; mas o efeito da velocidade de agitação de uma das secções ou até mesmo das duas foi uma inovação no que respeita aos habituais procedimentos de operação de uma CCM, tal como a utilização da CCM aerobiótica que demonstrou a importância crucial dos biofilmes neste tipo de tecnologia e que nunca antes tinha sido, isto, evidenciado por ausência de um trabalho de total aerobiose na CCM.

No ensaio 2 foram encontradas as condições óptimas (1000 RPM, taxa de diluição de 0.09 L/h e anaerobiose do ânodo) pela maior geração de energia (2.5 W/m^3 e um máximo de 41.1 mW/m^2), contudo, esta produção de potencia correlacionada com a remoção de matéria orgânica obteve uma eficiência coulombica de 3.8% bastante abaixo do esperado, para as condições óptimas. Percebe-se então que com o aumento da taxa de diluição a eficiência global do processo é afectada pela menor degradação de substrato orgânico em solução reaccional, visto o consórcio microbiano dispor de menor intervalo de tempo para solucionar mais matéria orgânica que nas condições iniciais de caudal e a uma agitação de 1000 RPM obtém-se uma eficiência coulombica de 41.9%. Este aspecto é algo a melhorar futuramente em estudos mais aprofundados acerca da variação e teste de outras condições de operação que aqui não foram abordadas. Um exemplo poderá ser procurar um consórcio de microrganismos em que prevaleça uma estirpe microbiana conhecida pela sua mais elevada de electrões e com mecanismos mais activos de fornecimento dos mesmos ao eléctrodo presente no meio. Porém este ensaio 2 indica uma maximização da potencia gerada, o que é invariavelmente promissor, mesmo não tendo tanta eficiência como as condições operadas no ensaio 1. Uma das formas possíveis de resolver tal problema da eficiência de remoção de matéria orgânica poderia ser a colocação de um reciclo por forma a tratar melhor o tratamento saído do bioreactor; já que este processo ou técnica é tão utilmente usada nas

mais variadas concepções processuais na indústria química, obtendo resultados dignos de se ter em conta, numa abordagem posterior, de uma CCM.

Um dos avanços significativos que este estudo mostrou foi sem dúvida a introdução da agitação do meio reaccional, onde por comparação entre 0 RPM e a agitação óptima de 1000 RPM se nota uma diferença de relevo em termos de eficiência coulombica (9.8% e 41.9%, respectivamente) e potencia gerada por m^3 de efluente tratado (0.2 W/m^3 e 2.5 W/m^3 , respectivamente). Isto reflecte o imperativo de se usar sempre uma condição de agitação como forma de maximizar a produção de energia, daí o contributo deste estudo para o desenvolvimento e viabilização futura da CCM em grande escala, ser uma mais valia conceptual.

Não só o stress hidrodinâmico ilustra o carácter inovador desta análise a uma célula de combustível microbiana. Os biofilmes confinam outro dos aspectos extremamente importantes na compreensão e optimização a este nível de células sem usar de uma dependência economicamente sufocante da condição imperativa de anaerobiose. Os valores obtidos são visivelmente inferiores, como demonstrado na discussão do capítulo 5, no entanto os trabalho acerca dos bifilmes neste tipo de tecnologia está apenas no início da sua expansão e entendimento pormenorizado que certamente levará a CCM a uma dimensão de importância num tempo futuro, onde tratamento de efluentes e produção de energia serão duas realidades conjuntas de enorme relevância económica, energética e ambiental.

Bibliografia

Aldrovandi, A., Marsili, E., Stante, L., Paganin, P., Tabacchioni, S., Giordano, A., *Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell*, Bioresource Technology 2008.

Atkins, P.; Paula, J., *Physical Chemistry for the Life Sciences* – 1st edition. W.H. Freeman Publishers & Oxford University Press. 2005.

Characklis, W. G., Nevimons, M. J., Picologlou, B. F. (1981). Influence of Fouling Biofilms on Heat Transfer. *Heat Transfer Engineering* 3: 23-37.

Cuong, A.P. , Jung, S.J., Phung, N.T., Lee, J., Chang, I.S., Kim, B.H., Yi, H. and Chun, J. 2003. A novel electrochemically active and Fe(III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Aeromonas hydrophila*, isolated from a microbial fuel cell. *FEMS Microbiological Letters* Volume 223(1) : 129-134.

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

Deng, Q., Li, X., Zuo, J., Ling, A., Logan, B., *Power generation using an activated carbon fiber felt cathode in an upflow microbial fuel cell*, Journal of Power Sources 2009.

Dewan, A., Beyenal, A., Lewandowski, Z., 2008, *Scaling up microbial fuel cells*, Environmental Science and Technology 42, 7643-7648.

Gebara, F., (1998), Activated sludge biofilm wastewater treatment system, Water Research, 33, 230-238.

Ieropolos, I.A., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., (2005), Comparative study of three types of microbial fuel cell, Enzyme and Microbial Technology, 2, 238-245.

Key world energy statistics, International Energy Agency 2009.

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

Kim, J., Cheng, S., Logan, B., Oh, S., *Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells*, Environment Science Technology 2007.

Lee, J.M., (2001), Biochemical Engineering, Prentice-Hall Inc.

Liu, Y., Tay, J., *Detachment forces and their influence on the structure and metabolic behaviour of biofilms*, World Journal of Microbiology & Biotechnology 2000a.

Liu, Y., Tay, J., *Metabolic response of biofilm to shear stress in fixed-film culture*, Journal of Applied Microbiology 2000b.

Logan B. E.. *"Microbial Fuel Cells"* - 1st edition. John Wiley & Sons, Inc. 2008.

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

Min, B, Cheng, S, Logan, B, *Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells*, Water Research 2005.

Mohan, S., Mohanakrishna, G., Reddy, B., Saravanan, R., Sarma, P., *Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment*, Biochemical Engineering Journal 2008.

Reguera, G., Steinberg, L., McCarthy, K.D., Mehta, T., Nicoll, J.S., Tuominen, M.T., Lovley, D.R., (2005) Extracellular electron transfer via microbial nanowires, Nature 435, 1098-1101.

Ren, Z., Steinberg, L., Regan, J., *Electricity production and microbial biofilm characterization in cellulose-fed microbial fuel cells*, Water Science and Tecnology 2008.

Strik, D., Hamelers, H., Snel, J., Buisman, C., Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell, International Journal of Energy Research 2008.

