

AValiação DE DESEMPENHO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL MICROBIANA EM SEDIMENTOS DE SISTEMAS AQUÁTICOS EUTROFIZADOS

Gilberto Martins⁽¹⁾; Luciana Peixoto⁽¹⁾; Pedro Tavares⁽³⁾; Ana C. Rodrigues⁽⁴⁾; António G. Brito⁽⁵⁾

Resumo

Em ecossistemas aquáticos, a incorporação de um ânodo nos sedimentos anaeróbios e a colocação de um cátodo suspenso na coluna de água, pode permitir uma produção descentralizada de bioeletricidade. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta os resultados de operação de uma SMFC laboratorial com diferentes configurações de elétrodos e tipo de materiais (carbono e aço). Os resultados obtidos mostraram uma produção contínua de bioeletricidade, com o máximo de voltagem (~100 mV) a ser atingido após um mês de operação. Depois do valor máximo de produção de bioeletricidade a corrente diminuiu, provavelmente devido a limitações de transferência de massa. O aumento da área de ânodo, através da incorporação de um novo eletrodo, resultou no aumento da voltagem obtida (~30 mV para ~60 mV com a colocação de um novo ânodo de carbono com a mesma área e de ~20 mV para 65 mV com a colocação de um ânodo de aço inoxidável). Em conclusão, a tecnologia das MFC aplicada a sistemas sedimentares pode representar, em certos casos, uma inovadora oportunidade de valorização em sistemas aquáticos eutrofizados.

Palavras-chave: Bioeletricidade; Célula de combustível microbiana; Eutrofização; Sedimentos.

1. INTRODUÇÃO

⁽¹⁾ PhD, CEB – Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710–057 Braga, Portugal, gilberto.martins@deb.uminho.pt.

⁽²⁾ PhD, CEB - Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710–057 Braga, Portugal, Luciana.peixoto@deb.uminho.pt.

⁽³⁾ Dr., Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, 4990-690 Refóios do Lima, Portugal, tavares.pedro90@gmail.com.

⁽⁴⁾ PhD, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, 4990-690 Refóios do Lima, Portugal, acrodrigues@esa.ipvc.pt.

⁽⁵⁾ PhD, Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Ciências e Engenharia de Biosistemas - Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal, agbrito@isa.ulisboa.pt

A eutrofização é uma disfunção ambiental das águas superficiais e é um dos principais motivos do fracasso na obtenção do *bom estado* da água em 2015, como preceituada pela Directiva-Quadro da Água (Comissão Europeia, 2013). A eutrofização é impulsionada pela elevada concentração de nutrientes, especialmente fósforo (P), resultante das práticas de fertilização em áreas agrícolas e pela descarga nas estações de tratamento de águas residuais urbanas (ETAR). Por outro lado, a eutrofização também é, em muito, controlada por factores internos, nomeadamente, a libertação de P pelos sedimentos (Martins et al., 2008). Com efeito, quando os ecossistemas são eutróficos, todas as estratégias de recuperação dependem do sucesso da remoção de P das massas de água, uma suposição tradicional que, recentemente, foi reforçada por Schindler (2012). Neste sentido, qualquer estratégia de gestão exige uma abordagem integrada, ao nível da bacia hidrográfica e envolvendo a compreensão da magnitude relativa das fontes de nutrientes e das opções disponíveis, externas e internas, para reduzir cargas de nutrientes.

Na maioria dos lagos, a maior entrada de P é o resultado da produção primária e da bacia hidrográfica (Pettersson, 2001). O P orgânico particulado que atinge os sedimentos lagunares é mineralizado e os iões fosfato libertados são facilmente absorvidos por partículas inorgânicas (por exemplo, (oxi)hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) e minerais de argila com óxidos de Fe e Al à superfície) ou armazenado por microrganismos (Gonsiorczyk et al., 1998). Os minerais de (oxi)hidróxidos de ferro são potentes repositórios de nutrientes (por exemplo, fosfato) e a libertação desses elementos na coluna de água pode ocorrer após a dissolução dos (oxi)hidróxidos de ferro através de processos mediados por bactérias (por exemplo, por membros da família Geobacteraceae) (Lentini et al., 2012).

Uma célula de combustível microbiana (do inglês microbial fuel cell, MFC) converte a energia química armazenada nos compostos orgânicos em energia eléctrica por via de reacções catalíticas promovidas por bactérias eletroativas que crescem em condições anaeróbias sobre eléctrodos. Uma abordagem das células de combustível microbiana foi recentemente proposta para melhorar a eficiência energética das estações de tratamento de águas residuais (Peixoto et al., 2013,) e em sistemas de monitorização da qualidade da água (Peixoto et al., 2010). Em sistemas sedimentares ou bênticos, a incorporação de um ânodo nos sedimentos anaeróbicos e a colocação de um cátodo suspenso na coluna de água, permite a produção descentralizada de bioelectricidade. Nestes sistemas, designados de célula de combustível microbiana de sedimentos (SMFC), a transferência de electrões a partir de fontes de carbono para o ânodo, gerando uma corrente eléctrica, é mediada por bactérias, na sua maioria ferro redutoras (Song et al., 2012; Martins et al., 2010). No ânodo de uma SMFC, a família Geobacteraceae é conhecida por transferir os electrões directamente para o eléctrodo, enquanto outras bactérias redutoras de enxofre ou ferro transferem indirectamente os electrões ao ânodo através de moléculas integrantes nos ciclos redox do enxofre e ferro (Holmes et al., 2004; Sacco et al., 2012; An et al., 2013). Além disso, os microrganismos eletroativos dentro da família Geobacteraceae, que são capazes de reduzir aceitadores de electrões externos, como (oxi)hidróxidos de Fe, já foram identificados nos sedimentos lacustres (Martins et al., 2011).

A capacidade das bactérias eletroativas presentes naturalmente nos sistemas lacustres pode permitir uma nova oportunidade: a produção de bioelectricidade (Martins et al., 2010).

Reconhecidamente, este conhecimento não está ainda minimamente consolidado, mas abre uma perspectiva inovadora para o restauro/ valorização de ecossistemas aquáticos eutróficos. Com o intuito de otimizar o processo de produção de bioeletricidade em sistemas bênticos, o presente trabalho teve como objetivo operar uma SMFC, introduzindo-lhe algumas alterações na configuração dos eléctrodos e respectivos materiais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar a produção de bioeletricidade foi construída uma SMFC num reactor aberto com cerca de 1 L de volume total. Ao reactor foi adicionada uma camada de sedimentos (recolhido na lagoa das Furnas, de acordo com Martins et al., 2011) com cerca de 0.4 dm³ e uma coluna de água com cerca de 0.6 dm³. Para formar a coluna de água utilizou-se água da torneira. O ânodo foi embebido nos sedimentos, numa profundidade superior a 2 cm e o cátodo foi colocado na coluna de água. Os eléctrodos foram ainda conectados através de uma resistência com 1 k Ω durante os primeiros 33 dias, passando depois a ser de 2 k Ω em resultado da curva de potência efetuada. A produção de densidade de potência ao longo do tempo da SMFC foi medida em volts (V) em função do tempo e registada e armazenada contínua e automaticamente, a cada 30 minutos, através de um datalogger USB-9215A BNC (National Instruments) com recurso a um software de aquisição de dados (National Instruments Labview versão 8.6). A partir destes dados foram calculadas as densidades de potência obtidas ao longo de todo o tempo de operação da SMFC.

Durante a operação da SMFC foram testadas diferentes organizações e materiais para os eléctrodos¹, nomeadamente: 1) inserção no sedimento de um eléctrodo de carbono Toray (40 cm²) e colocação na coluna de água de um cátodo de carbono Toray (40 cm²); 2) inserção no sedimento de um eléctrodo de aço inoxidável (812 cm²) e colocação na coluna de água de um cátodo de carbono Toray (40 cm²); 3) inserção de dois eléctrodos de carbono Toray (40 cm² cada) no sedimento, mantendo o cátodo de carbono Toray em suspensão; 4) troca do cátodo de carbono Toray (40 cm²) por um cátodo de aço inoxidável (812 cm²); 5) adição de acetato à coluna de água, de modo a estimular o crescimento microbiano.

As curvas de polarização, representando a voltagem (V) em função da densidade de corrente (mA/m²) (Martins et al., 2014), foram realizadas durante a fase estacionária de produção de corrente eléctrica, através da utilização de uma série de resistências no intervalo de 71100 a 10 Ω , com diminuição periódica da resistência. A resistência interna (R_{int}) foi determinada a partir do declive da curva de polarização na região dominada por perdas óhmicas (Martins et al., 2010). A voltagem em circuito aberto (OCV) foi medida a resistência

¹ O carbono Toray é um tipo de material condutor não invasivo para as bactérias, melhorando a sua adesão. Por outro lado o aço inoxidável apresenta uma melhor condutividade, no entanto a adesão das bactérias é menor.

infinita (corrente nula). A curva de potência foi obtida a partir da curva de polarização e descreve a densidade de potência em função da densidade de corrente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos (Figura 1) mostraram a obtenção de uma diferença de potencial contínua.

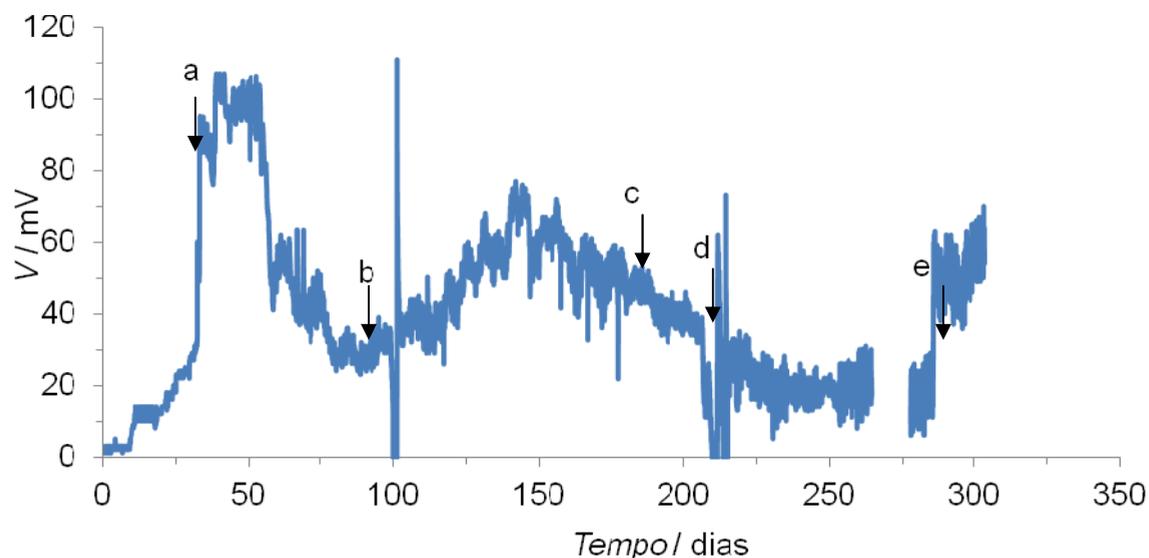


Figura 1. Variação da voltagem ao longo da operação da SMFC; a) troca da resistência externa; b) colocação de um novo eletrodo nos sedimentos; c) troca do cátodo de carbono por um cátodo de aço inoxidável; d) adição de acetato na coluna de água; e) troca de eletrodos, o cátodo foi introduzido nos sedimentos e o ânodo colocado na coluna de água.

Pela observação da Figura 1, verifica-se que a voltagem aumentou com o decorrer dos dias de operação, com o máximo de voltagem (~100 mV) a ser atingido entre os dias 38 e 55. Depois do pico máximo de produção de bioelectricidade, a voltagem diminuiu, provavelmente devido a limitações de transferência de massa, uma vez que todo o carbono orgânico solúvel junto ao ânodo já teria sido consumido (Martins et al., 2014; Sacco et al., 2012). De notar também que a introdução de um novo ânodo (b e e) nos sedimentos, aumentando dessa forma a área disponível para receber novos eletrões resultantes da oxidação da matéria orgânica, resultou no aumento da voltagem (de ~20 mV para ~70 mV). Por outro lado, a adição de acetato (d) não resultou no aumento da voltagem, mas sim numa diminuição, provavelmente, devida ao aumento da taxa de consumo de oxigénio na coluna de água, reduzindo dessa forma o oxigénio disponível para aceitar terminal dos electrões. A troca do cátodo de carbono por aço inoxidável (c) não resultou numa alteração efectiva na voltagem, uma vez que se manteve a tendência de decaimento da mesma, provavelmente devida à diminuição da temperatura ambiente.

No entanto, e apesar de as alterações efectuadas permitirem um aumento de voltagem, estas não resultaram num aumento efectivo na corrente, tal como pode ser observado na Figura 2. Pelo contrário, a troca da resistência externa e a introdução de um eléctrodo de aço inox com uma área superficial superior, resultaram mesmo no decréscimo da densidade de corrente.

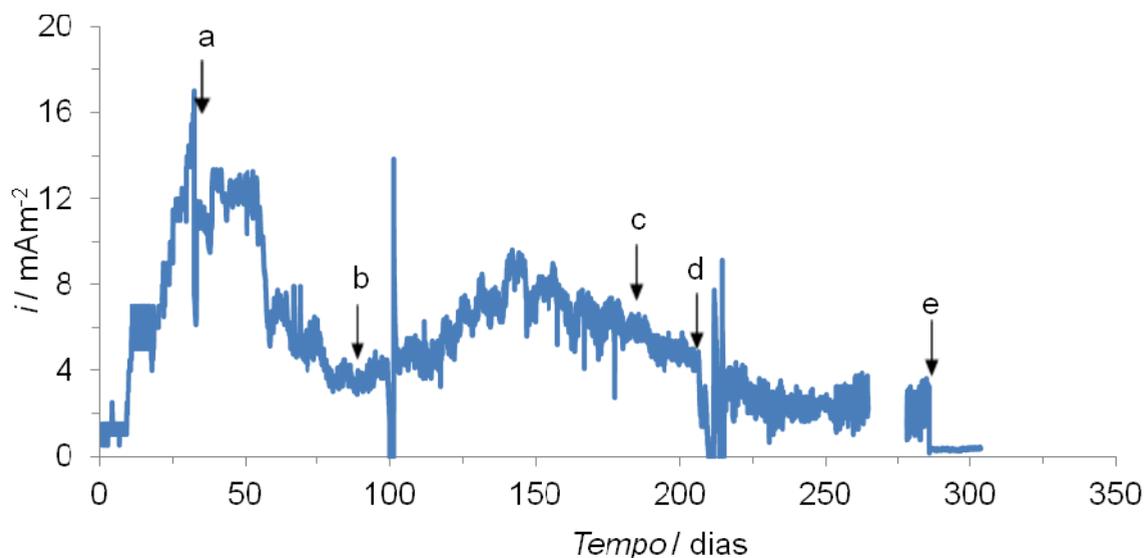


Figura 2. Variação da densidade de corrente ao longo da operação da SMFC; a) troca da resistência externa; b) colocação de um novo eléctrodo nos sedimentos; c) troca do cátodo de carbono por um cátodo de aço inoxidável; d) adição de acetato na coluna de água; e) troca de eléctrodos, o cátodo foi introduzido nos sedimentos e o ânodo colocado na coluna de água

As curvas de polarização apresentadas na Figura 3, apresentam a voltagem em função da densidade de corrente, obtidas durante a fase estável de geração de energia com resistências variando de 71 k Ω a 10 Ω (correspondendo a densidades de corrente entre 1.9 a 18.75 mA/m² para o ânodo de carbono, 0.25 a 15.0 mA/m² para o ânodo com dois eléctrodos de carbono e 0.04 a 0.74 mA/m² para o ânodo de aço inoxidável). Os resultados indicaram que a resistência ótima, isto é, a resistência para a qual se obteve a maior densidade de potência, foi de 2100 Ω para a situação com apenas ânodo de carbono, cerca de 700 Ω para a configuração com dois ânodos de carbono nos sedimentos e de 5000 Ω para o ensaio com o ânodo de aço inoxidável.

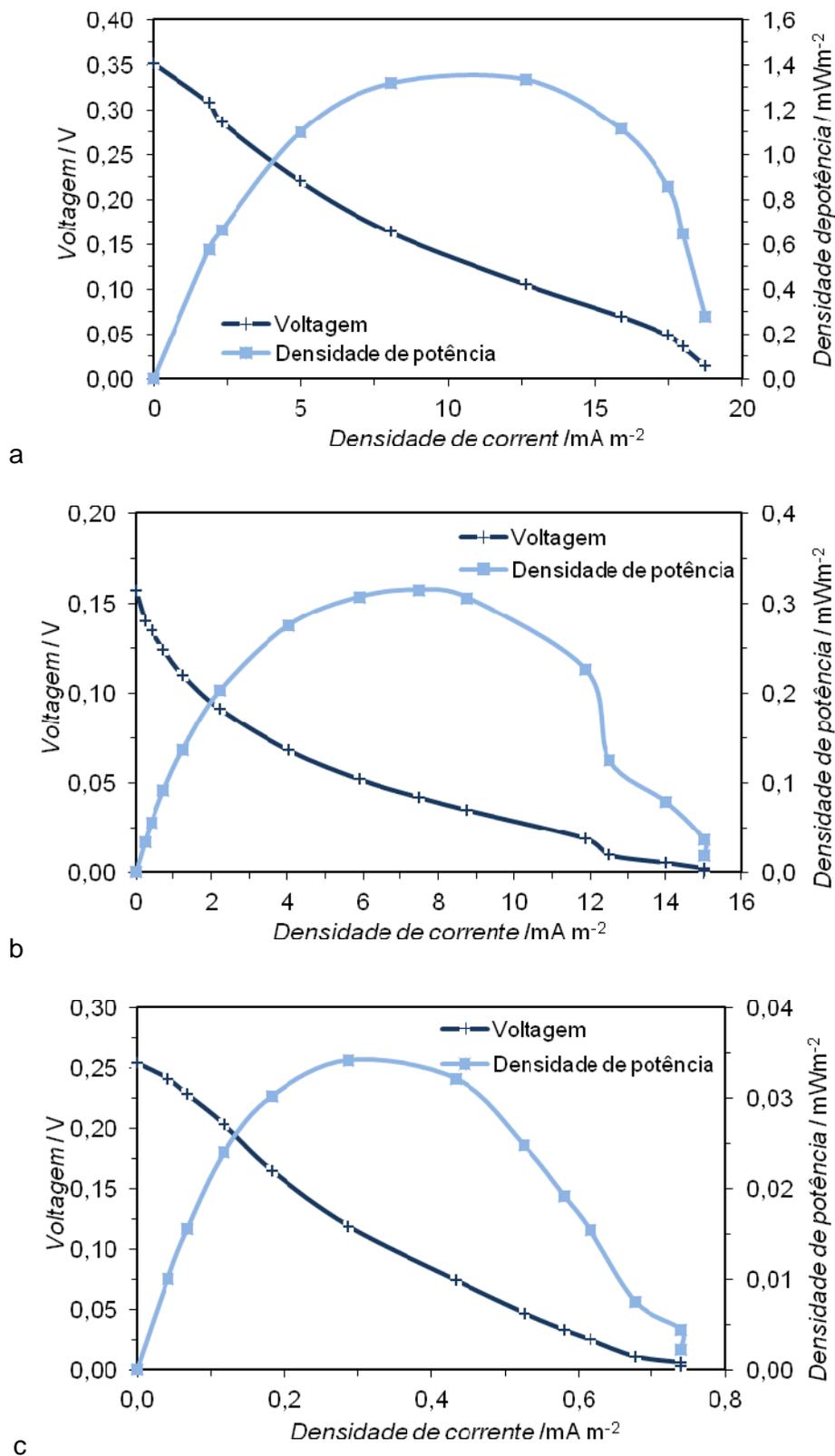


Figura 3. Curvas de polarização e de potência para as diferentes configurações da SMFC; a) SMFC com um ânodo e um cátodo de carbono; b) SMFC com dois ânodos de carbono e um cátodo de aço inox; e c) SMFC com um ânodo de aço inox.

Com base na inclinação da curva polarização na zona dominada por perdas óhmicas, foi possível verificar que a resistência interna do sistema com o ânodo de aço inoxidável (2374 Ω) apresentou-se muito superior às resistências internas do sistema com um ânodo de carbono (120 Ω) e com dois ânodos de carbono (55 Ω). A resistência interna é assim dependente do material do ânodo e da área de superfície do cátodo, da força iónica do electrólito e do pH (Fan et al., 2008). Como, no presente caso, os diferentes set-ups apresentaram condições semelhantes (água da torneira como eletrólito e pH em torno de 7.7), os resultados podem ser explicados pelos diferentes materiais e configurações do ânodo.

4. CONCLUSÕES

As alterações efectuadas na SMFC permitiram verificar que a introdução de um novo eléctrodo nos sedimentos resulta num aumento na produção de bioeletricidade (de ~26 mV para ~70 mV). Pelo contrário, a substituição do cátodo de carbono por aço inoxidável e a adição de acetato, não resultaram numa alteração significativa, tendo-se mantido a tendência de queda da produção devido a limitação de fonte de carbono. Em suma, a tecnologia das MFC aplicada a sistemas sedimentares apresenta-se como uma interessante oportunidade de valorização em sistemas aquáticos eutrofizados.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o financiamento concedido a Gilberto Martins (SFRH/BPD/80528/2011) pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo Programa Operacional Regional do Norte (ON.2 – O Novo Norte), ao abrigo do Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN), através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), refª F. NORTE-07-0124-FEDER-000048.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- An J., Kim B., Nam J., Ng H.Y., Chang I.S.. (2013). Comparison in performance of sediment microbial fuel cells according to depth of embedded anode. *Bioresour Technol* 127, 138-142.
- European Commission, (2013). Report from the commission to the European parliament and the council on the Implementation of the Water Framework Directive (2000/60/EC), River Basin Management Plans. COM(2012) 670 final.
- Fan Y., Sharbrough E., Liu H., (2008). Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 42 (21), 8101–8107.
- Gonsiorczyk T., Casper P., Koschel R., (1998). Phosphorus-binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic Lake District (Germany). *Water Sci Technol* 37(3), 51-58.

Holmes D.E., Bond D.R., O'Neil R.A., Reimers C.E., Tender L.R., Lovley D.R.. (2004). Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments, *Microb Ecol* 48: 178-190.

Lentini C.J., Wankel S.D., Hansel C.M., (2012). Enriched iron(III)-reducing bacterial communities are shaped by carbon substrate and iron oxide mineralogy. *Front Microbiol* 3, 404.

Martins G., Ribeiro D.C., Pacheco D., Cruz J.V., Cunha R., Gonçalves V., Nogueira R., Brito A.G.. (2008). Prospective scenarios for water quality and ecological status in Lake Sete Cidades (Portugal): the integration of mathematical modelling in decision processes, *Appl Geochem* 23, 2171-2181.

Martins G., Peixoto L., Ribeiro D.C., Parpot P., Brito A.G., Nogueira R. (2010). Towards Benthic microbial fuel cell implementation in volcanic eutrophic lakes: bacterial electrochemical activity assessment in Lake Furnas (Azores) – Portugal. *Bioelectrochemistry* 78, 67-71.

Martins G., Terada A., Ribeiro D.C, Corral A.M., Brito A.G., Smets B.F., Nogueira R.. (2011). Structure and activity of lacustrine sediment bacteria involved in nutrient and iron cycles. *FEMS Microbiol Ecol* 77, 666–679.

Martins G., Peixoto L., Teodorescu S., Parpot P., Nogueira R., Brito A.G.. (2014). Impact of an external electron acceptor on phosphorus mobility between water and sediments. *Bioresour Technol* 151, 419–423.

Pettersson K.. (2001). Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken. *Sci Tot Environ* 266, 79-86.

Sacco, N.J., Figuerola, E.L.M., Pataccini, G., Bonetto, M.C., Erijman, L., Cortón, E., (2012). Performance of planar and cylindrical carbon electrodes at sedimentary microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 126, 328–335.

Schindler, D.W., (2012). The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proc. R. Soc. B.* 279, 4322–4333.

Song T., Tan W., Wu X., Zhou C.C.. (2012). Effect of graphite felt and activated carbon fiber felt on performance of freshwater sediment microbial fuel cell. *J Chem Technol Biotechnol* 87, 1436-1440.