

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EXTERNA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA

R. H. NÚÑEZ¹, P. S. MORAES¹, R. B. BASTOS¹, C. OGRODOWSKI¹ e F. B. SANTANA¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Faculdade de Engenharia Química
ro.hnunez@gmail.com

RESUMO – A variação da resistência externa (R_{ext}) consiste em uma maneira simples e prática para otimizar o desempenho de uma célula combustível microbiana (CCM), com a finalidade de proceder, se possível, com ações que busquem reduzir as resistências internas do sistema. Neste contexto foram avaliados os efeitos da R_{ext} frente à máxima densidade de corrente elétrica específica, a máxima potência gerada e por fim identificar as resistências internas totais (R_{int}), resistência ôhmica (R_{ohm}) e a resistência à transferência de carga (R_{ct}). A máxima densidade de corrente específica foi atingida com uma R_{ext} de 47 Ω (425,01 mA/m²), já a potência máxima foi de 208,25 mW/m² com uma R_{ext} de 47 Ω . A determinação das resistências R_{int} , R_{ohm} e R_{ct} foi realizada através da regressão polinomial de segundo grau sendo os menores valores encontrados de 35,02 Ω (560 Ω), 2,05 Ω (1000 Ω) e 40,91 Ω (47 Ω). Dessa forma conclui-se que a R_{ext} influencia tanto nos parâmetros eletroquímicos quanto na densidade energética e potência máxima atingida.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias para geração de energia, visando o uso de fontes de energia renováveis e/ou sustentáveis e o aproveitamento eficiente dos combustíveis fósseis tem sido visto como uma alternativa promissora. Neste contexto, novas opções têm surgido principalmente no campo da bioenergia, em destaque as células combustíveis microbianas (CCM). O crescente interesse nesta tecnologia está apoiado em duas habilidades que vão ao encontro dos atuais anseios da sociedade: geração de energia em paralelo ao tratamento de efluentes (Teleken J. T., 2013).

Uma CCM opera de modo semelhante a uma célula combustível química, onde a eletricidade é proveniente de uma reação de oxirredução. Entretanto, a CCM emprega micro-organismos como catalisadores da reação. A principal vantagem do dispositivo biológico comparado ao sistema convencional é a possibilidade de empregar diversos compostos como combustíveis, inclusive efluentes domésticos e/ou industriais (Logan *et al.*, 2006).

Embora a CCM seja considerada uma tecnologia próspera, existem muitos parâmetros influentes que vem sendo estudados para o seu emprego comercial, priorizando intensificar a geração de corrente elétrica (Pant *et al.*, 2010). Neste sentido, muitas pesquisas buscam o desenvolvimento e conhecimento de novos materiais para os eletrodos (Scott *et al.*, 2008),

avaliam as mudanças nas suas geometrias e nas condições operacionais (Ieropoulos *et al.* 2005; Jiang e Li, 2009), frente à eletroquímica, dinâmica bacteriana e seu metabolismo que por sua vez influenciam a geração de corrente elétrica (Logan e Regan, 2006).

Outro fator que pode ser otimizado para o melhor desempenho de uma CCM consiste na resistência externa (R_{ext}). A R_{ext} controla o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo, afetando o potencial (V) e a geração de corrente elétrica (I), influenciando também as comunidades presentes no biofilme, a metanogênese e a potência de saída (W) da CCM (Jung e Regan, 2011; Yazdi *et al.* 2011; Lyon *et al.* 2010).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a influência da R_{ext} no desempenho eletroquímico de uma CCM, através de análises eletroquímicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Inóculo e Meio de Cultivo

O biorreator foi inoculado com 20 mL do subproduto de uma CCM operada por cerca de quatro meses, originariamente inoculada com sedimento marinho e 20 mL deste mesmo sedimento *in natura*, ambos retirados da Lagoa dos Patos do Porto do Rio Grande, RS.

O meio de cultivo empregado ao compartimento anódico, apresentava em sua composição NaHCO_3 (2,5 g L^{-1}), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g L^{-1}), KCl (0,1 g L^{-1}), NH_4Cl (1,5 g L^{-1}), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,6 g L^{-1}), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (1,87 g L^{-1}), NaCl (0,1 g L^{-1}), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g L^{-1}), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g L^{-1}), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,005 g L^{-1}), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,001 g L^{-1}), extrato de levedura (0,05 g L^{-1}) e acetato de sódio 5 g L^{-1} como fonte de carbono. A alimentação foi realizada diariamente sendo adicionado a um tanque estoque localizado na lateral do reator 800 mL do referido meio de cultivo. No compartimento catódico seu volume foi preenchido com uma solução de ferricianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 50 mM, constituindo o aceptor final de elétrons.

2.2. Sistemas Experimentais e Condições Operacionais

O reator foi projetado com dois cilindros concêntricos, sendo o cilindro interno correspondente ao ânodo e o externo ao cátodo tendo 0,0177m e 0,04m de diâmetro respectivamente e uma altura total do leito de 0,2m. O compartimento anódico corresponde a uma área interna igual a 0,012m² e o compartimento catódico 4,65 x 10⁻⁶m². Os compartimentos foram separados por uma membrana catiônica (CMI-7000S - Membranas International Inc.).

Uma tela de aço inox (304, 32 mesh, fio 0,25mm - TEGAPE) foi utilizada como coletor de corrente elétrica estando localizada no interior do ânodo e do cátodo. Esta tela envolvia a membrana internamente em suas duas extremidades, ocupando 50mm da base superior e inferior do cilindro interno (ânodo), no cátodo a tela envolvia a membrana externamente ao longo de todo seu volume. Para compor o eletrodo da célula foram acrescidos ao ânodo 18g de partículas de grafite com diâmetro entre 0,50 a 1,40mm, ocupando 37,5 % do seu volume (1,8454 x 10⁻⁵m³).

Os reatores foram operados com o auxílio de uma bomba peristáltica que recirculava o meio de cultivo na câmara anódica sob uma vazão de 9,2766 mL / min. A temperatura do sistema foi mantida a 35°C em câmara termostatzada (Eletrolab. EL 101/2). O monitoramento da atividade do íon hidrogênio (H^+), foi realizado diariamente após alimentação, utilizando um pHmetro (TEKNA, T -1000), sendo o pH mantido entre 6,5 a 7,5.

A CCM apresentava seus terminais (ânodo e cátodo) nas bases superior e inferior, sendo estes ligados em série à R_{ext} para aquisição do potencial da célula. As mesmas condições foram mantidas durante todo o experimento (20 dias) e a cada 5 dias a variável em estudo (R_{ext}) foi modificada, iniciando-se com uma R_{ext} de 1000 Ω , e sequencialmente de 560 Ω , 100 Ω e 47 Ω .

2.3 Análises Químicas

A voltagem da CCM foi monitorada por um microcontrolador Arduíno, responsável pela aquisição e registro dos dados obtidos a cada 2min. A potência foi determinada conforme a Equação 1, sendo E o potencial, I a corrente específica que foi determinada segundo a Lei de Ohm, Equação 2 (Liu *et al.*, 2005).

$$P = (E \times I/A) \quad (1)$$

$$I = (V / R_{ext}) \quad (2)$$

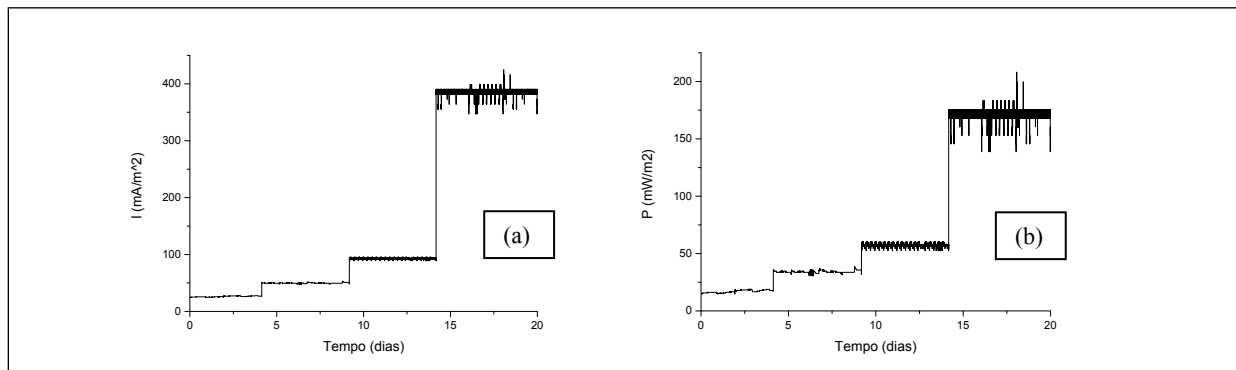
A determinação das curvas de polarização foi realizada através da variação do potencial, em relação ao eletrodo de referência (ER), empregando se um potenciostato/ galvanostato (PALMSENS _ Palmensens3). O ER assim como o contra eletrodo (CE) consistiram o terminal catódico, já o eletrodo de trabalho (ET) o terminal anódico. Esta análise foi realizada para cada uma das condições de R_{ext} estudadas.

As análises de Espectroscopia de Impedância (EIS) para a determinação dos parâmetros eletroquímicos como resistência ôhmica (R_{ohm}) e resistência a transferência de carga (R_{ch}) foram realizadas aplicando se um potenciostato (PALMSENS _ Palmensens3). A faixa de frequência utilizada foi de 1mHz a 20kHz. Para a aquisição destas resistências, foi realizada uma regressão não linear de segundo grau.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

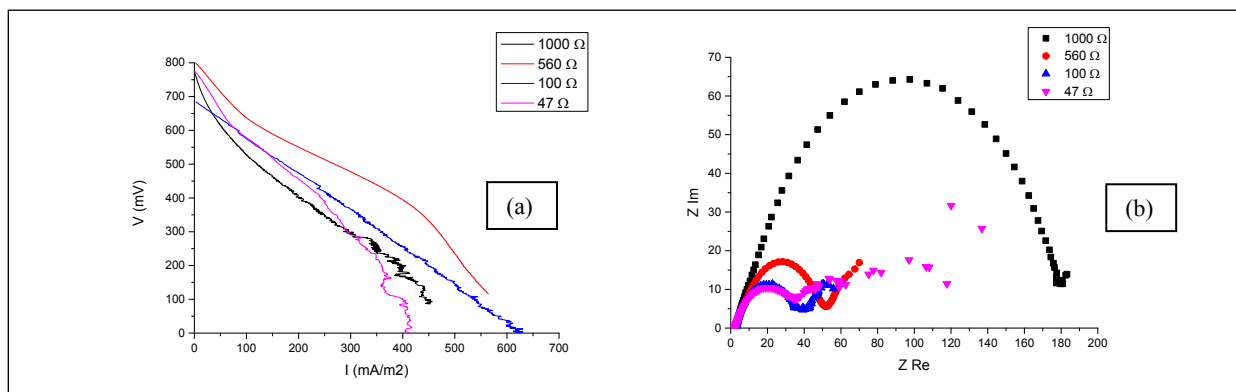
A Figura 1 apresenta o comportamento ao longo do tempo da densidade de corrente específica e da potência específica. Da mesma forma, Aelterman *et al.* (2008) demonstraram que a geração de corrente contínua e a geração de energia aumentam com a redução da R_{ext} .

Figura 1 – Acompanhamento da geração da densidade de corrente (mA/m^2) e da potência (mW/m^2) obtida frente as alterações de R_{ext} .



A Figura 1(a) ilustra o desempenho da densidade de corrente específica ao longo do tempo experimental e a Figura 1(b) corresponde à potência específica ao longo dos 20 dias de análise. Conforme a R_{ext} foi reduzida a máxima corrente elétrica específica aumentou de 27,72 mA/m^2 (1 k Ω), 53,14 mA/m^2 (560 Ω), 95,12 mA/m^2 (100 Ω) até 425,01 mA/m^2 (47 Ω), o mesmo ocorreu com o potencial máximo em cada uma das R_{ext} em estudo apresentando valores de 18,85 mW/m^2 (1 k Ω), 36,70 (560 Ω), 114,51 mW/m^2 (100 Ω) e 208,25 mW/m^2 (47 Ω). Segundo estudos realizados por Yazdi *et al.* (2011) quanto menor foi a resistência externa aplicada, maior foi a potência máxima alcançada para 20 Ω obtiveram 66,00 mW/m^2 e 47,00 mW/m^2 referente a resistência de 1 k Ω). As análises eletroquímicas (Curva de Polarização e Espectroscopia de Impedância) foram realizadas em 24hs antes da troca da R_{ext} , conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Análise da curva de polarização e espectroscopia de impedância.



As curvas de polarização, Figura 2(a) ilustra o comportamento eletroquímico respectivo de cada variável em estudo. Conforme a redução da R_{ext} a máxima densidade de corrente específica aumentou significativamente de 456,42 mA/m^2 (1000 Ω) para 564,28 mA/m^2 (560 Ω) e posteriormente para 630,64 mA/m^2 (100 Ω), desempenho semelhante aos obtidos por Jung e Regan, 2011; Lyon *et al.*, 2010). Contrariamente quando a R_{ext} de 47 Ω foi aplicada ao sistema, a densidade de corrente específica decresce para 418,20 mA/m^2 para potenciais a baixo de 300 mV. Através da regressão linear foram determinadas as resistências internas (R_{int}) referentes a cada uma das resistências em estudo, conforme apresentado na

Tabela 1. Na tabela pode-se observar que as R_{ext} mínima e máxima (1000 e 47 Ω) em estudo apresentaram maiores valores para a R_{int} frente às intermediárias (560 e 100 Ω).

Tabela 1 – Propriedades eletroquímicas de uma CCM nas diferentes condições de R_{ext}

R_{ext}^a (Ω)	R_{int}^b (Ω)	R_{ohm}^c (Ω)	R_{ct}^d (Ω)
1000	60,24	2,05	189,13
560	35,02	2,48	54,50
100	44,63	2,28	42,09
47	61,97	2,09	40,91

^aResistência externa.

^bResistência interna encontrada através da equação das curvas de polarização.

^cResistência ôhmica obtida pela análise eletroquímica IES.

^dResistência à transferência de carga obtida através da análise eletroquímica IES.

A Figura 2(b) refere-se ao comportamento eletroquímico obtido por meio da Espectroscopia de Impedância. Através da regressão não linear de segundo grau foram obtidas as R_{ohm} e a R_{ct} . A R_{ohm} não apresentou grandes alterações frente à variação das resistências em estudo, pois esta associada a parâmetros que não foram alterados durante o experimento, como membrana trocadora de prótons e a solução eletrolítica (Sekar e Ramasamy 2013). Já a R_{ct} decresceu conforme a R_{ext} foi reduzida, certamente devido o estabelecimento do biofilme.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou a influência da resistência externa na produção de energia, na geração de potência e na redução das resistências internas do sistema, através de análises eletroquímicas. Sendo obtido uma máxima densidade de corrente de 27,72 mA/m², 53,14 mA/m², 95,12 mA/m² e 425,01 mA/m² conforme a R_{ext} , foi alterada de 1 k Ω , para 560 Ω , 100 Ω e 47 Ω respectivamente. O máximo potencial também aumentou conforme a variação crescente da resistência em estudo apresentando valores de 18,85 mW/m² (1 k Ω), 36,70 (560 Ω), 114,51 mW/m² (100 Ω) e 208,25 mW/m² (47 Ω), comportamento este esperado já que de acordo com as Equações 1 e 2, com a diminuição da R_{ext} e mantendo-se a diferença de potencial constante, a máxima densidade de corrente aumenta e, consequentemente, o máximo potencial atingido também aumenta. Frente à redução das resistências internas do sistema, se pode afirmar que a R_{ct} decresceu conforme a R_{ext} foi alterada de 1 k Ω para 560 Ω , 100 Ω e finalmente 47 Ω , esta resistência esta associada a formação do biofilme.

5. REFERÊNCIAS

AELTERMAN, P.; VERSICHELE, M.; MARZORATI, M.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anode, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8895–8902, 2008.

IEROPOULOS, IA, GREENMAN, J, MELHUSH, C, HART, J. Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 37, p. 238–45, 2005.

JIANG, D.; LI, B. Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. *J. Biochemical Engineering* v. 47, p. 31–37, 2009.

JUNG, S.; REGAN, J. M. Influence of External Resistance on Electrogenesis, Methanogenesis, and Anode Prokaryotic Communities in Microbial Fuel Cells *Applied and Environmental Microbiology*, v. 77, n. 2, p. 564–571, 2011.

LIU H.; CHENG S.; LOGAN B. E. Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 658-662, 2005.

LOGAN, B. E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.; SCHRÖDER, U.; KELLER, J.; FREGUIA, S.; AELTERMAN, P.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K.. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 17, p. 5181-5192, 2006.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells *Trends in Microbiology*, v.14, n. 12, p. 512-518, 2006.

LYON, D. Y.; BURET, F.; VOGEL, T. M.; MONIER, J. M. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance *Bioelectrochemistry*, v. 78, p. 2–7, 2010.

PANT, D.; BOGAERT, G.V.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN, K. Bioresource Technology v. 101, p. 1533–1543, 2010.

SCOTT K.; COTLARCIUC I.; HALL D.; LAKEMAN J. B.; BROWNING D. Power from marine sediment fuel cells: the influence of anode material. *J. Applied Electrochemistry* v. 38, p. 1313–1319, 2008.

SEKAR N.; R. P. RAMASAMY Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization, *J. Microbial Biochemical & Technology*, p. 2-14, 2013.

TELEKEN, J. T. Modelagem Matemática da Geração de Corrente Elétrica em uma Célula Combustível Microbiana Inoculada com Micro-Organismos Marinhos, Florianópolis, 2013.

YAZDI, H. R.; CHRISTY, A. D.; CARVER, S. M.; YU Z.; B. DEHORITY, A.; TUOVINEN, O. H. Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, v. 102, p. 278–283, 2011.