EFEITO DO PROCESSO CONTÍNUO SEM RECICLO DE BIOMASSA NA OPERAÇÃO DE CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL MICROBIOLÓGICAS

JULIANA DE SÁ DA SILVA[1], HENRIQUE MEZZOMO[1], LAILA BARBOZA NOGUÊS[1], MARCELO FANK FRAGA[2], CHRISTIANE SARAIVA OGRODOWSKI[1], FABRICIO BUTIERRES SANTANA[1]

RESUMO

As células de combustível microbiológicas (CCM) surgem com a intenção de associar proteção ambiental, geração de energia e valoração de resíduos. A geração biológica de eletricidade busca complementar a futura matriz energética, com a conversão direta dos resíduos gerados pela atividade industrial e urbana em energia elétrica. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da aplicação do regime contínuo sem reciclo de células (processo de lavagem) na seleção de micro-organismos produtores de energia elétrica e no estabelecimento do processo de geração biológica. Para isto, foram estudadas duas condições operacionais antes do processo de lavagem e duas depois deste. Com a operação da CCM sob regime contínuo foi possível intensificar a geração de eletricidade, incrementando a relação entre a corrente elétrica produzida por concentração de biomassa de 0,079 para 0,383 mA/m^2.gST, resultado da seleção de micro-organismos exoeletrogênicos.

PALAVRAS-CHAVES: Célula de combustível microbiológica. Geração de eletricidade. Processo contínuo.

EFFECT OF CONTINUOUS PROCESS WITHOUT BIOMASS RECYCLE IN THE OPERATION OF MICROBIAL FUEL CELLS

ABSTRACT

Microbial fuel cells (MFC) come with the intention to associate environmental protection, energy generation and waste valuation. The biological electricity generation intends to complement the future energy matrix, with the direct conversion of waste generated by urban and industrial activity into energy. This study aims to evaluate the implementation of the continuous operation without cell recycle (washout process) in the selection of microorganisms that produce electricity and the establishment of the process of biological generation. To this end, two operational conditions were studied before and after the washout process. The MFC operating increased electricity generation under continuous regime, enhancing the ratio of the electric current produced by biomass concentration of 0.079 to 0.383 mA/m^2.gST, result of the selection of exoelectrogenic microorganisms.

KEY WORDS: Continuous process. Electricity generation. Microbial fuel cell.

[1] Escola de Química e Alimentos - Universidade Federal do Rio Grande - FURG.
[2] CEEE-GT - Companhia Estadual de Geração e Transmissão de Energia Elétrica (Pesquisa e Desenvolvimento) - Brasil
*E-mail para contato: fabriciobutierres@uol.com.br

1. INTRODUÇÃO

A geração biológica de eletricidade surge como uma nova possibilidade de aproveitamento de resíduos [2]. Este processo é baseado na atividade exoeletrogênica de alguns micro-organismos, a qual possibilita a transferência dos elétrons gerados durante o seu metabolismo para um aceptor insolúvel de elétrons [8]. Os reatores tradicionalmente utlizados neste processo (Célula de Combustível Microbiológia - CCM), possuem dois compartimentos (ânodo e cátodo) separados por uma membrana semi-permiável a prótons [12]. As reações de oxidação da matéria orgânica ocorrem no ânodo, com a produção e transferência de elétrons para o cátodo, onde o oxigênio, ou outro aceptor de elétrons, é reduzido. Para cada mol de elétron produzido, um mol de próton é transferido do ânodo para o cátodo pela membrana do reator, completando o circuito eletroquímico [13].

Os resultados obtidos com a CCM dependem da escolha do inóculo, pois a diversidade de micro-organismos com atividade exoeletrogênica é grande [9]. Têm-se registrado valores de potência específica entre 1 e 2.400 mW/m^2 nos trabalhos apresentados na literatura [10]. A maioria das informações sobre metabolismos exoeletrogênicos tem sido obtida com estudos de dois gêneros de bactérias redutoras de metais (*Shewanella sp*. e *Geobacter sp*.). Neste sentido, tem-se registrado diferentes tempos necessários para o estabelecimento do processo. Os estudos de Kim, Min e Logan [6] e Liu et al. [7] precisaram de mais de 50 h para a obtenção do processo de geração biológica de eletricidade utilizando inóculo proveniente de um reator anaeróbio. Enquanto Aelterman et al. [1] obtiveram uma produção estável de eletricidade somente após 103 dias de operação da CCM, com uma solução de ferricianeto de potássio como aceptor final de elétrons. Neste experimento, os referidos autores utilizaram como inóculo o lodo obtido no sedimentador primário de uma estação de tratamento de efluentes.

Pesquisadores buscam aumentar a potência específica das CCM com o incremento da área total dos eletrodos, reduzindo o volume útil do reator [11]. Nesse cenário, é importante que durante a partida do reator obtenha-se biomassa com baixo teor de inertes, selecionando os micro-organismos de interesse e potencializando a relação entre a corrente elétrica, concentração da biomassa e volume do reator.

A operação contínua sem reciclo de biomassa (processo de lavagem) tem sido utilizada para a intensificação de distintos processos biológicos e seleção de diferentes micro-organismos [4]. Durante este processo, os micro-organismos que possuem velocidade de crescimento (μ) menor que a velocidade específica de alimentação ($D = Q/V$; Q = vazão; V = volume do reator) são removidos prioritariamente do reator, junto

com o material inerte [14]. Na CCM, onde se destaca a competição pelo substrato entre os micro-organismos anaeróbios e os exoeletrogênicos, este procedimento pode ser aplicado para seleção dos produtores de eletricidade (exoeletrogênicos). Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a efetividade da aplicação do processo de lavagem na seleção de micro-organismos produtores de energia elétrica e no estabelecimento do processo de geração biológica da mesma.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Inóculo e meio de cultivo

Lodo anaeróbio proveniente de uma estação de tratamento de esgoto sanitário foi utilizado para inocular a Célula de Combustível Microbiológica (CCM). A concentração inicial de biomassa (g/L) foi de 16,5 gST/L. O meio de cultivo empregado é composto de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$, 2,5 g/L), cloreto de cálcio, ($CaCl_2$.2H20, 0,1 g/L), cloreto de potássio (KCl, 0,1 g/L), cloreto de amônio (NH_4Cl, 1,5 g/L), fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4.H20, 0,6 g/L), fosfato de sódio dibásico ($Na_2HPO_4.12H_2O$, 1,87 g/L), cloreto de sódio (NaCl, 0,1 g/L), cloreto de magnésio ($MgCl_2.6H_20$, 0,1 g/L), sulfato de magnésio ($MgSO_4.7H_20$, 0,1 g/L), cloreto de manganês ($MnCl_2.4H_2O$, 0,005 g/L), molibdato de sódio ($Na_2MoO_4.2H_20$, 0,001 g/L) e extrato de levedura (0,05 g/L). Como fonte de energia (doador de elétrons) e carbono, utilizou-se ácido acético (CH_3COOH) nas concentrações de 5 e 10 g/L de DQO, conforme a TABELA 1.

2.2. Sistema experimental

O volume total da CCM estudada é de 2,5 L, sendo 60% do volume destinado ao ânodo (1,5 L) e 40% ao cátodo (1 L), separados pela membrana catiônica (M) (CMI-7000S – Membranes International Inc.). A FIGURA 1 ilustra a configuração da CCM, cujo compartimento anódico foi mantido sob limitação da concentração de oxigênio ([O2] < 0,1 mg/L) pela ausência de aeração e sob agitação constante (200 rpm), para manter o sistema homogêneo e evitar a sedimentação da biomassa. Nesse compartimento, foram fixados dois eletrodos a 10 (A1) e 5 (A2) cm da membrana. Esses eletrodos foram conectados em paralelo ao eletrodo catiônico, localizado na câmara catódica, a 5 cm da membrana. Os eletrodos eram compostos de placas de grafite com área total de 220 cm^2 para o eletrodo anódico e 110 cm^2 para eletrodo catódico.

No compartimento catódico adicionou-se solução de ferricianeto de potássio (K3Fe(CN)6, 50 mM) como aceptor final dos elétrons provenientes da oxidação da

matéria orgânica no compartimento anódico. Um circuito elétrico, com resistência externa de 1.000 Ω, foi conectado aos eletrodos da CCM durante toda operação do reator. A diferença de potencial elétrico (DDP) foi medida em multímetro digital de bancada (Icel, modelo MD6680) com software para aquisição dos dados a cada 60 s. A temperatura do sistema foi controlada a 35 ºC em câmara termostatizada (Eletrolab, modelo EL101/2).

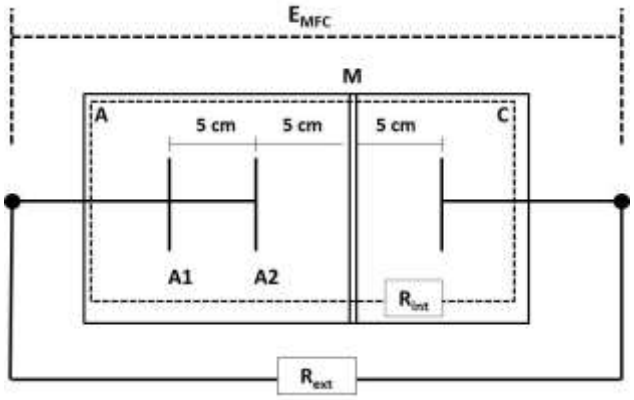


Figura 1 – Ilustração da Célula de Combustível Microbiológica (CCM). Legenda: A – Ânodo; C – Cátodo; A1 e A2 – Eletrodos anódicos; Rint – Resistência interna; Rext – Resistência externa; M – Membrana catiônica; E_{MFC} – Diferença de potencial elétrico entre ânodo e cátodo.

2.3. Análises químicas

Os procedimentos analíticos seguiram as metodologias propostas por APHA [3]. A análise de sólidos totais foi realizada pela secagem do material à 105 ^{0}C em estufa (Solab, modelo SL 104/64) até massa constante. A concentração de ácido acético foi analisada em cromatógrafo iônico (Dionex, modelo ICS1600), utilizando-se a coluna IonPac® AS23, com fase móvel composta de carbonato de sódio (Na2CO3, 4,5 mm) e bicarbonato de sódio (NaHCO3, 0,8 mm), e vazão de 0,25 mL/min. O pH foi determinado em medidor de pH (Tekna, modelo T1000).

2.4. Análises eletroquímicas

As curvas de polarização foram geradas através da variação da resistência externa empregando-se 18 resistores na faixa de 2,3 a 15.380 Ω, com permanência de 20 s no circuito para a estabilização da leitura da diferença de potencial elétrico (E_{MFC}). Tal procedimento foi realizado para: 1) circuito A, que compreende os eletrodos A1 e A2 e o eletrodo catiônico; 2) circuito B, que compreende o eletrodo A1, localizado a 10 cm da

membrana, e o eletrodo catiônico; 3) circuito C, que compreende o eletrodo A2, localizada a 5 cm da membrana, e o eletrodo catiônico.

A corrente elétrica específica (I) e a potência útil específica (P) foram determinadas pelas Equações 1 e 2. As resistências internas (R_{int}) dos circuitos estudados foram estimadas pela Equação 3, de acordo com a metodologia descrita por Logan [8], através de análise gráfica da curva de polarização na região de queda constante da voltagem, com a leitura dos pontos extremos. A relação entre a corrente elétrica produzida com a presença de sólidos no interior do reator foi determinada pela Equação 4.

$$I = (V_{AC} / R_{ext}) / A \quad (1)$$

$$P = V_{AC} \times I \quad (2)$$

$$R_{int} = V_{AC} / \Delta I \quad (3)$$

$$I / X = [(V_{AC} / R_{ext}) / A] / (X \times V) \quad (4)$$

onde: A = Área do eletrodo disponível para a formação da película de micro-organismos [circuito A (A = 0,022 m^2) e circuitos B e C (A = 0,011 m^2)]; V = Volume do ânodo (L).

2.5. Condições operacionais

Para avaliar a efetividade do processo de lavagem na seleção e estabelecimento do processo de geração biológica de eletricidade, foram estudadas duas condições operacionais antes do processo de lavagem e duas depois deste, conforme apresentado na TABELA 1. Inicialmente, a CCM foi operada sob o regime descontínuo (batelada), condição I, onde foi adicionado ao reator 1 L de inóculo, que representa 66% do volume total da câmara anódica. O restante do volume foi completado com meio de cultivo contendo 5 g/L de DQO na forma de ácido acético. Ao final de cada condição a biomassa do reator era utilizada com inóculo para a condição seguinte. Após 15 dias de operação, a condição II foi aplicada, onde a CCM foi operada sob o regime de batelada alimentada sequencial com reciclo total de células, aplicando-se ciclos de operação diários de: 0,2 h para alimentação e retorno dos sólidos (0,3 L); 23 h para a reação; 0,2 h para remoção do efluente do reator (0,3 L); e 0,6 h para a separação dos sólidos e do meio de cultivo residual, presentes no efluente do reator. Neste último procedimento foi utilizada centrífuga (Hitachi, modelo CR22 GIII), com velocidade de rotação ajustada em 10.000 rpm. Os sólidos eram ressuspensos na alimentação do reator e retornavam ao sistema.

No 37º dia da operação do reator, foi aplicada a condição III, regime contínuo sem reciclo de células por 24 h. A vazão do meio de cultivo (Q), contendo 5 g/L de DQO, foi de 2,7 L/d, resultando em uma velocidade específica de alimentação (D = Q/V, V = volume do ânodo) de 1,8 dia^{-1}. Após, aplicou-se a condição IV, retornando com o regime em batelada alimentada sequencial, idêntico à condição II. Entre o 48º e o 70º dia executou-se a condição V, em que foi realizado um aumento na concentração de ácido acético para 10 g/L de DQO, mantendo as demais condições operacionais iguais a etapa anterior.

Tabela 1 – Condições operacionais aplicadas à CCM

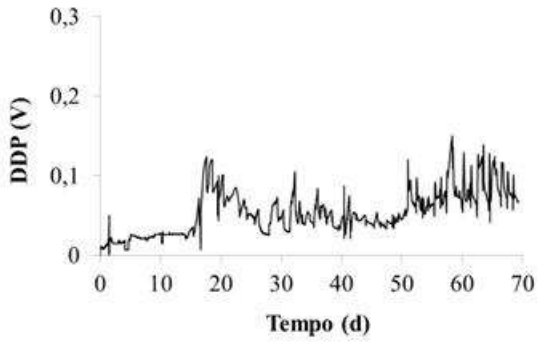
Condição de Operação	Regime	Período (dias)	X (gST/L)		Concentração de ácido acético (mg/L de DQO)	
			Inicial	Final	Inicial	Final
Condição I	Batelada	0 - 14	16,50	17,20	5.000	8,15
Condição II	Batelada alimentada	15 - 36	17,20	17,30	5.000	19,28
Condição III	Contínuo	37 - 38	17,30	3,96	5.000	20,85
Condição IV	Batelada alimentada	38 - 47	3,96	3,85	5.000	32,72
Condição V	Batelada alimentada	48 - 70	3,85	3,90	10.000	30,86

3. RESULTADOS

Como descrito anteriormente, duas condições operacionais foram aplicadas a célula de combustível microbiológica antes e depois do processo de lavagem para o estabelecimento do processo de geração biológica de eletricidade. Os valores da diferença de potencial elétrico e potência específica estão apresentados na FIGURA 2 (A, B). Durante a condição I, onde a CCM foi operada sob regime descontínuo (batelada), a diferença de potencial elétrico manteve-se entre 0,05 e 0,001 V, correspondente aos valores máximos e mínimos. Esses valores são inferiores aos tradicionalmente estabelecidos para o processo em questão, onde se obtém cerca de 0,640 V utilizando acetato como doador de elétrons e ferricianeto de potássio como aceptor de elétrons [5]. A potência e corrente específicas determinadas durante essa etapa apresentaram um valor médio de 0,017 mW/m^2, com máximo de 0,114 mW/m^2 e 0,828 mA/m^2, com máximo de 2,273 mA/m^2, conforme apresentado na TABELA 2.

A indisponibilidade de substrato durante o período de operação descontínua pode ter limitado a atividade exoeletrogênica da biomassa utilizada como inóculo. Assim, optou-se em operar a CCM em regime de batelada alimentada, com ciclo de 24 h (condição II). Nesta nova condição, foi registrada uma diferença de potencial elétrico média de 0,060 V, o que representa um incremento de 3,33 vezes em relação à condição I. Observou-se que os períodos de produção de energia elétrica durante cada ciclo de alimentação foram de aproximadamente 7 h, com valores máximos de 0,124 V, 5,636 mA/m^2 e 0,699 mW/m^2. Na condição II, que compreendeu a alimentação diária da CCM, registrou-se o consumo de 99,8% da matéria orgânica, mantendo o sistema limitado em substrato.

(A)



(B)

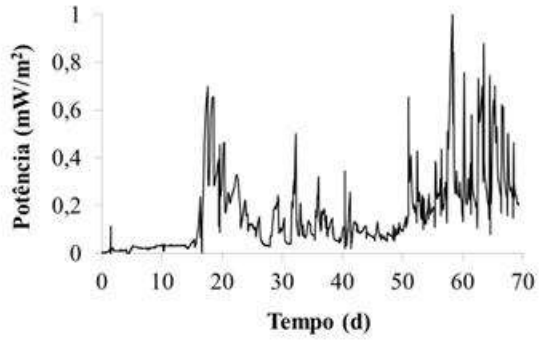


Figura 2 – Desempenho da célula de combustível microbiológica: (A) diferença de potencial elétrico (DDP); (B) potência específica.

Com a intenção de priorizar o metabolismo exoeletrogênico e reduzir a quantidade de material inerte na câmara anódica, empregou-se a condição III, entre o 37° e o 38° dia durante 24 h, onde a CCM foi operada sob o regime contínuo sem reciclo de células

(processo de lavagem). Nesta condição, foi registrada uma diferença de potencial elétrico média de 0,059 V, corrente específica de 2,632 mA/m^2 e potência específica de 0,153 mW/m^2. A FIGURA 3 apresenta a variação da relação entre a corrente elétrica específica com a presença de sólidos no reator (I/X), determinada pela Equação 4. Observa-se que os valores da relação I/X aumentaram durante o processo de lavagem, resultado da eliminação de material inerte e de micro-organismos que apresentam velocidade de crescimento inferior a velocidade específica de alimentação aplicada (D = 1,8 dia^{-1}).

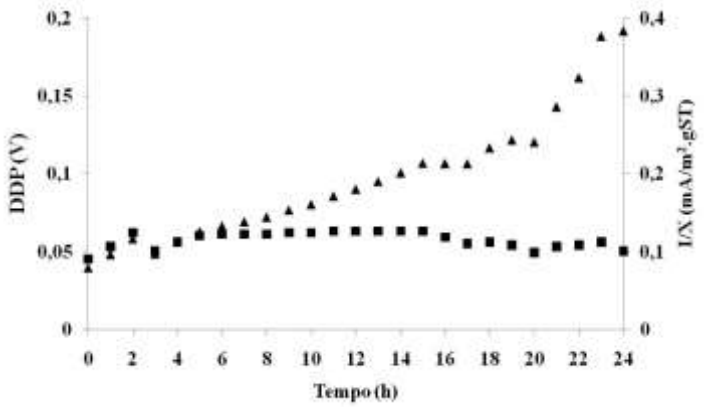


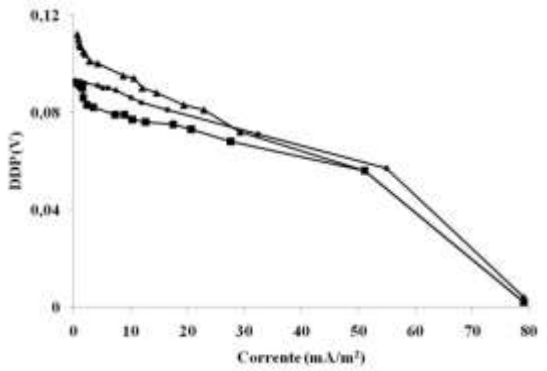
Figura 3 – Variação da diferença de potencial elétrico (ddp - ■) e da relação entre a corrente elétrica e concentração de biomassa (I/X - ▲) durante a condição III.

A operação da CCM sob o regime de batelada alimentada foi novamente retomada (condição IV), aplicando-se ciclos de alimentação idênticos à condição II. Mesmo com a redução de 77,1% no valor da concentração de sólidos no interior do reator, a geração biológica de eletricidade manteve-se próxima aos níveis obtidos durante à condição II (0,060 V), registrando-se valores médios de 0,044 V, 1,996 mA/m^2 e 0,090 mW/m^2. A redução da quantidade de sólidos (biomassa) no interior do reator permite também um aumento da área do eletrodo no ânodo, e tem como consequência o incremento da potência específica da CCM.

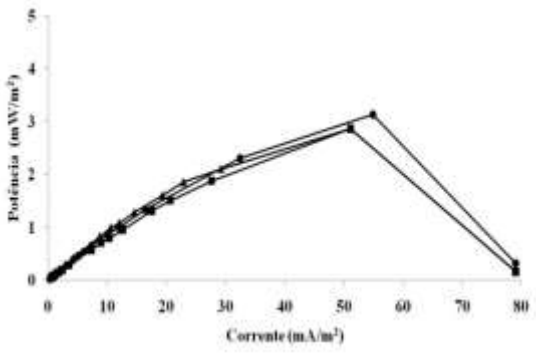
Na condição V, última etapa de operação do reator, foi duplicada a concentração de matéria orgânica (ácido acético) para 10 g/L de DQO. Nessa condição, os valores da diferença de potencial elétrico média, corrente e potência específicas foram de 0,075 V, 3,426 mA/m^2 e 0,284 mW/m^2, ainda similares às condições anteriores (batelada alimentada com concentração de 5 g/L de DQO na forma de ácido acético). Independente da condição avaliada observou-se que a maior parte da matéria orgânica não foi convertida em energia elétrica, devido à competitividade entre as atividades microbiológicas além da exoeletrogênica. Acredita-se que seja necessário repetir o

período de operação contínua sem reciclo de células, com intuito de remover os micro-organismos anaeróbios do reator.

Durante a condição V foram determinadas as curvas de polarização da CCM e a relação entre potência e corrente específicas, para 3 configurações diferentes de circuitos eletroquímicos, conforme descrito no item II. Estes resultados estão apresentados na FIGURA 4 (A, B). A resistência interna, determinada pela relação exposta na Equação 3, foi de 28,5 Ω para o circuito A, composto pelos dois eletrodos anódicos (A1 e A2) e o eletrodo catódico, de 79,1 Ω para o circuito B, composto de um eletrodo anódico (A1) e o eletrodo catódico, e de 46,8 Ω para o circuito C, composto de um eletrodo anódico (A2) e o eletrodo catódico. O circuito A apresentou menor resistência interna e maior potência específica, este resultado indica que a transferência de elétrons tende a ser prejudicada quanto maior a distância entre os eletrodos anódico e catódico.



(A)



(B)

Figura 4 – Curvas de polarização (A) e relação entre a potência e corrente elétrica específicas (B) para célula microbiológica de combustível (circuito A - ●, B - ▲ e C - ■).

Tabela 2 – Resultados obtidos nas diferentes condições operacionais aplicadas à CCM

Condição de Operação	DDP (V)			P (mW/m^2)			I (mA/m^2)			I/X (mA/m^2.gST)	
	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média	Inicial	Final
Condição I	0,050	0,001	0,018	0,114	0,454E-4	0,017	2,273	0,045	0,828	0,0	0,046
Condição II	0,124	0,007	0,060	0,699	0,002	0,190	5,636	0,318	2,721	0,046	0,079
Condição III	0,064	0,039	0,059	0,186	0,069	0,153	2,909	1,773	2,632	0,079	0,383
Condição IV	0,087	0,021	0,044	0,344	0,020	0,090	3,955	0,955	1,996	0,375	0,291
Condição V	0,150	0,033	0,075	1,023	0,050	0,284	6,818	1,500	3,426	0,299	0,521

4. CONCLUSÕES

Com a aplicação do processo de lavagem (condição III) foi possível intensificar a geração de eletricidade, incrementando a corrente elétrica produzida por concentração de biomassa em 4,85 vezes, resultado da seleção de micro-organismos exoeletrogênicos. Para todas as condições operacionais avaliadas, a concentração de substrato (ácido acético) manteve-se baixa, devido ao consumo desse por metabolismos competitivos à geração biológica de eletricidade. Assim, acredita-se que um novo período de lavagem seria necessário para a completa seleção dos micro-organismos exoeletrogênicos. A produção máxima de potência e corrente específicas foram de 3,13 mW/m2 e 54,9 mA/m2, respectivamente, quando aplicada uma resistência externa de 47,2 Ω durante a obtenção das curvas de polarização para o circuito A.

5. REFERÊNCIAS

[1] AELTERMAN, P.; RABAEY, K.; PHAM, H.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. Envir Sci Tech, v. 40, p. 3388-3394, 2006.

[2] ALLEN, R. M.; BENNETTO, H. P. Microbial fuel cell: electricity production from carbohydates. Appl Biochem Biotech, v. 39, p. 27-40, 1993.

[3] APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2008.

[4] HELLINGA, C.; SCHELLEN, A. A. J. C.; MULDER, J. W.; van LOOSDRECHT, M. C. M. The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. Wat Sci Technol, v. 37, p. 135-142, 1998.

[5] KIM, B. H.; IKEDA, T.; PARK, H. S.; KIM, H. J.; HYUN, M. S.; KANO, K.; TAKAGI, K.; TATSUMI, H. Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, Shewanellaputrefaciens IR-1, in the presence of alternative electron acceptors. Biotechnol Tech, v. 13, p. 475-478, 1999.

[6] KIM, J. R.; MIN, B.; LOGAN, B. E. Microbial fuel cells: Recent advances, bacterial communities and application beyond electricity generation. Appl. Microbiol. Biotechnol., v. 68, p. 23-30, 2005.

[7] LIU, G.; YATES, M. D.; CHENG, S.; CALL, D. F.; SUN, D.; LOGAN, B. E. Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic waste water and additional amendments. Bioresource Technol., v. 102, p. 7301-7306, 2011.

[8] LOGAN, B. E. Microbial Fuel Cells. John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.

[9] LOGAN, B. E.; CHENG, S.; WATSON, V.; ESTADT, G. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. Environ Sci., v. 41, p. 3341-3346, 2007.

[10] LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Microbial fuel cells – challenges and applications. Environ Sci Technol., v. 40, p. 5172-5180, 2006.

[11] OH, S.; LOGAN, B.E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. Appl Microbiol Biotechnol., v. 70, p. 162-169, 2006.

[12] RABAEY, K.; VERSTRAETE, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. Trends Biotechnol., v. 23, p. 291-297, 2005.

[13] ROZENDAL, R. A.; HAMELERS, H. V. M.; BUISMAN, C. J. N. Effects of membrane cátion transporto pH and microbial fuel cell performance. Environ Scienc Tecnol., v. 40, p. 5206-5211, 2006.

[14] SCHMIDELL, W.; FACCIOTTI, M. C. R. Biorreatores e processos fermentativos. Biotecnologia Industrial. 1 ed., v. 2, p. 179-192, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2001.

AGRADECIMENTO

Agradecemos o apoio financeiro concedido pela Companhia Estadual de Geração e Transmissão de Energia Elétrica - CEEE - GT.