

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
CAMPUS AVARÉ
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOSISTEMAS

IGOR AUGUSTO SÁVIO
SECLÉN BENAVIDES

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA GERAÇÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA EM SISTEMAS DE SENSORIAMENTO AUTÔNOMO**

AVARÉ
2021

IGOR AUGUSTO SÁVIO SECLLEN BENAVIDES

DESENVOLVIMENTO DE BIOCÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA EM SISTEMAS DE SENSORIAMENTO AUTÔNOMO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Biosistemas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – *Campus Avaré*, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Biosistemas

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato

AVARÉ

2021

Catálogo na fonte
Instituto Federal de São Paulo – Campus Avaré Biblioteca
Campus Avaré
Bibliotecária: Anna Karolina Gomes Dias - CRB-8/9563

BENAVIDES, Igor Augusto Sávio Seclen

Desenvolvimento de Biocélulas a combustível microbianas para geração de energia elétrica em sistemas de sensoramento autônomo / Igor Augusto Sávio Seclen Benavides – Avaré, 2021.

38 p.

Orientador: prof. Dr. Gustavo Pio Marchesi Krall
Ciniciato

Trabalho de conclusão de curso (Graduação – Engenharia de Biosistemas) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Avaré, Avaré, 2021.

1. Biocélula combustível microbiana. 2. Bentos. 3. Sensoriamento. I. Gustavo Pio Marchesi Krall
Ciniciato II. Título

Autorizo a reprodução total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FORMULÁRIO N.º 3/2021 - CCA-AVR/DAE-AVR/DRG-AVR/IFSP

**FOLHA DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE
CONCLUSÃO DE CURSO**

IDENTIFICAÇÃO DO ALUNO

Nome: Igor Augusto Sávio Seclen Benavides

Título: Desenvolvimento de Biocélulas a combustível microbianas para geração de energia elétrica em sistemas de sensoriamento autônomo

Curso: Bacharelado em Engenharia de Biossistemas

BANCA EXAMINADORA

Nome: Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato

Instituição/Departamento: IFSP/Avaré

Nota: **9,16** **Julgamento:** (x) **Aprovado** ()
Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

Nome: Rafael Aparecido Ferreira

Instituição/Departamento: IFSP/Avaré

Nota: **9,16** **Julgamento:** (x) **Aprovado** ()
Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

Nome: Marcela Pavan Bagagli

Instituição/Departamento: IFSP/Avaré

Nota: **8,9** **Julgamento:** (x) **Aprovado** ()
Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

**RESULTADO
FINAL**

Como parte das exigências para conclusão do Curso de Engenharia de Biossistemas, o candidato(a)/aluno(a), em sessão pública, foi considerado **Aprovado** pela Comissão Examinadora, com média final **9,07**.

Avaré, 16 de novembro de 2021.

Documento assinado eletronicamente por:

- **Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniato**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 30/11/2021 17:20:56.
- **Rafael Aparecido Ferreira**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 30/11/2021 21:20:30.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 30/11/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse

<https://suap.ifsp.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:



FORMULÁRIO N.º 3/2021 - CCA-AVR/DAE-AVR/DRG/AVR/IFSP

via IFSP, 2ª via do(a) Aluno(a), 3ª via do(a) Co-orientador(a)
uras"

"Este documento não contém

À minha família e principalmente à Maria
Aparecida Sávio, a mulher que me
incentivou aos estudos e me tornou tudo
que sou hoje

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo Campus Avaré pelo apoio perante minha formação acadêmica e o incentivo para me tornar um Engenheiro de Biosistemas, além do financiamento por uma bolsa PIBIFSP 17/2020.

Agradeço ao reitor, diretor, professores e demais envolvidos à frente do Instituto Federal, pela excelente base para minha formação como pessoa e como acadêmico.

Agradeço em especial meu orientador e professor Dr. Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato pelo apoio e incentivo à minha formação e fomento à pesquisa e orientação.

Agradeço minha família pelo incentivo aos estudos e minha formação como pessoa ao longo de toda minha vida.

Agradeço minha companheira e meus amigos pelo apoio também importante durante todo meu período acadêmico.

RESUMO

Atualmente o desenvolvimento de fontes renováveis é ponto central no avanço da busca de tecnologias voltadas à produção energética. A escassez de fontes fósseis e a quantidade finita das mesmas são empecilhos à produção de energia, de modo que novas fontes vêm sendo buscadas como garantia à produção energética a longo prazo. Pode-se definir uma célula combustível microbiana como uma tecnologia desenvolvida para geração de energia elétrica limpa e renovável. Esta se dá pela conversão de energia química em energia elétrica a partir da oxidação eletroquímica de um combustível e redução de um oxidante, separados por uma membrana ou eletrólito. Este promissor cenário fomenta o objetivo deste trabalho aqui apresentado, no qual se busca o desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas para geração de energia elétrica em sistemas de sensoriamento autônomo. Primeiramente fez-se a montagem da célula eletroquímica, de modo que a mesma se dividiu em 3 partes (montagem do cátodo, montagem do ânodo e caracterização do meio em bancada de atuação da célula eletroquímica). Realizou-se experimentos eletroquímicos em laboratório para avaliação da performance na geração de energia elétrica. Realizou-se curvas de polarização, com o objetivo de observar o comportamento eletroquímico da célula com o passar do tempo, bem como determinar alguns parâmetros, como potencial, corrente elétrica e potência máximos, com experimentos feitos com e sem tratamento do bioânodo. As curvas de polarização caíram ao longo do 1º dia, 5º dia e 10º, de modo que os valores de potencial iniciais (potenciais de circuito aberto) diminuíram de 0,5 V no 1º dia, para 0,2 V no 5º dia e 0,1 V no 10º dia. Com a adição do Acetado em solução, foi possível observar que estes valores voltaram a subir de 0,2 V no 22º dia e 0,25 V no dia 28º dia para 0,5 V no 36º dia de experimento nos experimentos sem tratamento do bioânodo. Os valores de corrente máxima medidos apresentaram uma queda até o décimo dia. Com a adição de Acetato, os valores voltaram a subir, equiparando o 36º dia ao 1º dia. Em relação aos experimentos com tratamento do bioânodo, as curvas de polarização, ao longo dos 16 dias de experimento em bancada, apresentaram quedas menos acentuadas em relação à curva de *Potato dextrose agar* (PDA) nos primeiros dias, enquanto as curvas de *Yeast malt agar* (YM) caíram de forma mais rápida. Em contrapartida, os valores de potenciais máximos mensurados foram maiores no YM, com valor de 0,463 V comparado a 0,435 V do PDA.

Palavras-chave: Biocélula combustível microbiana. Sensoriamento.

ABSTRACT

Currently the development of renewable sources is a central point to the advance on the search for technologies aiming energy production. The scarcity of fossil sources and their finite quantity are obstacles to energy production, so new sources are being sought as a guarantee for long-term energy production. A microbial fuel cell can be defined as a technology developed to generate clean and renewable electric energy. This occurs by converting chemical energy into electrical energy from the electrochemical oxidation of a fuel and reduction of an oxidant, separated by a membrane or electrolyte. This promising scenario promotes the objective of this work, which seeks the development of microbial fuel cells to generate electricity in autonomous sensing systems. First, the electrochemical cell was assembled, divided into 3 parts (cathode assembly, anode assembly and characterization of the electrochemical cell operating bench). Electrochemical experiments were performed in the laboratory to evaluate the performance in electricity generation. Polarization curves were performed, with the objective of observing the electrochemical behavior of the cell over time, as well as determining some parameters, such as maximum potential, electric current and power, with experiments performed with and without treatment of the bioanode. The polarization curves dropped over day 1, day 5 and day 10, so that the initial potential values (open circuit potentials) decreased from 0.5 V on day 1, to 0.2 V on day 5 and 0.1 V on day 10. With the addition of Acetate in solution, it was possible to observe that these values rose again from 0.2 V on day 22 and 0.25 V on day 28 to 0.5 V on day 36 of the experiment in the experiments without treatment of the bioanode. The measured maximum current values showed a decrease until day 10. With the addition of Acetate, the values rose again, equaling the 36th day to the 1st day. Regarding the experiments with bioanode treatment, the polarization curves, over the 16 days of bench experiment, presented less accentuated drops in relation to the Potato dextrose agar (PDA) curve in the first days, while the Yeast malt agar (YM) curves fell more rapidly. In contrast, the values of maximum potentials measured were higher in YM, with a value of 0.463 V compared to 0.435 V of PDA.

Key-words: Microbial fuel cell. Sensing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** Funcionamento eletroquímico de uma célula a combustível do tipo PEMFC 4
- Figura 2:** Mecanismos de transferência eletrônica numa biocélula a combustível microbiana. (A) transferência eletrônica direta em biofilme, (B) transferência eletrônica direta por nanofios e (C) transferência eletrônica mediada 6
- Figura 3:** Funcionamento eletroquímico de uma biocélula a combustível microbiana 7
- Figura 4:** Região de coleta do sedimento da região bentônica do rio Paranapanema (23°14'23.0" S 49°00'35.0" W) 10
- Figura 5:** Estrutura do cátodo montado em laboratório para experimento em bancada 11
- Figura 6:** Estrutura completa da célula eletroquímica montada em bancada. Na Figura, (1) representa a estrutura do tipo bacia que deu forma a célula eletroquímica, (2) fase líquida do sedimento coletado no rio Paranapanema (eletrólito), (3) fase sólida do sedimento coletado da região bentônica, (4) o cátodo contendo o tecido de carbono com a camada difusora de gás, (5) o ânodo enterrado o sedimento, (6) o fio de Níquel-Cromo como conexão elétrica do cátodo para o circuito externo e (7) o fio de Níquel-Cromo como conexão elétrica do ânodo para o circuito externo 13
- Figura 7:** Esquema da configuração de montagem do sensor em Arduino Uno 16
- Figura 8:** Montagem dos cátodos acoplados à estrutura central de posição do sensor Arduino 17
- Figura 9:** Montagem do bioânodos sobre estrutura de fixação 18
- Figura 10:** Conformação da biocélula a combustível montada para aplicação no rio Paranapanema e de circuito equivalente em série de ligações elétricas 19
- Figura 11:** Curvas de polarização medidas no 1° dia, 5° dia 10° dia de experimento em bancada 21
- Figura 12:** Curvas de polarização medidas no 22° dia, 28° dia e 36° dia de experimento em bancada 22
- Figura 13:** Formação do biofilme ocasionada pelo aumento da população de bactérias acéticas no meio de cultura, a partir do vigésimo quinto dia do início do experimento 23

Figura 14: Curvas de potência medidas no 1° dia, 5° dia, 10° dia, 22° dia, 28° dia e 36° dia de experimento em bancada	24
Figura 15: Curva de corrente máxima por tempo, ao longo dos 36 dias de medições em laboratório. O dia de adição do acetato é indicado por ★	25
Figura 16: Curva de OCV (Potencial de circuito aberto) por tempo, ao longo dos 36 dias de medições em laboratório. O dia de adição do acetato é indicado por ★	26
Figura 17: Curvas de polarização medidas no 1° dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA	27
Figura 18: Curvas de polarização medidas no 6° dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA	28
Figura 19: Curvas de polarização medidas no 11° dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA	29
Figura 20: Curvas de polarização medidas no 16° dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA	30
Figura 21: Curvas de polarização medidas nos 16 dias de experimento em bancada	31
Figura 22: Curvas de potência medidas no 1° dia de experimento em bancada	32
Figura 23: Curvas de potência medidas no 6° dia de experimento em bancada	32
Figura 24: Curvas de potência medidas no 11° dia de experimento em bancada	33
Figura 25: Curvas de potência medidas no 16° dia de experimento em bancada	34
Figura 26: Curvas de potência medidas nos 16 dias de experimento em bancada	35
Figura 27: Curva de corrente máxima por tempo, ao longo dos 16 dias de medições em laboratório, em relação aos bioânodos de Controle, YM e PDA	36
Figura 28: Curva de OCV (Potencial de circuito aberto) por tempo, ao longo dos 16 dias de medições em laboratório, em relação aos bioânodos de Controle, YM e PDA	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BC - Biocélula a combustível
- BCE – Biocélula a combustível enzimática
- BCM - Biocélula a combustível microbiana
- E. coli* – *Escherichia coli*
- GND - *Ground*
- NASA – *National Aeronautics and Space Administration*
- NiCr – Níquel-Cromo
- OCV – *Open Circuit Volted* (Potencial de circuito aberto)
- PDA – *Potato dextrose agar*
- PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*
- PTFE – Politetrafluoretileno
- PVC – Policloreto de Vinila
- RXH – Porta receptora de dados seriais
- TED – Transferência eletrônica direta
- TEM – Transferência eletrônica mediada
- TEN – Transferência eletrônica direta por nanofios
- TXH – Porta transmissora de dados seriais
- UK – *United Kingdom*
- VCC – Pino de alimentação do Circuito Integrado
- VIN – Pino de alimentação
- YM – *Yeast malt agar*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	3
1.1.1	Objetivo Geral	3
1.1.2	Objetivos específicos	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3	MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1.	Coleta do sedimento para preparação dos bioânodos	9
3.2.	Montagem da célula eletroquímica	11
3.3.	Experimentos eletroquímicos em laboratório sem tratamento de bioânodo	13
3.4.	Experimentos eletroquímicos em laboratório com tratamento de bioânodo	14
3.5.	Montagem do sensor em Arduino	15
3.6.	Montagem da biocélula a combustível microbiana acoplada ao sensor	16
3.7.	Experimentos realizados no rio Paranapanema com biocélula a combustível	20
4	RESULTADOS	20
4.1.	Resultados obtidos sem o tratamento do bioânodo	20
4.2.	Resultados obtidos com o tratamento do bioânodo	27
4.3.	Resultados obtidos com aplicação de biocélula a combustível microbiana acoplada ao sensor no rio Paranapanema	37
5	CONCLUSÕES	38
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	40
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o desenvolvimento de fontes renováveis atua como o ponto central na busca de tecnologias voltadas à produção energética e no avanço do cenário energético produtivo. Novas fontes vêm sendo buscadas como garantia à produção energética a longo prazo, cada vez mais necessária, perante a quantidade finita de fontes fósseis, principal combustível no cenário de produção energética atual.

A matriz energética brasileira contempla 46% de fontes renováveis de energia, bem acima dos 13% da matriz mundial. As principais fontes de energias primárias renováveis são a cana-de-açúcar, a hidroeletricidade e o carvão vegetal/lenha. Embora tenha 69% de sua energia elétrica vinda de fontes hídricas (montante que era superior a 80% em meados de 2006), o Brasil vive um racionamento virtual decorrente de escassez de água em seus reservatórios mais importantes. O reservatório que abastece parte significativa da cidade de São Paulo, por exemplo, estava no início de maio de 2014 com menos de 9% de sua capacidade de reserva. Além disso, os custos da construção de hidrelétricas têm sido sistematicamente superiores aos previstos, fazendo com que a presença do setor privado nos empreendimentos dependa de vultosos recursos públicos (ABRAMOVAY, 2014).

O Brasil possui uma forte dependência da fonte hidrelétrica, que tem se reduzindo ao longo dos tempos. Há 20 anos, 85% de toda a energia elétrica gerada no Brasil era originária da fonte hídrica. Hoje em dia, são 65% referente a fontes hidrelétricas e 20% complementado por fontes distintas (DOMINGUES, 2021)

Das inúmeras áreas do conhecimento que pesquisam a obtenção de energia limpa de fontes renováveis, duas merecem destaque, a Química Verde (também conhecida como Química Sustentável) e a Química Ambiental, ambas de importância fundamental na transição para uma matriz energética mais renovável e menos poluidora (VICHI; MANSOR, 2009). Com este avanço, as células combustíveis microbianas entram no cenário de fontes a serem estudadas cada vez mais.

O primeiro relato que correlacionou a eletricidade à organismos vivos é atribuído a Luigi Galvani, realizando experimentos em 1790. A contração de

pernas de rãs ocorria quando submetidas a descargas de corrente elétrica. Neste ponto surgiu o termo bioeletricidade (RACHINSKI *et al.*, 2010).

Já em 1911, Michael Cresse Potter, professor de botânica na Universidade de Durham, UK, demonstrou em experimentos a liberação de energia elétrica quando bactérias *E. coli* atuavam sobre substrato orgânico (RACHINSKI *et al.*, 2010). Já em 1960 as células combustíveis biológicas voltaram ao cenário de interesse quando a National Aeronautics and Space Administration (NASA), empresa de exploração espacial dos Estados Unidos da América mostrou interesse nos experimentos feitos por Cohen anteriormente em 1931, na Universidade de Cambridge. A busca por um sistema que degradasse resíduos orgânicos enquanto produzia eletricidade se fez atrativo em cenários espaciais (RACHINSKI *et al.*, 2010). Entretanto, foi em 1962 que Rohrbach projetou uma célula de combustível microbiana na qual *Clostridium butyricum* foi usada como catalisador na geração de hidrogênio através da fermentação da glicose (RACHINSKI *et al.*, 2010).

Pode-se definir uma célula combustível microbiana como uma tecnologia desenvolvida para promover a geração de energia elétrica limpa de forma eficiente e renovável. Esta se dá pela conversão de energia química em energia elétrica a partir da oxidação eletroquímica de um combustível e redução eletroquímica de um oxidante, utilizando catalisadores apropriados num sistema de eletrodos, cátodo e ânodo, separados por uma membrana ou eletrólito (MEHTA *et al.*, 2003).

Diferentemente de uma pilha, o combustível e o oxidante podem ser adicionados externamente e de forma contínua para o funcionamento controlado da célula a combustível.

As biocélulas são células a combustível que incorporam algum tipo de processo biocatalítico nas reações eletródicas de eletro-oxidação e/ou eletro-redução. Neste caso, o biocatalisador pode ser uma enzima, um biofilme contendo microrganismos ou organelas em contato com um eletrodo (DAVIS; HIGSON, 2007).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como proposta a construção de biocélulas a combustível microbianas para a geração de energia elétrica em sistemas de sensoriamento autônomo.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Montagem de célula eletroquímica para caracterização em laboratório
- b) Tratar o tecido de carbono com a camada difusora de gás
- c) Coleta do sedimento na região bentônica no rio Paranapanema para construção dos bioânodos
- d) Experimentos eletroquímicos em laboratório sem tratamento dos bioânodos
- e) Experimentos eletroquímicos em laboratório com tratamento dos bioânodos
- f) Construção e adequação de biocélula a combustível microbiana ao rio Paranapanema
- g) Montagem e acoplamento de sistema de sensoriamento em Arduino Uno
- h) Experimentos eletroquímicos no rio Paranapanema

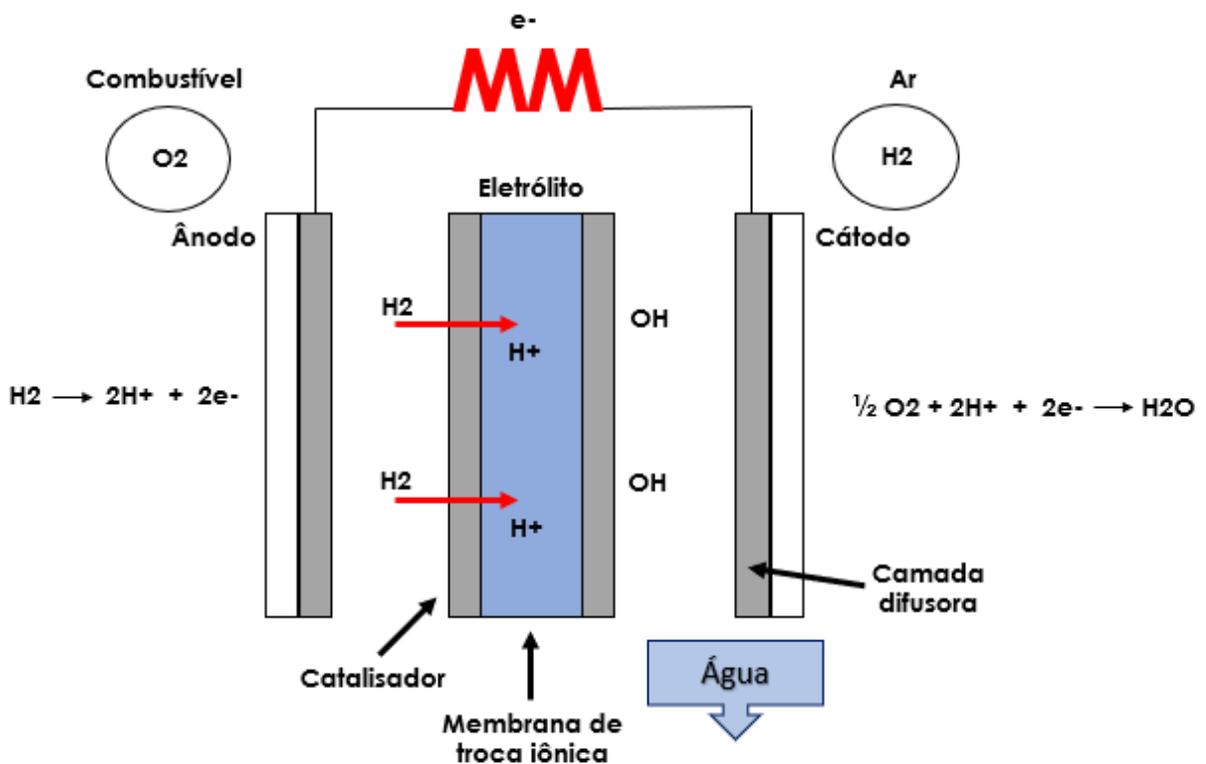
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Historicamente, as células a combustível mais utilizadas têm sido as células a combustível do tipo PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), que empregam o hidrogênio molecular como combustível, o oxigênio molecular presente no ar como oxidante e uma membrana trocadora de prótons como eletrólito (WENDT *et al.*, 1999).

Para seu funcionamento, é alimentado gás hidrogênio ao lado anódico da membrana, que é dividido em prótons e elétrons num ânodo contendo um

catalisador apropriado. Os prótons formados seguem através da membrana até o compartimento catódico e os elétrons percorrem um circuito externo, onde realizam trabalho elétrico (produzem eletricidade), em direção ao cátodo. No lado catódico é alimentado gás oxigênio, geralmente da própria atmosfera, que reage com os prótons proveniente da membrana e com os elétrons provenientes do circuito externo, produzindo água como produto final (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989). A Figura 1 a seguir ilustra o processo de funcionamento eletroquímico de uma célula a combustível padrão.

Figura 1: Funcionamento eletroquímico de uma célula a combustível do tipo PEMFC



Fonte: Elaborado pelo autor

Estes são aparatos eletroquímicos de alta eficiência na produção de energia elétrica com ausência de emissão de poluentes, visto que o único produto das reações é água (TICIANELLI; GONZALEZ, 1989).

Apesar das vantagens mencionadas, células a combustível do tipo PEMFC ainda têm sua utilização limitada devido ao alto custo das membranas

(NOUEL; FEDKIW, 1998), alto custo dos catalisadores, que geralmente são compostos por metais nobres como platina, paládio ou rutênio (TSUCHIYA; KOBAYASHI, 2004) e há a necessidade da utilização de hidrogênio puro, visto que a forma mais conveniente de produção de hidrogênio é via reforma catalítica de metano, que pode conter monóxido de carbono e compostos sulfurados como impurezas que podem envenenar o catalisador (BASCHUK; LI, 2001).

Tipicamente biocélulas a combustível são classificadas em dois tipos: biocélulas a combustível enzimáticas (BCE) e biocélulas a combustível microbianas (BCM). BCEs envolvem a utilização de enzimas imobilizadas em um eletrodo ou em solução, enquanto que BCMs envolvem a utilização de microrganismos imobilizados, depositados na forma de biofilme sobre um eletrodo (LAPINSONNIERE *et al.*, 2012).

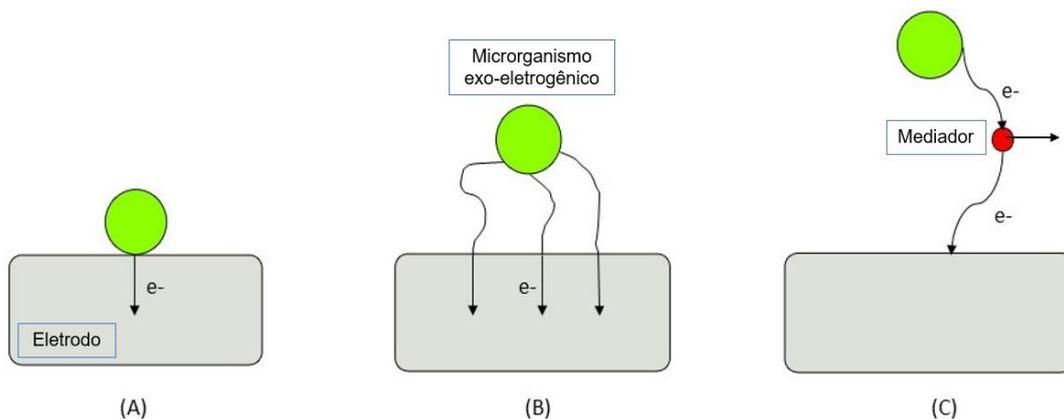
Há uma diversidade de trabalhos desenvolvendo BCMs na literatura. Alguns destes envolvem a utilização de culturas puras, onde popularmente são utilizadas bactérias pertencentes aos gêneros *Shewanella*, *Rhodospirillum rubrum* e *Geobacter* (DU; GU, 2007), mas há também a utilização de cultura mista de microrganismos, onde popularmente é utilizado lodo de estações de tratamento de água (LOGAN, 2009), sedimento do fundo do mar (TENDER *et al.*, 2002) de resíduos de efluentes industriais, como de corantes, cervejaria ou vinícolas, por exemplo (PANT *et al.*, 2010).

Ao passo em que o uso de culturas puras se faz vantajoso pelo fato de se obter maiores valores de densidade de potência, visto que é possível selecionar certos microrganismos já conhecidos por ter alta atividade bioeletrocatalítica, é necessário considerável custo de operação, pois o ambiente deve ser controlado para melhor funcionamento destes microrganismos, além de impedir a contaminação de outros microrganismos que possam vir a competir por recursos. Culturas mistas por outro lado são mais resistentes a oscilações no sistema e facilitam todo o processo por não exigirem condições estéreis (PASSOS, 2016).

Com o sinergismo de diferentes tipos de microrganismos, há a possibilidade de uma gama maior de substratos que podem ser utilizados e não é necessária nenhuma etapa de purificação para selecionar um microrganismo específico, diminuindo consideravelmente seu custo.

O processo de funcionamento de uma BCM se deve a transferência de elétrons entre microrganismos e um eletrodo, seja ele agindo como um cátodo ou um ânodo. Este processo, denominado bioeletrocatalítico, não é um processo natural, mas parte da engenhosidade de adaptar processos naturais de forma útil para geração de energia elétrica. Apesar do mecanismo ainda não ser completamente elucidado, é proposto que este ocorre por três formas: mecanismo de transferência eletrônica direta (TED), mecanismo de transferência eletrônica direta por nanofios (TEN) e mecanismo de transferência eletrônica mediada (ou indireta) (TEM), como representados na Figura 2.

Figura 2: Mecanismos de transferência eletrônica numa biocélula a combustível microbiana. (A) transferência eletrônica direta em biofilme, (B) transferência eletrônica direta por nanofios e (C) transferência eletrônica mediada

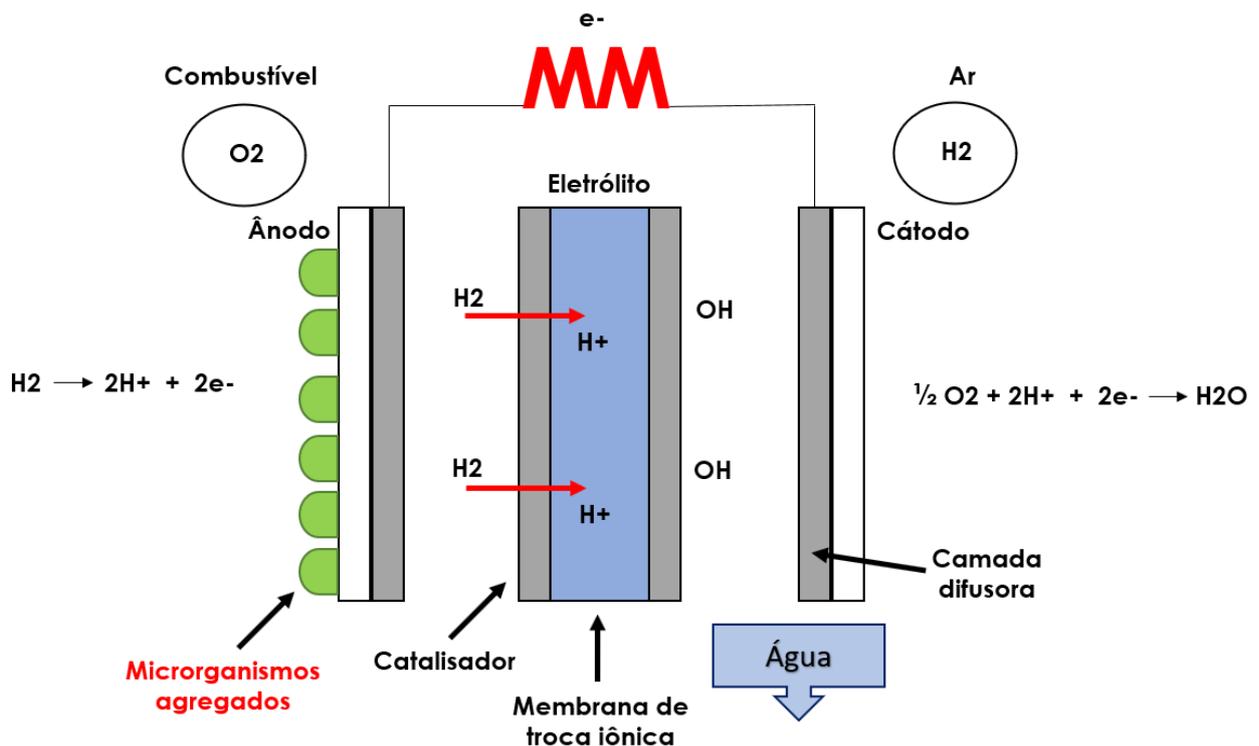


Fonte: Elaborado pelo autor

O processo de mecanismo transferência eletrônica direta ocorre por proteínas localizadas na membrana externa de certos microrganismos, que funcionam por reações redox com o meio externo. Estes tipos de microrganismos, denominados exo-eletrogênicos, possuem em sua cadeia transportadora de elétrons a necessidade de componentes disponíveis no ambiente como aceptores de elétrons que não são permeáveis a membrana celular. Desta forma, o microrganismo reduz estes componentes como forma de respiração. Ao cultivar estes microrganismos sobre um eletrodo, é possível que

o acceptor final de elétrons seja um eletrodo ao invés destes compostos. Conectando este eletrodo a um cátodo apropriado, é possível haver produção de corrente elétrica. Na Figura 3, apresenta-se este processo de utilização do eletrodo como acceptor final de elétrons.

Figura 3: Funcionamento eletroquímico de uma biocélula a combustível microbiana



Fonte: Elaborado pelo autor

Dentre os exemplos de TED encontrados na literatura, é interessante mencionar o uso de *Rhodospirillum rubrum* depositado como biofilme sobre tecido de carbono, utilizando diversos açúcares como combustível (CHAUDHURI e LOVLEY, 2003) e lodo ativado depositado sobre feltro de grafite em um reator utilizado para tratamento de água, porém modificado como uma biocélula a combustível microbiana (JANG et al., 2004).

Em adição a capacidade de TED, alguns microrganismos exoeletrogênicos produzem nanofios condutores que otimizam sua cadeia

transportadora de elétrons. Alguns microrganismos capazes de TEN, como do gênero *Geobacter* e *Shewanella*, naturalmente utilizam óxidos metálicos como aceptores finais de elétrons. Para isto, são produzidos nanofios que aumentam a superfície de contato e permite com que estes processos bioeletroquímicos ocorram com maior eficiência. Estes são alguns dos microrganismos mais utilizados em biocélulas a combustível, pois formam bons biofilmes e um eletrodo pode servir comoceptor final destes elétrons no lugar dos óxidos metálicos (NEVIN et al., 2008).

Para microrganismos que não possuem a capacidade de TED ou TEM, há a possibilidade de se utilizar mediadores de transferência de elétrons. Mediadores são substâncias redox que possuem a capacidade de entrar na membrana celular, participar da cadeia transportadora de elétrons dentro do microrganismo e transferir estes elétrons de/para um eletrodo de forma reversível. Alguns microrganismos produzem mediadores naturalmente, como a *Shewanella oneidensis* que secreta riboflavinas (MARSILI et al., 2008) ou *Pseudomonas aeruginosa* que produz piocianinas (SHEN et al., 2014).

Outros mediadores podem ser adicionados artificialmente para promover a transferência de elétrons entre microrganismos e um eletrodo. Típicos mediadores exógenos sintéticos incluem corantes e compostos metalorgânicos como vermelho neutro, azul de metileno, azul de Meldola, 2-hidroxi-1,4-naftaquinona, sais de ferrocianeto, dentre outros (SUND et al., 2007).

As BC apresentam vantagens as células a combustível convencionais, pois geralmente operam em conduções moderadas (temperatura ambiente e pH próximo do neutro), podem funcionar com uma variedade muito grande de substâncias como oxidante ou redutor e geralmente são menos sensível a pureza da fonte destas substâncias. Além disto, biocélulas a combustível podem apresentar custo operacional relativamente baixo em comparação aos catalisadores inorgânicos convencionais (CINICIATO, 2013).

Um limitador importante, além dos já citados, das células a combustível microbianas refere-se que esta tecnologia não está suficientemente bem desenvolvida a ponto de gerar quantidades substanciais de energia com relação custo/benefício apropriada. As pesquisas de 40 anos atrás sugeriam que as BCMs poderiam ser atualmente usadas em larga faixa de aplicações, como

geradores elétricos individuais para residências e como fonte de energia para dispositivos eletrônicos, barcos e robôs autossustentáveis. No entanto, ainda não houve avanços suficientes para permitir que todas essas aplicações fossem postas em prática (RACHINSKI et al, 2010). Este promissor cenário fomenta o objetivo deste trabalho aqui apresentado, no qual busca o desenvolvimento de biocélulas a combustível microbianas para geração de energia elétrica em sistemas de sensoriamento autônomo.

Dentre as aplicações das células a combustível, podem ser citadas fontes de energia de backup, geração de energia veicular, geração portátil e geração estacionário em residências e indústrias. Segundo dados do ano de 2020 da Companhia Elétrica de Minas Gerais S. A. (Cemig), o custo de uma unidade de geração de células a combustível do tipo PEMFC para aplicação como backup de energia é de aproximadamente 5 mil euros por kilowatt. Apesar deste valor para determinados nichos de mercado, ser considerado competitivo, ainda se encontra distante de uma ampla aplicação desses equipamentos no cenário tecnológico atual.

No fundo de mares e oceanos, encontram-se grandes níveis de reserva energética na forma de carbono orgânico oxidável, resultantes de detritos do fitoplâncton (TENDER et al, 2002). Esta região de sedimento, próxima ao fundo dos mares, denomina-se região bentônica. Microrganismos geram um gradiente de potencial, de forma que este gradiente resulte no esgotamento do oxigênio por microrganismos e metazoários que se encontram neste sedimento. Desta forma, os microrganismos abaixo desta superfície utilizam oxidantes menos potentes, produzindo redutores mais potentes com o aumento da profundidade do sedimento (TENDER et al, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta do sedimento para preparação dos bioânodos

A coleta do sedimento para a preparação dos bioânodos foi realizada às margens da represa Jurumirim, fruto do represamento do Rio Paranapanema, com dinâmica de ambiente de fluxo lântico, na cidade de Arandu, nas coordenadas 23°14'23.0" S 49°00'35.0" W. A coleta foi feita com o uso de 2

garrafas de 8 L cada, sendo retirado sedimento sólido e líquido da região bentônica (profundidade de 1,5 m), para uso em experimentos em bancada. O sedimento foi coletado em região estratégica. No local, faz-se a produção de tilápias em tanques suspensos, de modo que há a troca do meio entre os peixes e esta região, descartes de resíduos por parte dos mesmos. Desta maneira, esperou-se a maior concentração de matéria orgânica sobrenadante da região, favorecendo a presença de microrganismos. Desta forma, a Figura 4 a seguir apresenta a região de coleta do sedimento do rio Paranapanema.

Figura 4: Região de coleta do sedimento da região bentônica do rio Paranapanema (23°14'23.0" S 49°00'35.0" W)



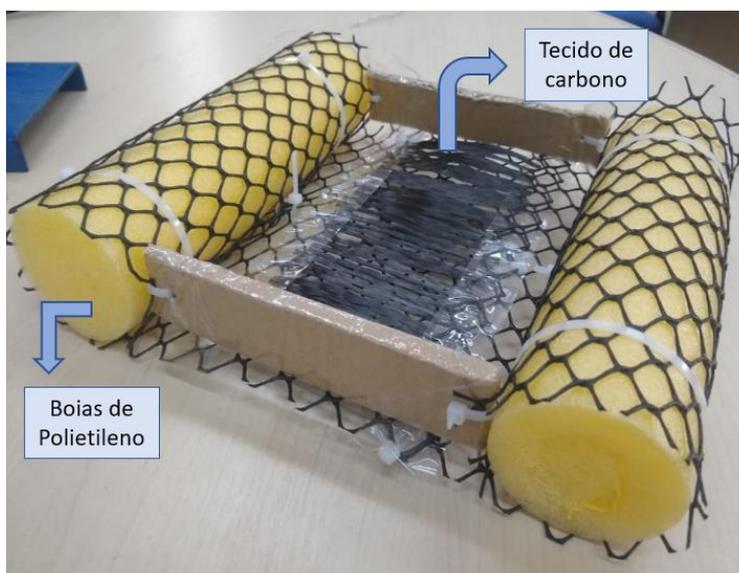
Fonte: Google Maps

3.2. Montagem da célula eletroquímica

Para a montagem da célula eletroquímica dividiu-se o processo em 3 partes (montagem do cátodo, montagem do ânodo e caracterização do meio em bancada de atuação da célula eletroquímica).

Na montagem do cátodo, utilizou-se tela plástica como sustentação para o tecido de carbono, membrana de troca iônica, com a camada difusora de gás. A difusividade gasosa do tecido de carbono sem tratamento apresenta-se insuficiente, de forma a aplicar a camada difusora de gás como forma de aumentar a troca gasosa do tecido de carbono com o ar atmosférico. Em seu perímetro, boias de polietileno para flutuação foram conectadas. Barras de suporte perpendiculares foram aplicadas como forma de evitar o encurvamento do cátodo e garantir a altura do tecido de carbono na superfície da água. Braçadeiras de plástico foram utilizadas para amarrar e imobilizar todas as partes. Na Figura 5 a seguir é apresentada a estrutura do cátodo montado em laboratório.

Figura 5: Estrutura do cátodo montado em laboratório para experimento em bancada



Fonte: Elaborado pelo autor

Para formação do cátodo, utilizou-se o tecido de carbono unidimensional UC 225 IM (e-composites), cortado com 19 cm de altura por 9 cm de comprimento. Uma face não tratada foi colocada em contato com a solução contendo o eletrólito. A outra face que estava em contato com o ar recebeu um tratamento como forma de produzir uma camada difusora de gás, seguindo procedimento de Santoro e colaboradores (SANTORO *et al.*, 2013). Para isto, preparou-se uma mistura inicial contendo 0,7 g de partículas de carvão ativado em pó, 9,1 mL de água destilada e 21,5 mL de surfactante não-iônico Triton X100 (Sigma-Aldrich), que foi misturado em um béquer, com o uso de agitador magnético, por 1 hora. Em seguida, 1 g de Politetrafluoretileno (PTFE, 60% emulsão, Sigma-Aldrich) adicionada a solução e misturada por mais 30 minutos. Adicionou-se a solução em banho de ultrassom por 15 minutos, seguido de mistura por agitação por mais 5 minutos. Este último processo foi repetido por 2 vezes. Em seguida, mais 2,75 g de carbono foi adicionado à solução e misturado por mais 1 hora. Adicionou-se a mistura final sobre a superfície de uma das faces do tecido de carbono usando a técnica de *Silk Screen*. O tecido de carbono contendo esta camada foi então aquecido entre duas placas condutoras, como forma de manter a temperatura estável, por 30 minutos a temperatura de 280 °C para evaporar a água e o surfactante iônico. Finalmente, este foi mantido a temperatura próxima a temperatura de fusão do PTFE (343 °C) por 2,5 horas. Após preparado, costurou-se o fio de NiCr por todo o tecido de carbono, com uma terminação para fora para ter acesso às medidas eletroquímicas.

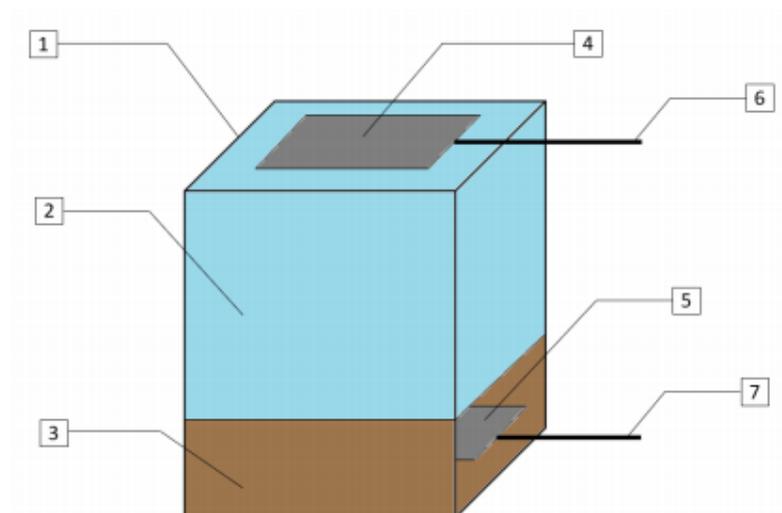
O fio de Níquel-Cromo foi entrelaçado no tecido de carbono de modo a possibilitar um bom contato elétrico para as medições. Utilizou-se fio de Níquel-Cromo devido sua alta resistência à oxidação e alta condutividade.

Na montagem do ânodo, um corte do tecido de carbono, primeiramente sem tratamento e posteriormente com tratamento. Assim como feito no cátodo, um fio de Níquel-Cromo foi entrelaçado no tecido de carbono do ânodo.

Para a montagem do meio de atuação da célula eletroquímica empregada em bancada, utilizou-se bacia com capacidade de 40 L para aplicação do sedimento sólido e líquido da região bentônica do rio Paranapanema coletado nas coordenadas 23°14'23.0" S 49°00'35.0" W e posterior flutuação do cátodo.

A metodologia de montagem do sistema e sua estrutura completa é apresentada na Figura 6.

Figura 6: Estrutura completa da célula eletroquímica montada em bancada. Na Figura, (1) representa a estrutura do tipo bacia que deu forma a célula eletroquímica, (2) fase líquida do sedimento coletado no rio Paranapanema (eletrólito), (3) fase sólida do sedimento coletado da região bentônica, (4) o cátodo contendo o tecido de carbono com a camada difusora de gás, (5) o ânodo enterrado no sedimento, (6) o fio de Níquel-Cromo como conexão elétrica do cátodo para o circuito externo e (7) o fio de Níquel-Cromo como conexão elétrica do ânodo para o circuito externo



Fonte: Elaborado pelo autor

Conectou-se constantemente a célula eletroquímica a um resistor de 100 Ω , exceto quando foram realizadas medidas de curvas de polarização. A parte líquida do sedimento coletado no rio Paranapanema foi utilizada como eletrólito.

3.3. Experimentos eletroquímicos em laboratório sem tratamento de bioânodo

Posterior à montagem da célula eletroquímica, experimentos eletroquímicos foram realizados em laboratório. Para avaliar a performance na geração de energia elétrica das Biocélulas a Combustível Microbianas (BCMs), foram realizadas curvas de polarização, com o objetivo de observar o comportamento eletroquímico da célula com o passar do tempo durante 36 dias, bem como determinar alguns parâmetros, como potencial, corrente elétrica e

potência máximos. Para as medidas de curvas de polarização, foram realizadas medições a partir da medida de diferença de potencial entre cátodo e bioânodo utilizando um multímetro digital (Fluke), partindo da medida da diferença de potencial entre cátodo e ânodo, com a célula em circuito aberto (sem resistor), seguido de conexão com resistores de 1 M Ω , 560 k Ω , 470 k Ω , 330 k Ω , 220 k Ω , 100 k Ω , 56 k Ω , 47 k Ω , 10 k Ω , 1 k Ω , 560 Ω , 470 Ω , 330 Ω , 220 Ω , 100 Ω , 56 Ω , 47 Ω , 10 Ω e 1 Ω . Para cada uma destas situações, mediu-se o potencial entre os dois eletrodos com o multímetro até a condição de estabilidade, considerando como critério a variação de menos de 1 mV num período de 1 minuto. A corrente elétrica foi calculada a partir da Lei de Ohm e curvas de polarização (corrente x potencial) foram construídas para visualização do desempenho eletroquímico da célula. Os valores de potência foram calculados multiplicando corrente e potencial. Com a queda das curvas de polarização, que serão apresentadas posteriormente nos resultados, como resposta a esta queda foi adicionado acetato no 11º dia de experimento ao meio de cultura, na concentração de 0,1 mol, segundo o volume do meio. Microrganismos anaeróbios oxidam o acetato mais facilmente, em relação a outras fontes de carbono. Esta adição teve como objetivo aumentar a concentração de fontes de carbono e por consequência aumentar a densidade microbiológica do meio. O aumento posterior à adição corroborou com os objetivos da mesma.

3.4. Experimentos eletroquímicos em laboratório com tratamento de bioânodo

Posteriormente foi realizado tratamento do bioânodo, com o intuito de favorecer a formação de biofilme contendo microrganismos sobre o eletrodo. Foram realizados três diferentes bioânodos:

- (I) Tecido de carbono sem tratamento (controle);
- (II) Tecido de carbono enriquecido com meio de cultura ágar YM;
- (III) Tecido de carbono enriquecido com meio de cultura PDA;

Para o preparo do meio de cultura ágar YM (II), adicionou-se 0,5% de Peptona (HIMEDIA®), 0,3% de Extrato de levedura (HIMEDIA®), 0,3% de

Extrato de Malte (KASVI®), 1% de glicose (Dinâmica Química Contemporânea LTDA®) e 2% de Ágar (N®) e 100 ml de H₂O deionizada para o preparo da solução em um béquer. Para o preparo do meio de cultura PDA (KASVI®) teve como base as informações dadas pelo fornecedor disponíveis na embalagem (39 g para cada 1000 ml de meio final). Desta forma utilizou-se 3,9 g de PDA e 100 ml de H₂O deionizada para o preparo da solução em um béquer. Os béqueres foram aquecidos em forno micro-ondas para solubilização. Posteriormente as soluções contidas nos béqueres foram vertidas sobre os tecidos de carbono já cortados. O meio de cultura foi deixado resfriar à temperatura ambiente, para formar uma fina camada sólida sobre o tecido de carbono. Após incorporação dos meios aos tecidos de carbono, estes foram adicionados dentro do sedimento em tanques tipo bacia, ao longo de 16 dias, para realização dos experimentos eletroquímicos.

Assim como realizados e explicitados no Tópico 3.3 anteriormente, os experimentos eletroquímicos consistiam em realizar medições de curvas de polarização, curvas de potência, curvas de corrente máxima por tempo e curvas de OCV (Potencial de circuito aberto) por tempo, ao longo dos 16 dias de experimento.

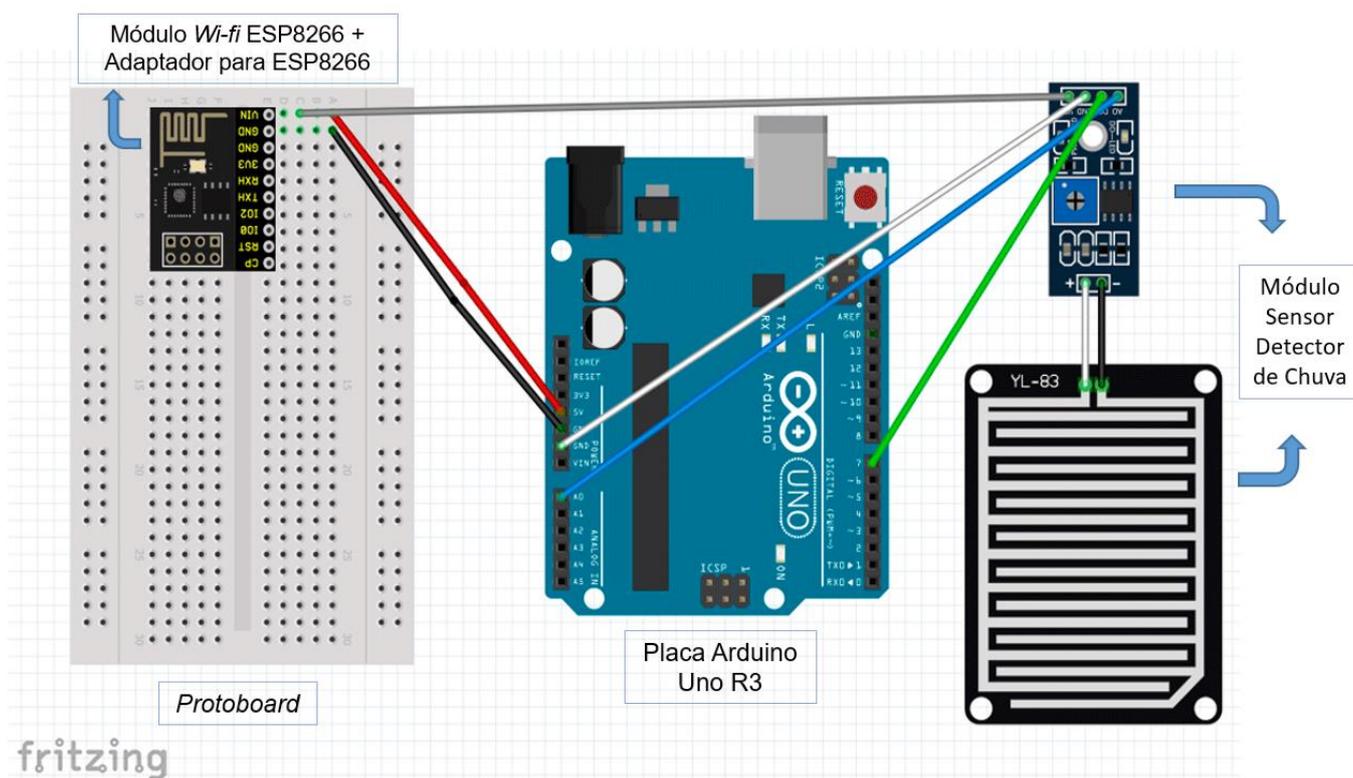
3.5. Montagem do sensor em Arduino

O sensor utilizado no protótipo final foi montado com uma Placa Arduino Uno R3, *Protoboard* 400 furos, *Workplate* Model 400, Módulo *Wi-fi* ESP8266, Adaptador para ESP8266 (Robocore, v 1.0), Módulo Sensor Detector de chuva e umidade e conectores Jumper macho x macho e macho x fêmea para as conexões de todos os componentes do sistema. O módulo ESP8266 foi inserido no adaptador para ESP8266 (Robocore®, v 1.0) e posteriormente acoplado à *Protoboard* 400 furos.

Para as conexões do ESP8266 com a Placa Arduino Uno R3, com Jumpers, foram conectados o pino de alimentação (VIN) do adaptador ao 5V do Arduino Uno, o *Ground* (GND) do adaptador ao GND do Arduino Uno, a porta receptora de dados seriais (RXH) do adaptador ao pino digital 11 do Arduino e a porta transmissora de dados seriais (TXH) do adaptador ao pino digital 10 do

Arduino. Para as conexões do Módulo Sensor Detector de chuva e umidade, com Jumpers, foram conectados o pino A0 analógico do sensor ao pino analógico A0 do Arduino Uno, o pino D0 digital do sensor ao pino digital 7 do Arduino Uno, o GND do sensor ao GND do Arduino Uno e o pino de alimentação do Circuito Integrado (VCC) do Módulo Sensor de Chuva ligado ao VIN da Protoboard, na mesma fileira de VIN do ESP8266 como alimentação. O sistema foi conectado posteriormente à biocélula a combustível microbiana como fonte de energia para seu funcionamento. Utilizando o software Fritzing, montou-se o esquema da montagem do sensor em Arduino, que se encontra na Figura 7 a seguir.

Figura 7: Esquema da configuração de montagem do sensor em Arduino Uno



Fonte: Elaborado pelo autor

3.6. Montagem da biocélula a combustível microbiana acoplada ao sensor

Posterior aos experimentos em bancada e caracterização dos cátodos e bioânodos, uma biocélula a combustível microbiana foi montada acoplada ao sensor, montado anteriormente, para implementação no rio Paranapanema, no

local de coordenadas fornecidas na Figura 4. A partir dos dados obtidos pelas experimentações em laboratório, um conjunto de oito cátodos e oito bioânodos foi produzido para atender às necessidades de tensão e corrente exigidos para o funcionamento do sensor utilizado.

Os cátodos foram produzidos segundo mesmo processo e estrutura apresentados na Figura 5 e interligados em uma estrutura central, local este em que o sensor foi acoplado ao sistema. Coberturas de folhas de Acetato sobre os cátodos foram adicionadas como forma de proteção parcial dos tecidos de carbono tratados com camada difusora de gás. Os cátodos e suas estruturas montadas foram representadas na Figura 8 a seguir.

Figura 8: Montagem dos cátodos acoplados à estrutura central de posição do sensor Arduino



Fonte: Elaborado pelo autor

Em relação aos bioânodos, uma estrutura em formato retangular foi produzida para ancoragem ao fundo, em contato com o sedimento do rio Paranapanema, em uma profundida de 1 metro em relação à superfície da água. Para montagem, foram utilizados dois canos de PVC tamanho 40 cm de

comprimento e dois canos de PVC tamanho 70 cm de comprimento, ambos com 5 cm de diâmetro. Com a tela de galinheiro, foi feita uma base para acoplamento dos bioânodos e fixação com abraçadeiras de plástico. Ganchos metálicos foram fixados nos quatro vértices da estrutura para posterior fixação dos cátodos com o uso de fios de Nylon. O interior dos canos de PVC foi preenchido com cimento, como forma de aumentar o peso da estrutura, para melhor estabilização da mesma. As conexões foram feitas utilizando cotovelos. Os bioânodos foram colocados sobre a estrutura e fios de NiCr foram entrelaçados com os tecidos de carbono para posterior conexão do sistema. A estrutura montada apresenta-se na Figura 9 a seguir.

Figura 9: Montagem do bioânodos sobre estrutura de fixação



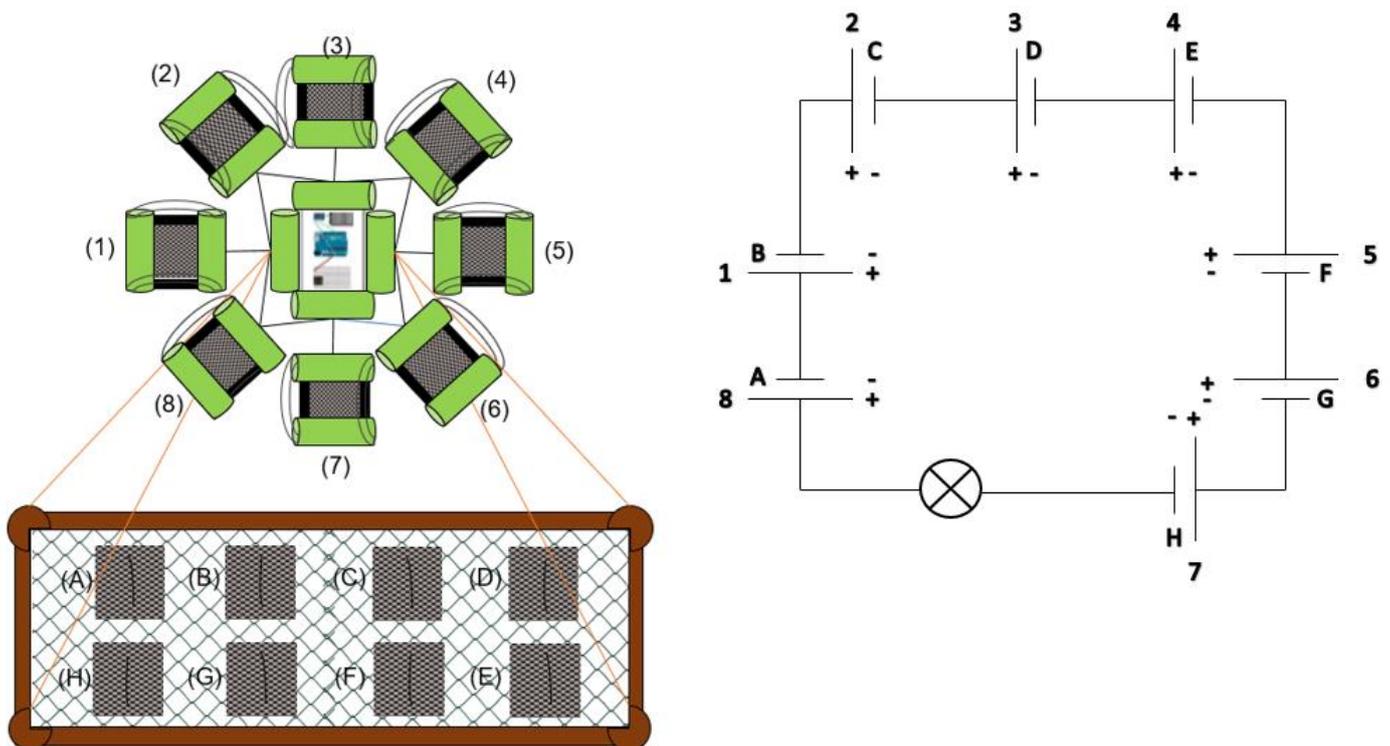
Fonte: Elaborado pelo autor

Uma solução de PDA, utilizando a mesma metodologia aplicada em laboratório no Tópico 3.4 anteriormente, seguindo referências do fabricante em relação à concentração, foi pincelada sobre os bioânodos. No dia anterior à aplicação da biocélula a combustível acoplada ao sensor no rio Paranapanema, os bioânodos foram expostos ao sedimento de uma nova coleta da região bentônica do rio, posterior à aplicação da solução de PDA. Desta forma

estimulou-se o crescimento de microrganismos e formação de biofilme sobre os bioânodos.

Para o aumento de tensão total do sistema, as conexões elétricas entre cátodos e bioânodos foram realizadas em série, de forma que as ligações utilizando fios de NiCr foram realizadas entre bioânodo (A – H) e cátodo (1 – 8). A conformação das conexões foi feita em (A – 1), (B – 2), (C – 3), (D – 4), (E – 5), (F – 6), (G – 7), (H – pólo negativo do sensor) e (pólo positivo do sensor – 8). A conformação da biocélula montada por completo apresenta-se na Figura 10 a seguir.

Figura 10: Conformação da biocélula a combustível montada para aplicação no rio Paranapanema e de circuito equivalente em série de ligações elétricas



Fonte: Elaborado pelo autor

3.7. Experimentos realizados no rio Paranapanema com biocélula a combustível

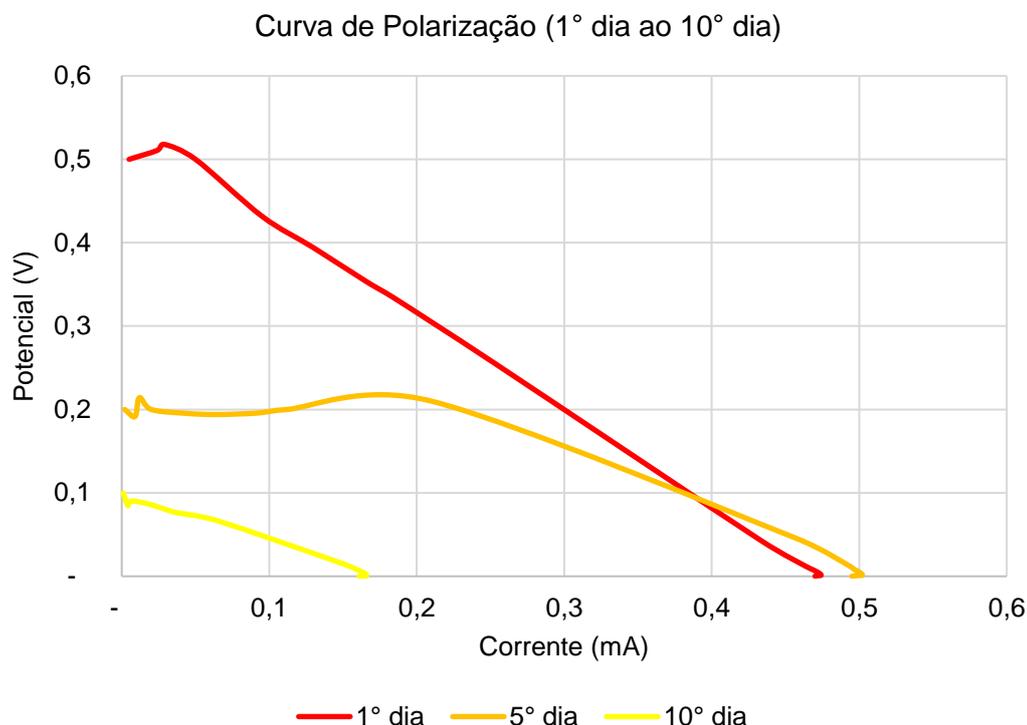
Com o uso de multímetro, o valor de potencial da biocélula a combustível foi mensurado para caracterização dos cátodos e bioânodos. Dois experimentos foram realizados: (I) Caracterização com os oito pares de cátodos e bioânodos e (II) caracterização com apenas um cátodo e oito bioânodos. As conexões elétricas para as medições foram feitas em série, como demonstrado na Figura 10 e o multímetro foi conectado aos polos positivo e negativo. Fez-se a avaliação dos valores de potencial em tempo real, no momento da conexão do multímetro à biocélula.

4 RESULTADOS

4.1. Resultados obtidos sem o tratamento do bioânodo

Os resultados obtidos das curvas de polarização anterior e posterior à adição do Acetato, curvas de potência, potencial de circuito aberto e corrente máxima encontram-se plotados na Figura 11 a seguir.

Figura 11: Curvas de polarização medidas no 1º dia, 5º dia 10º dia de experimento em bancada

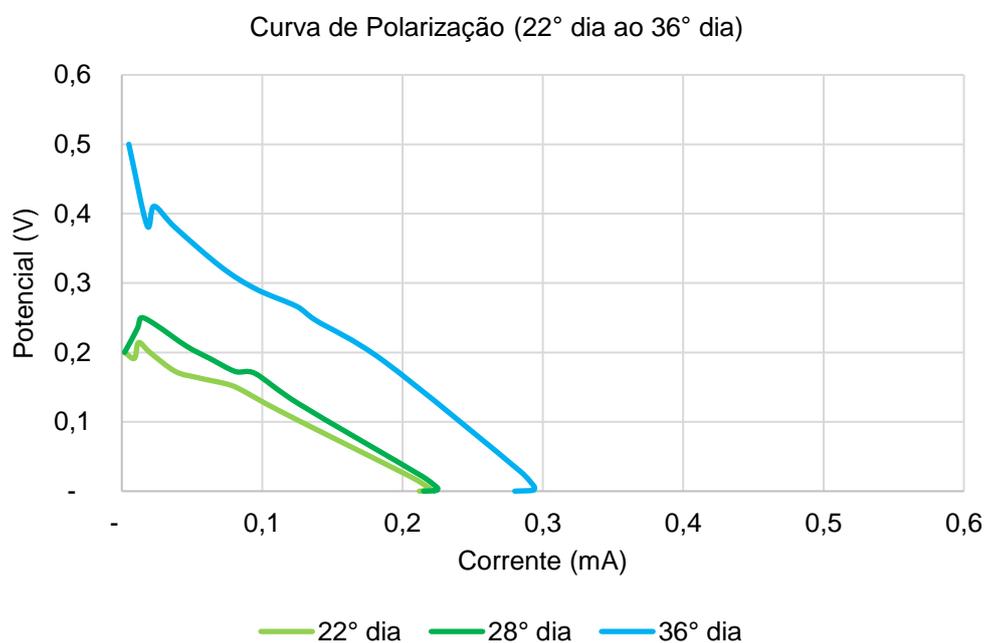


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de polarização caíram ao longo do 1º dia, 5º dia e 10º, de modo que os valores de Potencial iniciais (Potenciais de circuito aberto) diminuíram de 0,5 V no 1º dia, para 0,2 V no 5º dia e 0,1 V no 10º dia, como observado na Figura 9. Os valores de corrente passaram de 0,47 mA no 1º dia para 0,5 mA no 5º dia e 0,16 mA no 10º dia. O aumento de corrente máxima do 1º dia e 5º dia indica que o tempo de 7 dias, do dia 12/04 ao dia 19/04 (data da primeira medição) foi insuficiente para que as bactérias agregassem no ânodo. Desta forma, na segunda medição (24/04), o valor de corrente máxima atingido foi maior que na primeira medição. Os valores de potencial caíram, o que indica uma diminuição de matéria orgânica no meio e por conseguinte uma possível diminuição da quantidade de microrganismos atuantes.

Com o intuito de avaliar o efeito da falta de nutrientes no meio, foi adicionado acetato no 11º dia de experimento como fonte de carbono e novamente foram avaliados os valores de corrente e potencial a partir de curvas de polarização. O experimento foi acompanhado por mais 25 dias, totalizando 36 dias de experimento, como apresentado na Figura 12.

Figura 12: Curvas de polarização medidas no 22º dia, 28º dia e 36º dia de experimento em bancada



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a adição do acetato, é possível observar que as curvas de polarização subiram, de modo que os valores de Potenciais de circuito aberto aumentaram de 0,2 V no 22º dia e 0,25 V no dia 28º dia para 0,5 V no 36º dia de experimento. Os valores de corrente medidos aumentaram de 0,22 mA no 22º e 0,25 mA 28º dia para 0,3 mA no 36º dia. O aumento das curvas foi sustentado pela maior disponibilidade de matéria orgânica no meio (Acetato).

Os valores de potencial retornaram aos valores que foram observados no experimento anterior à adição de acetato. Com o aumento de acetato, supostamente bactérias anaeróbias que oxidam acetato aumentaram sua taxa reprodutiva, aumentando a quantidade de microrganismos no meio. Desta forma, os valores de potencial voltaram a subir, de forma a atingir o valor inicial mensurado.

No 25º dia de experimento, um biofilme foi formado durante a fase de experimentos em laboratório e foi apresentado na Figura 13.

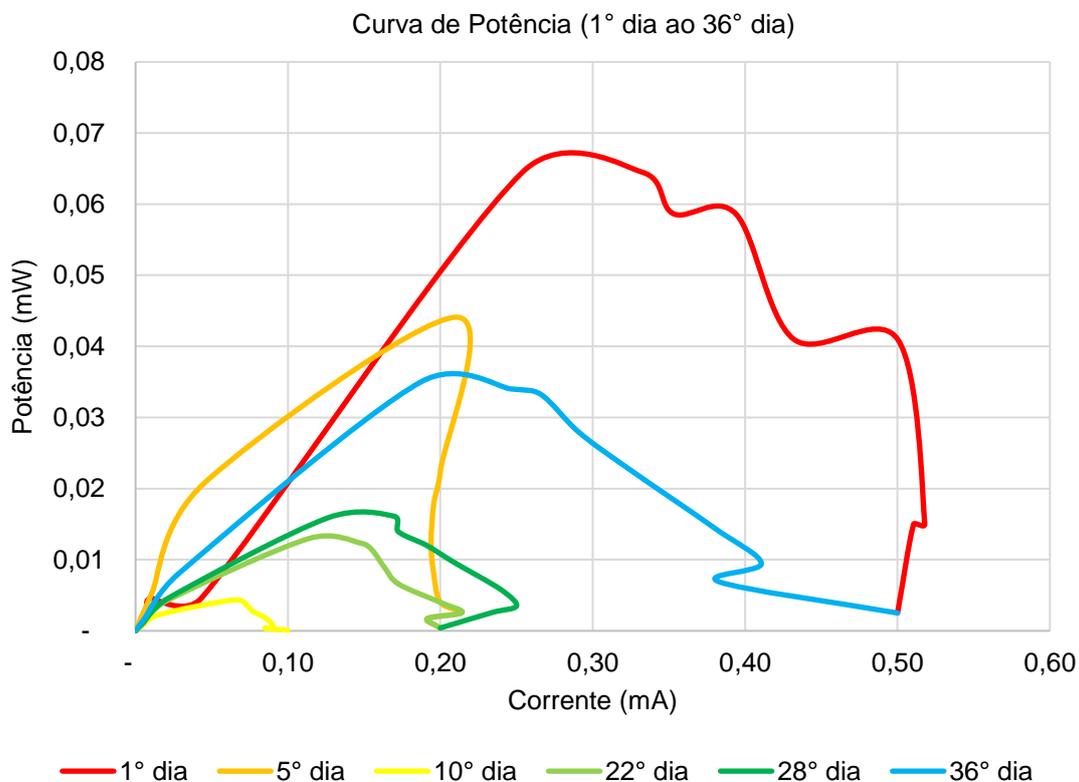
Figura 13: Formação do biofilme ocasionada pelo aumento da população de bactérias acéticas no meio de cultura, a partir do vigésimo quinto dia do início do experimento



Fonte: Elaborado pelo autor

A formação de biofilme apresentada acima pode atuar como um fator negativo ao rendimento da biocélula a combustível microbiana, de modo que a presença do biofilme sobre o cátodo pode diminuir a superfície de troca gasosa entre o ar e o tecido de carbono. A camada difusora de gás poderia atuar com menor performance em comparação com um cátodo sem a presença de biofilme, ao passo que o oxigênio presente na atmosfera se apresenta como o reagente catódico. Ao mesmo passo, a presença do biofilme pode diminuir a taxa de reação do oxigênio do ar atmosférico e o eletrodo. Curvas de potência foram mensuradas e plotadas a seguir na Figura 14.

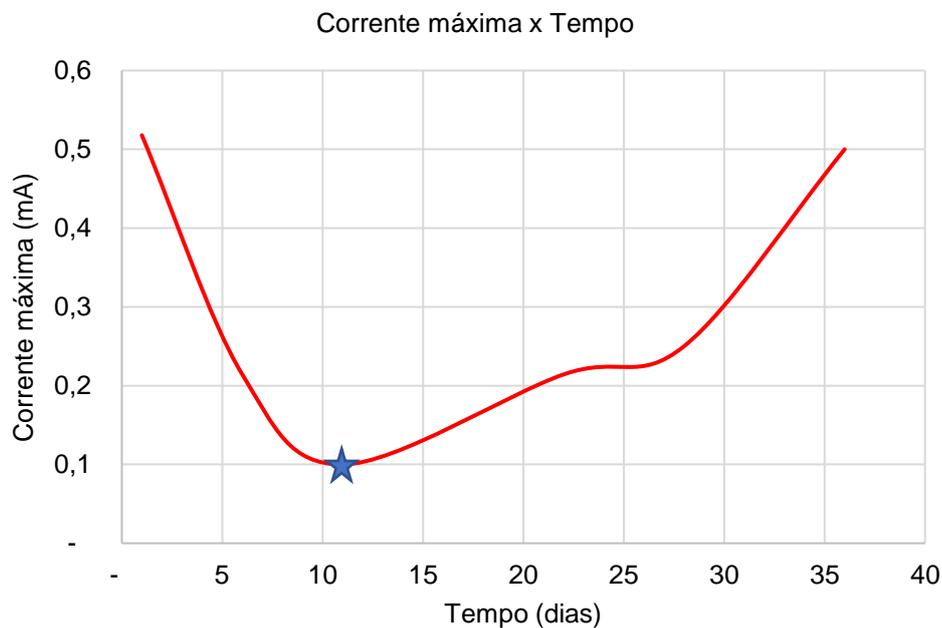
Figura 14: Curvas de potência medidas no 1º dia, 5º dia, 10º dia, 22º dia, 28º dia e 36º dia de experimento em bancada



Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de potência apresentaram mesmo comportamento que as curvas de polarização, de modo que os valores de potência máximos atingidos caíram de 0,068 mW no 1º dia para 0,045 mW no 5º dia e 0,005 mW no 10º dia ao longo do período anterior à adição de Acetato e voltaram a aumentar de 0,015 mW no 22º dia para 0,018 mW no 28º e 0,037 mW no 36º dia pós adição da matéria orgânica no meio. Uma curva de corrente máxima por tempo foi mensurada ao longo dos 36 dias de experimento e plotada na Figura 15 a seguir.

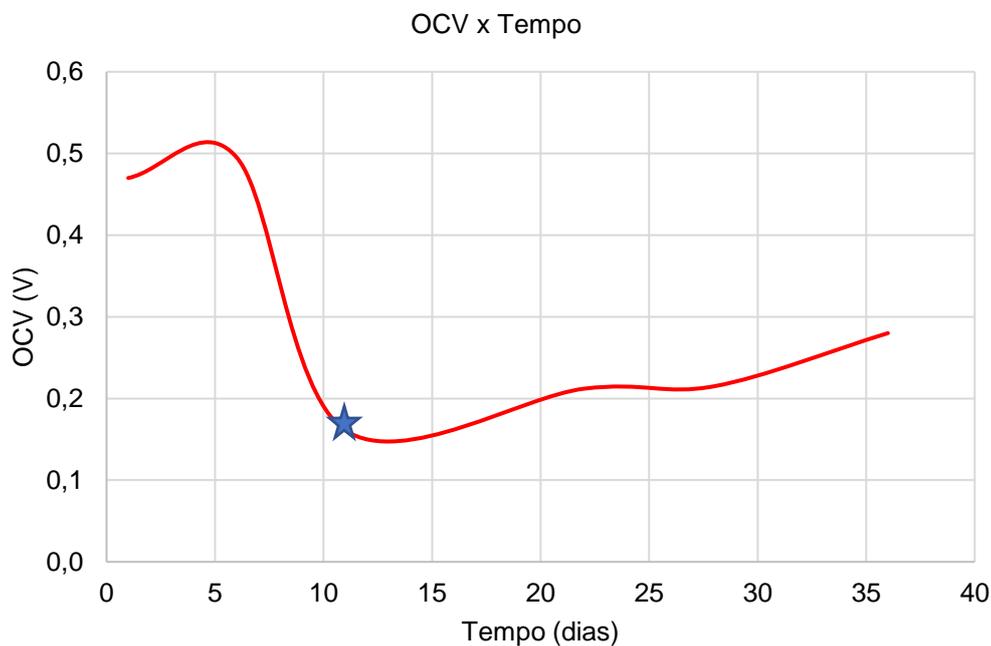
Figura 15: Curva de corrente máxima por tempo, ao longo dos 36 dias de medições em laboratório. O dia de adição do acetato é indicado por ★



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao longo do tempo, os valores de corrente máxima medidos tiveram uma queda até o décimo dia. Com a adição de Acetato, os valores voltaram a subir, equiparando o 36º dia ao 1º dia, em relação ao valor de corrente máxima medida. Com a adição do Acetato, os níveis quantitativos de microrganismos voltaram a aumentar, de modo a elevar os valores de Potencial e Corrente máxima medidos. Posteriormente, a curva de Potenciais de circuito aberto medidos ao longo dos experimentos em bancada foi plotada a seguir, na Figura 16.

Figura 16: Curva de OCV (Potencial de circuito aberto) por tempo, ao longo dos 36 dias de medições em laboratório. O dia de adição do acetato é indicado por ★



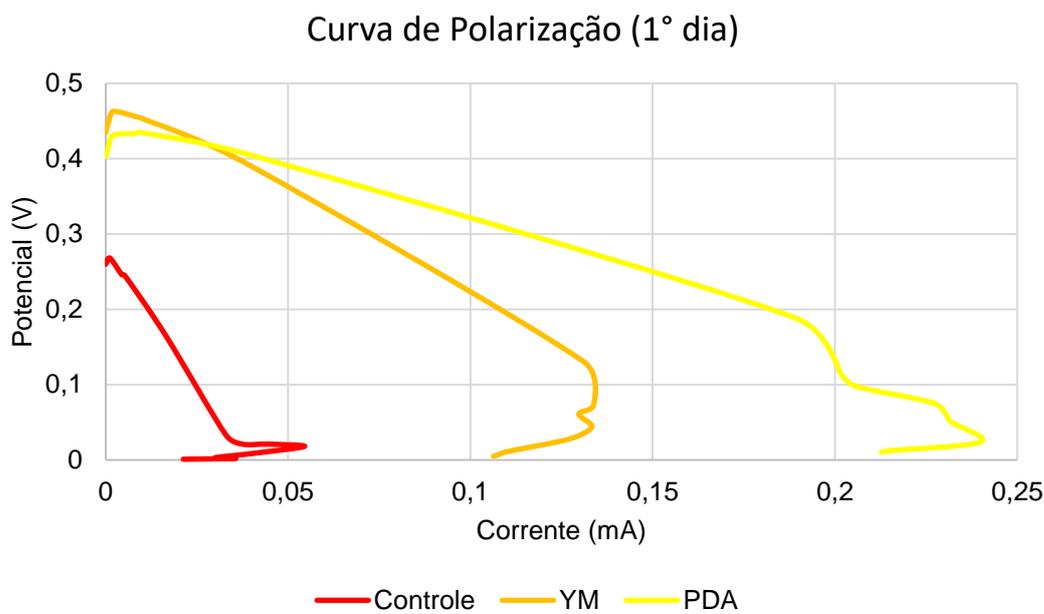
Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de Potencial de circuito aberto caíram a partir do 5° dia e estabilizaram próximos a 0,2 V a partir do 10° dia de medições em laboratório. O potencial de circuito aberto corresponde, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst (AGOSTINHO *et al.*, 2010). A equação de Nernst refere-se ao cálculo do trabalho realizado, neste caso, pela biocélula a combustível microbiana, ou seja, a energia gerada por ela. Com a possível diminuição dos níveis quantitativos de microrganismos no meio, o trabalho realizado pelos mesmos tende a diminuir pelas diferentes concentrações, refletindo nos valores de potenciais de circuito aberto mensurados ao longo do experimento. Os valores voltariam a atingir 0,5 V, como medido no 5° dia, caso a quantidade de microrganismos voltasse a atingir os mesmos níveis e por consequência realizassem a mesma quantidade de trabalho (força eletromotriz).

4.2. Resultados obtidos com o tratamento do bioânodo

Os resultados obtidos encontram-se plotados a seguir na Figura 17, na qual apresentam-se as curvas de polarização medidas no 1º dia.

Figura 17: Curvas de polarização medidas no 1º dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA



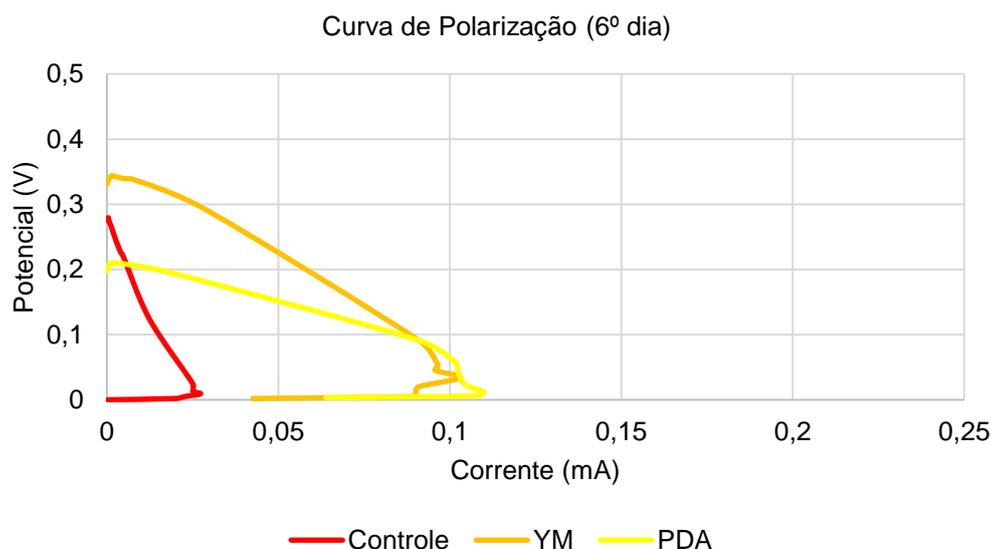
Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de polarização demonstraram que o bioânodo tratado com YM apresentaram um valor de potencial de circuito aberto de 0,47 V em comparação com 0,43 V do bioânodo tratado com PDA. Em contrapartida, a curva referente ao PDA apresentou uma queda de potencial menos acentuada com o aumento da corrente. Ou seja, os valores mensurados de corrente foram maiores no PDA comparados ao YM. Nas curvas de Polarização, a região inicial da curva, conhecida como região de ativação, referem-se ao maior valor de potencial atingível pelo sistema. As regiões de correntes intermediárias, em que apresentam comportamento ôhmico, referem-se à queda de potencial ao passo que ocorre o aumento da corrente mensurada. Na fase final da curva tem-se o processo de transporte de massa, região em que se atinge o maior valor de corrente pelo sistema.

Quando comparado os valores de potencial e corrente entre o primeiro ensaio (sem tratamento) e o segundo ensaio (com tratamento), os valores do segundo ensaio, nos mesmos parâmetros de tempo, atingiram valores menores. Isto se deve à limitação de coleta de sedimento sólido e líquido do rio Paranapanema para o segundo ensaio. O volume total de sedimento coletado foi semelhante, de modo que se distribuíram volumes menores aos três experimentos no segundo ensaio em relação a um experimento realizado no primeiro ensaio. Dessa forma a quantidade disponível de matéria orgânica e microbiológica aos experimentos do segundo ensaio foram menores, atingindo valores menores de potencial e corrente no mesmo período de tempo.

Na Figura 18, apresentam-se as curvas de polarização medidas no 6º dia.

Figura 18: Curvas de polarização medidas no 6º dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA

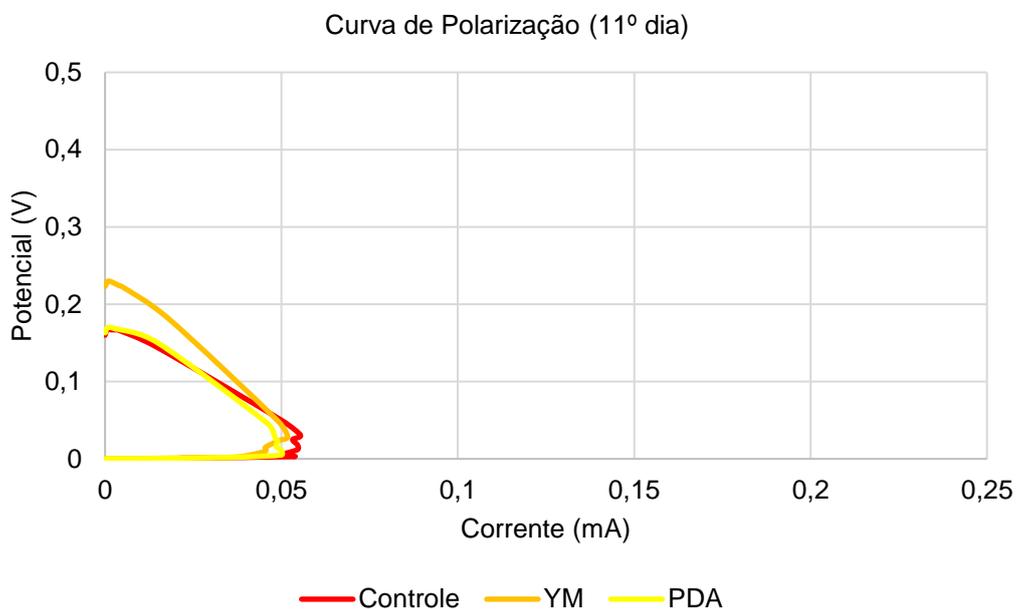


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de polarização demonstraram que o bioânodo tratado com YM atingiu um valor de Potencial de circuito aberto de 0,35 V em comparação com 0,2 V do bioânodo tratado com PDA. Os valores máximos de corrente medidos nos tratamentos com YM e PDA atingiram aproximadamente 0,1 mA em ambos. A curva referente ao Controle (bioânodo sem tratamento) manteve uma queda linear, atingindo valores máximos de corrente em 0,025 mA.

Na Figura 19, apresentam-se as curvas de polarização medidas no 11º dia.

Figura 19: Curvas de polarização medidas no 11º dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA

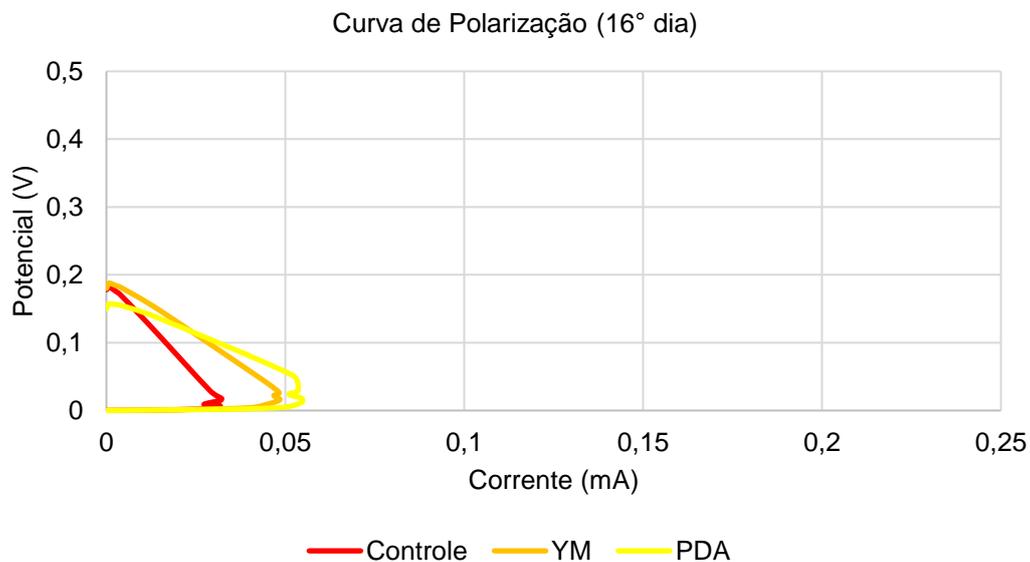


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de polarização apresentam-se próximas quanto aos valores mensurados, com potenciais de circuito aberto próximos a 0,2 V e 0,05 mA de corrente máxima.

Na Figura 20, apresentam-se as curvas de polarização medidas no 16º dia.

Figura 20: Curvas de polarização medidas no 16º dia de experimento em bancada com bioânodos tratados em Controle (sem tratamento), YM e PDA

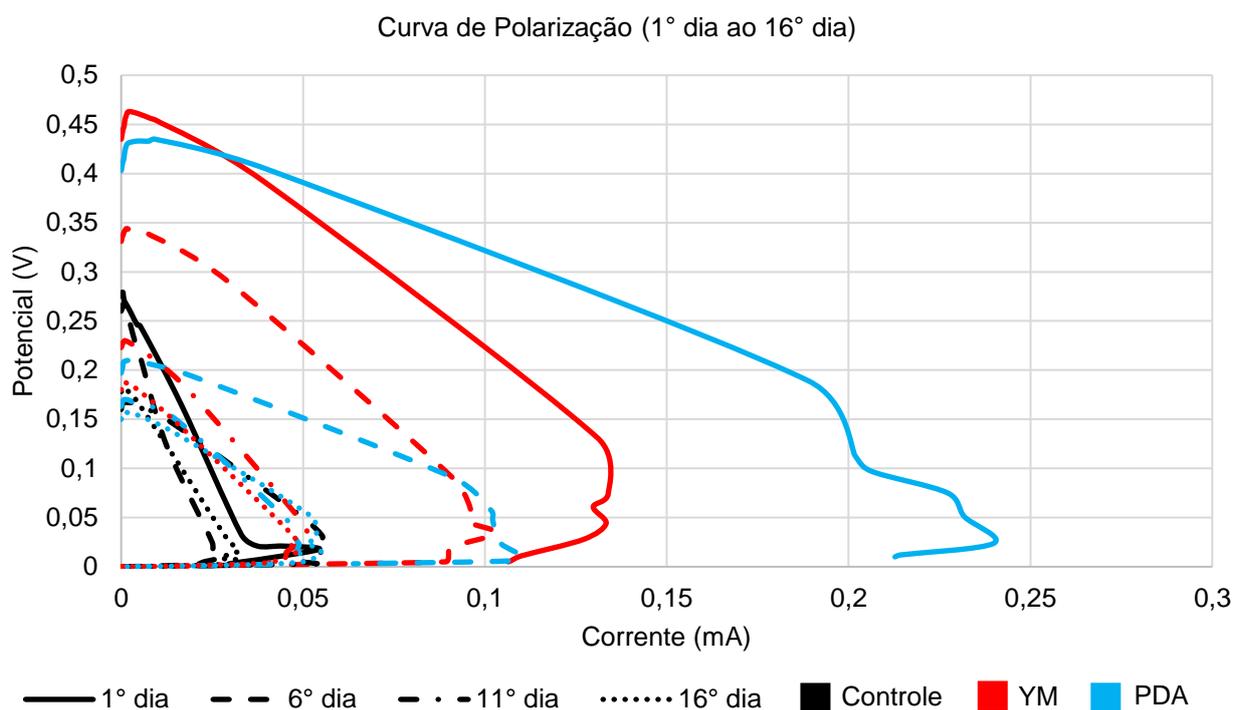


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de polarização apresentam-se próximas quanto aos valores mensurados, com potenciais de circuito aberto próximos a 0,18 V e 0,05 mA de corrente máxima no YM e PDA e de 0,03 mA no Controle.

Na Figura 21, apresentam-se as curvas de potência medidas ao longo dos 16 dias de experimento.

Figura 21: Curvas de polarização medidas nos 16 dias de experimento em bancada

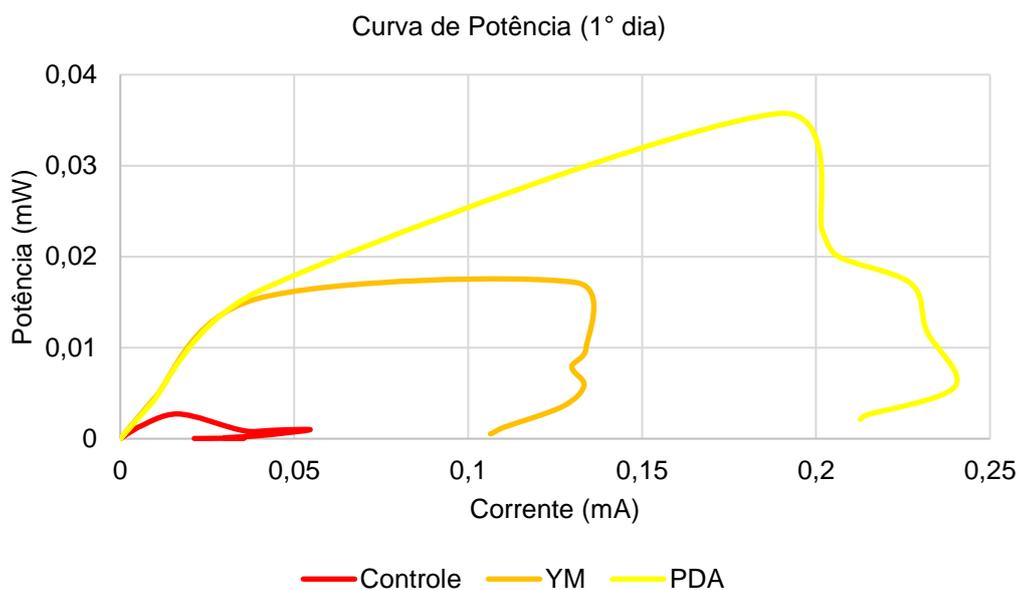


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de polarização, ao longo dos 16 dias de experimento em bancada apresentaram quedas mais suaves em relação à curva de PDA nos primeiros dias, enquanto as curvas de YM nos primeiros dias diminuíram de forma mais rápida. Em contrapartida, os valores de potenciais máximos mensurados foram maiores no YM, com valor de 0,463 V comparado a 0,435 V o PDA. Já as curvas de polarização referentes ao bioânodo sem tratamento (Controle) tiveram uma maior constância de medições, de modo que as mesmas mantiveram valores de potenciais de circuito aberto próximos a 0,2 V ao longo dos 16 dias de experimento.

Na Figura 22, apresentam-se as curvas de potência medidas no 1º dia.

Figura 22: Curvas de potência medidas no 1º dia de experimento em bancada

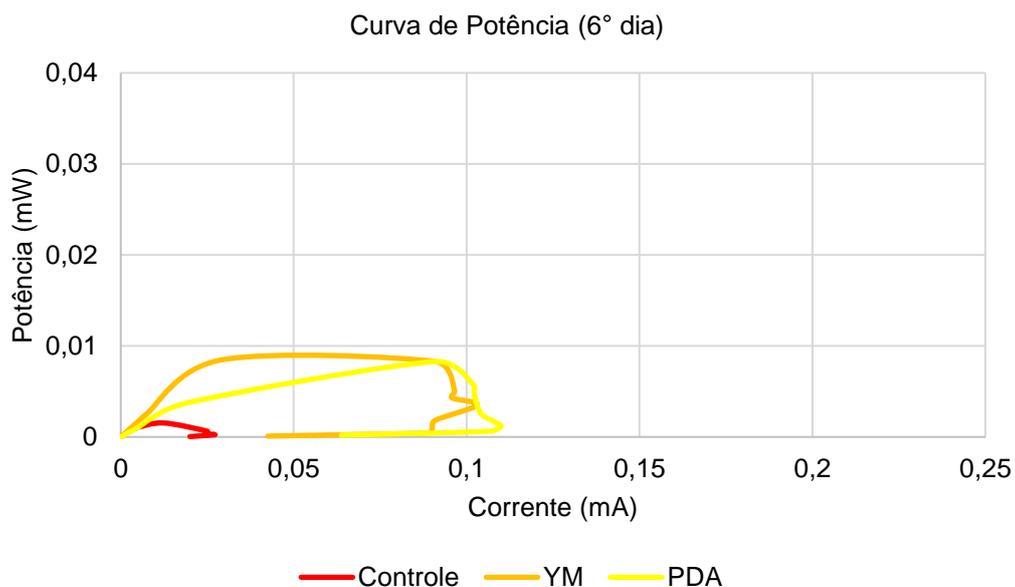


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de potência máximos atingidos pelo PDA foram próximos a 0,035 mW em comparação com 0,018 mW do YM e 0,003 mW do Controle.

Na Figura 23, apresentam-se as curvas de potência medidas no 6º dia.

Figura 23: Curvas de potência medidas no 6º dia de experimento em bancada

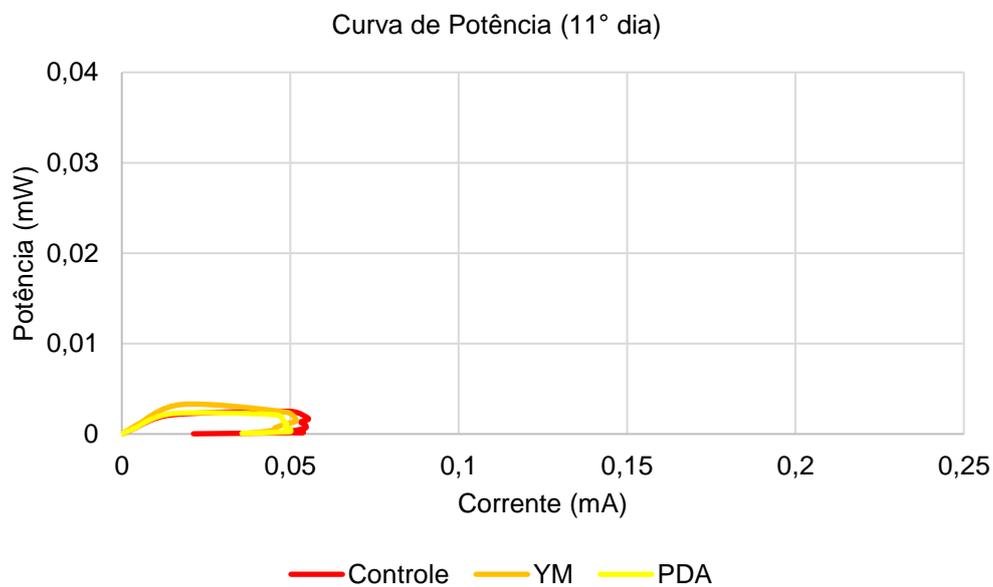


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de potência máximos atingidos pelo PDA foram próximos a 0,008 mW em comparação com 0,08 mW do YM e 0,0025 mW do Controle.

Na Figura 24, apresentam-se as curvas de potência medidas no 11° dia.

Figura 24: Curvas de potência medidas no 11° dia de experimento em bancada

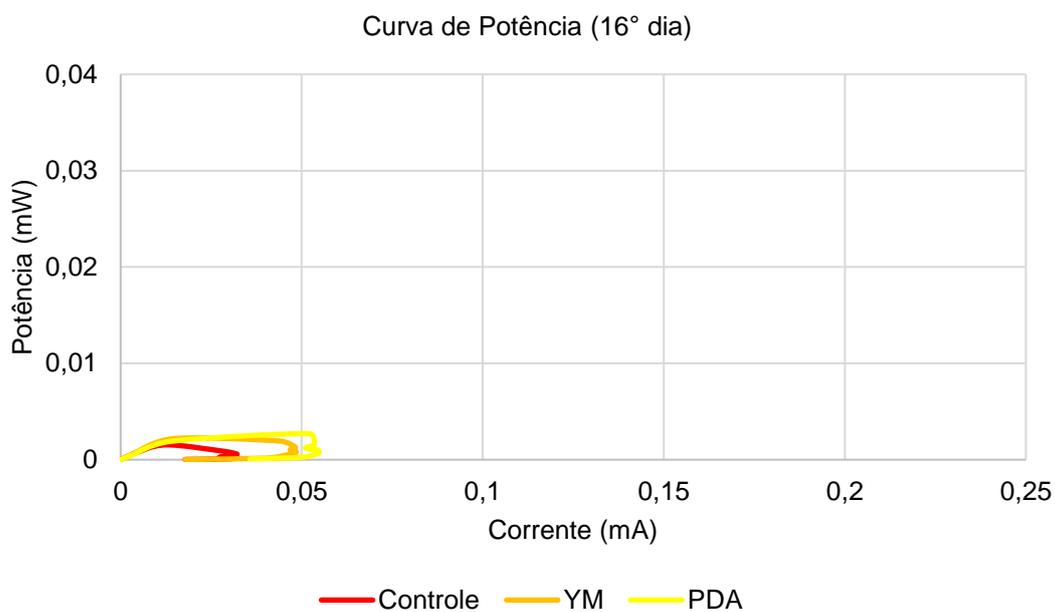


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de potência máximos atingidos foram próximos nos três experimentos (Controle, YM e PDA), atingindo valores próximos de 0,002 mW.

Na Figura 25, apresentam-se as curvas de potência medidas no 16° dia.

Figura 25: Curvas de potência medidas no 16º dia de experimento em bancada

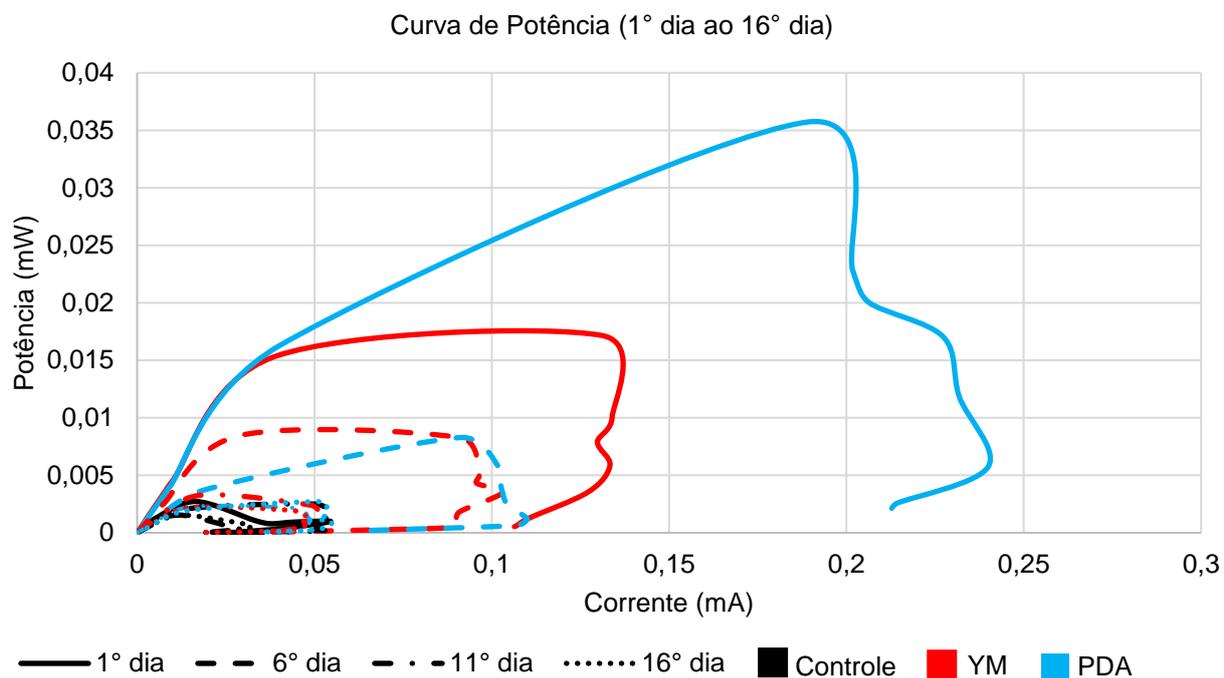


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de potência máximos atingidos mantiveram-se estáveis em relação ao 11º dia de medições, de modo que os valores mensurados em relação ao experimento de Controle, YM e PDA foram próximos entre si, com valores atingindo 0,0015 mW.

Na Figura 26, apresentam-se as curvas de potência medidas ao longo dos 16 dias de experimento.

Figura 26: Curvas de potência medidas nos 16 dias de experimento em bancada

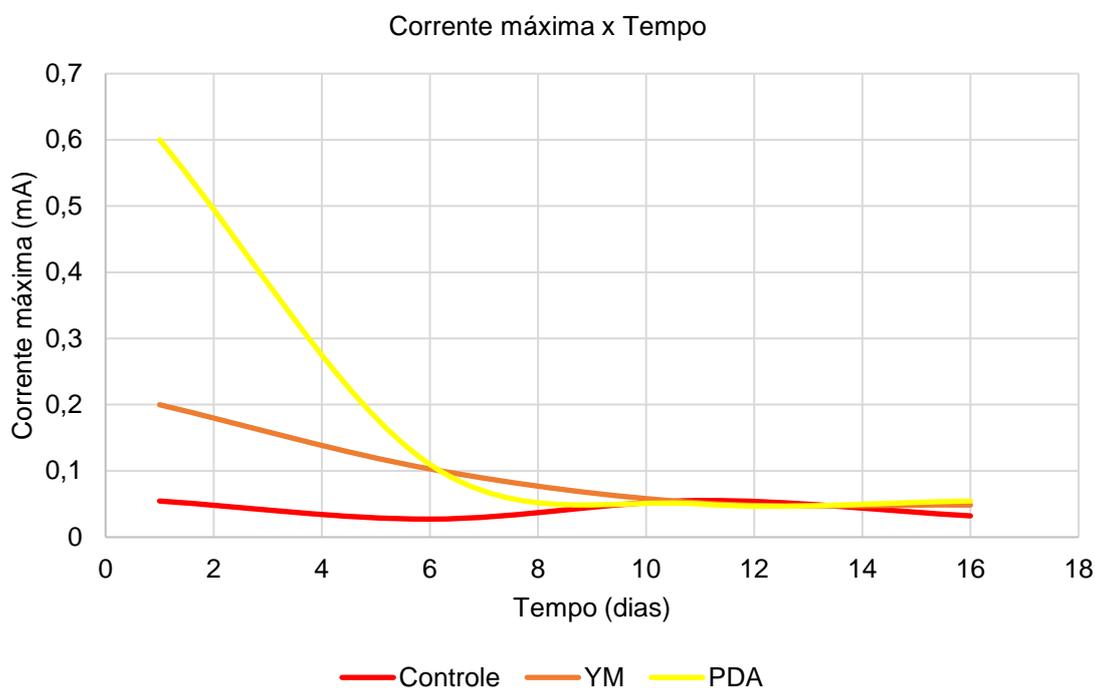


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de potência apresentaram mesmo comportamento que as curvas de polarização, de modo que os valores de potência máximos atingidos caíram de 0,035 mW no 1° dia em relação ao PDA, 0,08 mW no 6° dia em relação ao YM, 0,002 mW no 11° dia em relação aos três experimentos (Controle, YM e PDA) e 0,0015 mW em relação aos três experimentos.

Curvas de corrente máxima por tempo foram mensuradas ao longo dos 16 dias de experimento e plotadas na Figura 27, cada qual em relação a um tratamento do bioânodo, de Controle, YM e PDA.

Figura 27: Curva de corrente máxima por tempo, ao longo dos 16 dias de medições em laboratório, em relação aos bioânodos de Controle, YM e PDA

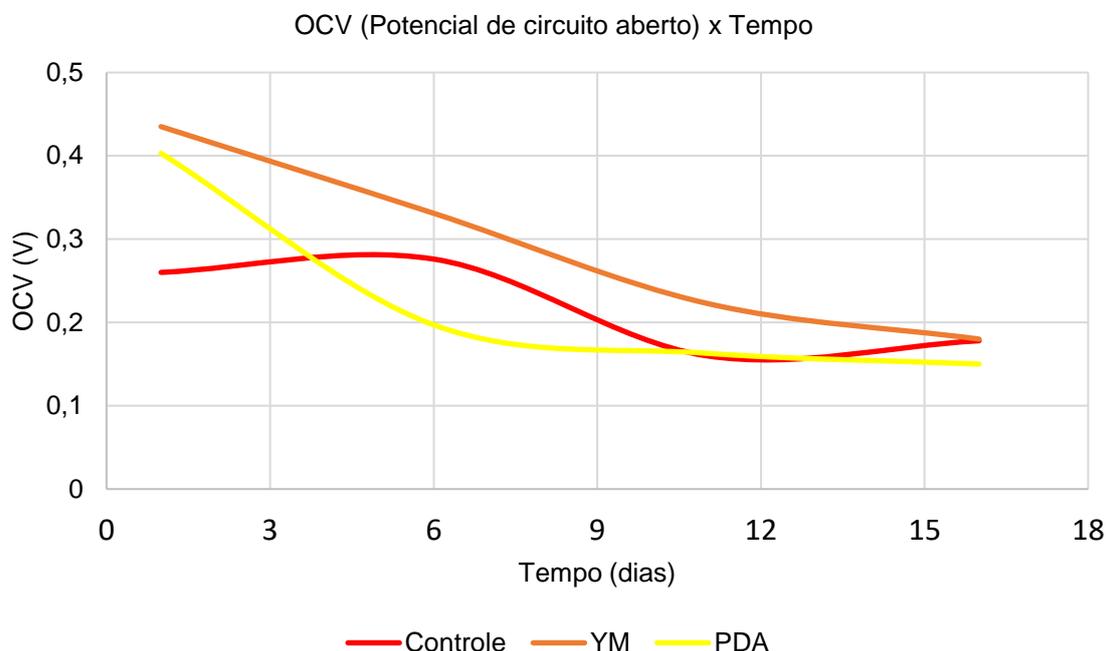


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de corrente máxima atingidos, em relação ao bioânodo de Controle, foram próximos a 0,05 mA, mantendo-se estável ao longo dos 16 dias de experimento. Os valores de corrente máxima atingidos, em relação ao bioânodo de YM, foram de 0,2 mA no 1º dia, caindo para 0,1 mA no 6º dia e ficando estável em 0,05 mA a partir do 10º dia de experimento. Os valores de corrente máxima atingidos, em relação ao bioânodo de PDA, foram de 0,6 mA no 1º dia, caindo para 0,2 mA no 5º dia e ficando estável em 0,05 mA a partir do 8º dia de experimento.

Curvas de potenciais de circuito aberto por tempo foram mensuradas ao longo dos 16 dias de experimento e plotadas na Figura 28, cada qual em relação a um tratamento do bioânodo, de Controle, YM e PDA.

Figura 28: Curva de OCV (Potencial de circuito aberto) por tempo, ao longo dos 16 dias de medições em laboratório, em relação aos bioânodos de Controle, YM e PDA



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de potenciais de circuito aberto mensurados em relação ao tratamento de Controle foram próximos de 0,25 V no 6º dia e de 0,18 V a partir do 11º dia de experimento. Os valores de potenciais de circuito aberto mensurados em relação ao tratamento de YM tiveram uma queda linear ao longo dos 16 dias de experimento, atingindo o valor máximo de 0,42 V no 1º dia e valor mínimo de 0,19 V no 16º dia de experimento em bancada. Nos 6 primeiros dias de experimento, ocorreu uma queda nos valores do PDA com valor máximo atingido de 0,4 V no 1º dia e manteve-se estável em 0,18 V a partir do 7º dia de experimento.

4.3. Resultados obtidos com aplicação de biocélula a combustível microbiana acoplada ao sensor no rio Paranapanema

Após imersão dos bioânodos sob sedimento do rio Paranapanema, os valores de potenciais medidos variaram em torno de 90 mV a 115 mV, com os oito pares de cátodos e bioânodos em utilização. Em segundo experimento,

utilizou-se apenas um cátodo e oito bioânodos. Os valores de potenciais mensurados em segundo experimento não variaram em relação ao primeiro experimento, atingindo a faixa de 90 mV a 115 mV. Notou-se que, após retirada parcial dos bioânodos do sedimento, os valores de potencial atingiram 30 mV e após retirada total dos bioânodos do sedimento, os valores de potencial caíram para 0 mV. Este fato deve-se ao tempo de exposição dos bioânodos ao sedimento com microrganismos, assim como visto nos experimentos em laboratório. Os bioânodos não tiveram tempo suficiente de exposição ao sedimento, de forma que o intervalo de tempo aplicado não foi o suficiente para uma melhor agregação dos microrganismos. Experimentos de construção de biocélulas a combustível microbianas como realizado neste trabalho apresentam-se como pioneiros na região de Avaré, de modo que futuros experimentos, caracterizações e demais experimentos realizados no setor eletroquímico, possam dar continuidade a este ramo promissor. Durante a aplicação da biocélula no rio Paranapanema, a temperatura do local estava baixa, de modo que esta temperatura tende a interferir no metabolismo dos microrganismos.

5 CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados sem tratamento de bioânodo, as curvas de polarização caíram ao longo do 1º dia, 5º dia e 10º, de modo que os valores de Potencial iniciais (Potenciais de circuito aberto) diminuíram de 0,5 V no 1º dia, para 0,2 V no 5º dia e 0,1 V no 10º dia e os valores de corrente passaram de 0,47 mA no 1º dia para 0,5 mA no 5º dia e 0,16 mA no 10º dia.

Após adição do acetato, os valores de Potenciais de circuito aberto aumentaram de 0,2 V no 22º dia e 0,25 V no dia 28º dia para 0,5 V no 36º dia de experimento. Os valores de corrente medidos aumentaram de 0,22 mA no 22º para 0,25 mA no 28º dia e 0,3 mA no 36º dia.

As curvas de potência apresentaram mesmo comportamento que as curvas de polarização, de modo que os valores de potência máximos atingidos caíram de 0,068 mW no 1º dia para 0,045 mW no 5º dia e 0,005 mW no 10º dia ao longo do período anterior à adição de Acetato e voltaram a aumentar de 0,015

mW no 22° dia para 0,018 mW no 28° e 0,037 mW no 36° dia pós adição da matéria orgânica no meio.

Em relação aos experimentos com tratamento de bioânodo, as curvas de polarização, ao longo dos 16 dias de experimento, apresentaram quedas mais suaves em relação à curva de PDA nos primeiros dias, enquanto as curvas de YM nos primeiros dias diminuíram de forma mais rápida. Em contrapartida, os valores de potenciais máximos mensurados foram maiores no YM, com valor de 0,463 V comparado a 0,435 V o PDA.

As curvas de polarização referentes ao bioânodo sem tratamento (Controle) mantiveram valores de potenciais de circuito aberto próximos a 0,2 V ao longo dos 16 dias de experimento.

Os valores de potência máximos atingidos caíram de 0,035 mW no 1° dia em relação ao PDA, 0,08 mW no 6° dia em relação ao YM, 0,002 mW no 11° dia em relação aos três experimentos (Controle, YM e PDA) e 0,0015 mW em relação aos três experimentos.

Os valores de corrente máxima atingidos, em relação ao bioânodo de Controle, foram próximos a 0,05 mA ao longo dos 16 dias de experimento. Em relação ao bioânodo de YM, foram de 0,2 mA no 1° dia, caindo para 0,1 mA no 6° dia e ficando estável em 0,05 mA a partir do 10° dia de experimento. Em relação ao bioânodo de PDA, foram de 0,6 mA no 1° dia, caindo para 0,2 mA no 5° dia e ficando estável em 0,05 mA a partir do 8° dia de experimento.

Após imersão dos bioânodos sob sedimento do rio Paranapanema, os valores de potenciais medidos variaram em torno de 90 mV a 115 mV, com os oito pares de cátodos e bioânodos em utilização. Em segundo experimento, os valores de potencial atingiram 30 mV e após retirada total dos bioânodos do sedimento, os valores de potencial caíram para 0 mV.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Em relação a perspectivas futuras para o avanço no estudo de biocélulas a combustível, dando continuidade ao trabalho aqui apresentado, âmbitos como melhores fixações dos cátodos e estudos de exposição microbiológica dos bioânodos apresentam-se como propostas. Uma fixação mais adequada em relação ao projeto, principalmente em relação aos cátodos podem ser realizados. Assim como estudos sobre o tempo de exposição dos bioânodos ao sedimento e fixação dos microrganismos nos tecidos de carbono apresentam-se também como futuras proposições de estudo e pesquisa. Mapeamento microbiológico do sedimento e a população ali inserida pode ser alvo de estudo para melhor funcionamento e maiores produções de corrente e tensão no projeto, assim como melhoramento genético das bactérias intermediadoras.

REFERÊNCIAS

ABRAMOVAY, R. Inovações para que democratize o acesso à energia, sem ampliar as emissões. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. XVII, n. 3, p. 1-18, 2014.

AGOSTINHO, S. M. L.; JAIMES, R. F. V. V.; BARBOSA, L. G. N.; O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto?. **INTERCORR 2010**, Fortaleza, 2010.

BASCHUK, J.J.; LI, X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Energy Research**, v. 25, n. 8, p. 695-713, 2001.

BOGAERT, G.V.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN, K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1533-1543, 2010.

CEMIG. Veja como funciona e quais aplicações da célula a combustível de hidrogênio. 2020. Disponível em: < <https://www.cemig.com.br/usina-do-conhecimento/veja-como-funciona-e-quais-aplicacoes-da-celula-a-combustivel-de-hidrogenio/>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2022.

CHAUDHURI, S.K.; LOVLEY, D.R. Electricity production by Direct Oxidation of Glucose in Mediatorless Microbial Fuel Cells, **Nature Biotechnology**, v. 21, p. 1229-1232, 2003.

CINICIATO, G.P.M.K; Desenvolvimento de biocélulas a combustível de glicose/oxigênio em microfluídica, Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2013.

DAVIS, F.D.; HIGSON, S.P.J. Biofuel cells – Recent advances and applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 7, p. 1224-1235, 2007.

DOMINGUES, P.C.; Brasil é referência no campo da energia limpa e renovável. **Gov.br**, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/10/brasil-e-referencia-no-campo-da-energia-limpa-e-renovavel>>. Acesso em 07 de fevereiro de 2022.

DU Z.; LI, H.; GU, T., A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 5, p. 464-482, 2007.

JANG, J.K.; PHAM, T.H.; CHANG, I.S.; KANG, K.H.; MOON, H.; CHO, K.S.; KIM, B.H. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1007-1012, 2004.

KIM, H.J.; PARK, H.S.; HYUN, M.S.; CHANG, I.S.; KIM, M.; KIM, B.H. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.30, n. 2, p. 145-152, 2002.

LAPINSONNIERE, L.; PICOT, M.; BARRIERE, F. Enzymatic versus Microbial Bio-Catalyzed Electrodes in Bio-Electrochemical Systems. **ChemSusChem**, v. 5, p. 995-1005, 2012.

LEHNEN, D.R; Desenvolvimento de células de combustível microbianas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **Programa de Pós-graduação em química**, Porto Alegre, p. 28-36, 2014.

LOGAN, B.E. 2009. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. **Nature Reviews Microbiology**, v. 7, p. 375-381, 2009.

MARSILI, E.; BARON, D.B.; SHIKHARE, I.D.; COURSOLED.; GRALNICKJ.A.; BOND, D.R. Shewanella secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 10, p. 3968-3973, 2008.

MEHTA, V.; COOPER, J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Journal of Power Sources**, v. 114, n. 1, p. 32-53, 2003.

NEVIN, K.P.; RICHTER, H.; COVALLA, S.F.; JOHNSON, J.P.; WOODARD, T.L.; ORLOFF, A.L.; JIA, H.; ZHANG, M.; LOVLEY, D.R. Power output and coulombic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells, **Environmental Microbiology**, v.10, n. 10, p. 2505-2514, 2008.

NOUEL, K.M.; FEDKIW, P.S; PANT, D. Naion®-based composite polymer electrolyte membranes. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 16-17, p. 2381-2387, 1998.

PASSOS, V.F.; NETO, S.A.; ANDRADE, A.R.; REGINATTO, V. Energy generation in a Microbial Fuel Cell using anaerobic sludge from a wastewater treatment plant. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 5, p. 424-428, 2016.

RACHINSKI, S.; CARUBELLI, A.; MANGONI, A. P.; MANGRICH, A. S. Pilhas de combustíveis microbianas utilizadas na produção de eletricidade a partir de rejeitos orgânicos: uma perspectiva do futuro. **Quim. Nova**, v. 33, n. 8, p. 1773-1778, 2010.

REIMERS, C.E.; TENDER, L.M.; FERTIG, S.; WANG, W. Harnesting energy from the marine sedimentwater interface. **Envieronmental Science and Technology**, v. 32, n. 1, p. 192-195, 2001.

SANTORO, C.; IEROPOULOS, I.; GREENMAN, J.; CRISTIANI, P.; VADAS, T.; MACKAY, A.; LI, B. Current generation in membraneless single chamber microbial fuel cells (MFCs) treating urine, **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 190-196, 2013.

SHEN, H.; YONG, X.; CHEN, Y.; LIAO, Z.; SI, R.; ZHOU, J.; WANG, S.; YONG, Y.; OUYANG, P.; ZHENG, T. Enhanced bioelectricity generation by improving pyocyanin production and membrane permeability through sophorolipid addition in *Pseudomonas aeruginosa*-inoculated microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 490-494, 2014.

SNELGROVE, P.V.R.; SMITH, C.R. A riot of species in an environmental calm: The paradox of the species-rich deep-sea floor. **Oceanography and Marine biology**, v. 40, p. 311-342, 2002.

SUND, C.J.; MCMASTERS, S.; CRITTENDEN, S.R.; HARRELL, L.E. Effect of electron mediators on current generation and fermentation in microbial fuel cell. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, n. 3, p. 561-568, 2007.

TENDER, L.M.; REIMERS, C.E.; STECHER III, H.A.; HOLMES, D.E.; BOND, D.R.; LOWY, D.A.; STEPHANIE, K.P.; FERTIG, J.; LOVLEY, D.R. Harnessing microbially generated power on the seafloor, **Nature Biotechnology**, v. 20, p. 821-825, 2002.

TENDER, L.M.; GRAY, S.A.; GROVEMAN, E.; LOWY, D.A.; KAUFFMAN, P.; MELHADO, J.; TYCE, R.C.; FLYNN, D.; PETRECCA, R.; DOBARRO, J. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy, **Journal of Power Sources**, v. 179, p. 571-575, 2008.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível – uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-272, 1989.

TSUCHIYA, H.; KOBAYASHI, O. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 10, p. 985-990, 2004.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Institut für Chemische Technologie**, 1999.