

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**LUÍS ALBERTO SCHWIND PEDROSO STUSSI DA SILVA PEREIRA**

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL  
MICROBIANA COM CULTURA AUXILIAR DE *LACTOBACILLUS CASEI***

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**LUÍS ALBERTO SCHWIND PEDROSO STUSSI DA SILVA PEREIRA**

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL  
MICROBIANA COM CULTURA AUXILIAR DE *LACTOBACILLUS CASEI***

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica. Especialidade: Ciências Térmicas.

Ricardo Alan Verdú Ramos  
**Orientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P436a      Pereira, Luís Alberto Schwind Pedroso Stussi da Silva.  
Análise dos parâmetros de influência em célula combustível microbiana com cultura auxiliar de *Lactobacillus casei* / Luís Alberto Schwind Pedroso Stussi da Silva Pereira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022  
186 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências Térmicas, 2022

Orientador: Ricardo Alan Verdú Ramos  
Inclui bibliografia

1. Célula combustível microbiana. 2. Célula combustível microbiana de respiração de ar. 3. *Lactobacillus casei*.

  
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção  
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação  
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação  
CIB/3 - 9999

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA TESE: ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA EM CÉLULA COMBUSTÍVEL MICROBIANA COM CULTURA AUXILIAR DE LACTOBACILLUS CASEI**

---

**AUTOR: LUIS ALBERTO SCHWIND PEDROSO STUSSI DA SILVA PEREIRA**

**ORIENTADOR: RICARDO ALAN VERDÚ RAMOS**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em ENGENHARIA MECÂNICA, área: Ciências Térmicas pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. RICARDO ALAN VERDÚ RAMOS (Participação Presencial)  
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. LEANDRO OLIVEIRA SALVIANO (Participação Presencial)  
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. JOÃO BATISTA CAMPOS SILVA (Participação Presencial)  
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA (Participação Virtual)  
Departamento de Química e Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP

Prof. Dr. MAURO CONTI PEREIRA (Participação Virtual)  
Departamento de Engenharia Elétrica / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul - IFMS

Ilha Solteira, 30 de março de 2022.

**RICARDO ALAN  
VERDU  
RAMOS:07370573869**

Assinado de forma digital por  
RICARDO ALAN VERDU  
RAMOS:07370573869  
Dados: 2022.03.30 12:02:11  
-03'00'

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que de alguma forma me ajudaram ao longo da minha vida acadêmica e estimularam meu interesse na ciência, em especial ao meu avô Jano Pedroso Stussi (*in memoriam*), ao meu pai Luís Alberto da Silva Pereira e a minha mãe Jane Schwind Pedroso Stussi (*in memoriam*).

Dedico também aos meus orientadores na graduação (Prof. Dr. Mauro Conti Pereira) e na pós-graduação (Prof. Dr. Ricardo Alan Verdú Ramos) que me auxiliaram na criação do meu estilo de trabalho, servindo muitas vezes como inspiração, outras vezes como protetores em situações conflituosas e, principalmente, me apoiando em alguns dos momentos mais difíceis da minha vida, no falecimento da minha mãe, e em minha crise depressiva.

## **AGRADECIMENTOS**

Eu agradeço à minha irmã Verônica Schwind Pedroso Stussi da Silva Pereira e à minha esposa Bruna Viana Ito por sempre me apoiarem em meu doutorado, corrigindo minha tese, lendo com atenção minhas explicações e muitas vezes tendo paciência com meu mau humor e frustrações.

Ao meu pai Luis Alberto da Silva Pereira por me sustentar e me apoiar, mesmo em momentos de dificuldade financeira, se sacrificando ou se privando de conforto, para eu poder concluir o doutorado.

Aos meus amigos Igor Seicho Kiyomura, Raphael Ceni Gomes e Luis Henrique Corbelino, por me encorajarem a escrever meu trabalho e não desanimar com frustrações e dificuldades.

Aos meus professores Ricardo Alan Verdú Ramos, Mauro Conti Pereira, Emanuel da Rocha Woiski, Marnei Cereda e Edson dos Santos, pelos conselhos, dicas e ensinamentos que me foram úteis para a criação deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos que compartilharam conhecimento e técnicas úteis na criação do presente trabalho, Thais dos Santos de Almeida, Robinson Gerardo Trindade Portinha Erazo, Lucas Mendes Scarpin, Luis Henrique Godói e Ricardo Quiroz.

Aos meus demais colegas e amigos que de alguma forma me deram ou espaço, ou tempo, ou equipamentos ou recursos, para que eu pudesse terminar o doutorado. Fabiano Nagamatsu, Edvaldo Silva de Araújo (Quati), Diego Roque, Igor Seicho Kiyomura e Rafael Vanin.

## RESUMO

As Células Combustíveis Microbianas têm mostrado versatilidade, simplicidade e boa eficiência de Coulomb na conversão bioeletroquímica da matéria orgânica, no entanto sua instabilidade biológica e sensibilidade ainda são problemas que restringem seu uso como fonte confiável de energia limpa e renovável. O presente trabalho apresenta vários estudos que visam a compreensão dos parâmetros que interferem no desempenho e estabilidade das Células Combustíveis Microbianas utilizando como cultura auxiliar *Lactobacillus Casei* com a finalidade de aumentar sua robustez e densidade de potência. Os resultados apontam para a melhora da extração de corrente, em relação aos encontrados nas literaturas pesquisadas, mostrando ser uma opção para o tratamento de resíduos de queijarias.

**Palavras-chave:** célula combustível microbiana; célula combustível microbiana de respiração de ar; *Lactobacillus Casei*.

## **ABSTRACT**

*Microbial Fuel Cell (MFC) has been shown a versatile, simplicity and good Columbic efficiency at the bioelectrochemical conversion of organic matter. However, its biological instability and sensibility restricts its use as a reliable clean energy source. The present work shows many studies that aim to better understand the parameters that influence the performance and the stability of MFC with auxiliar Lactobacillus Casei culture, aiming robustness and power density. The results point to an improvement of current extraction, compared to the reviewed literature, becoming an alternative to treating cheese mills waste water.*

**Keywords:** *microbial fuel cell; air breathing microbial fuel cell; Lactobacillus Casei.*



## ÍNDICE DE FIGURAS

|                  |                                                                                                                                    |    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b>  | - Esquema genérico de uma célula combustível microbiana.....                                                                       | 24 |
| <b>Figura 2</b>  | - Foto de uma célula combustível microbiana do tipo <i>air breathing</i> .....                                                     | 25 |
| <b>Figura 3</b>  | - Esquema bioquímico simplificado da célula combustível microbiana.....                                                            | 26 |
| <b>Figura 4</b>  | - Configuração de separadores de membrana.....                                                                                     | 27 |
| <b>Figura 5</b>  | - Figura esquematizando os quatro tipos principais de MFCs .....                                                                   | 28 |
| <b>Figura 6</b>  | - Representação esquemática de uma MFC do tipo ABFC .....                                                                          | 29 |
| <b>Figura 7</b>  | - Esquema comparativo entre uma MFC com membrana e MLFC .....                                                                      | 30 |
| <b>Figura 8</b>  | - Esquema de uma PMFC .....                                                                                                        | 31 |
| <b>Figura 9</b>  | - Gráfico das publicações sobre MFC no tempo .....                                                                                 | 32 |
| <b>Figura 10</b> | - Sistema de conversão e filtros passivos ligados a MFC .....                                                                      | 34 |
| <b>Figura 11</b> | - Esquema bioquímico de troca eletrônica com o anodo .....                                                                         | 35 |
| <b>Figura 12</b> | - Esquema bioquímico de formação de íons .....                                                                                     | 36 |
| <b>Figura 13</b> | - Diagrama bioquímico da conversão do substrato em eletricidade.....                                                               | 36 |
| <b>Figura 14</b> | - Fluidos da câmara do cátodo com partículas oxidadas de eletrodo.....                                                             | 38 |
| <b>Figura 15</b> | - Diagrama de inibição do metabolismo celular.....                                                                                 | 39 |
| <b>Figura 16</b> | - Diagrama de povoamento do sistema pela temperatura.....                                                                          | 41 |
| <b>Figura 17</b> | - Diagrama de um <i>Lab Chip</i> .....                                                                                             | 44 |
| <b>Figura 18</b> | - Imagens dos diferentes tipos de materiais para fabricação dos eletrodos....                                                      | 47 |
| <b>Figura 19</b> | - Foto e micrografia por MEV de eletrodos de malha de carbono.....                                                                 | 48 |
| <b>Figura 20</b> | - Montagem de uma MFC em um <i>Lab Chip</i> .....                                                                                  | 49 |
| <b>Figura 21</b> | - Micrografia ótica mostrando o crescimento de células em uma MFC.....                                                             | 50 |
| <b>Figura 22</b> | - Diagrama de dopagem de um eletrodo com camada biocompatível.....                                                                 | 52 |
| <b>Figura 23</b> | - Micrografia de eletrodo tratado para biocompatibilidade.....                                                                     | 53 |
| <b>Figura 24</b> | - Esquema de tratamento para ser usado como bioeletrodo.....                                                                       | 54 |
| <b>Figura 25</b> | - Esquema de pinos de um amplificador operacional de propósito geral.....                                                          | 61 |
| <b>Figura 26</b> | - Esquema elétrico de um OpAmps na configuração inversora.....                                                                     | 62 |
| <b>Figura 27</b> | - Esquema elétrico de um OpAmps na configuração somadora.....                                                                      | 62 |
| <b>Figura 28</b> | - Esquema elétrico de um OpAmps na configuração subtratora.....                                                                    | 63 |
| <b>Figura 29</b> | - Comparação gráfica entre o sinal original, o sinal convertido para digital e o erro associado à conversão analógica/digital..... | 64 |
| <b>Figura 30</b> | - Fluxograma do sinal em um conversor analógico/digital do tipo aproximação sucessiva e simbologia.....                            | 65 |
| <b>Figura 31</b> | - Fluxograma do sinal em um conversor analógico/digital do tipo delta sigma e simbologia.....                                      | 65 |

|                  |                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 32</b> | - Exemplo de filtro ativo utilizando Amplificador operacional .....                                                                                                                                      | 66 |
| <b>Figura 33</b> | - Gráfico dos sinais dos quatro tipos básicos de filtro.....                                                                                                                                             | 67 |
| <b>Figura 34</b> | - Foto da MFC de membrana salina usada no experimento.....                                                                                                                                               | 72 |
| <b>Figura 35</b> | - Tensão da MFC de membrana salina.....                                                                                                                                                                  | 73 |
| <b>Figura 36</b> | - Foto da MFC de membrana salina após a degradação da membrana.....                                                                                                                                      | 74 |
| <b>Figura 37</b> | - Foto da MFC <i>size selective separator</i> usada no experimento.....                                                                                                                                  | 74 |
| <b>Figura 38</b> | - Foto da montagem de experimento com MFC de membrana porosa.....                                                                                                                                        | 75 |
| <b>Figura 39</b> | - Geração de tensão pelo tempo da célula combustível de membrana porosa.....                                                                                                                             | 76 |
| <b>Figura 40</b> | - Relação luminosidade corrente da MFC <i>size selective separator</i> .....                                                                                                                             | 77 |
| <b>Figura 41</b> | - Relação corrente e luminosidade da MFC <i>size selective separator</i> .....                                                                                                                           | 78 |
| <b>Figura 42</b> | - Foto das colônias de células selvagens e microalgas clorela.....                                                                                                                                       | 78 |
| <b>Figura 43</b> | - Diagrama esquemático do experimento.....                                                                                                                                                               | 80 |
| <b>Figura 44</b> | - Foto da ligação dos eletrodos e do resistor para consumo da corrente.....                                                                                                                              | 81 |
| <b>Figura 45</b> | - Geração média de corrente da MFC do tipo <i>size selective separator</i> usada no experimento.....                                                                                                     | 84 |
| <b>Figura 46</b> | - Diagrama esquemático do circuito de acionamento de potência isolado por opto acopladores.....                                                                                                          | 86 |
| <b>Figura 47</b> | - Diagrama esquemático do circuito de acionamento de potência isolado por opto acopladores, opto TRIAC e conexões externas.....                                                                          | 87 |
| <b>Figura 48</b> | - Diagrama esquemático do circuito de condicionamento de sinal do experimento da tensão da célula Combustível, da temperatura e da luminosidade, circuito de conversão CA/CC e alimentação de sinal..... | 87 |
| <b>Figura 49</b> | - Diagrama esquemático do circuito condicionador do experimento.....                                                                                                                                     | 88 |
| <b>Figura 50</b> | - Protótipo do circuito condicionador do experimento.....                                                                                                                                                | 88 |
| <b>Figura 51</b> | - Diagrama esquemático do gerador de tensão negativa.....                                                                                                                                                | 89 |
| <b>Figura 52</b> | - Foto da versão final da placa de comando da MFC.....                                                                                                                                                   | 90 |
| <b>Figura 53</b> | - Montagem e ligação do Variac relacionado ao transformador de alta tensão.                                                                                                                              | 92 |
| <b>Figura 54</b> | - Ponte de diodos e capacitor para reificação de tensão e redução de flutuação.....                                                                                                                      | 93 |
| <b>Figura 55</b> | - Foto da câmara de vácuo do dispositivo de metal <i>sputtering</i> .....                                                                                                                                | 94 |
| <b>Figura 56</b> | - Foto de placa inferior do dispositivo de metal <i>sputtering</i> .....                                                                                                                                 | 95 |
| <b>Figura 57</b> | - Esquema da montagem do equipamento de metal <i>sputtering</i> .....                                                                                                                                    | 96 |
| <b>Figura 58</b> | - Disposição dos componentes fixados em chapa de aço e devidamente aterrados.....                                                                                                                        | 97 |
| <b>Figura 59</b> | - Foto do dispositivo de deposição física de metal por <i>sputtering</i> .....                                                                                                                           | 97 |

|                  |                                                                                                                                                                 |     |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 60</b> | - Foto do corte da câmara de vidro utilizando material combustível.....                                                                                         | 98  |
| <b>Figura 61</b> | - Foto do corte da câmara de vidro utilizando disco de corte diamantado submerso em água.....                                                                   | 99  |
| <b>Figura 62</b> | - Equipamento de corte de vidro submerso.....                                                                                                                   | 100 |
| <b>Figura 63</b> | - Placa de circuito impresso contendo o driver de potência do equipamento de corte de vidro submerso.....                                                       | 100 |
| <b>Figura 64</b> | - Peças da fixação e o carro do <i>driver</i> linear.....                                                                                                       | 101 |
| <b>Figura 65</b> | - Dupla fixação da micro retífica no <i>driver</i> linear.....                                                                                                  | 102 |
| <b>Figura 66</b> | - Cama de fixação do recipiente de vidro e o resultado do corte.....                                                                                            | 103 |
| <b>Figura 67</b> | - Defeitos ocasionados por contaminantes abrasivos na membrana.....                                                                                             | 105 |
| <b>Figura 68</b> | - Defeitos ocasionados no processo de deposição de material.....                                                                                                | 106 |
| <b>Figura 69</b> | - Filme bacteriano formado no meio de cultura.....                                                                                                              | 107 |
| <b>Figura 70</b> | - Foto da impressão 3D da carcaça das MFCs.....                                                                                                                 | 108 |
| <b>Figura 71</b> | - Vista em perspectiva ortogonal da célula combustível confeccionada para experimento.....                                                                      | 108 |
| <b>Figura 72</b> | - Célula combustível montada cm membrana de alumínio.....                                                                                                       | 110 |
| <b>Figura 73</b> | - Foto do experimento da célula combustível montada com membrana de alumínio utilizando meio de cultura soro de leite bovino e <i>Lactobacillus Casei</i> ..... | 111 |
| <b>Figura 74</b> | - Foto do experimento da impressão 3D da carcaça das MFC.....                                                                                                   | 112 |
| <b>Figura 75</b> | - Foto da placa de suporte da membrana porosa com furos.....                                                                                                    | 114 |
| <b>Figura 76</b> | - Foto dos constituintes do sanduiche de camadas que constituem a membrana porosa.....                                                                          | 115 |
| <b>Figura 77</b> | - Foto da MFC montada com a placa de suporte e o conector de alumínio.....                                                                                      | 115 |
| <b>Figura 78</b> | - Foto da parte interna do recipiente de isopor e da disposição dos componentes.....                                                                            | 117 |
| <b>Figura 79</b> | - Foto do compressor e seu sistema de resfriamento.....                                                                                                         | 118 |
| <b>Figura 80</b> | - Foto das placas de comando e controle com suas respectivas ligações.....                                                                                      | 118 |
| <b>Figura 81</b> | - Foto do transformador e dos componentes de resfriamento das placas.....                                                                                       | 119 |
| <b>Figura 82</b> | - Foto do CY8CKIT-042 e sua respectiva ligação com o adaptador SD.....                                                                                          | 119 |
| <b>Figura 83</b> | - Foto do sistema para o experimento com a MFC de membrana porosa.....                                                                                          | 120 |
| <b>Figura 84</b> | - Foto do cultivo dos lactobacilos condicionados ao consumo de glicose.....                                                                                     | 121 |
| <b>Figura 85</b> | - Foto do aglomerado formado após 49 dias de cultivo das Geobactérias selvagens condicionados ao consumo da glicose.....                                        | 121 |

|                   |                                                                                                                               |     |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 86</b>  | - Foto da membrana no início dos experimentos e após dois meses de teste e uma contaminação de mofo no centro.....            | 122 |
| <b>Figura 87</b>  | - Micrografia óptica da superfície do eletrodo de grafite da MFC.....                                                         | 122 |
| <b>Figura 88</b>  | - Foto dos acessórios <i>Skin Heater</i> , transdutor LDR e NTC.....                                                          | 123 |
| <b>Figura 89</b>  | - Foto do teste de geração com substrato recém preparado .....                                                                | 123 |
| <b>Figura 90</b>  | - Foto da MFC piloto no período de pico de geração de tensão.....                                                             | 124 |
| <b>Figura 91</b>  | - Foto da MFC piloto no período de estabilização da tensão.....                                                               | 125 |
| <b>Figura 92</b>  | - Foto da MFC piloto contaminada com micro-organismos com colônias escuras.....                                               | 126 |
| <b>Figura 93</b>  | - Tensão residual do teste piloto, 5 dias após inserir água (Grupo Controle 1).....                                           | 127 |
| <b>Figura 94</b>  | - Tensão gerada do teste piloto, após a inserção de leite fermentado (Grupo Controle 2).....                                  | 128 |
| <b>Figura 95</b>  | - Tensão residual do teste piloto, 14 dias após inserir o leite fermentado, após a agitação da célula (Grupo Controle 2)..... | 129 |
| <b>Figura 96</b>  | - Tensão das MFCs com lâminas de alumínio (Grupo Controle 1).....                                                             | 130 |
| <b>Figura 97</b>  | - Tensão das MFCs, após a estabilização (Grupo Controle 1).....                                                               | 131 |
| <b>Figura 98</b>  | - Gráfico comparativo da tensão das MFCs com lâminas de alumínio analisadas separadamente (Grupo Controle 1).....             | 132 |
| <b>Figura 99</b>  | - Gráfico comparativo da tensão das MFCs com lâmina de alumínio analisadas separadamente (Grupo Controle 2).....              | 133 |
| <b>Figura 100</b> | - Gráfico comparativo da tensão das MFCs com lâmina de alumínio sem o aterramento (Grupo Controle 2).....                     | 134 |
| <b>Figura 101</b> | - Histograma da distribuição de tensão na MFC com 1 dia de testes (Grupo Controle 2).....                                     | 136 |
| <b>Figura 102</b> | - Histograma de distribuição de tensão na MFC com 2 dias de testes (Grupo Controle 2).....                                    | 136 |
| <b>Figura 103</b> | - Histograma da distribuição de tensão na MFC com 3 dias de testes (Grupo Controle 2).....                                    | 137 |
| <b>Figura 104</b> | - Histograma da distribuição de tensão na MFC com 4 dias de testes (Grupo Controle 2).....                                    | 137 |
| <b>Figura 105</b> | - Relação pressão-tensão na MFC com 1 dia de testes (Grupo Controle 2)...                                                     | 138 |
| <b>Figura 106</b> | - Relação pressão-tensão na MFC com 2 dias de testes (Grupo Controle 2).                                                      | 138 |
| <b>Figura 107</b> | - Relação de pressão-tensão na MFC com 3 dias de testes (Grupo Controle 2).....                                               | 139 |
| <b>Figura 108</b> | - Relação pressão-tensão na MFC com 4 dias de testes (Grupo Controle 2).                                                      | 140 |

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 109</b> - Relação temperatura-tensão na MFC com 4 dias de testes (Grupo Controle 2).....                                           | 140 |
| <b>Figura 110</b> - Histograma da distribuição de tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).....                                               | 141 |
| <b>Figura 111</b> - Relação temperatura-tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).....                                                         | 142 |
| <b>Figura 112</b> - Relação pressão-tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).....                                                             | 143 |
| <b>Figura 113</b> - Relação escuridão-tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).....                                                           | 144 |
| <b>Figura 114</b> - Corrente gerada nas células combustíveis entre os diferentes tipos de experimentos (Grupo Experimental).....             | 145 |
| <b>Figura 115</b> - Potência gerada nas células combustíveis entre os diversos tipos de experimentos (Grupo Experimental).....               | 146 |
| <b>Figura 116</b> - Tensão gerada nas células combustíveis entre os diversos tipos de experimentos (Grupo Experimental).....                 | 147 |
| <b>Figura 117</b> - Geração de corrente em relação a temperatura, pressão e tempo dos experimentos (Grupo Experimental).....                 | 147 |
| <b>Figura 118</b> - Tendência de estabilização da tensão no tempo, sob a influência da pressão e luminosidade (Grupo Experimental).....      | 148 |
| <b>Figura 119</b> - Potência gerada com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).....                                            | 149 |
| <b>Figura 120</b> - Corrente gerada com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).....                                            | 150 |
| <b>Figura 121</b> - Luminosidade exposta na MFC nos experimentos com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).....               | 151 |
| <b>Figura 122</b> - Pressão exposta na MFC nos experimentos com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).....                    | 152 |
| <b>Figura 123</b> - Tensão gerada com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).                                                  | 153 |
| <b>Figura 124</b> - Produção de corrente com a temperatura, luminosidade e pressão, desconsiderando o tempo (Grupo Experimental).....        | 154 |
| <b>Figura 125</b> - Geração de potência no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).....         | 155 |
| <b>Figura 126</b> - Geração potência no tempo entre as diferentes temperaturas com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental)..... | 156 |
| <b>Figura 127</b> - Geração corrente no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).....            | 157 |
| <b>Figura 128</b> - Geração corrente no tempo entre as diferentes temperaturas com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental)..... | 158 |

|                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 129</b> - Luminosidade exposta na MFC nos experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).....    | 159 |
| <b>Figura 130</b> - Pressão exposta na MFC nos experimentos de pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).....          | 160 |
| <b>Figura 131</b> - Temperatura externa da MFC (Grupo Experimental).....                                                          | 161 |
| <b>Figura 132</b> - Geração de tensão no tempo entre os experimentos de pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental)..... | 162 |
| <b>Figura 133</b> - Geração corrente no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental)..... | 163 |
| <b>Figura 134</b> - Corrente gerada com temperatura controlada de 35 °C (Grupo Experimental).....                                 | 164 |
| <b>Figura 135</b> - Tensão gerada com temperatura controlada de 35 °C (Grupo Experimental).....                                   | 165 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                 |                                                                     |     |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 1</b> | - Tabela comportamental comparativa da MFC do Grupo Controle 2..... | 141 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------|-----|

## NOMENCLATURA/ABREVIACÕES

AA – Algoritmo Adaptativo  
ABFC – *Air Breathing Fuel Cell*  
ABMFC – *Air Breathing Microbial Fuel Cell*  
AEM – *Anion Exchange Membrane*  
Al – Alumínio  
BM – Bipolar Membrane  
CEM – *Cation Exchange Membrane*  
CFC – *Conventional Fuel Cell*  
cm – Centímetros  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
Cu – Cobre  
DBO – Demanda Biológica de Oxigênio  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
DSPs – *Digital Signal Processor*  
FC – *Fuel Cell*  
Fe – Ferro  
FPGAs – *Field Programmable Gate Array*  
GA – Algoritmos Genéticos  
GF – *Glass Fiber*  
HD – *Hard Driver*  
Hz – Hertz  
IEM – *Ions Exchange Membrane*  
KCl – Cloreto de Potássio  
kΩ – Kiloohms  
LDR – Resistor Dependente de Luz  
Lx – Lux  
mA – Miliampere  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MFC – *Microbial Fuel Cell*  
mg – Miligrama  
MM – *Microfiltration Membrane*  
Mn – Manganês



MOSFET – Transistor de Efeito de Campo Semicondutor Óxido Metálico

mV – Milivolt

MΩ – Megaohms

mΩ – Miliohms

O<sub>2</sub> – Dióxido

OpAmp – Amplificador Operacional

Pa – Pascal

PEM – *Proton Exchange Membrane*

PET – Poli Tereftalato de Etila

PF – *Porous Fiber*

pH – Potencial Hidrogeniônico

PMFC – *Porous Membrane Fuel Cell*

PSoC – *Programmable System on Chip*

RAM – *Randon Access Memory*

SB – *Salt Bridges*

SMFC – *Saline Membrane Fuel Cell*

Sn – Estanho

SoPC – *System on Programmable Chip*

SSS – *Size Selective Separators*

TRIAC – Triodo para Corrente Alternada

UM – *Ultrafiltration Membrane*

USB – *Universal Serial Bus*

MLFC – *Membraneless Fuel Cell*

μA – Microampere

## SUMÁRIO

|              |                                                                                         |           |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>                                                      | <b>21</b> |
| <b>2</b>     | <b>REFERENCIAL TEÓRICO-EXPERIMENTAL.....</b>                                            | <b>23</b> |
| 2.1          | CARACTERIZAÇÃO HISTÓRICA DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS.....                      | 23        |
| 2.2          | EVOLUÇÃO DAS PESQUISAS SOBRE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS E DE SUAS APLICAÇÕES..... | 31        |
| 2.3          | PRINCÍPIOS BIOQUÍMICOS DA ELETROFERMENTAÇÃO.....                                        | 34        |
| 2.4          | PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA E ESTABILIDADE DAS MFCs.....                                   | 37        |
| 2.5          | BACTÉRIAS COMUMENTE USADAS EM MFC.....                                                  | 41        |
| 2.6          | SENSORIAMENTO E MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE EFICIÊNCIA.....                                   | 43        |
| 2.7          | COMPOSIÇÃO DOS FLUIDOS, MATERIAIS DE FABRICAÇÃO E MORFOLOGIA DAS MFCs.....              | 45        |
| 2.8          | MONTAGEM E PRODUÇÃO DAS MFCs.....                                                       | 49        |
| <b>2.8.1</b> | <b>Componentes das MFCs.....</b>                                                        | <b>50</b> |
| 2.8.1.1      | <i>Eletrodos.....</i>                                                                   | <i>51</i> |
| 2.8.1.2      | <i>Membranas.....</i>                                                                   | <i>54</i> |
| 2.8.1.3      | <i>Gases de ventilação.....</i>                                                         | <i>56</i> |
| <b>2.8.2</b> | <b>Tipos de microrganismos.....</b>                                                     | <b>57</b> |
| 2.8.2.1      | <i>Coleta in natura.....</i>                                                            | <i>57</i> |
| 2.8.2.2      | <i>Isolamento.....</i>                                                                  | <i>58</i> |
| <b>2.8.3</b> | <b>Início do funcionamento da MFC.....</b>                                              | <b>58</b> |
| <b>2.8.4</b> | <b>Sistema de aquisição de dados e tratamento de sinal.....</b>                         | <b>59</b> |
| 2.8.4.1      | <i>Amplificadores Operacionais.....</i>                                                 | <i>60</i> |
| 2.8.4.2      | <i>Conversores Analógicos/Digitais.....</i>                                             | <i>63</i> |
| 2.8.4.3      | <i>Filtros.....</i>                                                                     | <i>66</i> |
| 2.8.4.4      | <i>Microcontrolador.....</i>                                                            | <i>67</i> |
| 2.8.4.5      | <i>PSoC.....</i>                                                                        | <i>68</i> |
| 2.8.4.6      | <i>Tempo de amostragem e aquisição.....</i>                                             | <i>68</i> |
| 2.8.4.7      | <i>Precisão de aquisição e propagação de erros.....</i>                                 | <i>70</i> |
| 2.8.4.8      | <i>Condicionamento e filtragem de sinal.....</i>                                        | <i>70</i> |

|         |                                                                                                                                 |            |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.8.5   | Modelagem.....                                                                                                                  | 71         |
| 3       | <b>ESTUDOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES<br/>SOBRE O COMPORTAMENTOS DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS<br/>MICROBIANAS.....</b> | <b>72</b>  |
| 3.1     | CÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO BARREIRA SALINA.....                                                                                 | 72         |
| 3.2     | CÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO <i>SIZE SELECTIVE<br/>SEPARATOR</i> .....                                                            | 74         |
| 3.3     | CÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO <i>SIZE SELECTIVE SEPARATOR</i> ,<br>COM MICROALGAS.....                                             | 78         |
| 4       | <b>DESENVOLVIMENTO DA BANCADA EXPERIMENTAL E<br/>ACESSÓRIOS.....</b>                                                            | <b>85</b>  |
| 4.1     | DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA AQUISITOR DE<br>DADOS.....                                                                           | 85         |
| 4.2     | MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO FÍSICA DE<br>METAL <i>SPUTTERING</i> .....                                                 | 91         |
| 4.3     | MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE CORTE DE VIDRO COM<br>BROCA DIAMANTADA IMERSA EM ÁGUA.....                                           | 98         |
| 4.4     | PREPARAÇÃO DA MEMBRANA.....                                                                                                     | 103        |
| 4.4.1   | <b>Deposição química.....</b>                                                                                                   | <b>104</b> |
| 4.4.2   | <b>Lixamento.....</b>                                                                                                           | <b>104</b> |
| 4.4.3   | <b>Deposição por <i>Magnetron Sputtering</i>.....</b>                                                                           | <b>106</b> |
| 4.4.4   | <b>Criação do filme bacteriano.....</b>                                                                                         | <b>107</b> |
| 4.5     | CONFECÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL.....                                                                                          | 107        |
| 4.5.1   | <b>Preparação do aparato para realização dos experimentos.....</b>                                                              | <b>109</b> |
| 4.5.2   | <b>Procedimentos de preparação para os experimentos.....</b>                                                                    | <b>110</b> |
| 4.5.2.1 | <i>Procedimento teste piloto.....</i>                                                                                           | <i>110</i> |
| 4.5.2.2 | <i>Procedimento teste com membrana de alumínio.....</i>                                                                         | <i>111</i> |
| 4.5.2.3 | <i>Procedimento teste com membrana porosa.....</i>                                                                              | <i>113</i> |
| 5       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                                                                             | <b>124</b> |
| 5.1     | RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROCEDIMENTO PILOTO.....                                                                              | 124        |

|       |                                                                                           |     |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.1 | Resultados do teste piloto com água filtrada (Grupo Controle 1).....                      | 126 |
| 5.1.2 | Resultados do teste piloto com leite fermentado (Grupo Controle 2).....                   | 127 |
| 5.2   | RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROCEDIMENTO COM MEMBRANA DE ALUMÍNIO.....                      | 129 |
| 5.2.1 | Resultados do teste com membrana de alumínio (Grupo Controle 1).....                      | 129 |
| 5.2.2 | Resultados do teste com membrana de alumínio com leite fermentado (Grupo Controle 2)..... | 133 |
| 5.3   | RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROCEDIMENTO COM MEMBRANAS POROSAS.....                         | 141 |
| 6     | CONCLUSÕES.....                                                                           | 167 |
|       | REFERÊNCIAS.....                                                                          | 169 |
|       | ANEXO A – CÓDIGO EM ARDUINO PARA O MONITORAMENTO DA MFC.....                              | 176 |
|       | ANEXO B – CÓDIGO PARA JAVA DO CONTROLADOR DA MFC.....                                     | 180 |
|       | ANEXO C – CÓDIGO EM PYTHON PARA O MONITORAMENTO DA MFC.....                               | 186 |

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As células combustíveis microbianas (MFC) desde a década passada têm chamado atenção pela capacidade de degradar dejetos orgânicos e ao mesmo tempo produzindo energia elétrica de maneira direta (WANG *et al.*, 2017). Elas estão ganhando espaço atualmente pela eficiência na conversão de energia química em energia elétrica (PERRY MURRAY; TSAI; BARNETT, 1999), pois têm a vantagem de converter diretamente energia química em energia elétrica, reduzindo, assim, as perdas nas conversões eletromecânicas como é o caso dos motores a combustão.

Rahimnejad *et al.* (2015) explicam que as primeiras células combustíveis ou *Fuel Cell* (FC) utilizavam hidrogênio e oxigênio como fonte de elétrons, mas, com o passar dos anos, combustíveis alternativos foram pesquisados para o uso nessas células.

As pesquisas mais atuais têm como foco o uso de celulose (TAKEUCHI *et al.*, 2017), metano (LI *et al.*, 2017) e resíduos agrícolas (SONAWANE *et al.*, 2017), pela enorme disponibilidade na natureza e pela redução no potencial poluente e tóxico, os quais estão sendo utilizados na conversão direta de energia química em energia elétrica, aumentando a eficiência da conversão de energia pela redução de etapas na conversão.

Estas células combustíveis que convertem produtos mais complexos são confeccionadas de forma diferente das células a hidrogênio. Elas são chamadas de *Microbial Fuel Cell* (MFC), pois usam organismos microbiais que extraem para o cátodo elétrons livres das moléculas orgânicas (SABA *et al.*, 2017).

As diferenças principais da célula combustível convencional ou *Conventional Fuel Cell* (CFC) para uma MFC, de acordo com Santoro; Arbizzani; Erable (2017), são a catálise biológica feita pelas bactérias, a ordem de magnitude de temperatura, o pH não neutro, a utilização de moléculas complexas e a vida útil.

De acordo com He *et al.* (2017), a necessidade de um cátodo especial para degradação de produtos complexos como o metano se dá pela dificuldade de extrair elétrons e quebrar moléculas grandes com boa repetitividade (MEI *et al.*, 2017), por este motivo células combustíveis que degradam produtos complexos necessitam de membranas complexas que permitem a passagem dessas moléculas ionizadas para ligar com as moléculas da camada do ânodo (HINDATU; ANNUAR; GUMEL, 2017).

As MFC geram menos potência comparadas as CFC, isso se dá pela necessidade da quebra dos combustíveis complexos pelos microrganismos. Porém, apesar de ser menos potente, as MFC tendem a ser mais eficientes na conversão de energia química em energia elétrica do que as CFC (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

Outra vantagem das MFC em relação as CFC é que, de acordo com Serov *et al.* (2015), para aumentar o desempenho das CFC, é necessário aumentar a temperatura de trabalho (na ordem de 900°C, a qual ocorre fenômenos como a pirólise), já as MFC funcionam em temperatura ambiente (entre 15 e 45°C).

Apesar das MFC terem eficiência de Coulomb muito alta, sua vida útil é muito difícil de ser prevista, necessitando de manutenção constantemente (LI *et al.*, 2017). Além disso, o seu material biológico está sujeito a variações no desempenho durante o funcionamento o que dificulta a comercialização (PAITIER *et al.*, 2017).

As FC que degradam moléculas orgânicas podem ser tanto enzimáticas quanto de microrganismos, sendo as enzimáticas compostas por uma mistura de meio de cultura e enzimas, as quais no decorrer do tempo precisam ser repostas, sendo que as microbiais conseguem sustentar seu bioma, não necessitando repor os microrganismos. As MFC são as mais estudadas entre os sistemas bioeletroquímicos (MINTEER; LIAW; COONEY, 2007).

Diante deste contexto, o objetivo geral deste trabalho é analisar os parâmetros que influenciam a performance e a vida útil das células combustíveis do tipo *air-breathing* contendo cultura auxiliar *Lactobacillus Casei*.

Tem-se também como objetivos específicos os seguintes:

- a) Propor um modelo físico de MFC que tem a capacidade de estudar tanto aspectos construtivos quanto de operação de células combustíveis do tipo *air-breathing*;
- b) Verificar experimentalmente a magnitude e correlação entre os parâmetros que influenciam a geração de energia e vida útil das células combustíveis microbiana do tipo *air-breathing*;
- c) Testar a capacidade das bactérias do tipo *Lactobacillus Casei* de gerar energia elétrica em uma célula combustível microbiana do tipo *air-breathing*.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO-EXPERIMENTAL

O funcionamento de uma célula combustível envolve um conjunto de conhecimentos multidisciplinar, tanto no processo de fabricação, quanto na sua operação. A utilização de micro-organismos como meio de conversão de energia amplia as áreas de conhecimento necessárias para o entendimento.

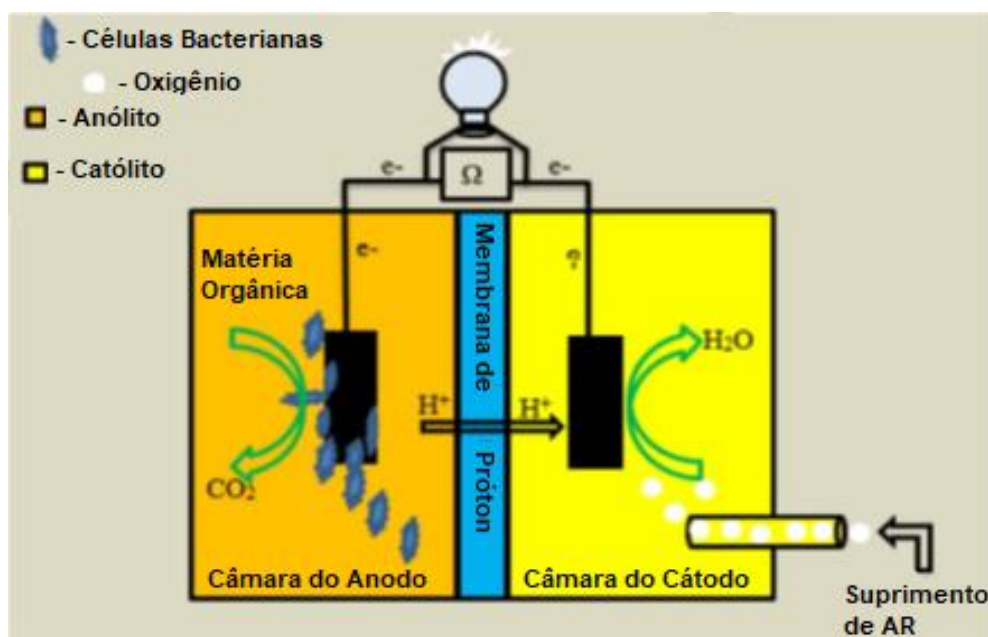
Para entender todo o processo de conversão da energia e os métodos de fabricação e operação, assim como entender os parâmetros que influenciam a reação bioeletroquímica, a seguir será apresentado um estudo de revisão teórico das principais áreas de conhecimento e tecnologias envolvidas.

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO HISTÓRICA DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS

As FCs se popularizaram por volta de 1991, utilizando como reagentes preferidos o hidrogênio e o oxigênio (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015), no entanto já eram utilizadas muito antes em aplicações específicas como, por exemplo, em baterias de longa duração desde o início das missões espaciais (PU *et al.*, 2021). Na época a configuração comum era a separação dos reagentes em câmaras separadas por uma placa de platina e dois eletrodos ligando eletricamente as duas câmaras, onde potencial elétrico era gerado e os elétrons passavam pelo circuito em direção ao cátodo.

Pela semelhança com as células galvânicas outros materiais foram testados para obter as mesmas condições que as FC de hidrogênio (SONAWANE; ADELOJU; GHOSH, 2017). Já em 1999, experimentou-se a colonização do eletrodo da câmara anódica com células bacterianas, formando um biofilme (Figura 1), que funcionavam como doadoras de elétrons para o anodo. O desempenho dessa célula, surpreendentemente, foi igual o desempenho da célula a hidrogênio criando um novo tipo de FC chamado de Células Combustíveis Microbianas, ou MFC – *Microbial Fuel Cells* (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015).

Figura 1 – Esquema genérico de uma célula combustível microbiana.



Fonte: Hindatu; Annuar; Gumel (2017).

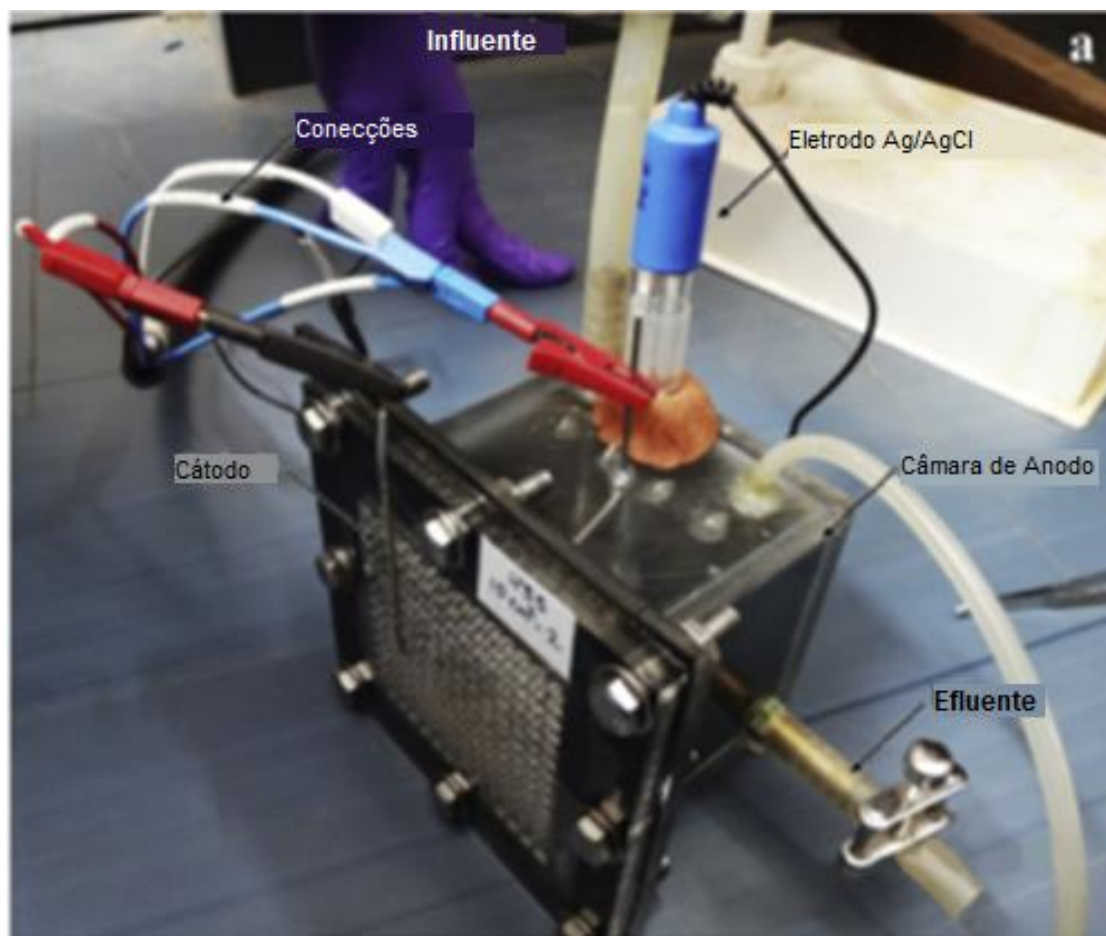
Estas MFCs têm alta densidade energética e capacidade de geração de energia com excelente eficiência de Coulomb (razão das demandas químicas de oxigênio), porém é muito instável (LI *et al.*, 2017). Eficiências na conversão de matéria orgânica em energia da ordem de 90% foram alcançados com essa arquitetura. Outro ponto importante é que essas FCs conseguem trabalhar à temperatura ambiente e têm seu desempenho afetado com o aumento da temperatura (MEI *et al.*, 2017).

Estudos mais recentes sugerem o uso de supressores de metabolismo no intuito de não permitir que essas células bacterianas utilizem os elétrons para seu próprio metabolismo, retardando, assim, o crescimento e aumentando a estabilidade da MFC e a conversão de energia química em energia elétrica (HINDATU; ANNUAR; GUMEL, 2017).

As MFCs são compostas por três partes principais, observadas na Figura 2, o ânodo, coberto com um biofilme de células vivas; uma membrana permeável; e um cátodo. O ânodo doa elétrons para o cátodo, a membrana é responsável pela passagem dos íons degradados pelo ânodo para a câmara do cátodo e impede a passagem das substâncias não degradadas, evitando que haja difusão entre as duas câmaras da MFC; já o cátodo é responsável por fornecer a energia para a união dos dois íons que estão na câmara do cátodo (LI *et al.*, 2011).



Figura 2 – Foto de uma célula combustível microbiana do tipo *air breathing*.

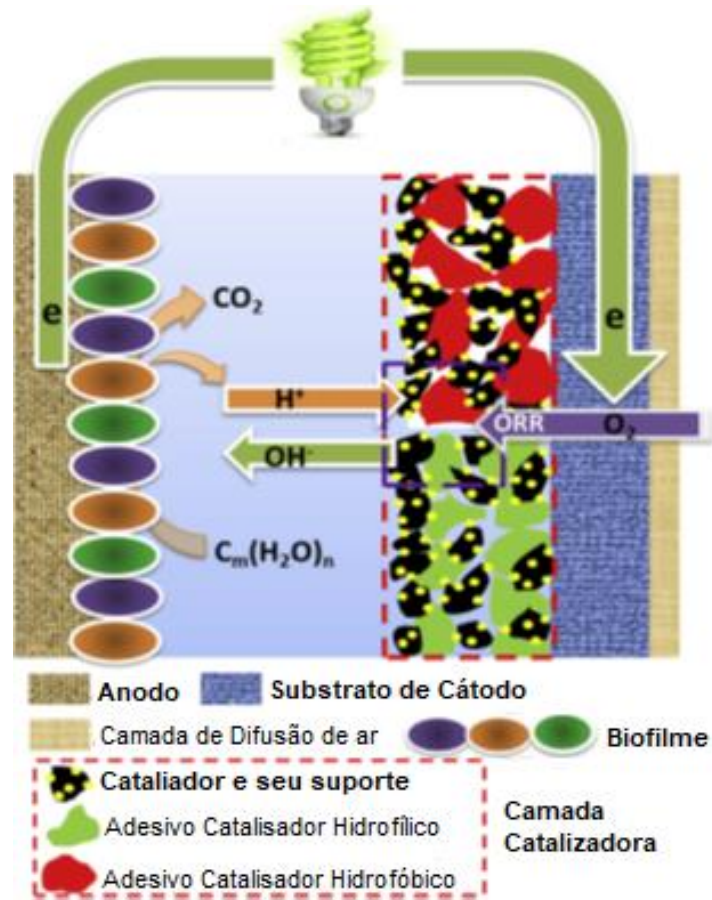


Fonte: Sonawane; Adeloju; Ghosh (2017).

As MFCs, como dito anteriormente, utilizam um filme bacteriano que envolve o cátodo e ao degradarem a matéria orgânica transformam-na em íons, liberando elétrons para o eletrodo condutor (RAHIMNEJAD *et al.*, 2015). Este sistema é reversível e permite que uma MFC também seja capaz de realizar eletrólise, isolando átomos de hidrogênio. Tendo eficiência maior que os métodos de eletrólise convencionais, pela relação energia/volume.

Em anos recentes vem se destacando a MFC do tipo *air-breathing*, a qual é constituída por uma membrana que troca gases com a câmara anódica, aumentando a eficiência na conversão química da célula combustível (que é explicada graficamente na Figura 3) e reduzindo o volume necessário para o funcionamento (WANG *et al.*, 2017).

Figura 3 – Esquema bioquímico simplificado da célula combustível microbiana.



Fonte: Wang *et al.* (2017).

Potter (1911) foi, inicialmente o primeiro a observar o efeito de geração de eletricidade em conjunto com a degradação da matéria orgânica e teve a ideia inicial de usar bactérias para gerar energia, mas o mecanismo de bioeletricidade já é conhecido há muito tempo com os experimentos de Galvani em 1780.

Galvani descobriu a bioeletricidade com uma experiência em patas de rãs e potenciais elétricos aplicados nas extremidades de uma das suas patas e observando o resultado. Já a primeira ideia de usar um biopotencial elétrico para geração de energia veio com Potter (1911), no entanto, as primeiras FCs utilizadas foram as células combustíveis convencionais ou *Conventional Fuel Cell* (CFC).

As CFCs utilizam, em sua grande maioria, hidrogênio e oxigênio como combustível para a conversão em energia elétrica, no entanto, existem outros combustíveis inorgânicos ou orgânicos simples que podem ser usados para a conversão em energia elétrica e muitos outros estão sendo estudados, aumentando a

versatilidade das CFCs, mas sempre existirá a limitação para combustíveis de moléculas mais complexas, sendo necessário a reforma destes combustíveis.

A partir de 1998 as MFCs passaram a ser estudadas como uma alternativa para as moléculas que não conseguiam ser degradadas na CFC. Assim como as CFCs, elas requerem um ânodo, um cátodo e o seletor de íons ou membrana iônica para a troca de macromoléculas entre as duas câmaras.

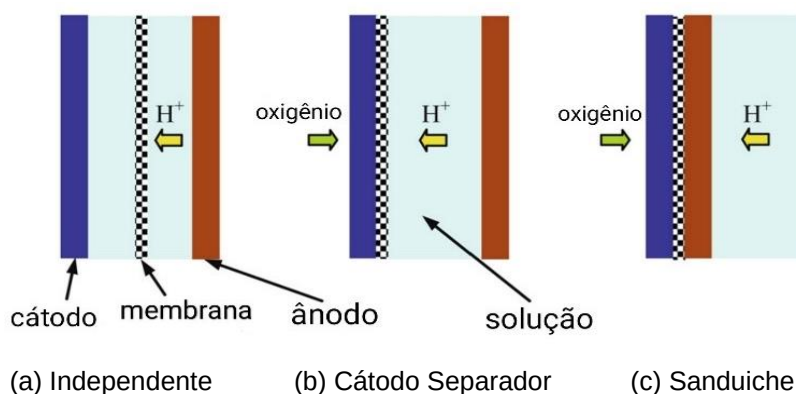
Para Santoro; Arbizzani; Erable (2017), MFCs são uma derivação das células bioeletroquímicas, as quais abrangem as células de hidrólise bacteriana, as células de dessalinização bacteriana e as células fotoeletroquímicas. Sendo que, destas células a mais estudada é a MFC, a qual pode ser dividida em outras categorias, dependendo da constituição da membrana e configuração do separador.

De acordo com Li *et al.* (2011), as membranas tradicionalmente utilizadas em MFCs são separadas em três categorias:

- 1) *Ion Exchange Membranes* (IEM), ou membranas permeáveis à ions, as quais compreendem *Cation Exchange Membranes* (CEM), *Anion Exchange Membranes* (AEM), e *Bipolar Membranes* (BM);
- 2) *Size-Selective Separators* (SSS), como, por exemplo, *Microfiltration Membranes* (MM), *Ultrafiltration Membrane* (UM), *Glass Fibers* (GF), *Porous Fabrics* (PF);
- 3) *Salt Bridges* (SB).

As membranas separadoras também podem ter três diferentes configurações, a saber: Separador Independente, montagem Cátodo Separador e tipo Sanduíche (LI *et al.*, 2011). Estas configurações são mostradas na Figura 4.

Figura 4 – Configurações de separadores de membranas.

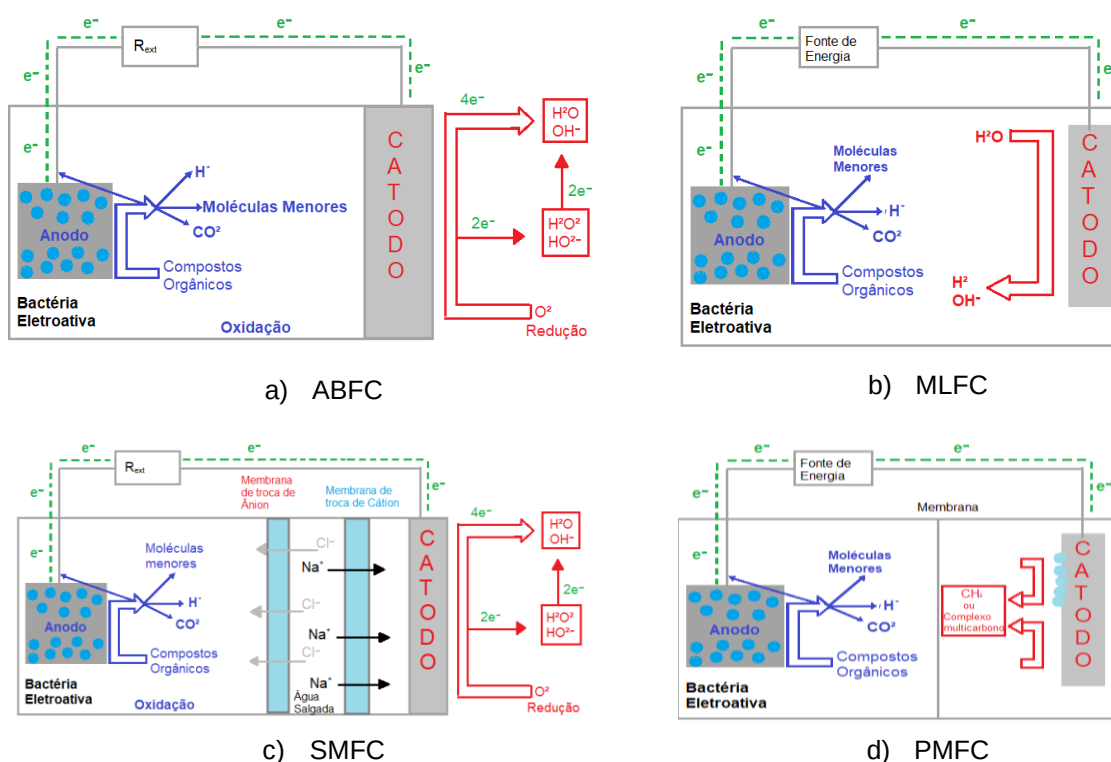


Fonte: Adaptado de LI *et al.* (2011).

Existem, também, as MFCs sem membranas, as quais utilizam microcanais fazendo com que os dois fluidos não se misturem (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017). Apesar das membranas separadoras demonstrarem aumento significativo na performance das MFCs, elas podem causar problemas como baixa taxa de recuperação de elétrons e desempenho instável no sistema, tornando atrativa a pesquisa sobre células combustíveis sem membranas (LI *et al.*, 2011).

Existem, de acordo com Santoro; Arbizzani; Erable (2017), quatro tipos de MFCs, as quais estão mostradas na Figura 5, e são elas: a) *air-breathing* (ABFC), b) sem membrana (MLFC), c) com membrana de solução salina (SMFC), e d) com membrana porosa (PMFC). Todas elas têm vantagens e desvantagens em relação à geração de energia e potência, tempo de degradação e complexidade de confecção.

Figura 5 – Figura esquematizando os quatro tipos principais de MFCs.

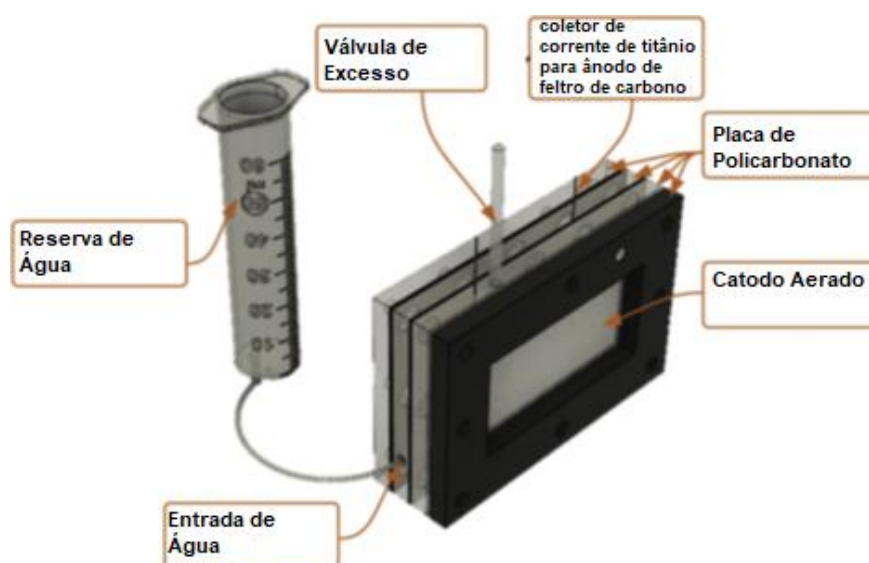


Fonte: Santoro *et al.* (2017).

As células ABFCs não possuem a câmara para mergulhar o cátodo, ele é fixado na membrana semipermeável e fica diretamente em contato com o ar, como mostrado na Figura 6, de onde vem o seu nome, sendo que, ao degradar a matéria orgânica, a ABFC junta seus compostos com oxigênio formando o  $CO_2$ , expelindo-o diretamente para a atmosfera (WANG *et al.*, 2017). É um dos tipos de MFCs mais estudados pelas

vantagens relacionadas à utilização de uma única câmara, para a imersão do ânodo com as células bacterianas, eliminando metade do peso da célula combustível. Porém, apresenta desvantagens em relação ao desempenho em decorrência da baixa taxa de absorção de oxigênio no ar (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017). Esse tipo de MFC limita-se, também, na utilização dos compostos, os quais precisam ser degradados com o oxigênio, impossibilitando o uso de moléculas com baixo potencial de ionização com o oxigênio atmosférico (WANG *et al.*, 2017).

Figura 6 – Representação esquemática de uma MFC do tipo ABFC.



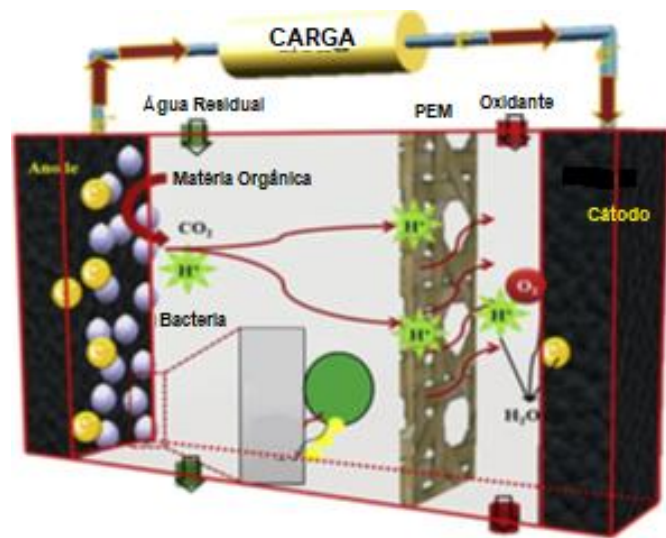
Fonte: Adekunle; Raghavan; Tartakovsky (2017).

As células MLFC, por outro lado, são mais simples e não necessitam de membrana para seu funcionamento, os eletrodos ficam na mesma câmara e trocam íons entre eles mesmos, como visto na Figura 7b. Sua miniaturização é diretamente proporcional à taxa de conversão da matéria orgânica em energia elétrica, pois quanto menor a distância entre os eletrodos mais eficiente será a FC. A Figura 7b apresenta a forma miniaturizada de uma MLFC (GAO; LIU; YANG, 2017). A desvantagem das MLFC, em relação aos outros tipos de MFC (vistas na Figura 7a), é a alta permeabilidade entre os eletrodos ao oxigênio, fazendo com que a sua potência e a geração de energia sejam comprometidas, perdendo em termos de eficiência de Coulomb às outras MFC. Seus produtos acabam sendo degradados mais rapidamente que nas outras células (ZAFAR *et al.*, 2022).

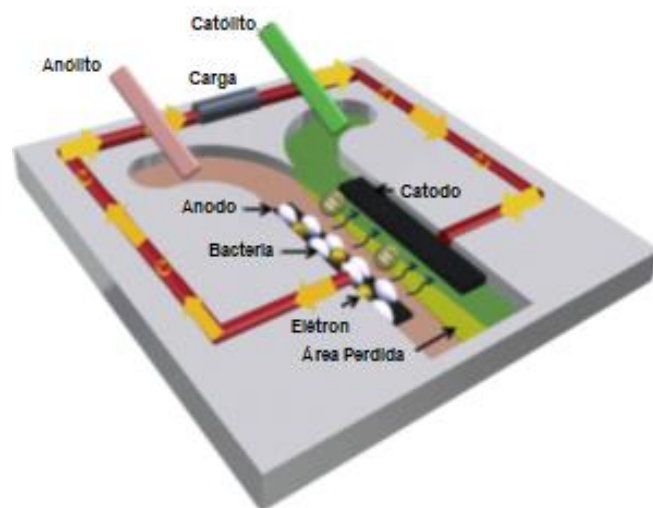


A célula SMFC não troca íons entre as duas câmaras, ela apenas distribui o íon de cloro para o cátodo e o íon de Potássio para o ânodo durante o processo de transferência eletrônica entre os dois eletrodos (MIRZA *et al.*, 2022). Este tipo de célula se degrada muito rapidamente, pois depende da solução salina para que haja a transferência de elétrons, porém é a MFC com melhor potência por área, sendo uma das células combustíveis mais difundidas pela facilidade em fabricá-la, porém não existe uso comercial para esse tipo de FC até o momento (MIRZA *et al.*, 2022).

Figura 7 – Esquema comparativo entre uma MFC com membrana e MLFC.



(a) MFC com Membrana

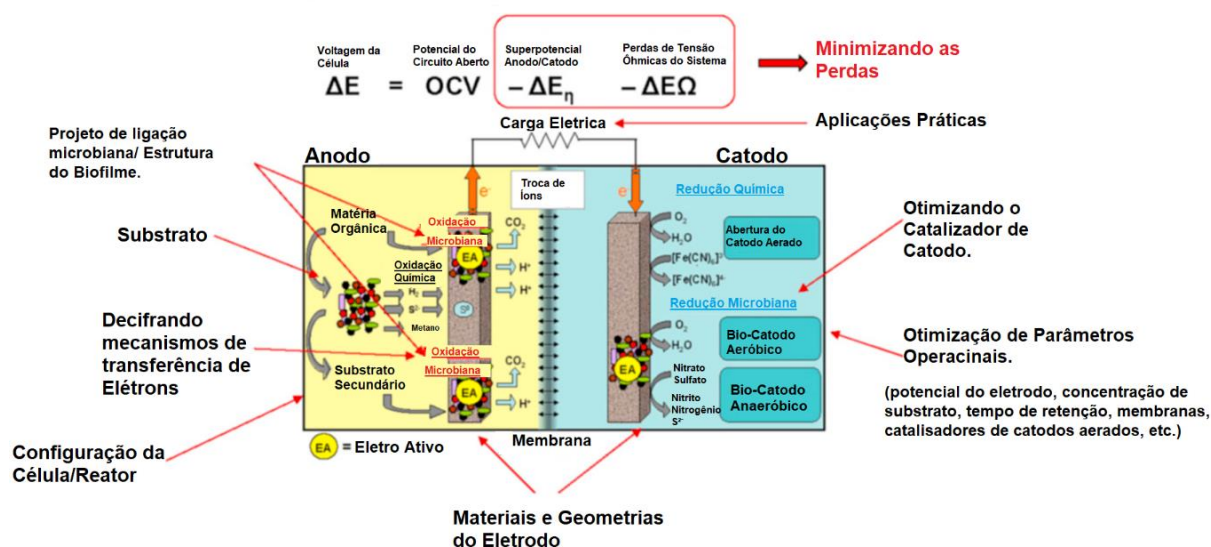


(b) MFC sem Membrana

Fonte: Yang *et al.* (2016).

Por fim, as células PMFCs são as mais estáveis e com maior duração de vida útil. A potência extraída desse tipo de células combustível é maior que as similares do seu tipo, pois além de controlar as reações de quebra de moléculas na câmara do ânion, ela também impede que oxigênio se ligue aos recém-formados íons que atravessam a membrana, assim como uma célula galvânica. Um diagrama deste tipo de MFC é mostrado na Figura 8 (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017). A energia que a PMFC pode estocar é maior que a energia nas outras MFC, seu fluxo de corrente por área é comparável à SMFC. As desvantagens dessa célula são o tamanho, o volume e a maior complexidade de confecção, pois necessita de duas câmaras, eletrodos resistentes a corrosão por diferentes tipos de íons e membrana especializada para filtragem de íons em meio aquoso (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

Figura 8 – Esquema de uma PMFC.

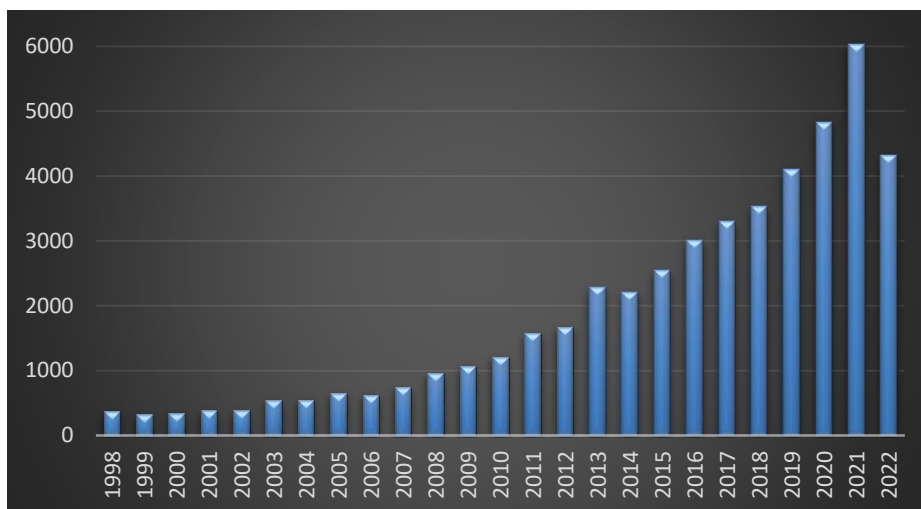


Fonte: Santoro; Arbizzani; Erable (2017).

## 2.2 EVOLUÇÃO DAS PESQUISAS SOBRE CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS E DE SUAS APLICAÇÕES

Dada a baixa potência gerada pelas MFCs, as pesquisas sobre as mesmas eram tratadas como algo sem aplicação comercial, porém a partir de 2007, como visto na Figura 9, com a descoberta da possibilidade de tratar esgoto com células bioeletroquímicas, as pesquisas relacionadas têm crescido exponencialmente.

Figura 9 – Gráfico das publicações sobre MFC, obtido a partir da filtragem de artigos por ano na base de dados do portal “Science Direct” no tempo.



Fonte: Autoria própria.

Em decorrência do fomento em sustentabilidade, preservação do meio ambiente, conversão de esgotos e dejetos em energia, pesquisas sobre MFC para tratamento de esgoto e para geração de energia tornaram-se muito frequentes em anos recentes (GEORGE; VINCENT; MACKEY, 2020).

Atualmente, a maior parte das publicações em MFCs é sobre eletrodos e membranas, pois, para fins práticos, qualquer tipo de dejetos orgânicos pode ser transformado em energia pela degradação microbiana.

Existem alguns trabalhos, como o de Sonawane *et al.* (2017), que estudam dejetos agrícolas como substrato de MFCs, pois isso tem se mostrado uma opção viável em relação às técnicas tradicionais de aproveitamento desses dejetos, como a biodigestão. Apesar do biofilme de células que povoam o anodo influenciarem bastante o desempenho da célula combustível, o maior fator limitante é o cátodo, e muitos esforços foram feitos para melhorar esse desempenho. Uma delas é a *air breathing*, o qual apresenta o melhor desempenho atualmente, devido à sua baixa resistência interna (WANG *et al.*, 2017).

Não existe solução comercial ainda sobre MFCs, pela fragilidade e pela instabilidade, elas se degradam muito rápido, devido à rápida proliferação de microrganismos presentes no anodo formando uma camada dielétrica, e pela pouca potência extraída destes sistemas (MADDALWAR *et al.*, 2021).



A potência pela área também limita a aplicação comercial das MFCs, porém elas têm a densidade energética maior que as baterias convencionais, no entanto, liberam a energia mais devagar que as baterias, ou seja, com uma potência menor, e, por esse motivo, existem muitas propostas para aplicações comerciais em *energy harvesting*, como acionamento de sensores de lixo ou de poluição (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

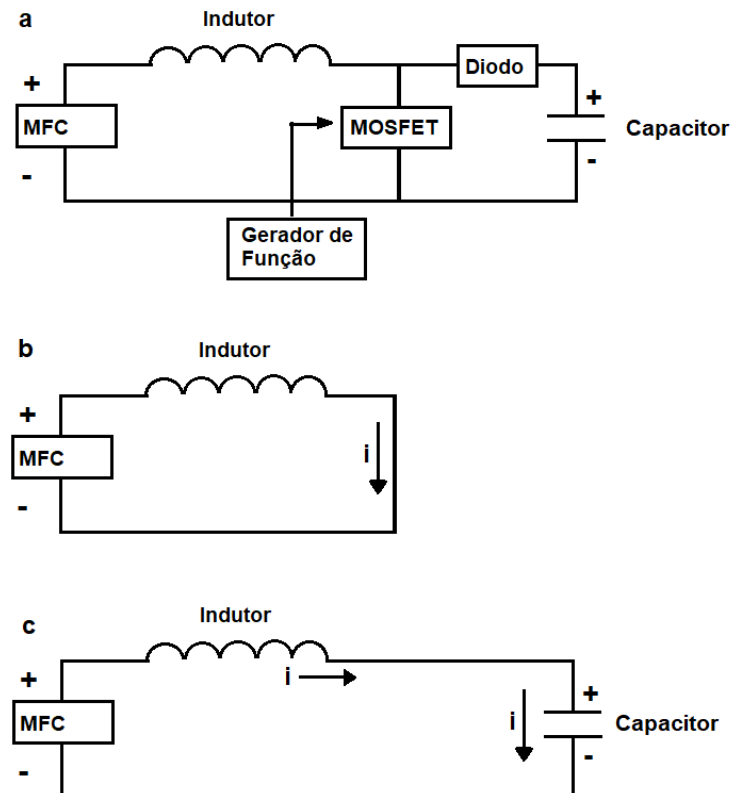
No entanto, existem muitas outras possíveis aplicações comerciais com as tecnologias desenvolvidas baseadas em MFCs como, por exemplo, o tratamento de esgoto que gera energia elétrica diretamente da degradação do poluente, substituindo, assim, o biodigestor do esgoto (SONAWANE *et al.*, 2017).

Existem muitas vantagens na conversão direta de matérias-primas em energia elétrica, uma delas é a maior facilidade de transporte de energia elétrica do que de gás ou carvão, por exemplo, sendo que praticamente todos os continentes têm redes elétricas interligadas, possibilitando a geração distribuída de energia (WANG *et al.*, 2012).

As células combustíveis cada vez mais vêm sendo apresentadas como alternativa para a geração distribuída em troca de biodigestores e grupo geradores, consumindo combustíveis fósseis ou renováveis (WANG; REN; PARK, 2012).

Um dos primeiros passos é a substituição de redes de resistores, para consumir energia gerada pelas MFC, por sistemas reais (Figura 10), que apresentam defasagem de fase, harmônicas e outros problemas, principalmente, na geração de potência (WANG; REN; PARK, 2012).

Figura 10 – Sistemas de conversão e filtros passivos ligados a MFC.



Fonte: Wang; Ren; Park (2012).

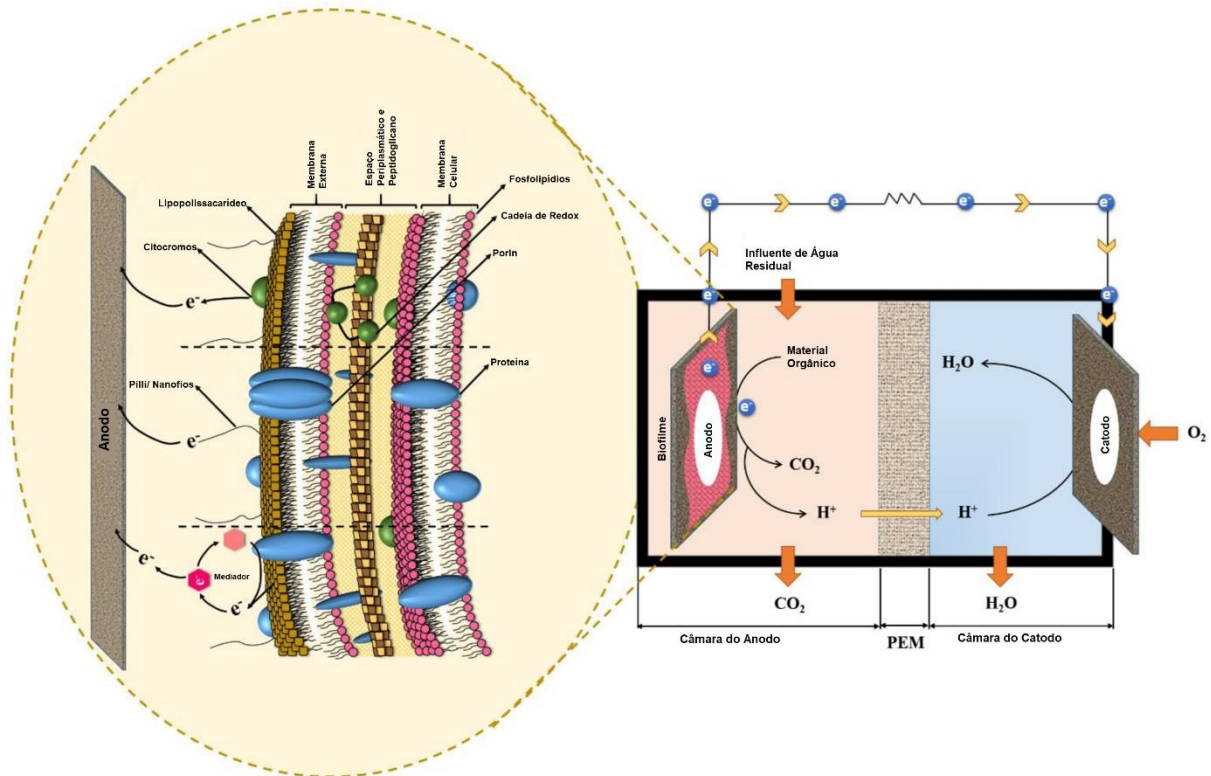
Wang *et al.* (2012) estudaram e verificaram que o chaveamento de um conversor Buck na energia gerada na célula não é igual a energia gerada quando está em plena carga, pois com o chaveamento parte dos íons gerados não atravessam a membrana e são consumidos na própria câmara da geração, além de perdas de energia pelos próprios chaveamentos. Foi verificado que a melhor performance para geração de energia através de conversores chaveados são com 5 kHz com *duty cycle* de 66%, provavelmente, pela inércia metabólica das células.

## 2.3 PRINCÍPIOS BIOQUÍMICOS DA ELETROFERMENTAÇÃO

As células têm mecanismos para quebrar macromoléculas dividindo-as em íons para consumi-las; a cada ciclo são necessárias várias sequências de quebras e reagrupamentos de íons até chegar em uma molécula estável quase sempre de carga

iônica, como o dióxido de carbono ou água, conforme esquematizado na Figura 11 (ELMEKAWY *et al.*, 2017).

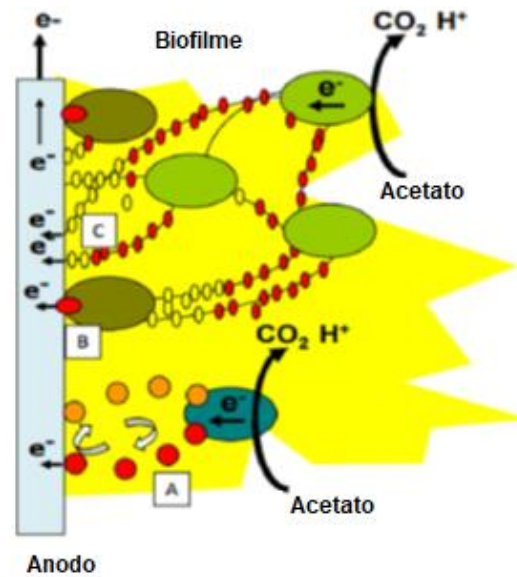
Figura 11 – Esquema bioquímico de troca eletrônica com o anodo.



Fonte: Elmekawy *et al.* (2017).

Ao quebrar essas macromoléculas são liberados íons que, dependendo da carga elétrica, podem se juntar à moléculas inorgânicas como o oxigênio. Isso se dá pela afinidade elétrica dos íons, íons positivos têm afinidade de se ligar a íons negativos, formando, assim, uma molécula nova, como mostrado na Figura 12 (ELMEKAWY *et al.*, 2017).

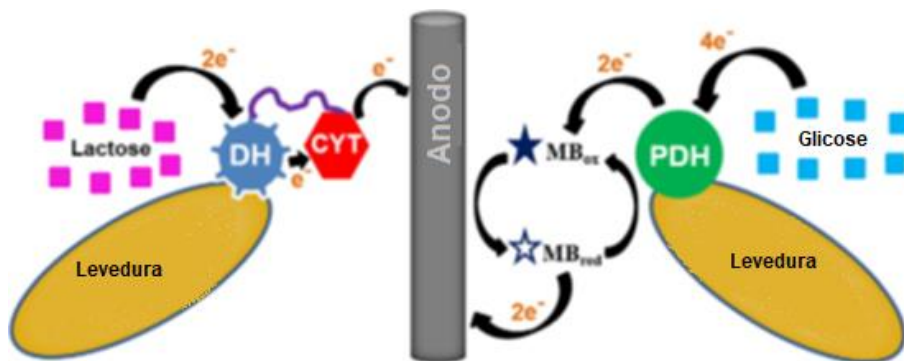
Figura 12 – Esquema bioquímico de formação de íons.



Fonte: Santoro; Arbizzani; Erable (2017).

Separando os íons e depois os reagrupando para criar novas moléculas, a célula usa o excedente de energia da união dessas duas moléculas para seu próprio metabolismo (ELMEKAWY *et al.*, 2017). As MFCs usam o mesmo princípio, já que grande parte das moléculas geradas pelas células está disponível externamente nas bactérias exoeletrogênicas as quais usam seu mecanismo de digestão das macromoléculas e conduzindo o potencial elétrico gerado pelos íons pela área do biofilme em contato com os eletrodos, como mostrado na Figura 13 (GAL *et al.*, 2016).

Figura 13 – Diagrama bioquímico da conversão do substrato em eletricidade.



Fonte: Gal *et al.* (2016).

Os íons, por sua vez, por serem moléculas polares, podem atravessar barreiras e membranas polares, já moléculas apolares (sem carga) atravessam membranas apolares. No caso das MFCs, moléculas apolares não devem ter a capacidade de atravessar a sua membrana, permitindo apenas moléculas quebradas, com carga, atravessarem a membrana, fazendo desta uma membrana polar semipermeável, ou seja, apenas permeáveis à íons (VIDHYESWARI; SURENDHAR; BHUVANESHWARI, 2022).

A diferença de potencial gerada pelos dois eletrodos ligados faz com que o elétron disponível atraia os íons gerados no anodo saturado de íons carregados com cargas positivas e, por sua vez, facilita a passagem destes íons para uma região com menor concentração, que será a câmara do cátodo (VIDHYESWARI; SURENDHAR; BHUVANESHWARI, 2022).

Ao atravessar a membrana semipermeável esses íons entram em contato com as moléculas positivas que, com ajuda do elétron que estava disponível através do cátodo, se ligam e formam uma nova molécula. Esta molécula é um resíduo da reação química que ocorre da ligação das duas moléculas e no caso pode ser descartada, pois não apresenta mais utilidade na geração de energia (VIDHYESWARI; SURENDHAR; BHUVANESHWARI, 2022).

## 2.4 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA E ESTABILIDADE DAS MFCs

Para estabilidade das MFCs é necessário que as células não se degradem durante o funcionamento e que tenham condições de renovar as células que forem morrendo de forma que nunca haja o decréscimo do número de células no filme de microrganismos no anodo (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

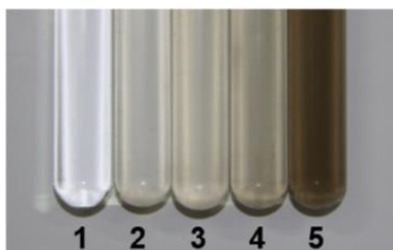
Por ser um sistema biológico a célula combustível está sujeita a variações de temperatura, de PH, de substrato, de toxicidade, da conversão de macromoléculas em energia, sendo que todos esses parâmetros alteram a vida e o funcionamento do sistema todo (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

Algumas das causas para a progressiva perda de eficiência na conversão bioeletroquímica são alvo de estudo, como, por exemplo, o efeito de queda de corrente (*current plummeting phenomena*) estudado por LI *et al.* (2021).

Já outras formas de degradação permanecem desconhecidas ou pouco documentadas e apenas são especuladas como, por exemplo, a degradação por

tensão reversa nos eletrodos, sendo mostrada a evolução da degradação, por tensão reversa, na Figura 14.

Figura 14 – Fluido da câmara do cátodo com partículas oxidadas do eletrodo.



Fonte: Li *et al.* (2017).

Um dos parâmetros construtivos que mais alteram a potência das MFCs é a área de troca iônica da membrana semipermeável. A eficiência da MFC é medida através do tamanho da sua membrana de trocas iônicas pela capacidade das células converterem seus resíduos em íons. Porém, esta é uma simplificação da complexidade de todo o sistema (PENG *et al.*, 2017).

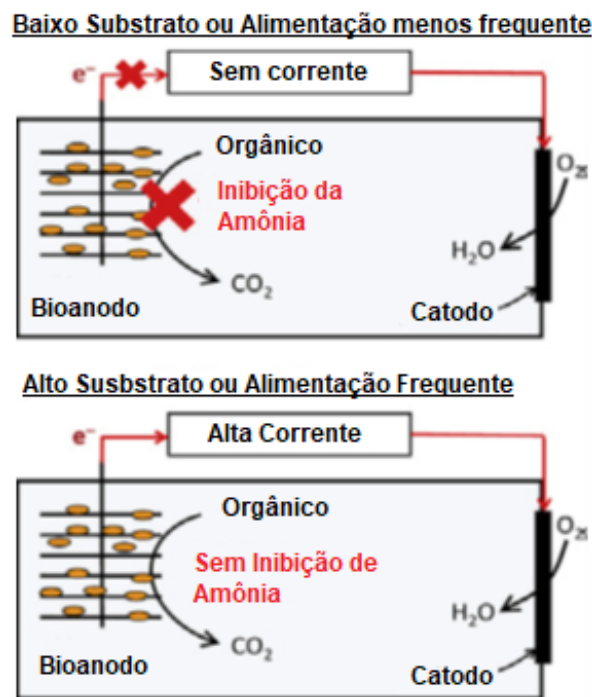
Os eletrodos são outra parte importante no desempenho e eficiência de conversão das células combustíveis, existindo muitos tipos de eletrodos, sendo muitos deles caros e impraticáveis comercialmente. Assim, também, é o caso das células combustíveis convencionais, porém existem substitutos com relação de potencial de geração energética equiparáveis utilizando metais comuns como demonstrado por Kodali *et al.* (2017), embora de fabricação mais complexa, que conseguem os mesmos desempenhos. Mas, mesmo com eletrodos caros, a tensão reversa nos mesmos causa a erosão destes (LI *et al.*, 2017).

Em casos como os eletrodos de Fe-Aminoantipirina a erosão e degradação da MFC causa perdas de densidade de potência de 30% em um intervalo de 32 dias (KODALI *et al.*, 2017).

No entanto, não só os eletrodos podem se degradar. Em modelos de FCs com enzimas, chamadas de células combustíveis enzimáticas, um fator importante é a pureza do substrato que será convertido em energia. Já que as enzimas fazem o papel dos microrganismos nestas células e elas não conseguem se reproduzir para manter o mesmo número, a quantidade de impurezas dentro do substrato é responsável pela degradação desses tipos de enzimas e, conseqüentemente, compromete o funcionamento da FC (MINTEER; LIAW; COONEY, 2007).

Apesar das MFCs serem mais robustas que as células combustíveis enzimáticas, um processo semelhante acontece com a adição de produtos tóxicos, como os óxidos nítricos dentro do substrato das MFCs, fazendo com que parte das células que lá estão acabem por se degradar, como é visto na Figura 15 (TICE; KIM, 2014).

Figura 15 – Diagrama de inibição do metabolismo celular.



Fonte: Tice; Kim (2014).

Por definição, várias células combustíveis, que funcionam apenas com meio de cultura ou resíduo industrial, não apresentaram este problema de tóxicos no seu substrato, porém em situações reais é desejável que parte das células, que estão dentro das células combustíveis, degradem estas moléculas tóxicas que são o caso das células combustíveis de sistema híbrido que são estudadas na conversão de dejetos em energia (ASUNIS *et al.*, 2020).

Nesses sistemas existem células que degradam a matéria orgânica e as transformam em energia, e existem outros micro-organismos que apenas estão lá para destruir químicos tóxicos ou macromoléculas tóxicas que venham a desestabilizar o sistema, tornando, assim, o sistema mais robusto sem alterar muito a eficiência do processo (ASUNIS *et al.*, 2020).

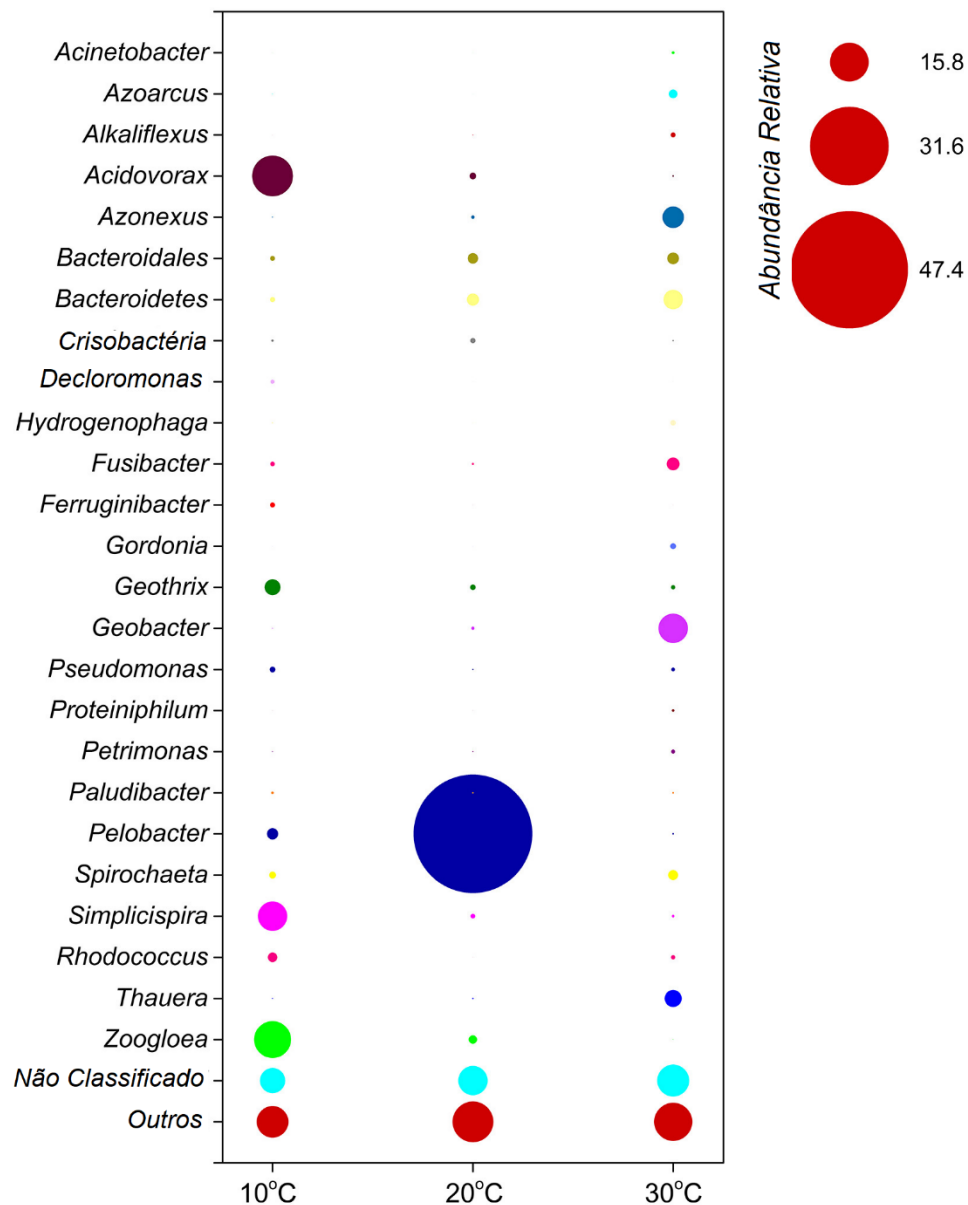
Existem, também, sistemas selecionados de monoorganismos (TAKEUCHI *et al.*, 2017) que já têm resistência para vários tipos de tóxicos, porém sempre se corre o risco de aparecer um agente novo e acabar por desestabilizar todo o sistema das células combustíveis (GAL *et al.*, 2016). Estes sistemas têm menos sensibilidade à mudança na faixa de temperatura de trabalho, pois a performance na conversão de energia das bactérias é muito próxima para células da mesma estirpe.

Uma MFC deve funcionar de forma ideal entre 15 e 45 °C, temperaturas menores ou maiores diminuem drasticamente o desempenho da conversão matéria-eletricidade, pois selecionam estirpes por seleção natural, como é visto na Figura 16 (MEI *et al.*, 2017), sendo que, no pior caso, mudanças de temperaturas abruptas ou elevação acima da temperatura de coesão celular, esterilizam o sistema (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

Além da temperatura, outra variável importante é o pH, assim como em qualquer sistema biológico, pois qualquer alteração pode mudar as vias metabólicas como forma de adaptação ao meio (TICE; KIM, 2014). Um exemplo é o caso da produção de ácido láctico no ser humano que acaba por fadigar e, em último caso, danificar células musculares durante a sua formação.



Figura 16 – Diagrama de povoamento do sistema pela temperatura.



Fonte: Mei *et al.* (2017).

## 2.5 BACTÉRIAS COMUMENTE USADAS EM MFC

Para a utilização em MFC as bactérias necessariamente devem ser Exoeletrogênicas e possuir nanofios eletricamente condutores (KIM *et al.*, 2021), acreditava-se que apenas as Geobactérias tinham esta capacidade, no entanto, demonstrou-se que uma grande variedade de células, que incluem cianobactérias, fermentadoras e outros tipos de células procariontes, também apresentam este tipo de estrutura (GROBE *et al.*, 2006).

Em um experimento com Geobactéria, *Shewanella oneidensis* MR1, Cianobactéria *Synechocystis* PCC6803 e a bactéria fermentativa *Pelotomaculum thermopropionicum*, conduzido por Grobe *et al.* (2006), detectou-se em todas as células que tinham os genes MtrC, OmcA e GspD, a presença de nanofios eletricamente condutores e na falta dos genes referidos a presença de nanofios não condutores.

Apesar de várias células de espécies diferentes poderem ser usadas em sistemas bioeletroquímicos, um estudo de Kim *et al.* (2021) descobriu que a grande maioria das células encontradas em dejetos, as quais são uma das maiores fontes de interesse científico das MFCs, eram Geobactérias, sugerindo que, por algum motivo, estes tipos de células são mais robustas para o tratamento de dejetos em relação às outras espécies.

O mesmo estudo constatou ainda que a maior parte das células (93%) das Geobactérias encontradas estavam mortas ou em estado de latência, indicando a falta de nutrição dos micro-organismos, ou seja, para manterem-se ativas estas células necessitam de concentrações elevadas de energia no substrato (concentração molar do meio de cultura).

Em geral, as Geobactérias podem ser encontradas em ambientes como solo úmido nas bordas dos córregos e rios (GORBY *et al.*, 2006), depósitos minerais de manganês e ferro, sendo que estes tipos de bactérias utilizam em seu metabolismo óxidos minerais como Fe, Mn e Sn (REM *et al.*, 2021). Por estas razões existe uma limitação de substratos ou meio de cultura disponíveis para estas bactérias.

Uma forma de contornar a limitação de substratos disponíveis é o acréscimo de outro tipo de bactéria que, por sua vez, pode converter um substrato que não poderia ser usado pelas Geobactérias para subprodutos mais simples, como é o caso dos *Lactobacillus Bulgaricus* que tem a capacidade de produzir lactato a partir de resíduos de produção de queijo (ASUNIS *et al.*, 2020).

Ebadinezhad (2019) testou vários substratos diferentes para produção de energia entre etanol, lactose, sucrose, entre outros. Estes substratos podem facilmente serem gerados por bactérias fermentadoras, assim como as bactérias termogênicas ou até mesmo microalgas (GEORGE; VINCENT; MACKEY, 2020), auxiliando na manutenção do meio de cultura para sustentação das Geobactérias.

Cada espécie e células exoeletrogênicas em combinação com um substrato diferente têm densidade de potência gerada ( $W/m^2$ ) diferentes e George; Vincent;

Mackey (2020) verificaram as diferentes potências relacionadas aos tipos de substratos, através de técnicas de sensoriamento e aquisição de dados que variam entre técnicas simples de medição elétrica até a análise por microscopia eletrônica de varredura.

## 2.6 SENSORIAMENTO E MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE EFICIÊNCIA

O método mais simples de medir o funcionamento de uma célula combustível é através da diferença de potencial criada em seus eletrodos durante o seu funcionamento que, no caso de uma célula combustível funcional, cria uma diferença positiva entre o cátion e o ânion (WANG; REN; PARK, 2012).

Porém, é possível observar, também, a variação de corrente no decorrer do funcionamento da MFC, pois, apesar de sempre haver uma diferença de potencial causada pela diferença de carga elétrica dos íons, a estabilidade e a expressividade (contrário de insignificância) da corrente são imprescindíveis para potência do sistema, uma vez que sem potência a célula combustível não serve para geração de energia elétrica (WANG; REN; PARK, 2012).

Para este tipo de medição autores como Kondaveeti *et al.* (2020), Ebadinezhad; Ebrahimi; Shokrkar (2019) e Huang *et al.* (2021a) utilizam uma resistência elétrica de valor arbitrário para medição da corrente.

Outra forma de verificar o rendimento nas células combustíveis é a partir da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda biológica de oxigênio (DBO), através da eficiência de Coulomb, já que as células combustíveis, assim como os biodigestores, degradam a matéria orgânica de forma anaeróbica e as transformam em produtos de potencial energético, e, no caso das células combustíveis microbiais, em energia elétrica (MEI *et al.*, 2017).

A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para degradação da matéria orgânica. Quanto maior a DQO mais poluente é o objeto. Dessa forma dejetos que não precisam de oxigênio ou que precisam de muito pouco oxigênio para serem degradados e entrar em estabilidade química com o meio são menos poluentes (MEI *et al.*, 2017).

Já a DBO é a demanda de oxigênio para as bactérias degradarem a matéria orgânica. Nesse caso a aplicação é diretamente nas MFCs, pois não interessa o potencial poluente da matéria orgânica, pois os microrganismos se encarregarão de

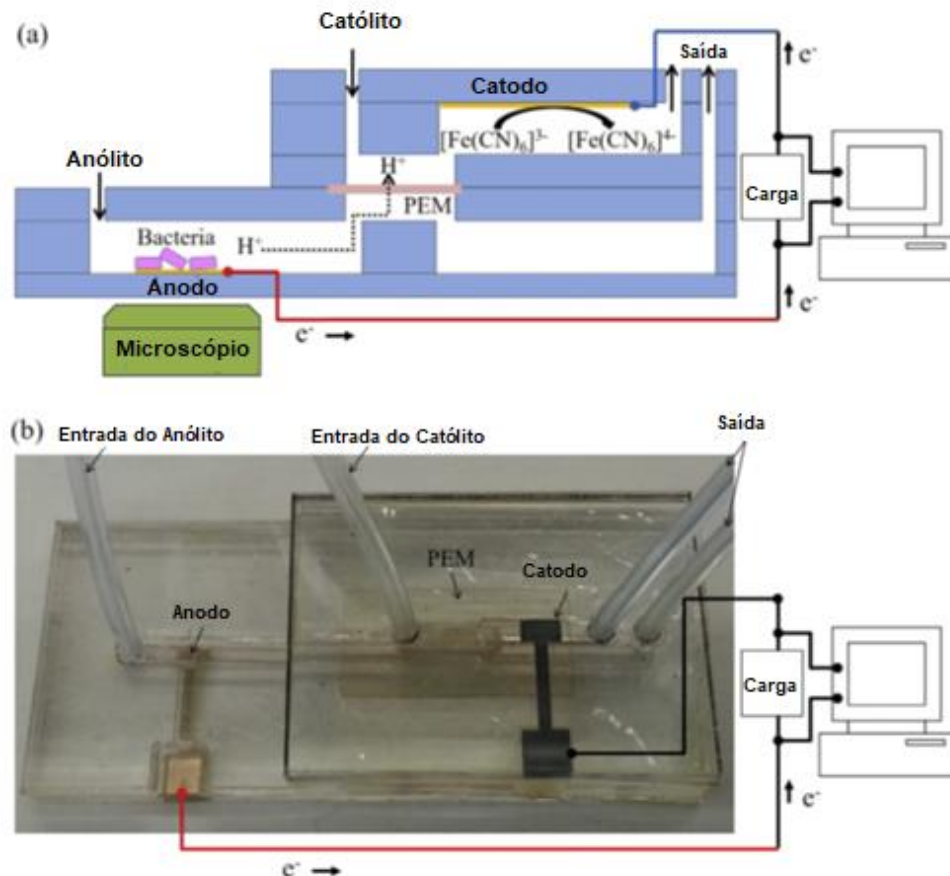
transformá-la em um produto menos poluente utilizando do seu metabolismo celular (MEI *et al.*, 2017).

É possível verificar a degradação dos eletrodos através de microscopia eletrônica de varredura, porém, existem técnicas mais baratas para verificar o quanto as células atacam os eletrodos, como a cromatografia e a resistência elétrica pontual do eletrodo. A resistência elétrica dos eletrodos influencia diretamente na carga elétrica permissível através de eletrodos, sendo que, quanto menor a resistência, maior a potência que poderá ser transmitida (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

A aquisição do pH durante o tempo de uso da MFC também é um fator importante, pois a variação do pH influencia no desempenho do metabolismo celular.

Outra técnica de se observar a evolução das bactérias nas MFCs é chamada de *Lab Chip* que permite a visualização *in vitro* do experimento em tempo real, como mostrado na Figura 17 (LIU; CHOI, 2017).

Figura 17 – Diagrama de um *Lab Chip*.



Fonte: Liu; Choi (2017).

## 2.7 COMPOSIÇÃO DOS FLUIDOS, MATERIAIS DE FABRICAÇÃO E MORFOLOGIA DAS MFCs

A composição dos fluidos que vão no substrato é a mais diversificada possível, já que em PMFCs virtualmente qualquer tipo de matéria orgânica; que possa ser degradada por um microrganismo, pode ser utilizada como substrato, respeitando apenas o estado físico do substrato o qual deve ser líquido e com baixa viscosidade (MADDALWAR *et al.*, 2021).

Fluidos com maior condutividade elétrica tendem a ter maiores capacidades de extração de potência, assim como a pressão de oxigênio atmosférico em ABMFC presente no cátodo (KODALI *et al.*, 2017).

É importante notar, também, que as células combustíveis, como as SMFCs e as ABFCs, não podem ter qualquer substrato como agente degradante, pois alguns íons não se unem ao cloro, assim como existem os que não se unem ou não têm afinidade com o oxigênio (MIRZA *et al.*, 2022).

Já nas MLFCs o problema é parcial, pois existem muitas moléculas que se juntam com maior facilidade com seus reagentes do que outras fazendo o desempenho de algumas das substâncias que forem colocadas nesse tipo de MFC ser bem menor (GAO; LIU; YANG, 2017).

Existem estudos, como o de HE (2017), que utilizam esgoto como substrato para esses tipos de células combustíveis já que é um produto de descarte e de baixo valor agregado, sendo que, dessa forma, torna a geração de energia através dele mais barata.

Outros estudos mais antigos utilizavam glicose como substrato para MFCs com a vantagem de serem extremamente energéticos quimicamente e serem fáceis de se degradar por microrganismos (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

Outros tipos de substratos, como, por exemplo, o leite, se convertem em ácido láctico, assim como dejetos de milho, soja, dentre outros que se transformando em ácido láctico terão um produto de alto valor agregado, além da energia elétrica que passa através dos eletrodos (ASUNIS *et al.*, 2020).

Outro produto, de acordo com Li *et al.* (2017), que pode ser usado como substrato é o metano, mas que, para ser usado como combustível, precisa ser transportado por gasodutos o que aumenta muito o seu custo. Se esse metano for

consumido diretamente no local de fabricação esse custo será reduzido e a energia será mais facilmente transportada (PERRY MURRAY; TSAI; BARNETT, 1999).

Existem muitas MFCs estudadas atualmente para decompor celulose em energia, pois a celulose é o polímero natural mais abundante no mundo. Esse tipo de MFC é feito com os microrganismos presentes no estômago do cupim, o qual consegue degradar a celulose em hemicelulose e, dessa forma, gerar íons que são transformados em energia nas células combustíveis microbianas (TAKEUCHI *et al.*, 2017).

Também existem MFCs que trabalham com o resto de fruticultura (laranjas, bananas e outros tipos de frutas) que geram muita frutose que se degrada facilmente com a maior parte dos microrganismos presentes numa MFC, mas, por serem dejetos agrícolas, acabam por se tornar uma excelente fonte para a conversão (SONAWANE; ANNUAR; GUMEL, 2017).

Já os materiais para fabricação das MFCs têm, necessariamente, que serem compatíveis com fluido biológico para evitar desprendimento e síntese de material tóxico para os microrganismos presentes no sistema. Na maior parte das vezes, o material base usado para fabricação das câmaras das MFCs são os polímeros (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

As câmaras, por serem vedadas, necessitam que não haja semipermeabilidade a nenhum tipo de macromolécula, especialmente oxigênio, ao qual a maior parte das moléculas orgânicas pode ser ligada, degradando, assim, o substrato no sistema e não através do sistema.

Já os eletrodos podem ser feitos de diferentes tipos de materiais (Figura 18) como ouro, platina, prata, cobre, nanotubos de carbono, fibras de carbono, grafeno, grafite, fibra de aço inoxidável, placas de aço inoxidável, malhas de aço inoxidável e zinco (ELMEKAWY *et al.*, 2017).

Figura 18 – Imagens dos diferentes tipos de materiais para fabricação dos eletrodos.



Fonte: Santoro; Arbizzani; Erable (2017).

Outros pontos importantes a serem observados são a permeabilidade e a condutividade elétrica do anodo. É necessário, também, verificar a toxicidade do anodo no meio vivo, pois, por exemplo, o cobre, que é um excelente condutor elétrico, possui óxidos que são tóxicos para os micro-organismos (RISMANI-YAZDI *et al.*, 2008).

O ouro é um excelente condutor, tem excelente estabilidade em meio biológico e tem baixa toxicidade em meio celular, porém, tem a desvantagem de ser muito caro. A platina, assim como o ouro é um excelente condutor e tem baixa toxicidade, porém, assim como o ouro, também é cara (RISMANI-YAZDI *et al.*, 2008).

A prata e o cobre, por outro lado, são excelentes condutores, porém, são muito reativos em meio celular o que faz com que eles fiquem tóxicos com o tempo, esterilizando, assim, o sistema. Pesquisas estão sendo feitas na área para que seja

possível a utilização de cobre sem que ele desprenda seus coprodutos tóxicos (RISMANI-YAZDI *et al.*, 2008).

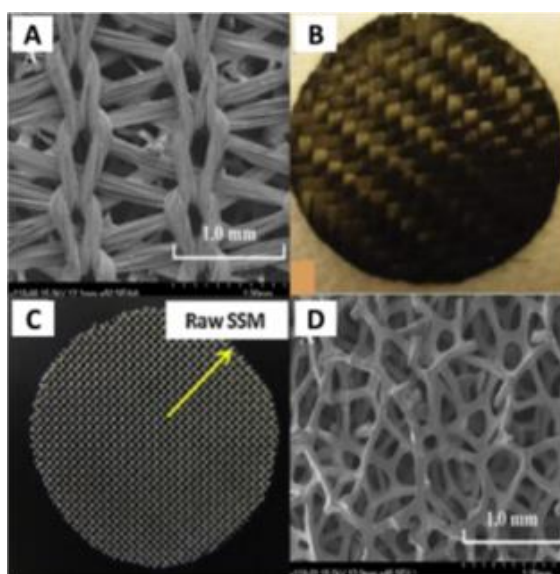
Já os subprodutos do carbono, como os nanotubos de carbono e as fibras de carbono, assim como a grafeno e o grafite são bons condutores, porém não tão bons quanto o cobre, o ouro e a platina, porém, eles apresentam uma maior estabilidade em meio celular (WANG, 2011).

Os nanotubos de carbono são especiais, pois podem formar fibras com qualquer tipo de permeabilidade fazendo deles excelentes filtros para íons microscópicos (WANG, 2011).

Nafion é conhecido como a membrana separadora polimérica padrão para células combustíveis microbianas, suas propriedades incluem excelente permeabilidade a prótons em meio aquoso (KARIMI; MOHAMMADI; HOOSHYARI, 2019). A maior parte dos estudos recentes sobre membranas e separadores para MFCs utilizam como comparativo as membranas de Nafion.

Os materiais mais comuns para produção do anodo são malha de carbono (Figura 19), bucha de carbono, eletrodos de carbono, grãos de carbono, grãos de grafite, papel carbonizado, aço inoxidável, malha de aço inoxidável, malha grossa de aço inoxidável, folha de prata, folha de níquel, folha de cobre, folha de ouro e folha de titânio (HINDATU *et al.*, 2017).

Figura 19 – Foto e micrografia por MEV de eletrodos de malha de carbono.



Fonte: Santoro; Arbizzani; Erable (2017).



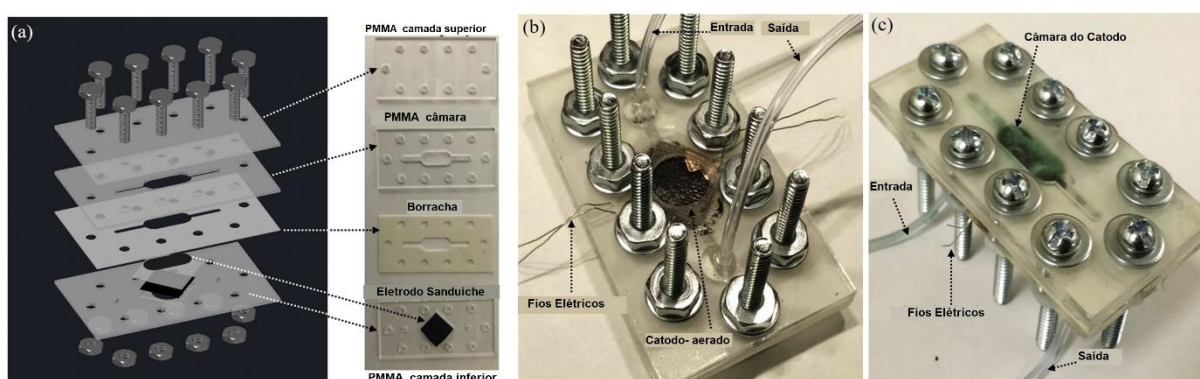
Desses materiais, o uso de eletrodos de carbono e grafite são preferenciais nas MFCs, pois têm uma boa biocompatibilidade em meio biológico pela estabilidade química e pela boa condutividade elétrica (PENG *et al.*, 2017).

O cátodo apresenta maior complexidade do que o ânodo, pois para cada tipo de substância que servirá como redox é necessário observar a característica do cátodo. Se for usado o oxigênio, o cátodo necessitará ser imune à ação do oxigênio. Porém, uma das maiores dificuldades é a semipermeabilidade para os gases que irão desprender seus respectivos elétrons para ocorrer a reação química no caso do *air breathing* (HINDATU *et al.*, 2017).

## 2.8 MONTAGEM E PRODUÇÃO DAS MFCs

O processo de montagem das células combustíveis (Figura 20) é o mais diverso possível sendo que vários tipos de morfologia são feitos.

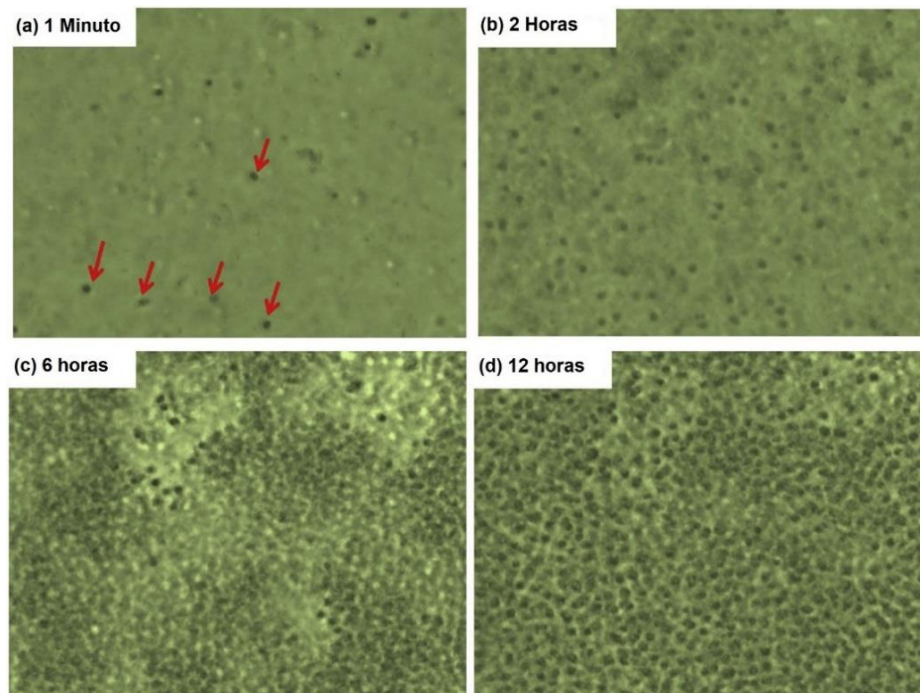
Figura 20 – Montagem de uma MFC em um *Lab Chip*.



Fonte: Adaptado de Liu; Choi (2017).

Apesar disso, algumas etapas da produção de MFCs são necessárias em todos os tipos de células combustíveis, independente de quantas câmaras ou de quais materiais são feitos e uma delas é a de colonização do bioeletrodo (Figura 21) que será responsável pelo crescimento e quebra de todo substrato. Esse crescimento é feito com uma cultura de células isoladas e mantendo-se as condições ideais para a fixação no eletrodo, lembrando que as células não se fixam em qualquer superfície, necessitando um tratamento superficial e limpeza para que essas possam se fixar (PENG *et al.*, 2017).

Figura 21 – Micrografia ótica mostrando o crescimento de células em uma MFC.



Fonte: Liu; Choi (2017).

Após a preparação dos eletrodos, eles devem ser transportados mantendo sempre as condições de umidade e pH constantes possíveis de forma que nem mesmo a temperatura varie bruscamente. Durante o transporte, os eletrodos são imersos em solução fisiológica, prestando atenção para manter as condições iniciais de nutrientes da cultura de células (PENG *et al.*, 2017).

Depois de imersa na câmara, onde ficará o eletrodo (respeitando as variações de cada tipo de MFC), coloca-se o cátodo junto a membrana semipermeável, a qual já deverá estar imersa entre as câmaras da FC (PENG *et al.*, 2017).

Enfim, completa-se então a câmara com o cátodo com solução de água com pH neutro, sendo que, no caso de ABFC, o cátodo fica fixado juntamente com a membrana semipermeável de modo que as duas câmaras estejam preparadas, necessitando apenas para o funcionamento que sejam ligadas a um circuito elétrico onde a corrente possa transitar entre o anodo e o cátodo (PENG *et al.*, 2017).

### 2.8.1 Componentes das MFCs

Existem vários componentes para MFCs, porém os três mais importantes são os bioeletrodos, as membranas e os gases de ventilação, sendo que na maior parte

das vezes os gases são compostos de oxigênio, as membranas são feitas de material poroso e os bioeletrodos são feitos ou de carbono ou de grafite (HUANG *et al.*, 2021a). A maior parte das pesquisas em células combustíveis se concentram nesses três componentes.

#### 2.8.1.1 Eletrodos

Os bioeletrodos, conforme dito anteriormente, são na maior parte compostos por grafite ou carbono, porém existem muitas pesquisas para conversão de materiais, como aço inox (PENG *et al.*, 2017) e cobre (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017) como bioeletrodos, pois têm uma condutividade elétrica muito maior do que o carbono ou grafite e são mais fáceis de se usar, sendo bem mais maleáveis.

O ânodo pode ser feito de diferentes materiais, porém, como o meio é orgânico e com micro-organismos, o uso do material para produção do ânodo afeta a vida útil dele (HU *et al.*, 2020).

Uma das maiores dificuldades de se modificar o material dos bioeletrodos é a toxicidade e a fixação das células no eletrodo de materiais como aço inox que tenham uma quantidade alta de cromo, que são letais para células, porém existem tratamentos e materiais compósitos que ajudam as células a tolerar mais essa toxicidade, tornando possível o uso desses materiais (PENG *et al.*, 2017).

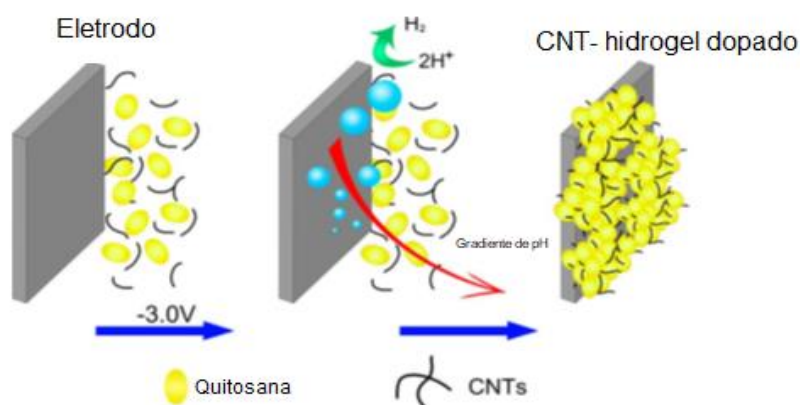
Assim como o material do qual é feito o eletrodo, a forma também influencia muito na geração de energia; porque formas que tendem a ser muito lisas ou planas dificilmente conseguem fixar as células durante o período de utilização e a não fixação de células faz com que grande parte dos substratos não seja decomposto para a transformação em energia, sendo decomposto apenas para criação de novas células (GHASEMI *et al.*, 2020).

Por isso, estruturas como malhas de fibras de carbono, ou fibras de aço inox ou cobre, são muito estudadas, pois, além da sua condutividade elétrica, apresentam uma superfície de contato muito grande, o que facilita a fixação das células e, conseqüentemente, a conversão delas sem energia, evitando, assim, que elas se dispersem pela câmara e acabem consumindo o substrato para elas mesmas (HUANG *et al.*, 2021b).

Outro ponto importante para a fixação de célula nos bioeletrodos é a sua biocompatibilidade. Quanto mais próximo o material do eletrodo for em relação à

composição química das células, mais fácil para células se fixarem nos eletrodos (Figura 22), como, por exemplo, o grafite, no qual a composição é de carbono, e a facilidade das células de criarem compostos para se fixar em carbonos é maior (HU *et al.*, 2020). Mas isso não impede que aços e outros tipos de metais também sejam boas escolhas para a utilização, tendo em vista a fixação das células, pois podem ser tratados com compósitos em sua superfície que aumentam a aderência das células facilitando a fixação ou impedindo a sua soltura (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

Figura 22 – Diagrama de dopagem de um eletrodo com camada biocompatível.



Fonte: Hindatu; Annuar; Gumel (2017).

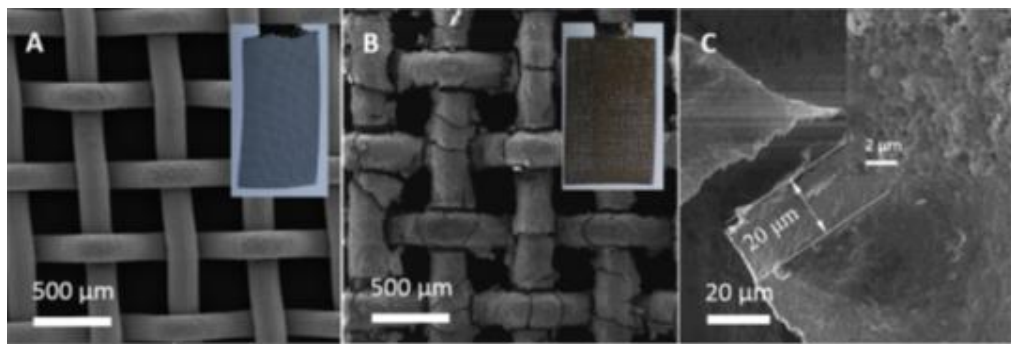
Existem tratamentos para criação de óxidos que, por sua vez, facilitam a fixação das células, já que óxidos são menos nocivos para células por terem menos cargas elétricas livres nas suas uniões e, principalmente, por criar superfícies de contato nanométricas facilitando a fixação das proteínas presentes na membrana citoplasmática das células na superfície tratada (HUANG *et al.*, 2021).

Acredita-se que os bioeletrodos são a chave para o aumento do desempenho das MFC e a razão pela qual não tem a mesma capacidade de conversão de potência que uma CFC. Sendo assim, a maior parte das pesquisas foca nesse tipo de parâmetro (HUANG *et al.*, 2021).

Peng *et al.* (2017) sugerem um tipo mais barato de eletrodo de aço inox e de mais fácil reprodução. Uma alternativa para o uso de carbono e grafite como eletrodos é o aço inoxidável, mas seu uso é evitado por causa do cromo que é tóxico para células, além de inibir a atividade bioeletroquímica. No entanto, estão surgindo técnicas para utilização desse tipo de aço como o bioeletrodos através de tratamentos

ou de compostos (Figura 23) adicionados à superfície para evitar que esses problemas aconteçam (PENG *et al.*, 2017). Uma delas é a deposição de uma malha de carbono com tratamento do carbono-polimérico-binder, resultando em aumento da resistência elétrica, e sem binder resulta em diminuição da interação e da geração de corrente. A diferença de geração de corrente com e sem a camada de proteção é da ordem de 1000 vezes maior: 1,91 mA com o tratamento e 2,5  $\mu$ A sem o tratamento (PENG *et al.*, 2017).

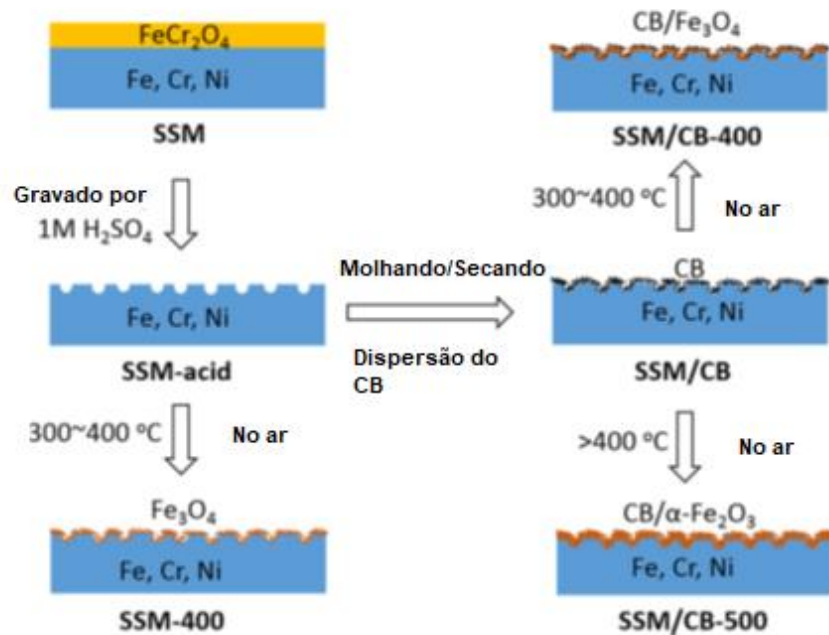
Figura 23 – Micrografia de eletrodo tratado para biocompatibilidade.



Fonte: Peng *et al.* (2017).

Neste trabalho, o procedimento para transformação da superfície foi feito a partir da corrosão retirada de óxido e, conseqüentemente, dopagem da superfície para melhorar a adaptação das células ao ambiente tóxico com cromo (PENG *et al.*, 2017). Primeiramente, o eletrodo foi colocado numa camada de ácido sulfúrico para remoção dos óxidos e logo depois foi acrescentada uma camada de carbono e aquecendo até 200, 300, 400 e 500 °C, sendo que o fluxograma do tratamento é mostrado na Figura 24 (PENG *et al.*, 2017).

Figura 24 – Esquema de tratamento para ser usado como bioeletrodo.



Fonte: Peng *et al.* (2017).

O melhor resultado foi de 300 a 400 °C, faixa na qual se criou uma camada de óxido que protege as células contra ação nociva do cromo e ao mesmo tempo continuava condutora, pois formou ferrita ou óxido de ferro 2 com carbono, que é magnético e biocompatível, facilitando, assim, a troca iônica eletrônica das bactérias com eletrodo (PENG *et al.*, 2017).

Mesmo com tratamento superficial e a maior condutividade elétrica do material em comparação ao carbono, a geração de corrente continua sendo 10 vezes maior em relação ao aço inoxidável, tendo o aço 0,161 mA/cm<sup>2</sup> e o do carbono tem 1,35 mA/cm<sup>2</sup> (PENG *et al.*, 2017).

### 2.8.1.2 Membranas

As membranas semipermeáveis são, em sua grande maioria, compostas de biopolímeros, porém existe pesquisa na qual tenta substituir esses biopolímeros por materiais inorgânicos como a fibra de vidro que tenha uma excelente controlabilidade da porosidade e inerte a um fluído orgânico, que ao contrário dos polímeros biológicos, se degrada com o tempo (ZHANG *et al.*, 2013).

A membrana, assim como os eletrodos, é essencial para o desempenho da MFC que precisa ser semipermeável para íons e impermeável para moléculas. Existem várias alternativas para o uso dessas membranas como látex, nylon, fibra de vidro, cerâmicas e sacolas plásticas e o desempenho varia para cada tipo de membrana, porém é necessário observar que quanto maior a área da membrana maior será a geração de potência e de corrente da célula combustível. Luvas de laboratório foram investigadas como membranas para células combustíveis microbiais (WINFIELD *et al.*, 2014).

Existem mecanismos e MFCs que podem funcionar sem a membrana, porém ao retirar a membrana ocorre difusão de  $O_2$ , competindo com a troca de elétrons através dos eletrodos, reduzindo, assim, o desempenho das células combustíveis (GAO; LIU; YANG, 2017).

Tanto as células combustíveis sem membrana quanto as com membrana têm sido estudadas para ser fabricadas em impressoras 3D, facilitando, assim, o *design* e arquitetura para diversas aplicações e com a utilização de materiais não-convencionais. Na teoria, qualquer material poroso que tem força suficiente, inércia química e vida útil longa, pode ser empregado em células combustíveis microbiais contanto que esteja perto o suficiente para evitar a penetração de oxigênio (THEODOSIOU; GREENMAN; IEROPOULOS, 2019).

A membrana semipermeável, apesar de não ser um dos componentes mais estudados nas células combustíveis, tem papel importante na geração de potência das células combustíveis, pois quanto mais permeável elas forem, maior será o potencial de geração de energia através da diferença de potencial de membrana. Porém, membranas muito permeáveis fazem com que o oxigênio atravesse e degrade o substrato da câmara do ânodo (GAO; LIU; YANG, 2017).

As MLFCs possuem maiores potenciais de geração de energia, em comparação com os outros tipos de MFCs, pois quanto mais próximas os eletrodos forem um do outro maior será a corrente extraída da matéria orgânica. No entanto, o desempenho do processo acaba sendo muito pequeno, pois perde-se muito da matéria orgânica já degradada para o oxigênio (YANG *et al.*, 2016).

Outro tipo de membrana semipermeável que talvez substitua ambas membranas de biopolímeros e inorgânicos são os nanotubos de carbono. Apesar da dificuldade da fabricação de malhas de nanotubos de carbono, elas podem fazer com que o desempenho tenda a quase 100 % fazendo apenas com que os íons



degradados atravessam a membrana tornando o processo viável como pilhas ou até mesmo como supercapacitores orgânicos (VIDHYESWARI; SURENDHAR; BHUVANESHWARI, 2022).

É importante ressaltar que, apesar das membranas semipermeáveis serem uma necessidade ou exclusividade de CFC, elas não são necessárias nas MFCs; apesar de serem apenas um agente que facilita o aumento da conversão de matéria orgânica em energia (YANG *et al.*, 2016).

#### 2.8.1.3 Gases de ventilação

Os gases de ventilação em uma célula combustível são, na maior parte das vezes, o oxigênio, apesar de existirem várias pesquisas que caracterizam outros tipos de gases que podem ser usados na conversão de energia, pois o mesmo ainda é mais barato e abundante na atmosfera, além de decompor praticamente todos os tipos de matéria orgânica (MADDALWAR *et al.*, 2021).

A forma como se usam os gases de ventilação faz com que o desempenho das células combustíveis tenha uma alteração drástica na sua conversão de substrato em energia elétrica principalmente por necessidade de macromoléculas e micromoléculas para formar o CO<sub>2</sub> no caso da conversão entre matéria orgânica com oxigênio (WANG *et al.*, 2017).

Quando uma célula combustível não utiliza oxigênio para conversão, acaba por formar alguns resíduos de processo, como, por exemplo, o metano, o ácido láctico, o etanol e alguns outros tipos de dejetos na ausência total de oxigênio. Dependendo do processo, apenas CO<sub>2</sub> e metano são formados nas células combustíveis, fazendo com que o processo perca o desempenho e, em último caso, causando o colapso da célula combustível (WANG *et al.*, 2017).

É necessário observar que alguns tipos de gases, como o óxido nítrico presente na atmosfera, também podem causar a diminuição do metabolismo das células presentes no filme biológico das células combustíveis, sendo que neste caso o desempenho também é reduzido e ainda existe a geração de amônia que é causada pelo óxido nítrico em presença da água, sendo que níveis muito altos podem esterilizar o sistema (TICE; KIM, 2014).



## 2.8.2 Tipos de microrganismos

A maior parte dos microrganismos presentes no sistema bioeletroquímico são organismos presentes em abundância em toda a biosfera terrestre, entre eles *Escherichia Coli*, que é o micro-organismo mais presente na biosfera terrestre (YANG *et al.*, 2016).

A escolha do micro-organismo é necessária para maior eficiência na conversão de energia sendo que depende apenas do substrato que se quer digerir ou metabolizar. Por exemplo, nem todos os microorganismos são capazes de digerir celulose, sendo necessário então selecionar qual o microorganismo fará a catálise das macromoléculas (TAKEUCHI *et al.*, 2017).

### 2.8.2.1 Coleta *in natura*

A coleta *in natura* desses microrganismos acontece pela seleção natural que irá esterilizar todos os microrganismos não adaptados à catálise da macromolécula. Assim, em um sistema onde a salinidade é muito alta, todas as bactérias não adaptadas a esse tipo de salinidade serão descartadas naturalmente por não conseguirem se sustentar no ambiente (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Em ambientes com ureia em abundância, microrganismos sensíveis ou inibidos por esta substância entrarão em latência, enquanto organismos insensíveis ou estimulados por ela se proliferarão com rapidez, aumentando a proporção de organismos adaptados em relação aos não adaptados, até que existam apenas os organismos adaptados à ureia, garantindo que qualquer amostra retirada da cultura seja de organismos adaptados ao meio com a substância (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Um fato importante é que não existe apenas um tipo de bactéria em cada ambiente, sempre haverá uma colônia de bactérias com uma mistura grande de material genético de cada bactéria, cabe, então, a etapa de separação e o isolamento de cada tipo de bactéria (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Logo depois da coleta das bactérias, é necessário colocá-las em um ambiente onde pH, temperatura e o substrato não sejam muito diferentes do sistema inicial onde elas estavam, para que não ocorra um choque metabólico e termine por esterilizar as colônias necessárias para utilização nas células combustíveis (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Quanto mais próximo for o meio de cultura do meio natural da célula mais rápido ela se adaptará e aos poucos pode ir se modificando o meio de cultura para que a adaptação das células a MFC seja mais rápida (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

#### 2.8.2.2 Isolamento

O isolamento das células para células combustíveis é simples e ocorre de um método já utilizado há muito tempo, que é o da diluição (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Nesse método de diluição, com o fim de diminuir a quantidade de bactérias em um meio de cultura, as bactérias ficaram mais espaçadas. Dilui-se de novo para que elas se adaptem à ausência de células em volta, logo uma gota desse meio é esfregada em uma placa de Petri e nessa placa elas crescerão (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Depois de vários ciclos de crescimento celular, é possível ver colônias sendo formadas de tipos de células diferentes, as quais serão diferenciáveis macroscopicamente. Cada uma dessas regiões pode ser cortada e colocada em um novo meio de Cultura (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

Nesses meios de cultura esterilizados elas crescerão como uma estirpe pura sem a mistura de DNA ou RNA de outras culturas, fazendo com que todas as características daquele tipo de célula separada sejam iguais para todos os frascos nos quais elas foram colocadas, assumindo, assim, a repetitividade do processo já que em todos os frascos terão os mesmos tipos de células (ADEKUNLE *et al.*, 2017).

#### 2.8.3 Início do funcionamento da MFC

Para iniciar o funcionamento de uma célula combustível basta que o inócuo (introdução dos organismos bioeletrogênicos na MFC) seja adicionado na câmara do anodo, porém, se não ocorrer o consumo de energia elétrica, grande parte do produto catabólico das células vai ser mantido na câmara, prejudicando, assim, a futura utilização dela e diminuindo o rendimento (YANG *et al.*, 2016).

Por isso, é importante colocar o inócuo apenas quando for iniciar a extração da energia. Dessa forma, se garantirá que a energia elétrica na forma de elétrons livres passe pelo circuito e os íons macroscópicos passem pela membrana porosa (YANG *et al.*, 2016).

Não existe forma para garantir fisicamente que as células não degradem os substratos presentes na câmara da FC, porém existem mecanismos de retardar, como por exemplo, fármacos ou antibióticos inibidores das ações das células, mas não existe grande vantagem nesse tipo de processo (SANTORO; ARBIZZANI; ERABLE, 2017).

A forma mais fácil de evitar a degradação é emergindo o eletrodo com o filme biológico quando for iniciada a utilização da FC, para que ele não consuma as macromoléculas, e a utilização da energia seja maximizada. Logo, não é possível desligar uma MFC, pode-se apenas retardar a sua utilização, uma vez que iniciado o processo metabólico ele continua até que todo o substrato seja consumido (YANG *et al.*, 2016).

#### **2.8.4 Sistema de aquisição de dados e tratamento de sinal**

Para decidir qual o tipo de sistema de aquisição de dados é necessário a uma MFC, é preciso saber três parâmetros: a frequência, a intensidade do sinal e o ruído. Pela frequência é possível filtrar o ruído, porém no caso de ruídos muito próximos da frequência é necessário fazer um filtro à parte (LOBO *et al.*, 2017).

A conversão de cada tipo de sinal varia muito com o tipo de conversor analógico digital, filtro e condicionador de sinal utilizados. Os conversores e seus componentes são explicados mais detalhadamente nos próximos tópicos.

Alguns circuitos integrados do tipo *System on Programmable Chip* (SoPC) permitem a escolha do tipo de conversor durante a programação de seu *firmware/software* (JEMAI; OUNI, 2015). Esta flexibilidade nas ligações elétricas internas dos *chips* permite que várias camadas de condicionamento e filtragem sejam utilizadas.

O condicionamento do sinal é importante para garantir que o sinal de entrada seja capaz de operar na faixa *full scale* do conversor analógico/digital, ocupando o *range* todo, evitando a perda de resolução do sinal. Porém, é importante ressaltar que todos os tipos de condicionadores de sinal impõem ruído ao sistema (HAYKIN; VEEN, 2008).

Sistemas com impedância muito alta precisam de um sistema de separação, o qual condiciona primeiramente o sinal, impedindo que o sistema de aquisição drene corrente do sinal de entrada, evitando a alteração do formato do sinal de acordo com

o uso do filtro ou do sistema de aquisição de dados, fazendo com que o sistema não drene energia do sistema biológico, proporcionando, assim, uma medição mais precisa já que qualquer sistema de aquisição ou qualquer sensor interfere também no sistema (HAYKIN; VEEN, 2008).

Existem vários sistemas projetados para aquisição de dados, a maior parte destes sistemas condicionam o sinal e os convertem. No entanto, existem alternativas mais econômicas, como Arduíno e CY8KIT, ou a própria montagem do sistema de aquisição de dados utilizando microcontroladores, DSPs, SoPC ou microprocessadores.

Em relação aos dispositivos modulares para a criação do sistema de aquisição, chama a atenção os SoPCs que permitem circuitos completos de aquisição de dados dentro de um único chip, reduzindo, assim, a quantidade de ruídos e influências externas no sinal de entrada do sistema. Dos SoPCs destacam-se os FPGAs e os PSoCs, que serão detalhadamente apresentados nos próximos tópicos.

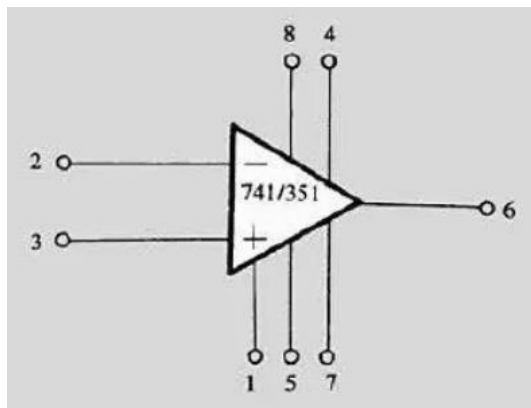
#### *2.8.4.1 Amplificadores Operacionais*

Amplificadores operacionais (OpAmp) são dispositivos capazes de realizar operações matemáticas com sinais contínuos. Seu nome foi criado a partir da analogia com o componente da computação analógica chamado “Amplificador”, usado nas operações matemáticas computacionais (CARTER; BROWN, 2016).

Um OpAmp pode ser montado em diferentes tipos de configurações, permitindo realizar operações como: soma, subtração, amplificação, derivação, integração, filtros de sinal, comparações de sinal, entre outras, em sinais analógicos contínuos. Por este motivo, é o componente eletrônico analógico mais versátil criado (CARTER; BROWN, 2016).

Este dispositivo é fabricado por diversas empresas com diferentes códigos de identificação, no entanto, em suas versões mais comuns e de propósito geral, sua numeração é padronizada, como, por exemplo, o Amplificador 741 e o 351, sendo que a disposição geral de sua pinagem é vista na Figura 25.

Figura 25 – Esquema de pinos de um amplificador operacional de propósito geral.



Fonte: Pertence Júnior (2003).

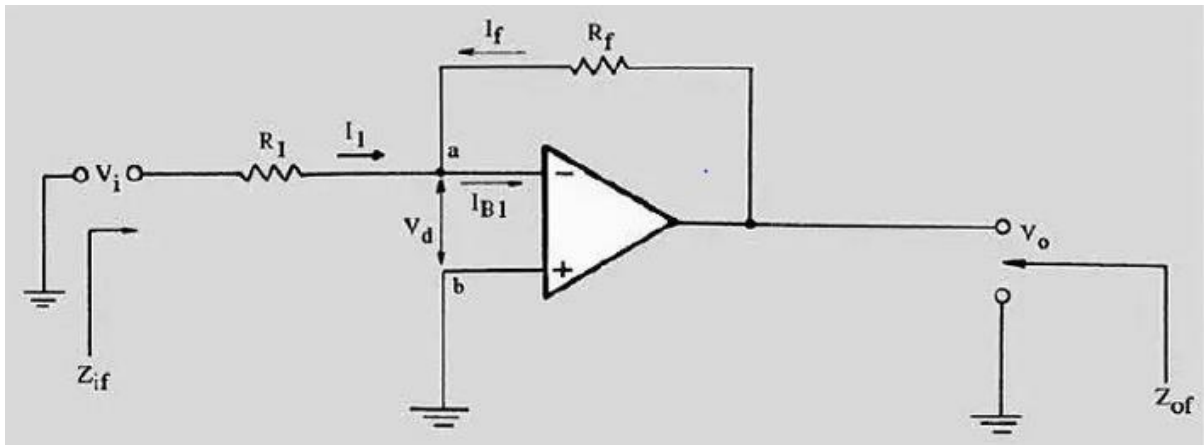
Amplificadores de sinal para uso geral, como UA741, geralmente adicionam mais ruído ao sistema relativamente aos amplificadores instrumentais, como o OP07. Porém, existem parâmetros como, por exemplo, a impedância do sistema, a configuração do amplificador e o comprimento dos fios condutores (HAYKIN; VEEN, 2008), que podem adicionar ruídos equivalentes aos de um conversor de propósito geral se não forem respeitadas as regras do ajuste e configuração.

Um OpAmp ideal comporta-se internamente de formas diferentes para corrente e para tensão, ele permite que as tensões dos pinos de entrada sejam iguais (como um curto-circuito entre os dois pinos), mas não permite o dreno de tensão entre os pinos de entrada, como se tivesse uma impedância infinita entre os pinos (CARTER; BROWN, 2016).

Suas configurações mais comuns são: inversora, não-inversora, somadora e subtratora, sendo esta última a mais utilizada em instrumentação. Esta configuração é caracterizada pelo aterramento da entrada positiva com uma resistência diferente de zero, a retroalimentação da saída com a entrada negativa com uma resistência diferente de zero e dois sinais de entrada ligados aos pinos de entrada por um resistor cada, também diferentes de zero (CARTER; BROWN, 2016).

A configuração inversora permite o ajuste do ganho (relação entre a saída e a entrada), é um circuito linear com defasagem de  $180^\circ$ , ou seja, o sinal da tensão de saída é invertido em relação à entrada (PERTENCE JÚNIOR, 2003). Um diagrama desta configuração é mostrado na Figura 26.

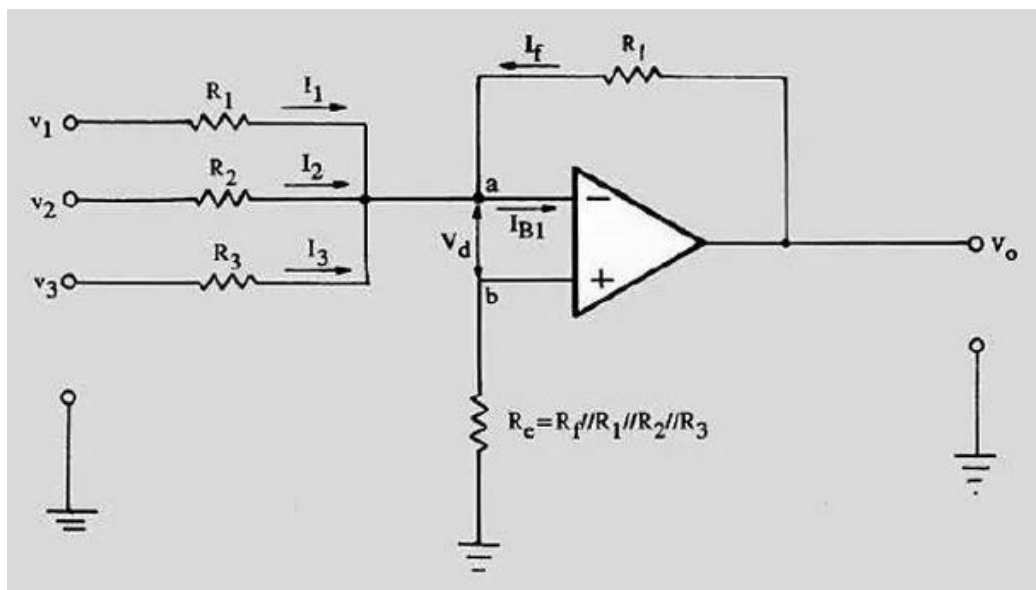
Figura 26 – Esquema elétrico de um OpAmps na configuração inversora.



Fonte: Pertence Júnior (2003).

Outra configuração básica é a somadora, o qual realiza a operação algébrica de soma dos sinais de entrada, ponderada pelos valores das resistências de entrada e as resistências de retroalimentação e da entrada positiva. Como a resistência da entrada positiva é um fator de divisão da soma; esta configuração também pode ser considerada uma média dos sinais de entrada (PERTENCE JÚNIOR, 2003). O esquema de ligações elétricas desta configuração é visto na Figura 27.

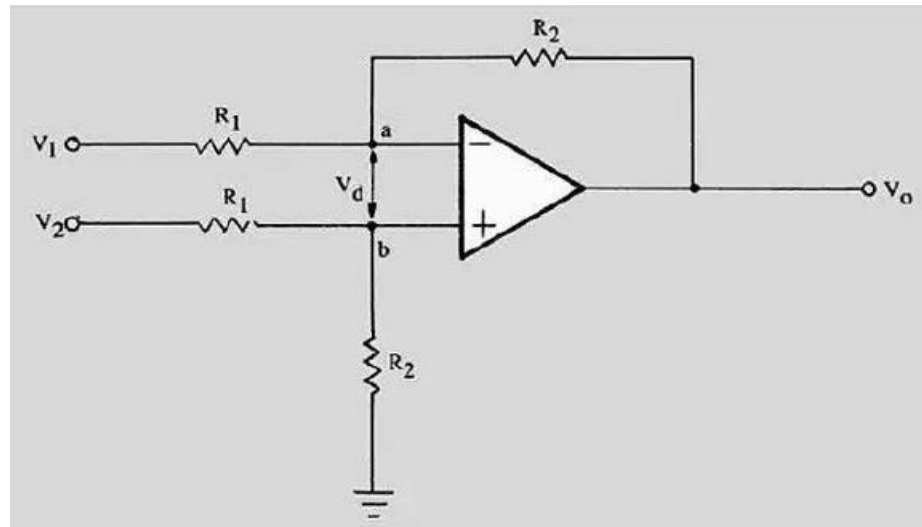
Figura 27 – Esquema elétrico de um OpAmps na configuração somadora.



Fonte: Pertence Júnior (2003).

A configuração subtratora também é uma configuração básica e sua operação equivale a subtração entre o sinal da entrada positiva e a negativa, multiplicada pelas resistências de aterramento e retroalimentação. Na Figura 28 pode ser observado o esquema desta configuração.

Figura 28 – Esquema elétrico de um OpAmps na configuração subtratora.



Fonte: Pertence Júnior (2003).

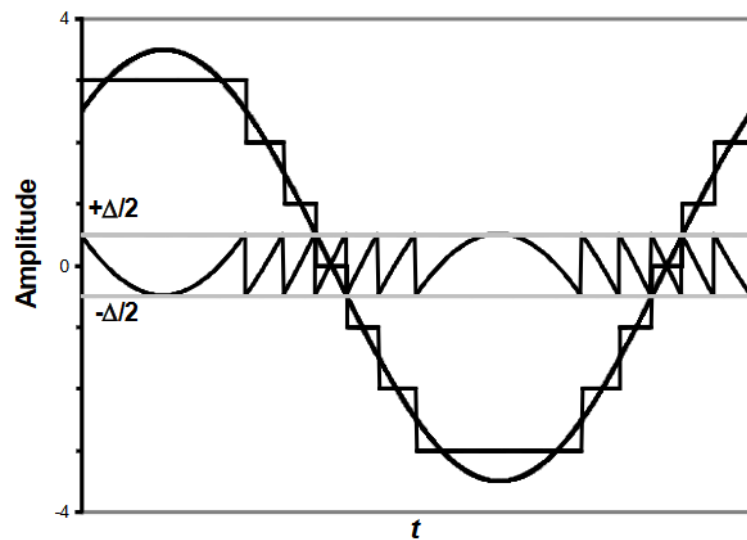
Na configuração subtratora, caso todas as resistências sejam iguais, o sinal de saída será igual a diferença entre o nível elétrico entre a entrada positiva e a entrada negativa (CARTER; BROWN, 2016). No entanto, em dispositivos reais, é observada uma pequena tensão de *offset*. Por esta razão, OpAmps de precisão, como o OP07, tem um pino reservado para o ajuste do *offset* do sinal de saída.

O ganho do amplificador na configuração subtratora é ajustado com a colocação das resistências de aterramento e retroalimentação, sendo que quanto maiores elas forem em relação as resistências dos sinais de entrada, maior será o ganho do amplificador (CARTER; BROWN, 2016).

#### 2.8.4.2 Conversores Analógicos/Digitais

Existem situações em que é necessário armazenar os sinais analógicos. No entanto, mídias analógicas são caras, e em sua maior parte estão obsoletas ou pouco práticas. Por estes motivos, a conversão de sinal analógico para sinal digital é a solução mais viável em geral para permitir o armazenamento da informação.

Figura 29 – Comparação gráfica entre o sinal original, o sinal convertido para digital e o erro associado à conversão analógica/digital.



Fonte: Seguíne (2017).

Conversores que precisam de rapidez são os de malha de resistências, mas, embora sejam muito rápidos, eles perdem precisão e adicionam ruído ao sinal do sistema. Conversores Delta-Sigma são muito lentos, porém sua conversão é muito mais precisa e a sua profundidade de dados é muito alta, chegam até 32 *bits*. Conversores do tipo de aproximação sucessiva são precisos e rápidos, porém sua profundidade de dados é sempre relativamente menor (HAYKIN; VEEN, 2008).

O conversor do tipo Aproximação Sucessiva é composto por um comparador e um conversor Digital/Analógico. Em cada ciclo o conversor varre *bit* a *bit* verificando qual o limiar da conversão, até que o *bit* menos significativo seja definido, então o valor do registrador é transferido para a saída. Este diagrama de conversão é mostrado na Figura 30a e a simbologia associada ao conversor é mostrada na Figura 30b.





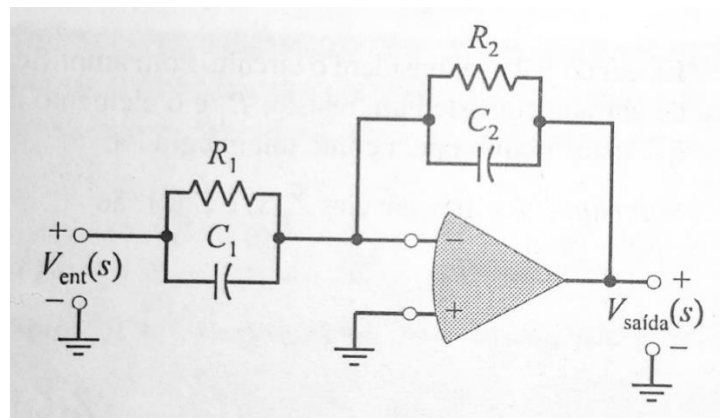
A frequência mínima de amostragem necessária para o conversor analógico/digital adquirir corretamente o sinal, também chamada de taxa de amostragem de Nyquist, é definida como duas vezes a frequência do sinal de maior frequência que compõe o sinal principal. Quando este critério não é respeitado o sinal convertido apresentará *aliasing* (HAYKIN; VEEN, 2008).

#### 2.8.4.3 Filtros

Formalmente os filtros elétricos são quadripolos que atenuam algumas frequências e permitem a passagem de outras frequências do sinal de entrada (PERTENCE JÚNIOR, 2003).

Os filtros podem ser de duas formas: filtros analógicos ou filtros digitais. Os analógicos se dividem em duas categorias, os passivos e os ativos. Os filtros passivos são compostos apenas de elementos passivos como capacitores resistores e indutores. Os ativos, além de usarem componentes passivos, também usam transistores, OpAmps e outros componentes ativos (como mostrado na Figura 32) para amplificação e filtragem dos sinais. Alguns exemplos desses tipos de filtros são Butterworth ou Chebyshev (HAYKIN; VEEN, 2008).

Figura 32 – Exemplo de filtro ativo utilizando amplificador operacional.

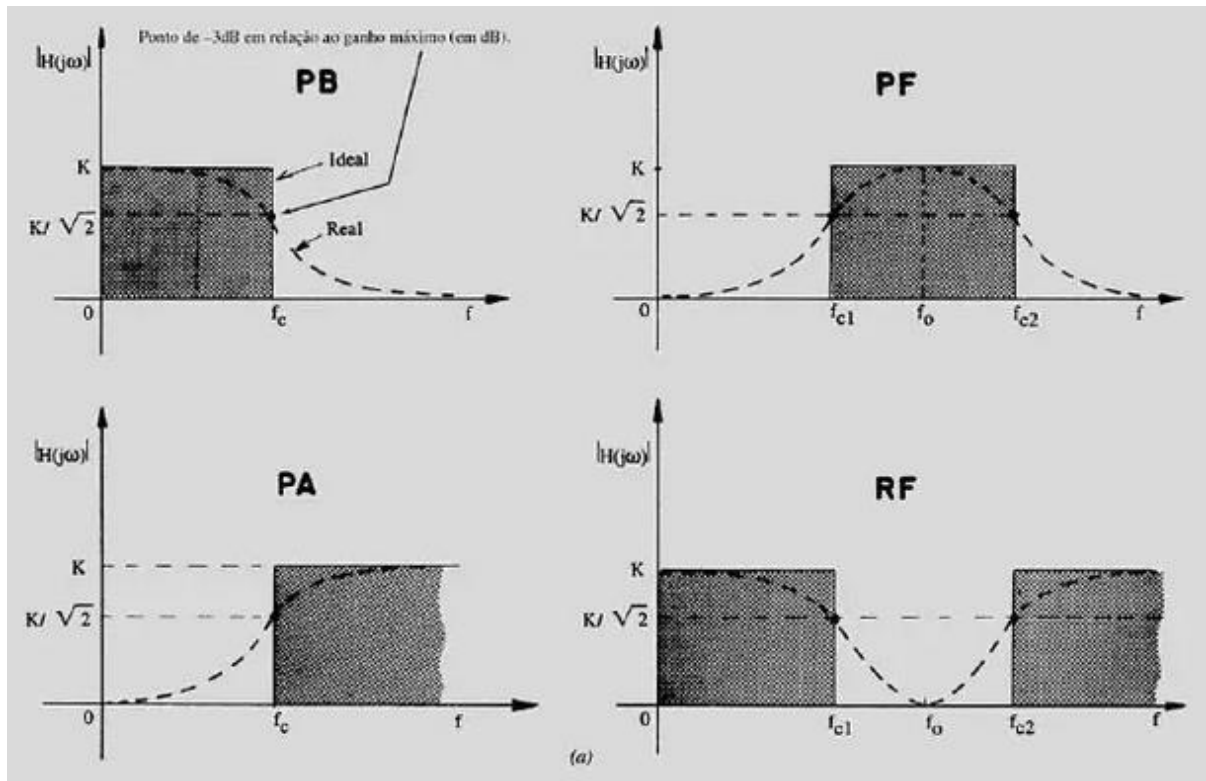


Fonte: Haykin; Veen (2008).

Existem quatro tipos básicos de filtros, passa-baixa, passa-alta, passa-faixa e rejeita-faixa. O filtro passa-baixa atenua as frequências altas, o passa-alta as baixas, o passa-faixa permite a passagem de apenas uma faixa de frequência e o rejeita-faixa

atenua uma faixa de frequência (PERTENCE JÚNIOR, 2003). A Figura 33 compara as diferentes zonas de atenuação e passagem de sinais de entrada dos filtros.

Figura 33 – Gráficos dos sinais dos quatro tipos básicos de filtros.



Fonte: Pertence Júnior (2003).

Os filtros digitais são mais elaborados, são programados via *software*, sem a necessidade de componentes físicos. Existem diversos tipos capazes de selecionar cada tipo de onda com ajuda, por exemplo, da transformada rápida de Fourier, porém são limitados pela amostragem e quantização do sinal (HAYKIN; VEEN, 2008), logo necessitam de conversores analógicos/digitais adequados para garantir a qualidade necessária para filtragem.

#### 2.8.4.4 Microcontrolador

Os microcontroladores são componentes eletrônicos que surgiram em 1971, com a finalidade de controlar processos simples utilizando uma unidade lógica aritmética, uma memória interna programável e uma memória RAM (NICOLSI; SANTOS, 2006).

A maior parte dos dispositivos modernos como celulares, *tablets*, monitores, aparelhos de micro-ondas, geladeiras, ar-condicionados, dentre outros, utilizam microcontroladores para seu controle e interface homem-máquina. As arquiteturas e tamanhos variam de acordo com a aplicação, sendo suas especificações disponíveis em manuais técnicos dos fabricantes chamados “*Datasheets*”, os quais contém as informações de como programar os microcontroladores, seus endereços de memória e suas especificações técnicas de tensão, corrente e periféricos (como contadores, acumuladores, *timers*, portas, interrupções, etc...).

Os microcontroladores se assemelham muito aos computadores modernos, podendo executar as mesmas funções, porém com menor complexidade (NICOLSI; SANTOS, 2006), sendo por este motivo uma alternativa barata e simples para aquisição, processamento, comunicação e controle de dados em sistemas pequenos.

#### 2.8.4.5 PSoC

Os PSoCs são sistemas que integram componentes analógicos, como amplificadores operacionais, conversores analógicos/digitais e digitais/analógicos, multiplicadores, demultiplexadores, entre outros, e componentes digitais, como portas lógicas, contadores, *timers*, microcontroladores, entre outros. Sua principal vantagem é a capacidade de integrar circuitos complexos dentro de um único *chip*, reduzindo a quantidade de periféricos externos, facilitando o desenvolvimento de circuitos e reduzindo a complexidade das ligações externas.

Cada componente de um PSoC tem seus próprios parâmetros de funcionamento, como tensão de funcionamento, *range*, tempo de aquisição e amostragem, que são definidos durante a programação do dispositivo. Suas trilhas internas são flexíveis e podem ser direcionadas para vários outros dispositivos ou pinos, reduzindo a necessidade de ligações externas.

#### 2.8.4.6 Tempo de amostragem e aquisição

O tempo de resposta a estímulos das MFCs é dependente de vários fatores, pois a geração propriamente dita é um processo demorado. No entanto, variações do processo podem causar mudanças de comportamento abruptas, dependendo do tipo

de parâmetro que se quer adquirir, por este motivo é importante verificar a ordem e o tempo de resposta do sistema (LOBO *et al.*, 2017).

A geração ou energia total convertida em uma batelada é um processo bastante demorado (da ordem de dias), por isso a aquisição pode ser feita numa frequência mais baixa (LOBO *et al.*, 2017).

Já a adaptação celular ao meio e condicionamento metabólico das células para um novo substrato demora entre 3 horas e 30 horas, no entanto depende do tipo de substrato e da quantidade de ciclos de condicionamento da cultura celular. Quanto maior a quantidade de ciclos, mais rápida é a adaptação celular ao novo substrato (TACAS *et al.*, 2021).

As adaptações à temperatura não são tão bem compreendidas atualmente (SHOJAEI; KHAZAEI, 2021). No entanto, não se espera que o tempo de resposta a um estímulo seja menor que o tempo do próprio estímulo. Já a frequência de resposta tende a ser a mesma frequência de estímulo em sistemas passivos e mesmo as MFCs não sendo sistemas passivos, as frequências de resposta à variação de temperatura observadas na literatura têm este comportamento.

Além da adaptação e acomodação celular ao substrato e temperatura, é importante saber o tempo de resposta relativo à presença de contaminantes e tóxicos. Existe uma tendência da utilização de MFCs como sensores de contaminantes na água. Alguns destes contaminantes fornecem energia para as bactérias, outros inibem seu metabolismo.

Os parâmetros de catálise ocorridos por óxidos nítricos ou amônia são processos um pouco mais rápidos que a geração, adaptação ou acomodação. No entanto, mesmo sendo mais rápidos são processos ainda demorados, da ordem de 48 horas (TICE; KIM, 2014).

Parâmetros como a degradação da membrana porosa afetam o desempenho da MFC, sendo isso causado pela interação química entre as membranas e o substrato. Caso a interação química seja fraca, as membranas degradam-se em anos (LOBO; WANG; REM, 2017). No entanto, sabe-se que algumas das membranas são confeccionadas em materiais que são facilmente oxidados em meio ácido ou básico, sendo necessário observar a compatibilidade do pH do substrato com a membrana.

Mudança de pH é uma alteração que ocorre muito rapidamente, pois tende a ser um sistema de *feedback* positivo. A desestabilização do sistema ocorre em menos

de uma hora e, nesse caso, é necessário que a frequência de amostragem para uma resolução completa do espectro seja maior (LOBO *et al.*, 2017).

Por fim, quando há choque volêmico de dois meios de cultura, ocorrem reações praticamente instantâneas, da ordem de segundos, sendo neste caso necessário que o tempo de resposta seja ainda mais rápido (YANG *et al.*, 2016).

#### *2.8.4.7 Precisão de aquisição e propagação de erros*

A precisão dos dados coletados pelo sistema de aquisição dependerá da qualidade do controle dos parâmetros que influenciam na MFC, quanto melhor for a estabilidade do sinal controlado maior será a precisão na aquisição de dados. Em qualquer sistema existe ruído, e este também deve ser uma variável preocupante na seção de dados (NISE, 2011).

Ruídos intrínsecos do sistema são mais fáceis de serem controlados ou previstos. Neste caso, já sabendo, é possível filtrá-los na hora que eles ocorrem ao contrário do ruído extrínseco no qual não se tem controle e são randômicos em faixas de frequência que variam de 0 até o infinito e são chamados de ruído branco (OGATA, 1995).

O que pode se fazer para evitar o ruído branco é a seleção de faixas de frequência as quais se quer monitorar; assim, dessa forma todo o resto do ruído será filtrado e apenas as frequências que interessam serão mantidas (OGATA, 1995).

#### *2.8.4.8 Condicionamento e filtragem de sinal*

O condicionamento do sinal, como foi dito anteriormente, adiciona ruído ao sinal, por isso é necessário que todo sistema de condicionamento de sinal tenha filtros, para selecionar frequências desejadas (HAYKIN; VEEN, 2008). Para células combustíveis um filtro passa-baixa será necessário nesse sistema de condicionamento.

Os filtros passa-passivos são compostos de resistores e capacitores, os componentes são fisicamente ligados ao sistema e podem ser considerados os primeiros estágios das filtrações. Já em filtros digitais não precisam necessariamente participar da aquisição do sinal, podem ser usados com os dados já adquiridos,

eliminam-se, por exemplo, as altas frequências digitalmente, não necessitando de nenhuma modificação física no sistema (HAYKIN; VEEN, 2008).

### 2.8.5 Modelagem

Garg; Lam (2017) verificaram que a maior parte das pesquisas em modelagem de MFCs se concentrava em características específicas, de sistemas não muito bem descritos, que tinham como finalidade a otimização da potência de saída. Como exemplos, podem ser citados os modelos propostos por Xian *et al.* (2012) que utilizavam expressões semiempíricas de trabalhos realizados com ABMFC, com a finalidade de auxiliar o projeto de MFCs na geração de energia.

Porém, surgiu uma tendência nos últimos anos de utilizar Programação Genética (GP) e SPLines de Regressão Multi Adaptativas (MARS) para o treinamento do modelo de MFCs. Estes métodos de inteligência artificial apresentam maior robustez em relação às células combustíveis do que a modelagem algébrica tradicional (GARG; LAM, 2017).

A verificação e validação da modelagem deve ser feita com um modelo experimental reduzindo ao máximo os parâmetros variáveis possíveis, sendo que quão mais robusto for o sistema, mais próximo do comportamento real ele será (GARG; LAM, 2017).

Algumas validações, como as feitas por Xian *et al.* (2012), não são viáveis com a construção e testes experimentais por serem testes demorados e caros. Neste caso, os autores compararam os resultados gerados pelo modelo com os resultados obtidos na literatura e verificaram o quão próximos proporcionalmente os valores reais eram dos simulados.

### 3 ESTUDOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES SOBRE O COMPORTAMENTOS DAS CÉLULAS COMBUSTÍVEIS MICROBIANAS

Para o melhor entendimento dos métodos de fabricação, sensibilidade, tempo de aquisição de dados entre outros fatores, algumas MFCs foram construídas e operadas com alguns experimentos. Os dados, obtidos de cada experimento, foram tratados e analisados utilizando métodos de regressão, análise gráfica e *data mining*, utilizando o *software* WEKA, auxiliando o entendimento da influência dos parâmetros analisados em cada estudo. Estes experimentos são descritos nos capítulos seguintes, assim como a conclusão de cada experimento.

#### 3.1 CÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO BARREIRA SALINA

Por serem mais facilmente confeccionadas, em relação aos outros três tipos, as células combustível do tipo barreira salina foram as primeiras a serem estudadas e testadas. Elas foram produzidas utilizando duas garrafas de Poliestireno (PET) e uma membrana de celulose embebida em solução saturada de Cloreto de Potássio (KCl), unidas por resina epóxi bicomponente (Figura 34).

Figura 34 – Foto da MFC de membrana salina usada no experimento.



Fonte: Autoria própria.



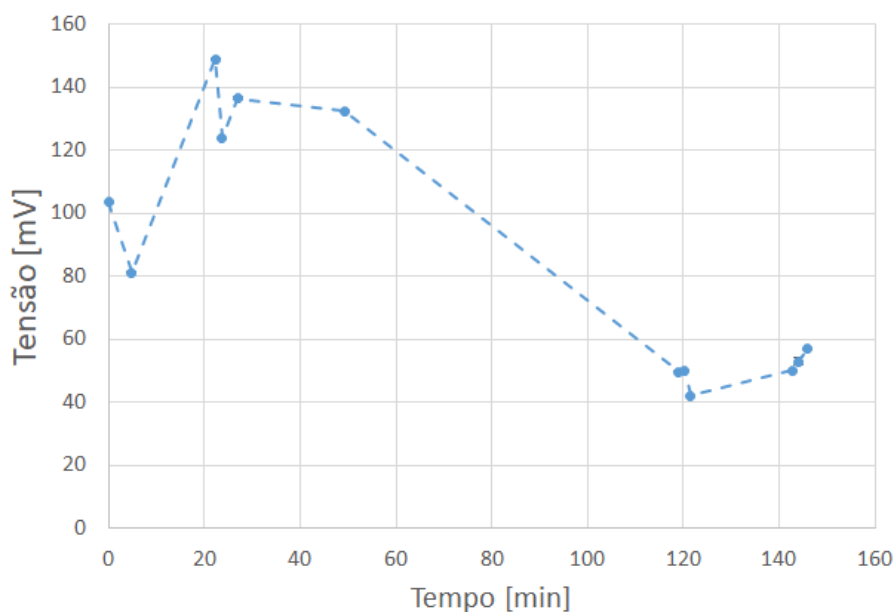
Os eletrodos são compostos de fios de liga de Cobre/Alumínio com área de secção transversal de 3 mm<sup>2</sup>, divididos entre 25 fios iguais e comprimento de 2 cm.

Nesse experimento a célula combustível foi monitorada até o esgotamento de todo o seu substrato, composto de lama de rio e soro fisiológico comercial na proporção de 50%/50% entre lama e soro.

Os microrganismos presentes na célula foram colhidos selvagens, os quais eram algas e bactérias presentes na mistura água/lama do Rio Paraná em Ilha Solteira (SP).

Foi verificado que logo após a colocação do substrato junto com a glicose, ocorreu uma diferença de potencial entre as duas câmaras de mais ou menos 150 mV e uma corrente por volta de 10 µA. Estes dados podem ser vistos na Figura 35.

Figura 35 – Tensão da MFC de membrana salina.



Fonte: Autoria própria.

Com o passar do tempo, uma das câmaras foi esvaziando e a outra foi enchendo-se de água, provavelmente, proveniente da outra câmara, e seu potencial elétrico também se alterou modificando de +150 mV para -80 mV.

No estágio final, provavelmente, deve ter ocorrido a degradação total da barreira e, conseqüentemente, equilibrou-se os níveis de água nas duas câmaras, como é possível observar na Figura 36.

Figura 36 – Foto da MFC de membrana salina após a degradação da membrana.



Fonte: Autoria própria.

### 3.2 CÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO *SIZE SELECTIVE SEPARATOR*

Para este experimento, uma célula combustível de duas câmaras foi criada contendo uma ponte entre as duas, separadas por uma membrana de material poroso constituído a maior parte de látex (Figura 37).

Figura 37 – Foto da MFC *size selective separator* usada no experimento.



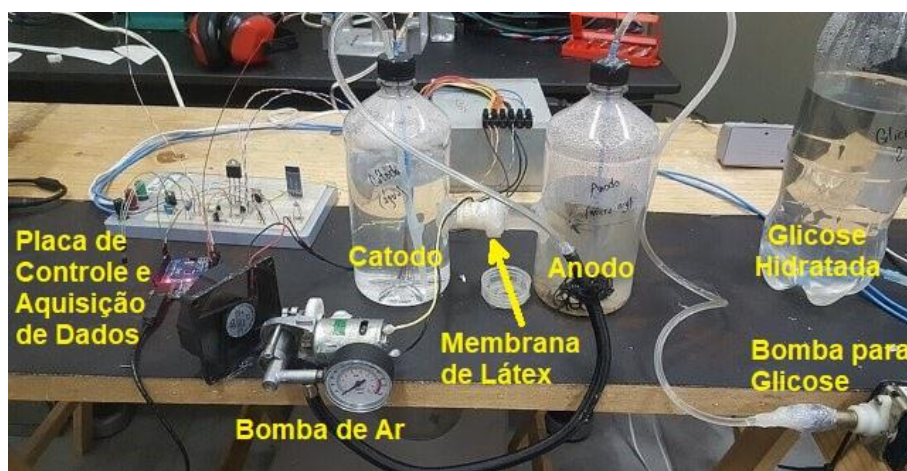
Fonte: Autoria própria.

Em uma das câmaras foi colocada água destilada e na outra câmara foi colocado um filme bacteriano cultivado em meio de cultura proveniente das células

selvagens do primeiro experimento. Foram esperados 15 dias para adaptação celular ao meio de cultura e foi feita a alimentação todos os dias com 10 mg de glicose.

Após o término da adaptação celular foi introduzida uma dieta de 100 mg de glicose por dia; dividido em 3 em 3 horas, injetadas por uma bomba de forma automática, seguindo o protocolo de inoculação e crescimento número 3 de O'Brien; Malvankar (2016), diluída em água deionizada, como mostra a Figura 38.

Figura 38 – Foto da montagem do experimento com MFC de membrana porosa.



Fonte: Autoria própria.

Foi utilizada a circulação de ar através da câmara do cátodo, no entanto, foram feitos testes sem a insuflação de ar para verificar a difusão natural do oxigênio no meio.

Neste experimento foram usadas diferentes resistências para medição de corrente, e a tensão foi medida em circuito aberto. Foi utilizado um Amplificador Operacional de Precisão (OP07) na função de subtração para o isolamento da impedância de entrada e condicionamento de sinal.

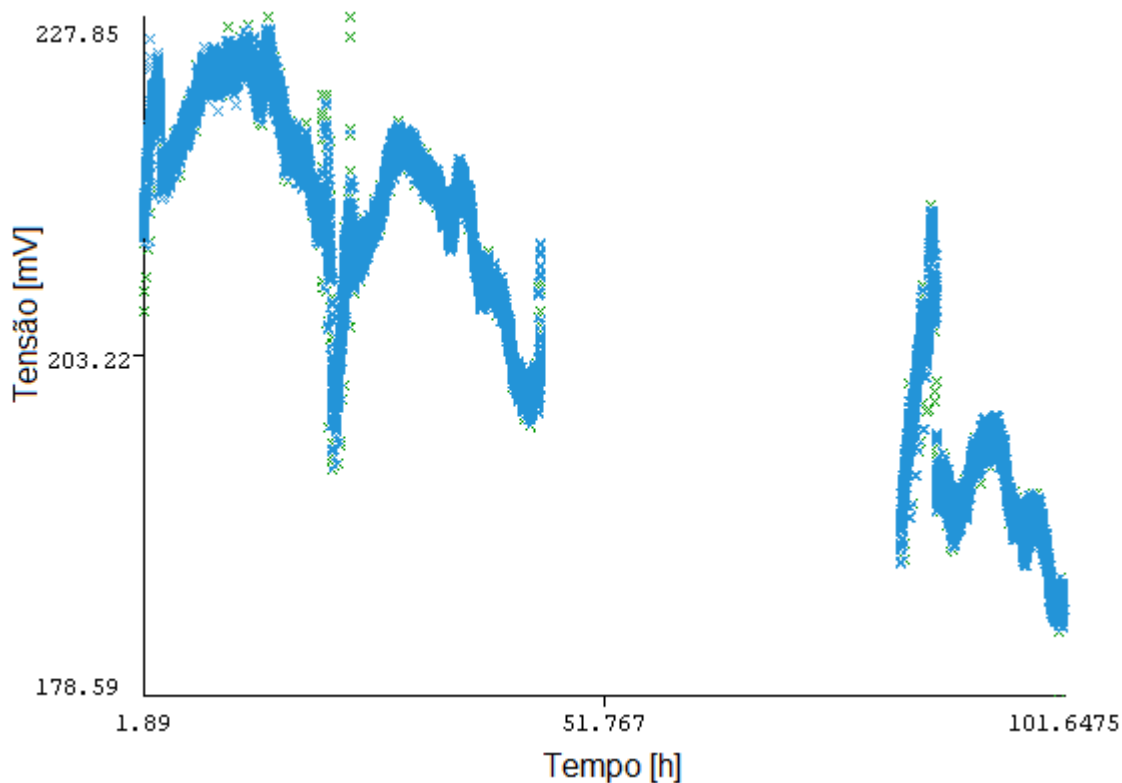
Para a aquisição de sinal foi utilizada a placa de desenvolvimento Arduino UNO e para o armazenamento da informação foi utilizado um módulo *bluetooth* HC05 ligado a um *smartphone* com um *data logger* devidamente instalado para enviar as informações para *Hard Drive* (HD) remoto por *cloud computing*.

Para processar os dados recebidos, foi utilizando o *software* de *data mining* WEKA, com auxílio de um programa desenvolvido em Java (vide Anexo B) para remover dados recebidos com falhas e filtrá-los para reduzir o ruído de maiores frequências do sinal, incompatíveis com os demais sinais recebidos da célula.

A célula não apresentou alteração aparente durante o bombeamento de glicose, fornecendo quase que constantemente 270 mV de tensão em circuito aberto e de 1-2  $\mu\text{A}$  de corrente com resistência de 1.000  $\Omega$ .

No entanto, ao interromper o bombeamento de glicose, é observada a tendência de diminuição da tensão com o circuito aberto, decorrente do esgotamento do substrato que sustenta energeticamente as bactérias, como mostrado na Figura 39.

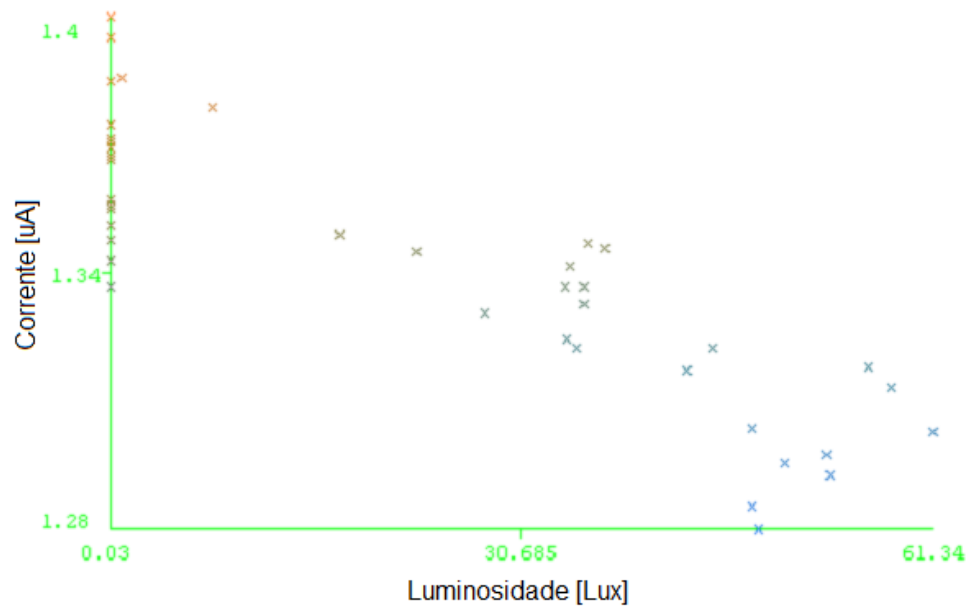
Figura 39 – Geração de tenção pelo tempo da célula combustível de membrana porosa.



Fonte: Autoria própria.

Os eletrodos e a membrana não sofreram degradação aparente, mantendo quase que constante a produção de eletricidade. No entanto, foram possíveis observar algumas correlações fracas de alguns dos parâmetros adquiridos, como, por exemplo, a luminosidade e a corrente após o esgotamento do substrato, como visto na Figura 40.

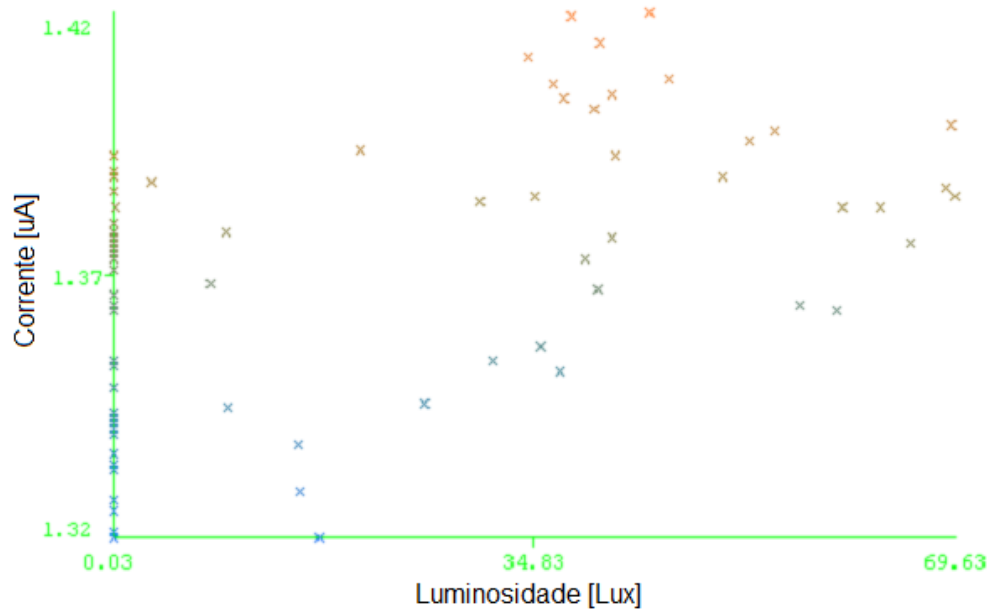
Figura 40 – Relação luminosidade e corrente da MFC *size selective separator*.



Fonte: Autoria própria.

A relação da luminosidade e da corrente é crescente quando as células estão em meio de cultura com nutrientes em abundância, como visto na Figura 41, ou seja, na abundância de substrato a luminosidade facilita a condução de corrente ou geração de corrente, e no esgotamento de nutrientes a luminosidade aparenta ser uma inibidora de geração de corrente ou dificulta a condução da corrente.

Figura 41 – Relação corrente e luminosidade da MFC *size selective separator*.

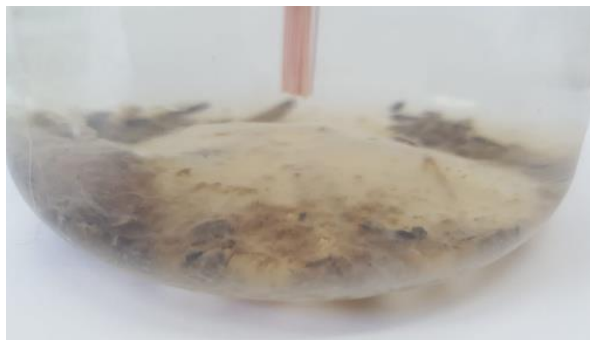


Fonte: Autoria própria.

### 3.3 CÉLULAS COMBUSTÍVEL DO TIPO *SIZE SELECTIVE SEPARATOR*, COM MICROALGAS

O experimento é constituído de uma célula combustível microbiana de membrana, sendo uma das câmaras povoadas por microalgas e a outra por bactérias aeróbias como observado na Figura 42; as câmaras separadas por uma membrana de látex e cada uma com um eletrodo de liga Cu-Al.

Figura 42 – Foto das colônias de células selvagens e de microalgas do tipo clorela.



(a) Células selvagens.



(b) Microalgas do tipo clorela.

Fonte: Autoria própria.

A placa de aquisição condiciona o sinal por um amplificador operacional de precisão; a glicose foi injetada por uma bomba e a agitação do sistema é feita por um peso desbalanceado em um motor elétrico.

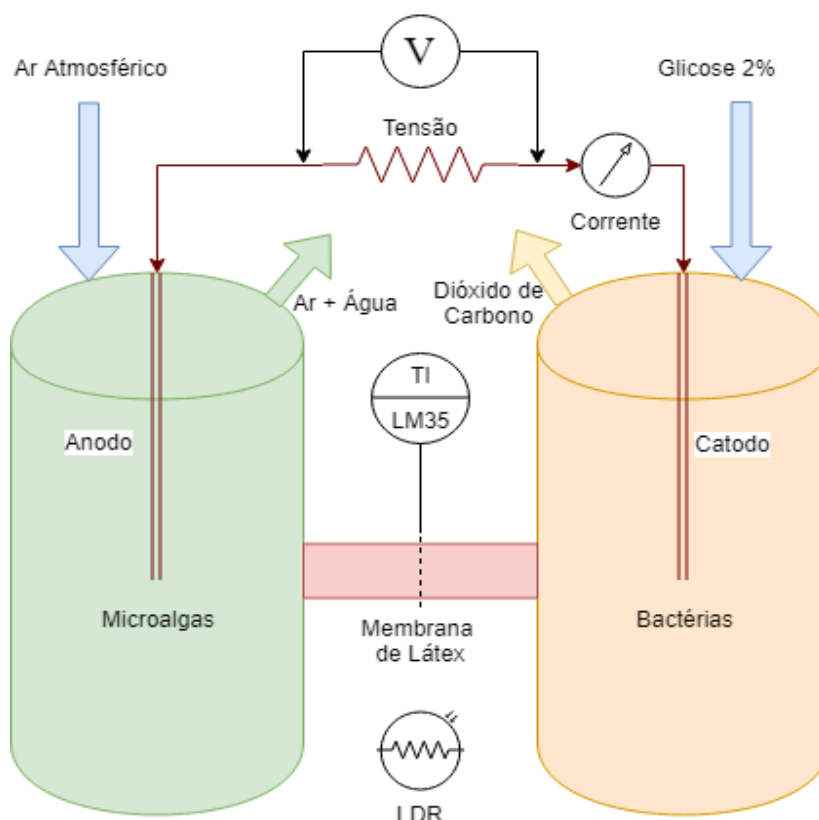
Os dados adquiridos são de tempo (s), luminosidade (Lux), temperatura (°C), tensão (mV) e corrente ( $\mu$ A) gerados na célula combustível. A conversão do sinal foi feita por um conversor de 10 *bits* com taxa de aquisição de 0,1 Hz tratados por um filtro de média móvel de 256 valores.

A iluminação é solar, acompanhado de uma hora de luz artificial por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio posicionada acima do experimento. A temperatura é controlada por um equipamento de ar-condicionado ligado logo acima do experimento que o mantém em 24 °C durante um período de 4 horas por dia, evitando o aquecimento provocado pela luz solar.

Na câmara do anodo (o qual produz íons de Hidrogênio) foram inseridas solução de glicose com bactérias, na câmara do cátodo foram inseridas microalgas, nativas da região de Ilha Solteira (SP), que produziram oxigênio na presença de luz solar.

A Figura 43 mostra o esquema instrumental de como foi conduzido o experimento. Do lado direito é possível ver a glicose diluída em água desmineralizada sendo injetada na câmara do cátodo (povoado pelas bactérias). No lado esquerdo é possível ver a câmara do ânodo (povoado pelas microalgas) onde o dióxido de carbono é injetado por uma bomba de ar comprimido. O sistema é controlado por um circuito de potência constituído por um Tríodo para Corrente Alternada (TRIAC) e Transistor de Efeito de Campo Semicondutor Oxido Metálico (MOSFET) de potência e a aquisição é feita por uma placa Arduino Uno e transmitida para um computador via *Universal Serial Bus* (USB). O esquema eletrônico é mostrado na seção 4.1.

Figura 43 – Diagrama esquemático do experimento.



Fonte: Autoria própria.

A temperatura é adquirida por um termômetro eletrônico LM35, a luminosidade por um Resistor Dependente de Luz (LDR) de 5 mm, a tensão por um Amplificador Operacional (OpAmp) de precisão (OP07), ligado na configuração chamada “Subtrativa”, e a corrente por um resistor de valor  $1\ \Omega$ , ligado entre as duas entradas do OpAmp.

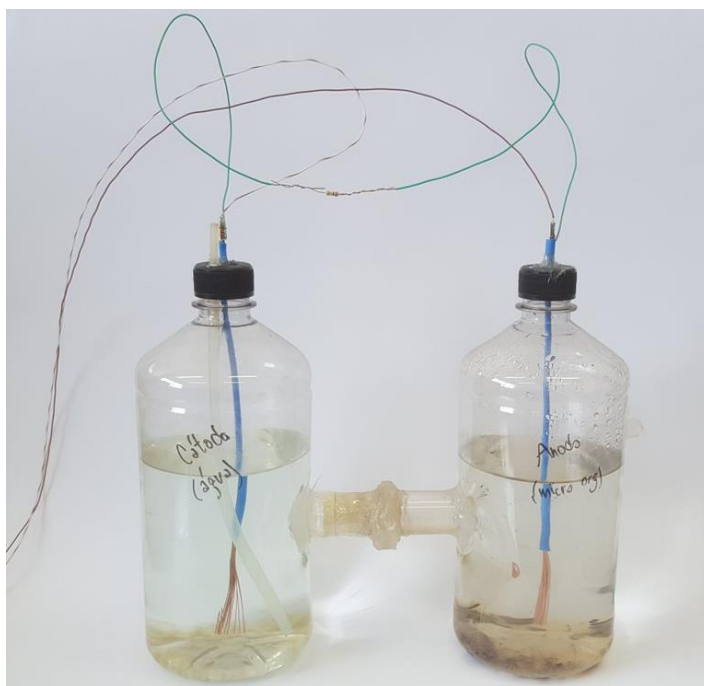
A glicose foi injetada a cada 24 horas com uma dosagem de 1 ml/ciclo até o quinto ciclo com a intenção de adaptar as bactérias ao novo meio de cultura, evitando-se, assim, o estado de latência das bactérias. Foi observada, depois do período de adaptação, a formação de um filme bacteriano transparente no fundo do recipiente, indicando a adaptação celular.

Foi colocado um resistor de carga ligando os eletrodos (mostrado na Figura 44), transferindo os elétrons e criando um gradiente iônico entre os dois recipientes. O resistor que fecha o circuito foi substituído ao longo dos experimentos por outros resistores com os seguintes valores de:  $1\ \text{k}\Omega$ , de  $100\ \text{k}\Omega$  e de  $10\ \text{M}\Omega$ , sequencialmente em cada teste. Com a mudança esperava-se uma variação no consumo de carga,



forçando uma predisposição para troca iônica através da membrana de látex. Foi colocado um resistor menor para verificar passagens maiores de corrente através da membrana, colocou-se resistores maiores para observar a tensão produzida entre o material dielétrico da membrana, da mesma forma que um capacitor.

Figura 44 – Foto da ligação dos eletrodos e do resistor para consumo da corrente.



Fonte: Autoria própria.

Para a condução do experimento, inicialmente, foram preenchidos os dois tanques, um com água potável e o outro com água proveniente do Rio Paraná em Ilha Solteira (SP), sendo que a água potável continha microalgas e a água do rio continha bactérias.

Para selecionar as culturas desejadas, a câmara contendo as microalgas foi aerada e a contendo bactérias foi injetada meio de cultura contendo soro fisiológico e solução tampão.

Utilizamos uma membrana de látex para separar as câmaras, estendida até formar uma superfície lisa, para garantir a separação dielétrica entre as duas partes, um fluido condutor foi colocado nas duas câmaras e foram feitos testes de continuidade. Como esperado os dois fluidos eram condutores, no entanto, a membrana não permitia a eletricidade fluir de uma das câmaras para a outra. Somente após os testes, os eletrodos foram ligados à célula combustível.

Existe uma câmara auxiliar composta de um recipiente de 2 l, o qual foi preenchido com 1,5 l de água com 2% de glicose diluída, ou seja, 20 mg. A glicose foi bombeada no início de cada etapa do experimento para dentro da câmara que continha as bactérias.

A aquisição de dados foi feita constantemente durante 90 dias, no entanto foram selecionados os dados de apenas 39 dias, pois foram excluídos os experimentos interrompidos ou afetados por algum fator externo como falta de energia elétrica ou desligamento do condicionador de ar. Os dados que estiveram fora do desvio padrão (obtido com o resultado de 256 aquisições de sinais) foram excluídos da medição total para evitar *outliers*. O amplificador operacional foi calibrado e o seu *offset* foi anulado para que não houvesse nenhum tipo de viés na medida.

O experimento foi exposto à luz solar direta (80 Lux) e indireta (60 Lux) sendo apenas um período do dia com luz incidindo diretamente no experimento, sendo no restante do dia a luz refletida. O sensor de luminosidade estava apontado para cima nas células combustíveis, na mesma direção da luz que passava pelas células combustíveis, logo é possível supor que elas estivessem sujeitas a mesma luz ou a mesma intensidade de luz que o sensor LDR.

O período de comparação dos dados foi das 0 horas até as 23 horas e 59 minutos. Foram comparados os dados durante o período para o teste de tensão, e o decaimento da tensão foi medido durante o amanhecer, no qual a MFC passava por um longo período de escuridão sem interferência de temperatura ou agitação, verificando-se, desta forma, o quanto a glicose ou energia acumulada sustentava o sistema.

A temperatura foi obtida através de um sensor de modelo LM35, colocado ao lado das células combustíveis. Como a temperatura ambiente não alterava bruscamente, é possível extrapolar a temperatura externa para as duas câmaras, sendo esta hipótese validada com um indicador de temperatura imerso no substrato.

Os resultados observados na degradação dos eletrodos foram analisados do ponto de vista qualitativo, pois não havia disponibilidade de espectrômetros na época da análise.

Foi observada coloração azulada na água, característica de sais de cobre ou de compostos sulfurados de cobre, o que condiz com a situação do meio da câmara onde se tem as bactérias. Na câmara das microalgas a cor ficou um pouco mais ciano

azulada homogênea, indicando que não houve precipitação das bactérias, um indicativo da neutralidade do pH.

No fundo da câmara, onde ficaram as microalgas, foi possível observar uma precipitação causada, principalmente, por algas verdes, não sendo, no entanto, possível determinar o total de biomassa gerada, pois a aeração não era satisfatória.

No fundo da câmara das bactérias era possível observar terra ou barro e matéria orgânica proveniente do Rio Paraná, os quais, com o tempo, foram floculando e se depositaram no fundo.

Em quase todos os dados obtidos foi observada uma distribuição gaussiana, com exceção da temperatura, a qual era controlada de modo não natural pelo ar-condicionado, fazendo com que a distribuição dos valores ficasse assimétrica à direita.

Foi utilizado o *software* de *data mining* (WEKA) para calcular a correlação entre as variáveis medidas que, na maior parte das vezes, a tensão da célula combustível não apresentava correlação maior que 0,2 com a temperatura e a tensão, ou seja não correlacionava diretamente com a temperatura, mas sim com a luminosidade, sendo que, quanto mais luminoso no período após a inserção de glicose no meio de cultura, mais corrente ela gerava e, quanto menos glicose no meio, a iluminação inibia o processo de geração de corrente.

Os dados do período de adaptação da célula combustível foram apagados ou foram desconsiderados, pois não havia correlação clara entre tensão e luminosidade ou temperatura, de modo que os dados se apresentavam muito dispersos.

No primeiro dia logo após o período de adaptação, no qual foi injetado a glicose, foi possível ver uma correlação clara entre a luminosidade e a corrente, quanto mais iluminação se tinha, numa escala de 0 a 65 Lux, maior era a intensidade da corrente no sistema, variando de 1,27  $\mu\text{A}$  até 1,36  $\mu\text{A}$  para uma faixa confiável e um coeficiente de correlação de 0,97 (97% de acerto da regressão). A geração sobe cerca de 6% em relação à geração quando está escuro.

Já no segundo dia, não foi tão clara essa relação de dados entre luminosidade e corrente, no entanto ela se manteve no mesmo intervalo do dia anterior (com tensões entre 0,25 V e 0,33 V e correntes entre 1,27  $\mu\text{A}$  até 1,36  $\mu\text{A}$ ), no entanto não é clara a relação entre luminosidade e o que é gerado no sistema.

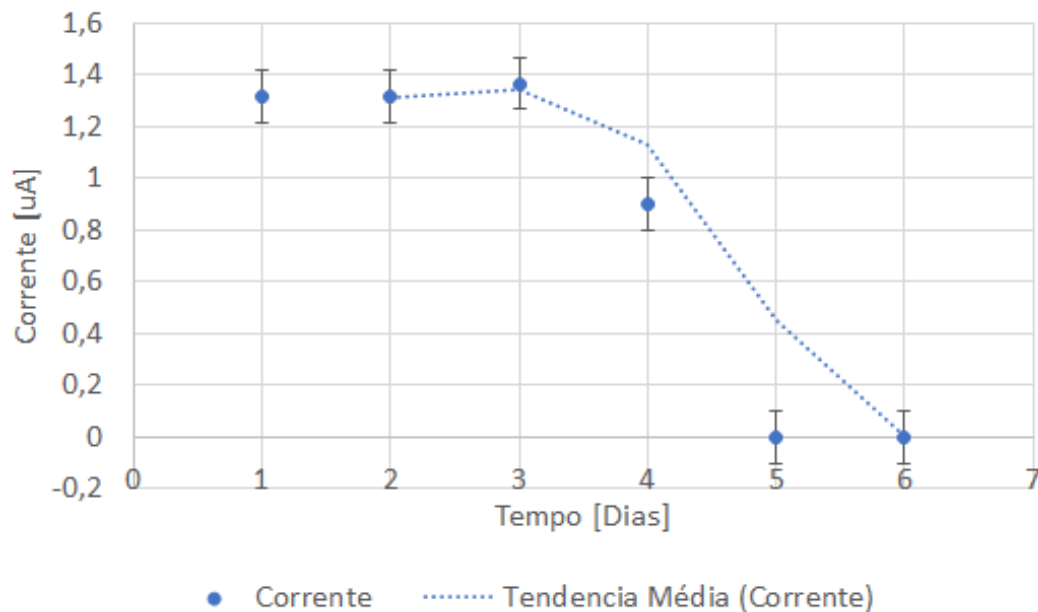
No terceiro dia, o sistema atingiu a estabilidade na sua geração de energia que vai de 1,31  $\mu\text{A}$  até 1,42  $\mu\text{A}$  e, independentemente da luminosidade, o sistema ficou bastante estável.

No quarto dia, foi possível observar que o sistema já estava totalmente estável, sendo que as suas variações não eram mais relevantes em relação à luminosidade.

No quinto dia, aparentemente toda a glicose foi esgotada do sistema, o que fez com que o sistema produzisse menos corrente e que nesta fase acontecesse o fenômeno da relação inversa entre a glicose e a luminosidade ou entre a corrente e a luminosidade. Ou seja, quanto maior a luminosidade, menor a geração de corrente sugerindo que na falta de glicose as microalgas presentes no sistema começam a produzir oxigênio o que, de acordo com a literatura, aumenta a resistência interna da célula reduzindo, assim, a corrente gerada.

A tendência se manteve no sexto dia e, então, não foram mais coletados os dados e o experimento foi interrompido. A tendência da tensão média durante o período é observada na Figura 45.

Figura 45 – Geração média de corrente da MFC do tipo *size selective separator* usada no experimento.



Fonte: Autoria própria.

## **4 DESENVOLVIMENTO DA BANCADA EXPERIMENTAL E ACESSÓRIOS**

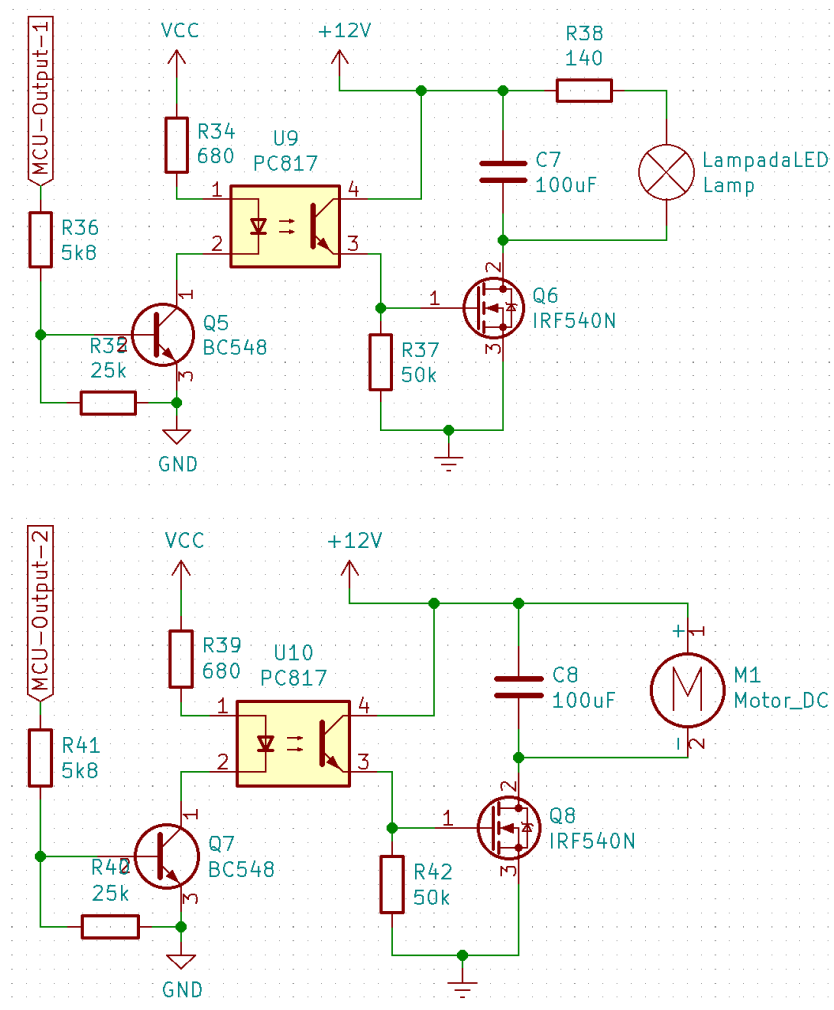
### **4.1 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA AQUISITOR DE DADOS**

Após os três experimentos preliminares descritos anteriormente, iniciou-se a criação efetiva do modelo final das células combustíveis e, por razões estratégicas, os circuitos foram produzidos inicialmente com toda a parte de controle e condicionamento de sinal, facilitando, desta forma, a detecção de problemas e agilizando testes na fase de confecção e escolha dos demais componentes da célula combustível.

Com a intenção de compartimentalizar os experimentos em células unitárias independentes umas das outras, buscando não só o isolamento elétrico, mas, também, o isolamento físico e, assim, evitar a contaminação de uma célula combustível com a outra, foi criado um sistema eletrônico de controle das células combustíveis, o qual pode ser visto nas Figuras 46, 47, 48 e 49.

No diagrama elétrico da Figura 46 é possível observar o esquema de acionamento dos módulos de iluminação e da bomba de insuflação. Os dois módulos são parecidos e utilizam MOSFETs de potência chaveados por opto acopladores, em detrimento do uso de drivers de MOSFETs por dois motivos. Não existe a necessidade de chaveamento em frequências maiores que 1 kHz e isolamento das fontes de alimentação de potência e de comando.

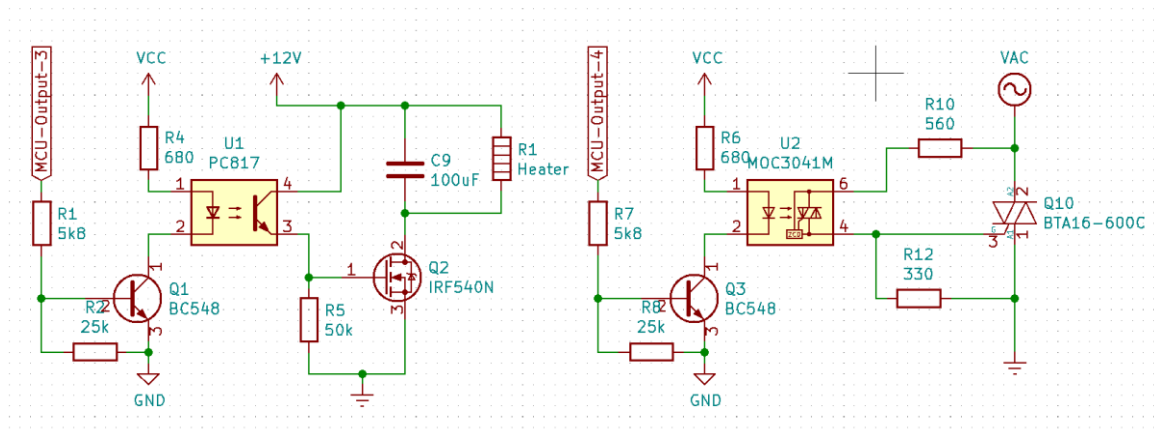
Figura 46 – Diagrama esquemático do circuito de acionamento de potência isolado por opto acopladores.



Fonte: Autoria própria.

No diagrama elétrico da Figura 47 é possível observar o esquema de acionamento dos módulos de aquecimento e da bomba de infusão de glicose, além dos conectores de entrada e saída de sinal (utilizados nas simulações do projeto da placa). Pode-se observar que o TRIAC é acionado por um optotriac do tipo Zero-Crossing, pois o aquecimento da placa é um processo lento, sendo desnecessário o acionamento preciso de ângulo de fase.

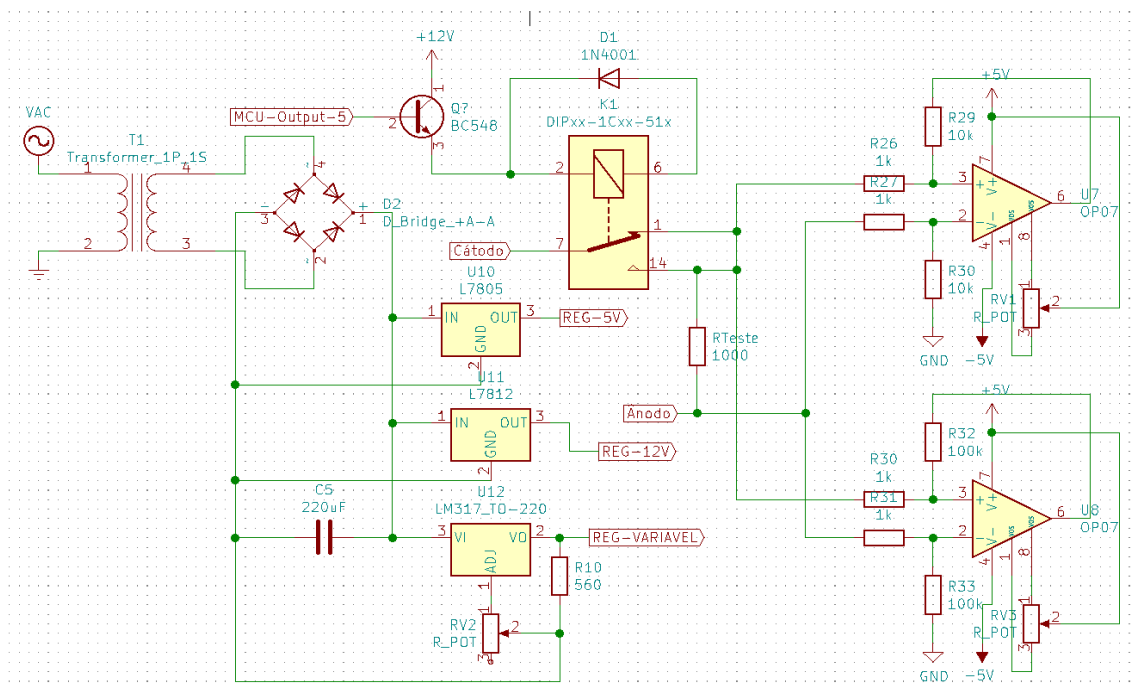
Figura 47 – Diagrama esquemático do circuito de acionamento de potência isolado por opto acoplador e optotriac e conexões externas.



Fonte: Autoria própria.

No diagrama elétrico da Figura 48 é possível observar o esquema de condicionamento de sinal da tensão da célula combustível, temperatura e luminosidade, além do circuito de conversão de corrente alternada para contínua e de regulação de tensão para 5 V, necessária para alimentar os circuitos de sinal de saída para o microcontrolador.

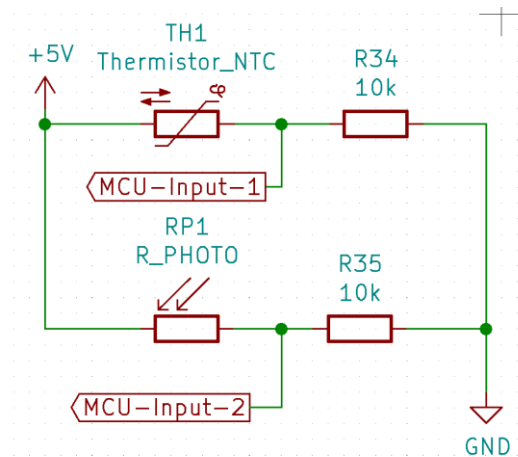
Figura 48 – Diagrama esquemático do circuito de condicionamento de sinal do experimento da tensão da célula combustível, da temperatura e da luminosidade, circuito de conversão CA/CC e alimentação de sinal.



Fonte: Autoria própria.

No diagrama elétrico da Figura 49 é possível observar o esquema de condicionamento de sinal dos módulos de aquecimento e iluminação utilizando divisor de tensão.

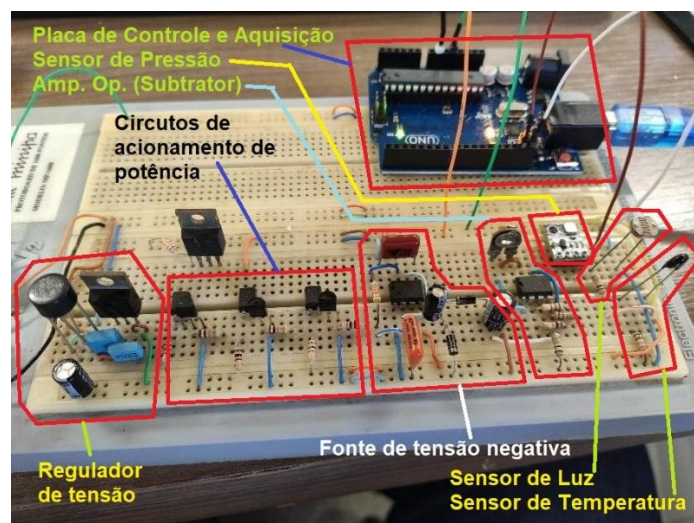
Figura 49 – Diagrama esquemático do circuito condicionador do experimento.



Fonte: Autoria própria.

Como é possível observar na Figura 50, o sistema é composto por diferentes tipos de acionamento, tanto por MOSFETs, para o acionamento de bombas de infusão de glicose, iluminação, placas de Peltier para o resfriamento e agitadores, como por TRIACs para o aquecimento da MFC. O tipo de atuador usado variou entre experimentos, por esta razão não foram soldados diretamente à placa.

Figura 50 – Protótipo do circuito condicionador do experimento.



Fonte: Autoria própria.



Para a aquisição dos sinais da célula foi escolhido o amplificador operacional OP07, o qual é bastante preciso, com *offset* na ordem de  $75\ \mu\text{V}$ , *drift* na ordem de  $1,3\ \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  e ruído na ordem de  $0,6\ \mu\text{V}$ , e oferece a oportunidade de correção do *offset* com utilização de um divisor de tensão em seus terminais 1 e 8 do dispositivo.

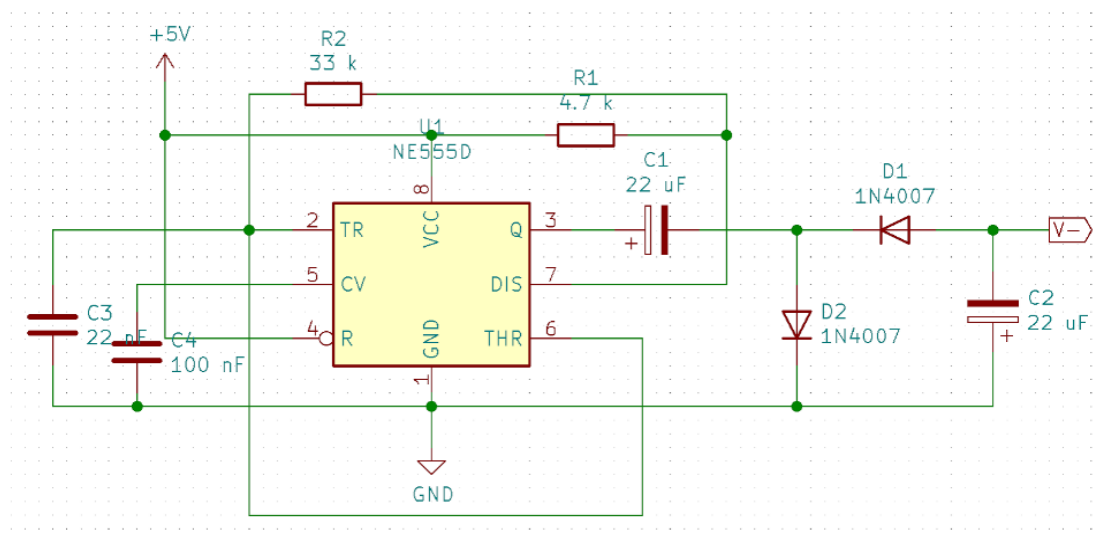
Os circuitos dos sensores resistivos foram substituídos por um divisor de tensão no circuito final para evitar o erro ocasionado pela tensão de referência e propagado pelo condicionamento do sinal. Já os sensores ativos, como os sensores de pressão, de gases, acelerômetro, nível e pH, foram apenas incorporados na forma de conectores ao circuito, por serem sensores menos usados.

Vale destacar que, mesmo que em vários testes não sejam necessários todos estes componentes, um circuito geral como este possibilita a troca rápida de experimento e versatilidade no uso de experimentos diferentes ou futuras adaptações do projeto.

Uma versão de protótipo foi criada para o teste do circuito montado e verificação de possíveis problemas relacionados, com auxílio de uma *protoboard*, placa de desenvolvimento Arduino Uno (Figura 50), cuja programação encontra-se no Anexo A.

A necessidade da tensão “V-” pelo amplificador operacional foi suprida com um circuito gerador de tensão negativa utilizando o *timer* de precisão NE555, como mostrado na Figura 51. Sem a “V-” o amplificador operacional distorce sinais que estão próximos ao zero.

Figura 51 – Diagrama esquemático do gerador de tensão negativa.



Fonte: Autoria própria.

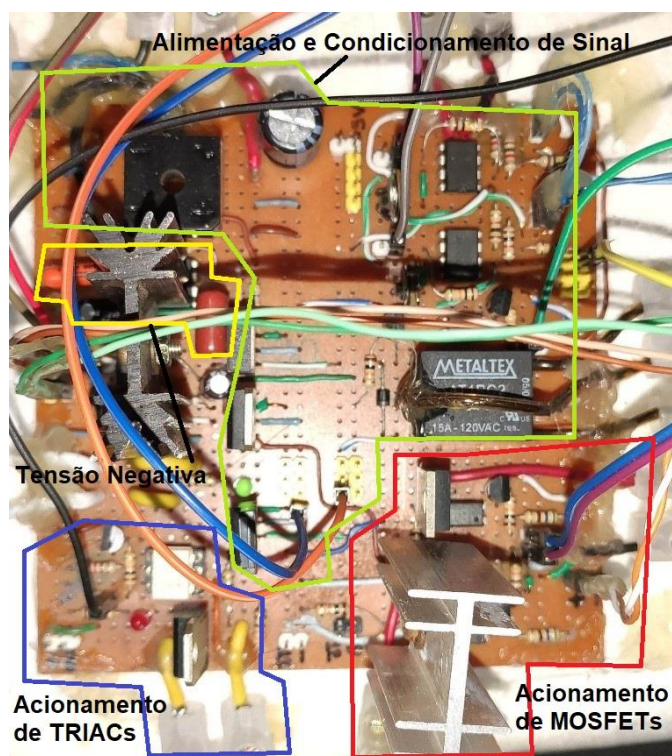
Cada módulo de controle da célula combustível tem comunicação USB, mas, para evitar o uso de muitos computadores para fazer a aquisição; cada módulo salva automaticamente a informação em cartões de memória micro SD, utilizando protocolo SPI, ligados à cada controladora e, depois, os dados são transferidos para o computador.

Com os testes das ABMFCs constatou-se que era necessário a verificação da corrente, então foi acrescentado no circuito um relé, ligado a uma resistência elétrica e um outro amplificador operacional com maior ganho para condicionar o sinal da corrente.

Dada a oscilação luminosa excessiva o circuito de acionamento da luz foi substituído por um regulador de tensão ligado diretamente à lâmpada, desta forma foi possível controlar com maior estabilidade a intensidade da luz.

A versão final foi criada em uma placa ilha, como mostrado na Figura 52.

Figura 52 – Foto da versão final da placa de comando da MFC.



Fonte: Autoria própria.

No entanto, para testes rápidos e específicos, foi utilizada a comunicação USB e um programa desenvolvido em Java (disponível no Anexo B) o qual recebe os dados, mostra no terminal e salva a informação a cada 1.000 novas aquisições,

evitando, assim, perdas de informação no caso de quedas de energia ou outros inconvenientes.

Para células que necessitam ser monitoradas constantemente, sem interrupções de energia, a comunicação é feita com um *raspberry pi* (um computador de placa única com tamanho reduzido e com sistema operacional com interface gráfica, produzido pela Fundação Raspberry Pi), ligado a um *power bank*, que recebe as informações por um programa desenvolvido em Python (disponível no Anexo C). O baixo consumo de energia do *raspberry pi* permite que, com o *power bank*, o sistema de aquisição possa funcionar continuamente, mesmo com a interrupção de energia, por até 1 hora e 15 minutos.

#### 4.2 MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO FÍSICA DE METAL *SPUTTERING*

Metal *Sputtering* é uma técnica de dispersão de metal utilizando gases inertes, em alto vácuo, para bombardear um alvo metálico que dispersa o metal de sua superfície, os quais aderem as superfícies mais próximas. Essa técnica é utilizada, principalmente, para criação de filmes finos eletricamente condutores.

Pela necessidade de depositar uma camada fina de metal sobre a superfície da PEM por *Magnetron Sputtering* (uma técnica de Metal *Sputtering* que utiliza ímãs e corrente contínua para bombardear o gás inerte no alvo magnetizado) e a indisponibilidade do equipamento próximo ao local de experimentação, foi criado um equipamento para esta finalidade.

Foi utilizado para criação desse aparato de *Magnetron Sputtering* componentes não comumente encontrados comercialmente no varejo. Por este motivo, algumas das partes foram recondicionadas para atender as especificações necessárias.

Para a criação do vácuo necessário para o *sputtering* foi utilizado um compressor de 1.400 W, o qual conseguia pressões absolutas de aproximadamente 100 Pa, no entanto foi necessária a utilização de uma bomba de vácuo ligada em série para reduzir a pressão da câmara para aproximadamente 15 Pa.

Um transformador de alta tensão, modelo MD-101AMR-2 de 7.500 V, foi utilizado para gerar a diferença de tensão de 3.500 V necessária para a criação do plasma, no entanto fez-se necessário o auxílio de um Variac para condicionar a

entrada e evitar a sobretensão na câmara, reduzindo a tensão de aproximadamente de 7.500 V para aproximadamente 3.500 V.

O Variac, que é ligado na entrada do transformador de alta tensão, ou seja, na parte de baixa, ajusta a tensão de alta, pois o transformador converte proporcionalmente a tensão de baixa para alta. Outro motivo necessário para o uso do Variac é regular o arco voltaico gerado pelo plasma, permitindo a intensificação ou supressão da corrente incidente e a velocidade da deposição. A montagem e ligação do Variac é mostrada na Figura 53.

Figura 53 – Montagem e ligação do Variac relacionado ao transformador de alta tensão.



Fonte: Autoria própria.

Para a retificação da tensão de entrada, foi utilizada uma ponte de diodo formado por 4 diodos de alta tensão, modelo CL01-12, soldados e devidamente isolados com camada de compósito cerâmico e PVC, em paralelo com um capacitor de alta tensão, com a finalidade de evitar flutuações no plasma, como mostrado na Figura 54.

Figura 54 – Ponte de diodos e capacitor para reificação de tensão e redução de flutuações.



Fonte: Autoria própria.

A ponte de diodo é ligada após a saída de alta do transformador, convertendo a corrente alternada de alta tensão em corrente contínua de alta tensão, e, com o auxílio do capacitor de alta tensão, para remover as oscilações da conversão de corrente alternada para corrente contínua decorrente da retificação na ponte de diodo, consegue-se um sinal com oscilação aceitável para produção de plasma com corrente contínua.

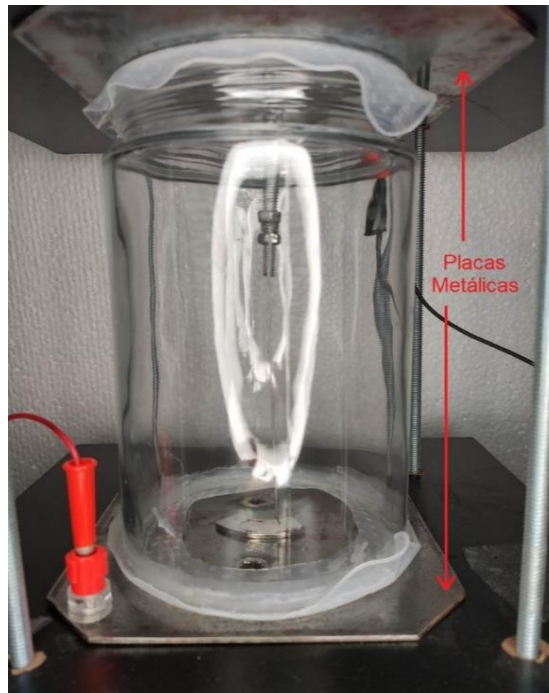
Para evitar acidentes, a carcaça do capacitor é aterrada ao potencial de nível terra do equipamento e seus conectores foram envoltos em fita isolante.

Para focalizar o plasma na região do metal doador, um ímã de neodímio foi posicionado abaixo do alvo no centro da placa inferior, evitando, assim, a necessidade de ímãs eletromagnéticos e uma conexão elétrica a mais para entrar na câmara de vácuo.

Para a transmissão da tensão elétrica contínua gerada pela ponte de diodo de alta tensão, duas placas de metal polidas são prensadas por duas placas de material eletricamente isolantes contra uma câmara de vidro (capaz de suportar o vácuo gerado pelos compressores) isolando-as eletricamente.

A Figura 55 mostra a montagem da câmara de vácuo do dispositivo de metal *sputtering*.

Figura 55 – Foto da câmara de vácuo do dispositivo de metal *sputtering*.



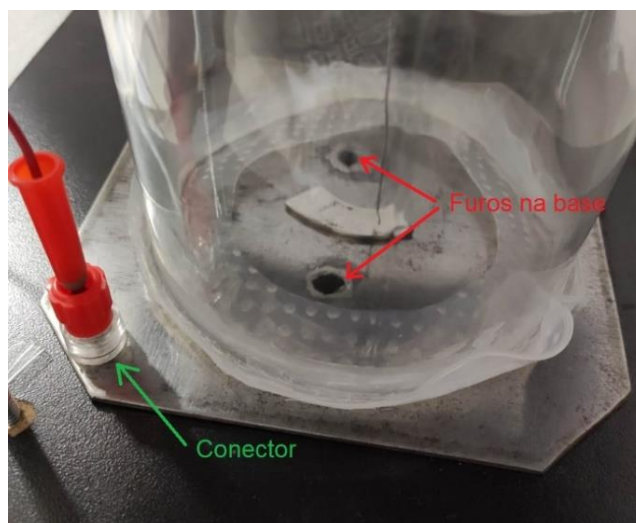
Fonte: Autoria própria.

Cabos devidamente isolados para alta tensão foram colocados entre os polos do capacitor e as duas placas metálicas que formam o teto e o chão da câmara de vidro. Uma blindagem foi colocada em torno do cabo, evitando que este aproxime-se de superfícies condutoras entre as placas e o capacitor.

Em cada uma das placas foram colocados um conector metálico isolado para alta tensão, do tipo banana fêmea, facilitando a manutenção e troca de componentes dentro da câmara. A placa metálica de baixo da câmara de vidro tem dois furos, um para entrar o gás inerte, no caso é argônio, e o outro para a purga do gás através do compressor ligado na sua saída. A Figura 56 mostra os furos e o conector.



Figura 56 – Foto da placa inferior do dispositivo de metal *sputtering*.



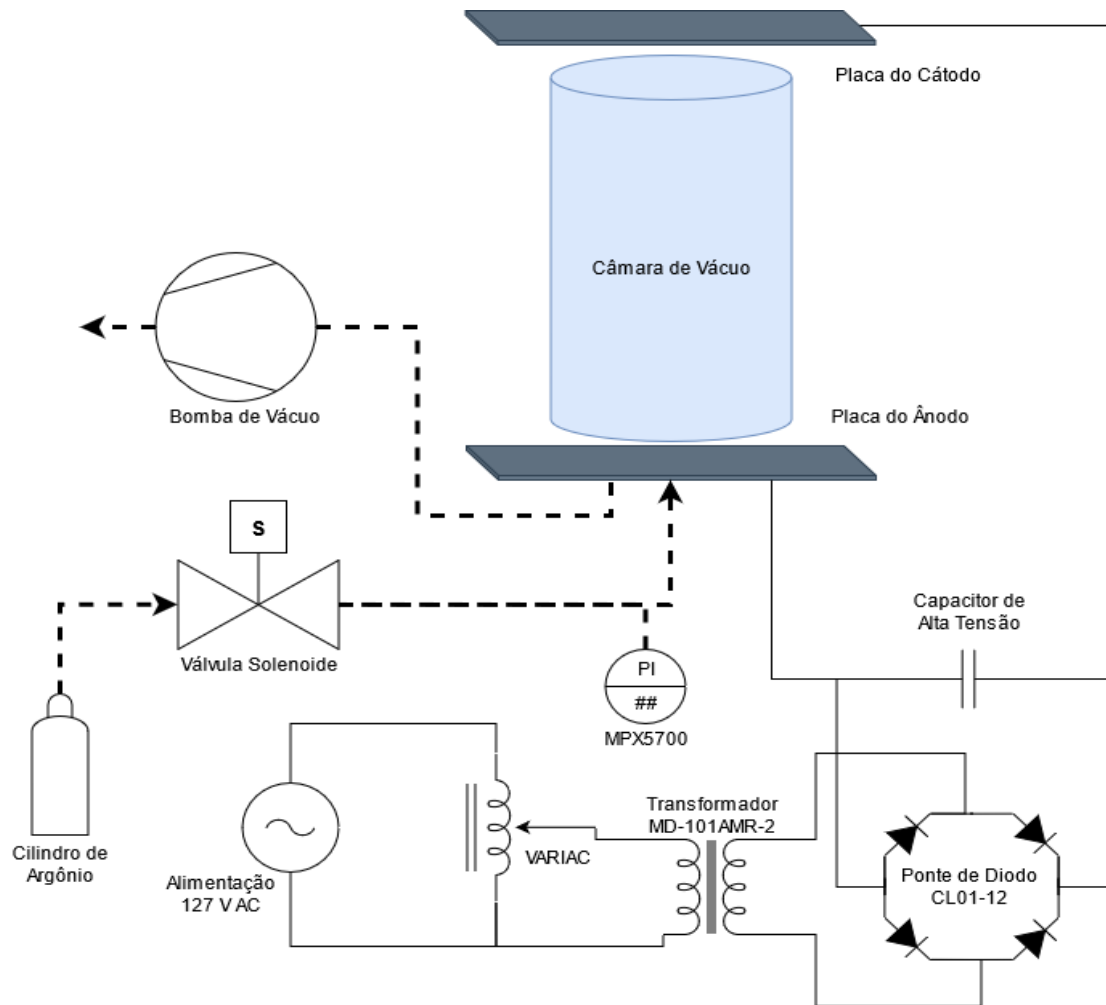
Fonte: Autoria própria.

Para a introdução do gás inerte uma válvula solenoide de alta pressão ligada à uma fonte de argônio foi ligada por uma mangueira resistente à vácuo na placa de baixo da câmara de vidro, facilitando, assim, a abertura da câmara pela placa metálica superior. Os conectores da mangueira são de bronze e foram soldados à chapa com liga de estanho/chumbo utilizada em soldas eletrônicas.

A válvula solenoide pode ser acionada pelo usuário a qualquer momento e serve tanto como uma válvula de alívio quanto para a entrada do gás argônio. Já a saída é ligada ao compressor em série com outro compressor que, trabalhando em conjunto, conseguem reduzir a pressão interna da câmara de vidro para aproximadamente 15 Pa absoluto, que é a pressão necessária para que ocorra o *sputter* (bombardeamento e dispersão) do metal sobre o alvo magnético de neodímio.

O diagrama esquemático do circuito e da montagem do equipamento de metal *sputtering* é apresentado na Figura 57.

Figura 57 – Esquema da montagem do equipamento de metal *sputtering*.

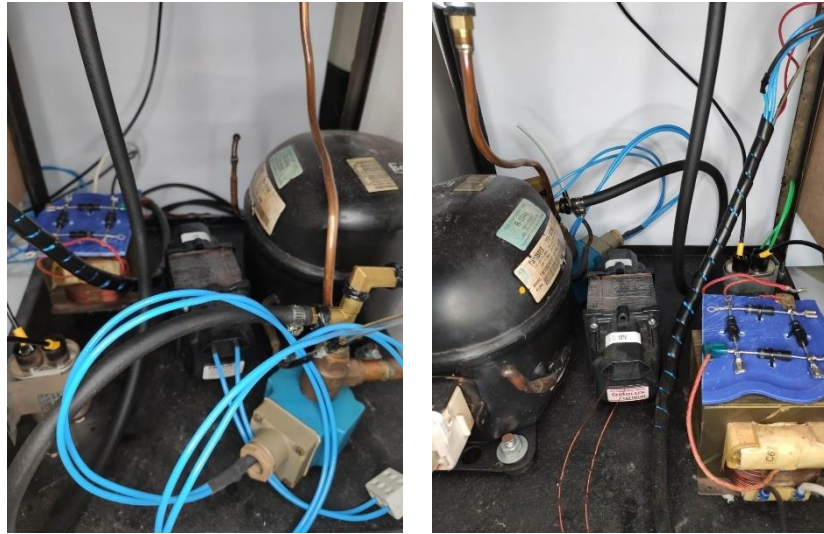


Fonte: Autoria própria.

Para facilitar o deslocamento da bancada e estabilização dos componentes e, também, diminuir os efeitos da vibração do sistema relacionados aos transformadores e as bombas de vácuo, todos os componentes foram parafusados sobre uma chapa de aço utilizando parafusos com borracha de amortecimento de vibração. A disposição dos componentes é mostrada na Figura 58.



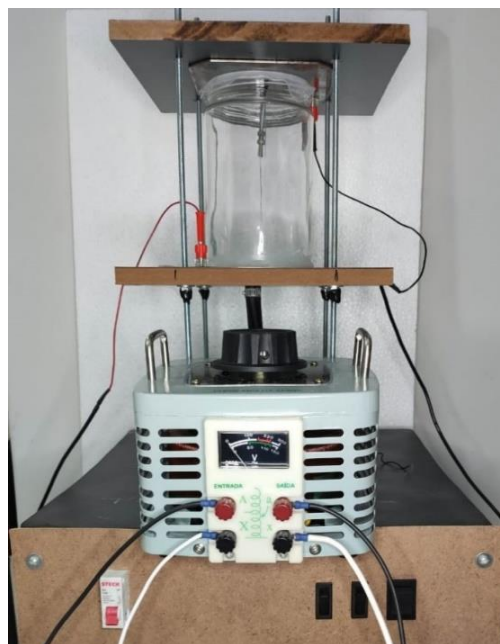
Figura 58 – Disposição dos componentes aterrados e fixados em chapa de aço.



Fonte: Autoria própria.

Foi montado, então, um segundo compartimento sobre os componentes mais pesados, com a finalidade de fixar a câmara de vácuo, esta criada com o auxílio de barras roscadas que separam o segundo compartimento do fundo da câmara de vácuo, facilitando a montagem e fixação das mangueiras na placa inferior. A montagem é mostrada na Figura 59.

Figura 59 – Foto do dispositivo de deposição física de metal por *sputtering*.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3 MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE CORTE DE VIDRO COM BROCA DIAMANTADA IMERSA EM ÁGUA

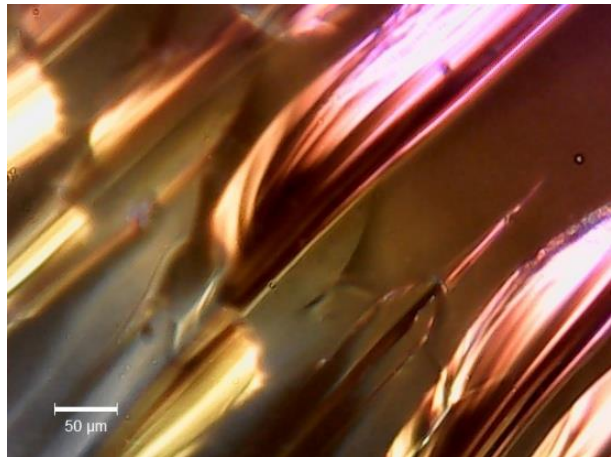
Várias técnicas de corte de vidro foram testadas para a fabricação da câmara da MFC, sendo a maior parte delas inadequadas para a finalidade.

Cortes utilizando maçarico geram regiões de têmpera do vidro e imperfeições relacionadas ao estreitamento de algumas seções do vidro, como mostrado na Figura 60a. Além disso, por esse tipo de corte ser feito utilizando dilatação térmica produzida por material combustível, são geradas micro trincas sobre a região de corte (Figura 60b) que, ao iniciar o processo de lixamento, se propagavam por toda a parede da câmara.

Figura 60 – Foto do corte da câmara de vidro utilizando material combustível.



(a) Corte com maçarico.



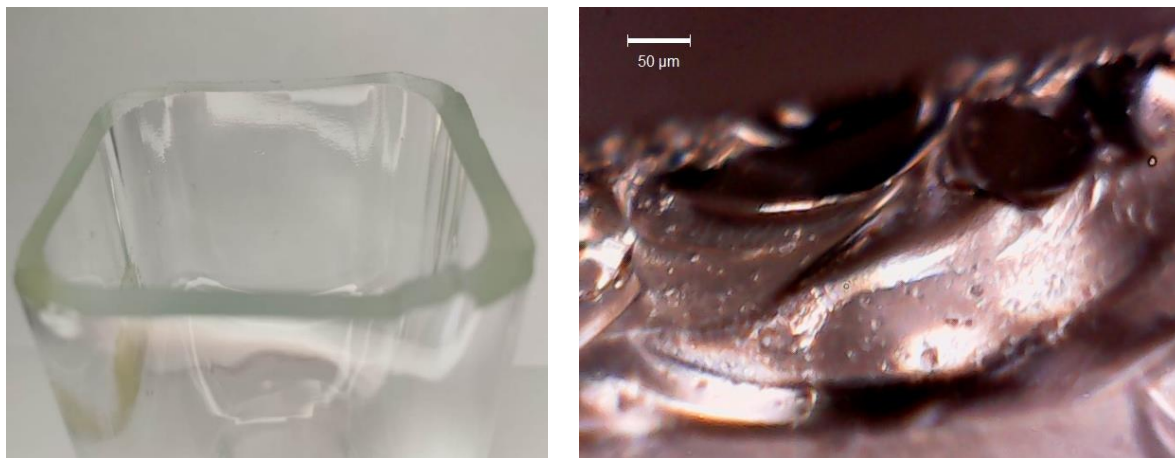
(b) Micrografia da superfície do corte.

Fonte: Autoria própria.

A técnica utilizando resistência elétrica mostrou-se muito instável e cortes com padrões irregulares, dificultando a reprodução de câmaras parecidas, além de que suas câmaras, quando expostas a muitos ciclos de aperto, apresentaram rachaduras em suas bordas.

Discos diamantados expostos ao ar não permitiam cortes longos e profundos nos recipientes de vidro, quebrando-os após poucos segundos de corte. No entanto, bons resultados foram obtidos submergindo o disco diamantado, como observado na Figura 61, mas a imersão acabou por danificar a micro retífica.

Figura 61 – Foto do corte da câmara de vidro utilizando disco diamantado submerso em água.



(a) Corte com disco diamantado.

(b) Micrografia da superfície do corte.

Fonte: Autoria própria.

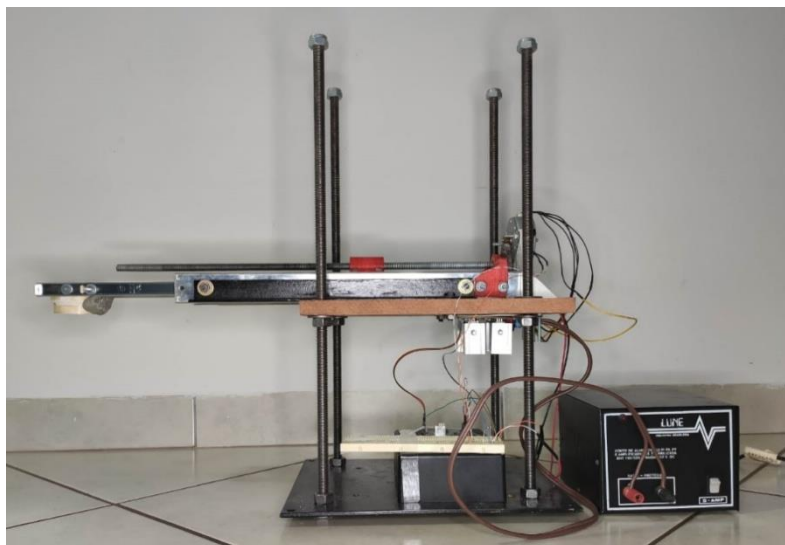
Verificou-se, então, que, para obter uma câmara de vidro sem trincas ou regiões de fragilidade, foi necessário o corte dos recipientes de vidro utilizando ferramentas diamantadas. Uma solução foi a substituição do disco diamantado por uma broca diamantada e a imersão parcial da broca em água.

No entanto, verificou-se que a velocidade do corte influenciava na qualidade final da câmara e, conseqüentemente, na propensão à rachadura quando este era pressionado contra a membrana.

O controle da velocidade de corte e da direção do corte foi, então, obtido com um *driver* linear, onde uma micro retífica com broca diamantada é fixada na extremidade do mesmo e seu avanço é controlado por uma redução do tipo coroa sem fim e um motor de passo acoplado à coroa, como mostrado na Figura 62, formando um *driver* linear simples de apenas uma dimensão e rígido o suficiente para o corte reto do recipiente, produzindo avanços lentos e o torque necessários para o corte do vidro.

A fixação da micro retífica permite o ajuste do ângulo de corte da broca diamantada, facilitando, assim, a fase de início do corte do recipiente e a transposição da parede no final do corte do recipiente de vidro.

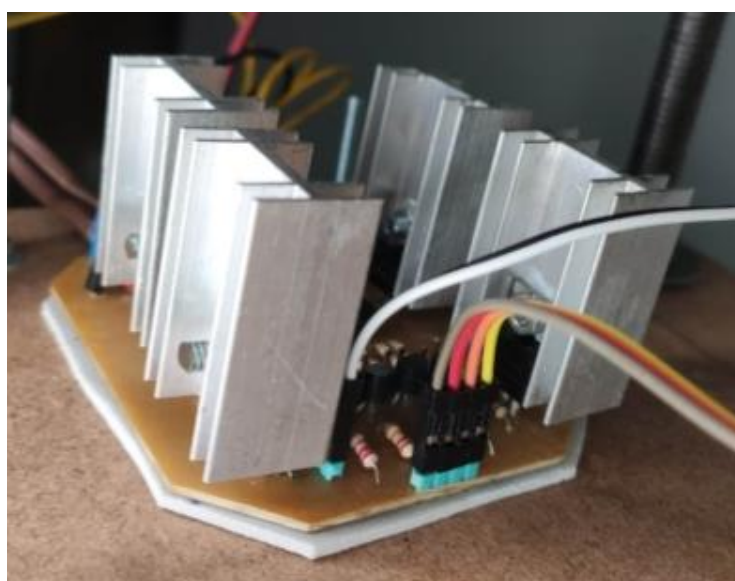
Figura 62 – Equipamento de corte de vidro submerso.



Fonte: Autoria própria.

No entanto, o *driver* A4988 não conseguia funcionar pelo tempo necessário para o corte total da câmara, pois aquecia demasiadamente seu motor de passo, por excesso de carga, sendo que uma alternativa foi substituir o mesmo por um acionamento por 4 MOSFETs de potência do tipo IRF540n, com dissipadores aletados (mostrado na Figura 63) e utilizar ventilação sobre o motor de passo.

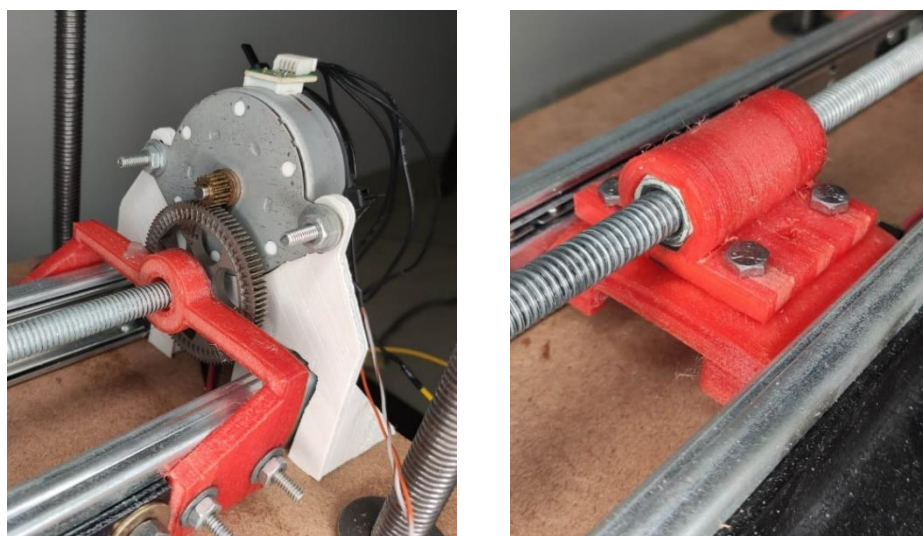
Figura 63 – Placa de circuito impresso contendo o driver de potência do equipamento de corte de vidro submerso.



Fonte: Autoria própria.

O suporte do motor de passo e o carro do *driver* linear (mostrados na Figura 64) foram impressos em impressora 3D do tipo FDM, utilizando Nylon 6,6 como material, fixado em cama aquecida (*Heated Bed*) com camada de PVA, para aumentar a aderência do Nylon. Foi escolhido este material pela resistência e esforços necessários para o corte do vidro, além da elasticidade necessária para evitar os efeitos da vibração provocada pela micro retífica.

Figura 64 – Peças da fixação e o carro do *driver* linear.



(a) Peças da fixação.

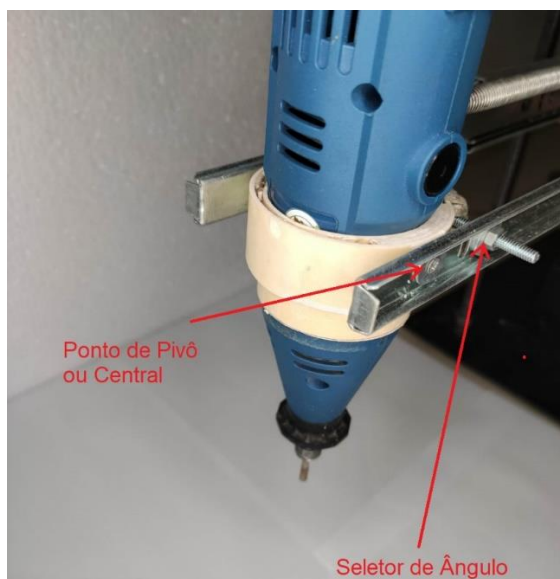
(b) Carro do *drive* linear.

Fonte: Autoria própria.

A micro retífica foi rigidamente fixada e parafusada para que não ocorresse o desvio de trajeto do corte ou desprendimento da ponta do *driver* linear, podendo, assim, exercer pressão sobre as duas posições de fixação, como ocorrido quando fixada em apenas um ponto. A Figura 65 mostra a fixação mais detalhadamente.



Figura 65 – Dupla fixação da micro retífica no *driver* linear.



Fonte: Autoria própria.

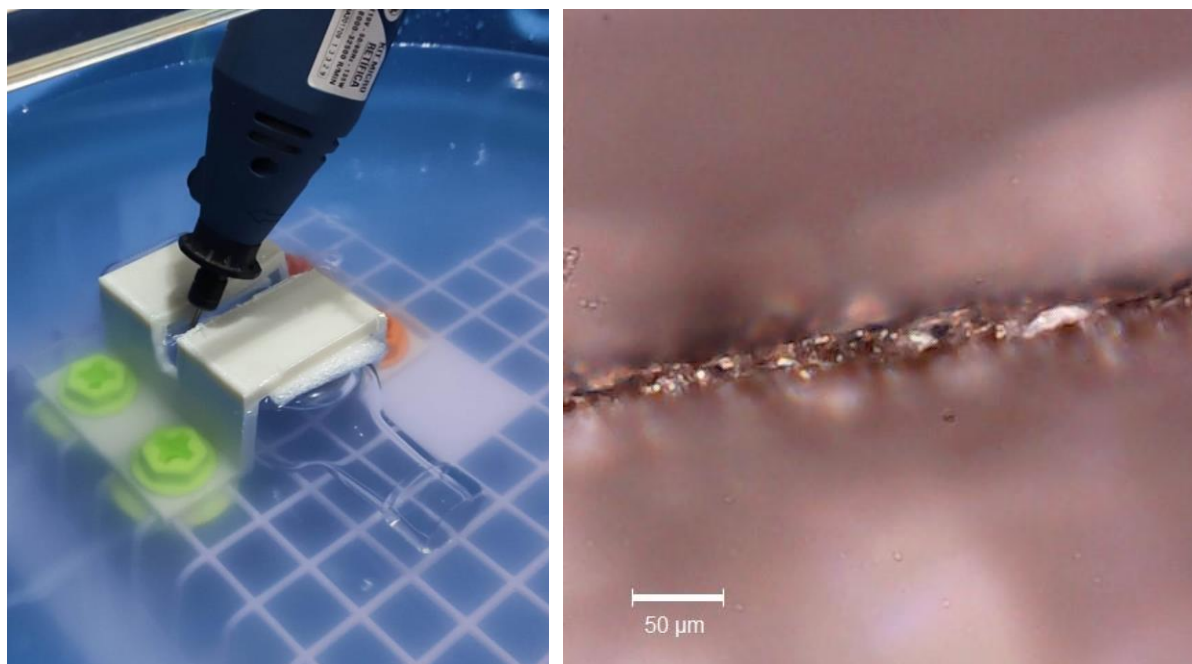
Para a fixação do recipiente a ser cortado foi necessário a criação de uma cama de fixação própria que permita a imersão parcial do recipiente até o nível da região a ser cortada, sem imergir o porta-ferramenta da micro retífica e evitar sua degradação por oxidação.

Foi fixado, então, uma grade de PVC suspensa, que permitisse a inserção de uma mão humana sob sua grade. Esta foi soldada por fricção de disco plano metálico ao fundo de uma bacia com capacidade 50 litros.

Uma peça com formato de cela quadrangular com chanfro em seu meio foi fixada por parafusos de PET na grade, contra uma esponja de EVA, aumentando a aderência do vidro com a parede da peça impressa. A montagem da cama de fixação do recipiente é mostrada na Figura 66a e o resultado do corte é visto na Figura 66b.

Após a operação de corte de cada lado foi necessário desparafusar a fixação na cama e expor outro lado do recipiente para ser cortado até que todos os 4 lados estejam cortados. Para evitar o posicionamento incorreto do vidro e o corte sair torto foi colocado uma linha guia sobre a grade que, ao posicionar corretamente, garantia uma boa qualidade do corte (o corte apresentava angulação aceitável).

Figura 66 – Cama de fixação do recipiente de vidro e o resultado do corte.



(a) Câmara de fixação para corte.

(b) Micrografia do resultado do corte.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA

Existem várias técnicas de fabricação de membranas para ABMFCs, no entanto, por limitação dos equipamentos e dificuldade de reprodução da maior parte delas, apenas algumas foram usadas para criação das membranas, a saber:

- Deposição de vapor metálico por ebulição utilizando arco voltaico sobre a superfície da PEM em atmosfera inerte;
- Deposição de vapor metálico por ebulição utilizando filamento curto circuitado sobre a superfície da PEM em atmosfera inerte;
- Deposição química de cobre sobre a PEM;
- Lixamento de membrana PET aluminada confeccionada por extrusão de filme em rolo;
- Deposição física de metal por *Magnetron Sputtering* com atmosfera inerte de argônio sobre a PEM.

Com a finalidade de padronização experimental, um dos processos citados foi escolhido e repetido para criação da metodologia dos experimentos, sendo os critérios principais para a escolha do processo de fabricação os seguintes: capacidade da

membrana pós-processada na conversão eletroquímica; repetibilidade do processo de confecção; e possibilidade de validação da membrana por comparação com PEM disponíveis na literatura.

Pelos critérios definidos, os dois processos de fabricação que utilizam vapor metálico por ebulição foram descartados pela dificuldade de repetições e, principalmente, da homogeneização da condutância do filme metálico depositado. Por ser uma técnica que exige o aquecimento do metal até seu ponto de ebulição, esta técnica acaba por danificar ou deformar as membranas.

Após as falhas verificou-se, através da literatura, que, de fato, as técnicas por evaporação de metal não produziam resultados satisfatórios para as membranas por problemas relacionados à homogeneidade da deposição e a formação de depósitos de grãos sobre a membrana, formando pequenas zonas descontínuas de metal.

Todas as demais técnicas produziram membranas com a capacidade de utilização nas ABMFCs; no entanto, nenhuma destacou-se em todos os critérios definidos, sendo suas características descritas a seguir.

#### **4.4.1 Deposição química**

É uma técnica popular na literatura para produção de depósitos finos de metal na superfície de fibras, cerâmicas, polímeros, metais; no entanto, não induziu aderência ao metal depositado na superfície do substrato polimérico, sendo removido facilmente com a utilização de um bastão com algodão nas pontas.

A quantidade de metal depositado é controlada pela composição e concentração do reagente, pela temperatura do substrato e reagente, e pela afinidade química do substrato, dentre vários outros fatores, tornando a estimativa de deposição difícil de se prever.

A oxidação rápida do cobre metálico depositado, relativamente ao cobre metálico comumente utilizado em eletrônica, produz uma diferença de tensão no contato entre a membrana e a placa de moldura para condução da corrente elétrica gerada, ocasionando erros de *offset* na aquisição do sinal entre 200 e 600 mV.

#### **4.4.2 Lixamento**

Trata-se do lixamento com auxílio de uma lixa d'água de granulometria de 1.200 microns na superfície metálica de uma membrana produzida pelo processo de



extrusão de filme com rolo, no qual o polímero é prensado por diversos rolos contra uma chapa de espessura micrométrica à quente, suficiente para que ocorra a adesão do metal ao substrato polimérico. No entanto, o alumínio metálico utilizado nesta técnica não apresentava espessura adequada para utilização como membrana e, por esta razão, foi necessário lixar a camada metálica até a espessura desejada.

Para averiguar a espessura do metal lixado esta membrana foi lixada sobre uma superfície vítrea transparente com a incidência de luz branca transpassando a membrana contra a posição de visão do observador, evidenciando, assim, o grau de transparência da membrana.

O lixamento foi feito de modo giratório circundando o centro da membrana, pressionando leve e constantemente a lixa contra a membrana fixada com fita adesiva contra o vidro. Assim, foi formada, lentamente, uma região semitransparente no centro da membrana e, com um luxímetro e uma lâmpada LED de 40 W posicionada atrás da membrana, comparando-se a intensidade da luz que transpassava a membrana, padronizou-se a espessura da membrana.

Esta técnica é muito sensível à sujeira e abrasivos ocasionando na maior parte das vezes setores defeituosos na membrana, como pode ser visto na Figura 67, na qual é possível identificar pontos brancos distribuídos pela membrana.

Figura 67 – Defeitos ocasionados por contaminantes abrasivos na membrana.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.4.3 Deposição por *Magnetron Sputtering*

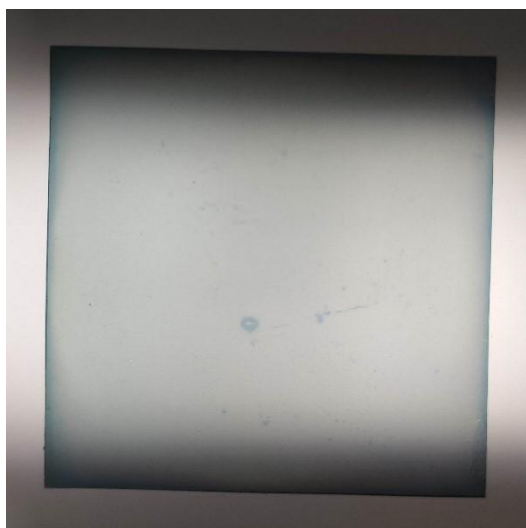
Nesta técnica utiliza-se argônio ionizado para remover metal de um alvo doador para um substrato receptor, que no caso é a PEM, previamente limpa com água destilada em banho ultrassônico, sendo utilizado, para tanto, três tipos de metais (ouro, cobre e alumínio).

Assim, como na deposição química, a aderência foi fraca, porém melhor, sendo necessária a fricção para remoção do metal depositado.

Para padronização da espessura de camada de metal depositada, foi medida a resistência elétrica entre dois pontos da membrana afastados 2 cm um do outro, sendo um dos pontos localizados no centro geométrico da membrana, evitando-se, assim, erros de medição da maior concentração nas proximidades da grade eletrificada do equipamento.

A dispersão do metal depositado na membrana pode ser observada na Figura 68, na qual as regiões mais escuras indicam maior acúmulo de metal depositado.

Figura 68 – Defeitos ocasionados no processo de deposição de material.



(a) Dispersão inadequada.



(b) Contaminantes.

Fonte: Autoria própria.

Apesar dos problemas ocasionados em todos os processos, optou-se por utilizar a técnica de deposição física de metal por *Magnetron Sputtering* pela repetibilidade na confecção e qualidade final da membrana, muito superior aos outros

métodos testados. Por esta razão, também foi construído o equipamento de *Magnetron Sputtering* mostrado anteriormente.

#### 4.4.4 Criação do filme bacteriano

Em alguns tipos de membrana é necessário a criação de um filme bacteriano sobre a face contrária ao metal, evitando a fuga de íons e líquido para fora da célula. Estes filmes bacterianos foram criados nas membranas porosas imergindo as membranas porosas em meio de cultura contendo células do tipo *Geobactéria*. A Figura 69 mostra o filme formado no meio de cultura.

Figura 69 – Filme bacteriano formado no meio de cultura.

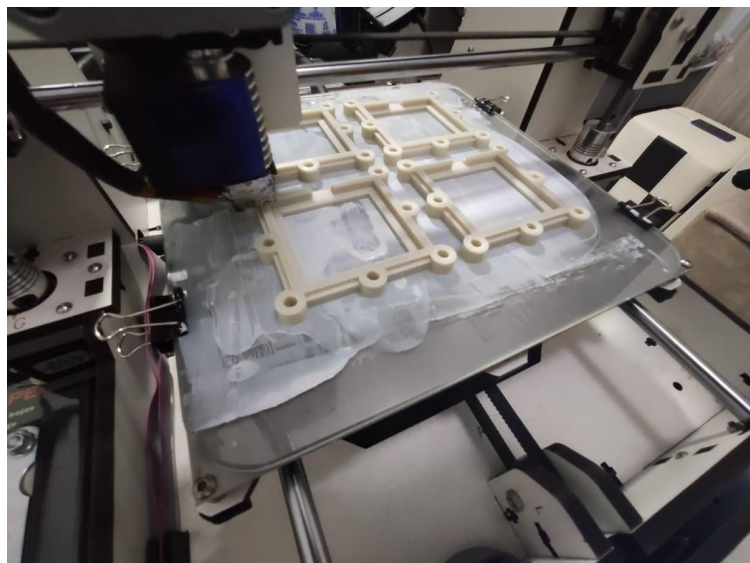


Fonte: Autoria própria.

#### 4.5 CONFECÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

O aparato é constituído de uma câmara de vidro cúbica com 5 faces e com um furo para inserção do eletrodo de grafite, duas placas de ABS (fabricadas por uma impressora 3D do tipo FDM) com encaixe para duas faces da câmara, como pode ser visto na Figura 70.

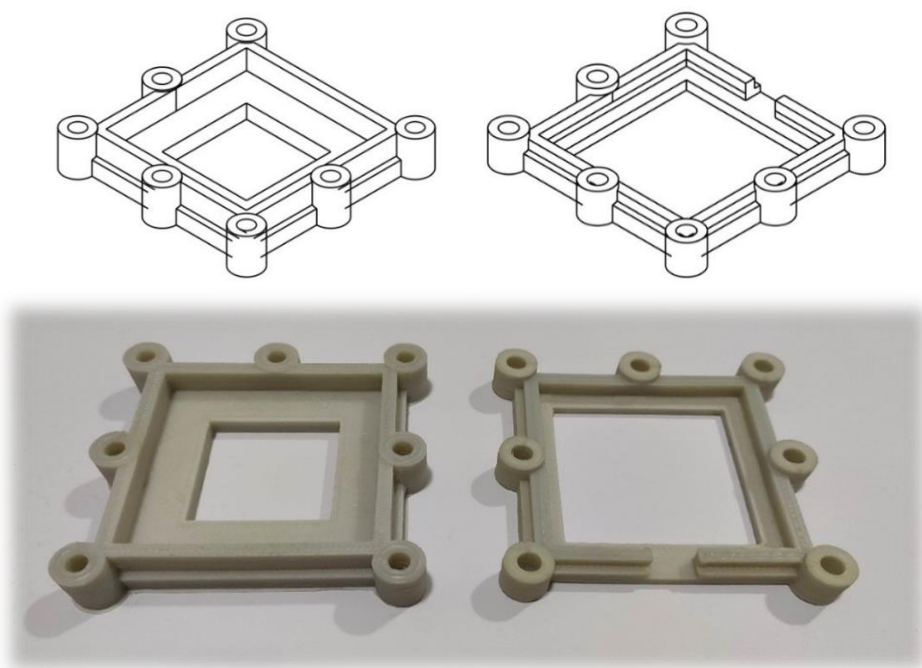
Figura 70 – Foto da impressão 3D da carcaça das MFCs.



Fonte: Autoria própria.

As placas de ABS são pressionadas com auxílio de parafusos de aço distribuídos uniformemente pelas laterais da câmara, uma membrana pressionada juntamente com uma placa metálica condutora contra a face aberta da câmara de vidro, como mostrado na vista explodida do aparato experimental na Figura 71.

Figura 71 – Vista em perspectiva ortogonal da célula combustível confeccionada para o experimento e suas respectivas peças em plástico ABS.



Fonte: Autoria própria.

A câmara de vidro foi produzida através do corte de garrafas de vidro *crown* de perfil quadrado, com utilização de brocas diamantadas imersas em água com velocidade de avanço controlada de  $2 \text{ mm/min} \pm 0,5 \text{ mm/min}$ . Demais tentativas de corte tornaram a câmara demasiadamente frágil e suscetível à fratura quando exposta à pressão das placas.

A face cortada foi lixada com as lixas de granulometria de 80, 200, 400 e 1.200 microns, para obter acabamento espelhado, melhorando o contato e a vedação entre as paredes da célula combustível e a membrana.

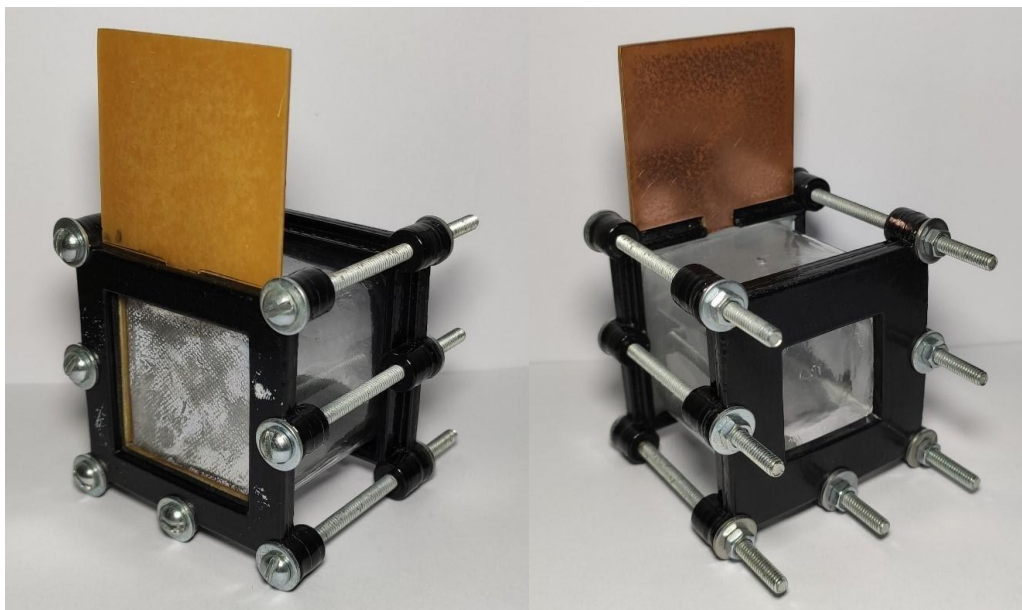
O furo para a inserção do eletrodo foi feito com utilização de broca diamantada de perfil arredondado imerso em água, com leve inclinação de  $45^\circ$  em relação a face do furo, evitando, assim, a quebra da câmara ocasionada por vibrações excessivas da ponta da broca e por dilatação do vidro. Angulações maiores aumentam a chance de quebra, já angulações menores forçam a micro retífica a encostar na água.

#### **4.5.1 Preparação do aparato para realização dos experimentos**

A câmara de vidro do aparato experimental e o ânodo foram esterilizados em autoclave; os parafusos, porcas e arruelas foram esterilizados com álcool  $76^\circ$ ; e o contato do cátodo foi lixado com lixa d'água de 800 microns. Já a membrana com o cátodo foi esterilizada com álcool  $76^\circ$  e colocada em uma estufa a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , depois o contato metálico foi lixado com lixa de granulometria de 800 microns e limpo com álcool isopropílico 99,8%.

A base frontal da célula combustível é forrada com o anel quadricular de EVA e assentada com o contato do cátodo. A membrana é prensada contra o contato do cátodo com a câmara de vidro, que, por sua vez, é fixada pela base traseira da célula combustível com auxílio de parafusos, porcas e arruelas, controlando a pressão do aperto para não danificar a câmara de vidro. O resultado desse processo de montagem pode ser visto na Figura 72.

Figura 72 – Célula combustível montada com membrana de alumínio.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.2 Procedimentos de preparação para os experimentos

##### 4.5.2.1 Procedimento teste piloto

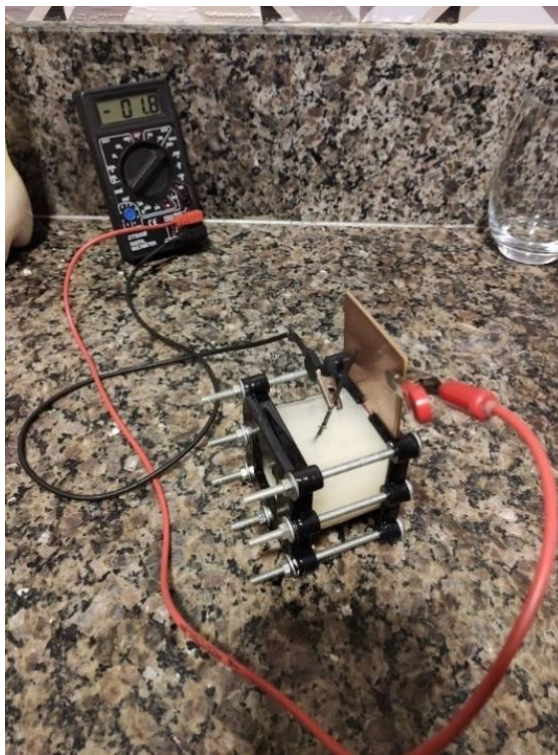
Para realização do teste piloto foi utilizado o seguinte procedimento:

- i) Uma membrana de alumínio foi preparada pelo método de lixamento, utilizando uma lixa d'água de granulometria de 800 microns.
- ii) 80 g de meio de cultura contendo *Lactobacillus Casei* foram misturados com 150 ml de leite bovino do tipo UHT contendo 3% de lipídios e estabilizantes do tipo citrato de sódio, trifosfato de sódio, monofosfato de sódio e fosfato de sódio (compostos presentes no produto comercial) e 1 l de água deionizada (para diluição), seguindo o protocolo de inoculação e crescimento número 3 de O'Brien; Malvankar (2016).
- iii) O meio de cultura foi misturado à 1 °C com a solução leite e água à 10 °C e depositado em um recipiente de isopor para haver o aquecimento gradual e lento, evitando estresse e morte celular na cultura de bactérias.
- iv) Após o aquecimento até a temperatura ambiente a mistura foi colocada dentro da câmara de fermentação da célula combustível e lacrada, sendo sua temperatura controlada suavemente até a temperatura definida para o



experimento e mantida por 24 horas para a adaptação da cultura de bactérias (Figura 73).

Figura 73 – Foto do experimento da célula combustível montada com membrana de alumínio utilizando meio de cultura soro de leite bovino e *Lactobacillus Casei*.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.5.2.2 Procedimento teste com membrana de alumínio

Este teste foi realizado com o intuito do melhor entendimento do experimento piloto, pois como os testes foram realizados sem a aquisição de parâmetros como pressão do ar, temperatura da célula, luminosidade, corrente em curto-circuito entre outros, foram modificados pequenos parâmetros para padronização do experimento.

A princípio, todas as câmaras de vidro foram substituídas por câmaras com parede mais espessa. O furo de inserção dos eletrodos de grafite foi reduzido para evitar a entrada de contaminantes e, após a inserção do eletrodo, este é lacrado com adesivo plástico.

A membrana de alumínio foi desgastada com lixa d'água de granulometria de 1.200 microns e seu resíduo foi retirado com acetona 99%. A câmara de vidro, após a esterilização, foi envolta em filme plástico de PVC e perfurada pelo eletrodo para o

início do experimento, com o intuito de formar um selo de vedação no furo da câmara de vidro.

A placa de cobre que conduzia o sinal foi substituída por uma lâmina de alumínio, como mostrado na Figura 74, evitando-se, assim, a interface de dois metais diferentes e a indução dos efeitos *seebeck* e interações químicas entre os dois metais (apenas para este teste, pois a interação química é essencial para o experimento com membrana porosa).

Figura 74 – Foto do experimento da impressão 3D da carcaça das MFCs.



Fonte: Autoria própria.

Para este experimento, quatro MFCs com câmaras de aproximadamente 95 ml  $\pm$  10 ml, com distanciamento de 20 mm  $\pm$  1 mm entre os eletrodos, com paredes de 4 mm  $\pm$  1 mm, são testadas sob as mesmas condições e foi observado seu comportamento no tempo, buscando-se verificar quais parâmetros estavam sendo adquiridos corretamente e se existiam parâmetros ainda não monitorados, pois, em teoria, qualquer sistema igual exposto aos mesmos estímulos deveria gerar os mesmos resultados.

A diferença entre os volumes das câmaras não é proposital, mas sim decorrente de irregularidades geradas durante o processo de fabricação dos recipientes.

O procedimento e preparação das células para os testes consistiu em:

- i) Limpar e esterilizar as células combustíveis;



- ii) Envelopar o furo de inserção do eletrodo na câmara de vidro com filme de PVC;
- iii) Inserir a esponja de EVA na parte posterior da placa frontal;
- iv) Inserir a lâmina de alumínio sobre a esponja de EVA;
- v) Inserir a membrana de alumínio sobre a lâmina de alumínio com a parte condutora voltada para fora;
- vi) Inserir a câmara de vidro com a abertura frontal sobre a membrana de alumínio;
- vii) Apertar a câmara de alumínio utilizando a parte frontal da placa posterior;
- viii) Inserir e apertar os parafusos de fixação das duas placas.

As células no leite fermentado foram diluídas em água deionizada na proporção 1 de leite para 5 de água, à temperatura de 5 °C, e depois foram agitadas e inseridas nas células combustíveis por uma seringa, utilizando-se o furo do eletrodo, sendo depois esperado a temperatura na célula estabilizar na temperatura ambiente para iniciar a coleta de dados.

Os eletrodos foram inseridos no buraco formado previamente pela agulha da seringa e verificado se o filme apresentava algum dano ou furo adicional, devendo neste caso ser substituído por outro, com um bastão fino e ser colocado um adesivo plástico na interface PVC/Grafite para evitar a contaminação.

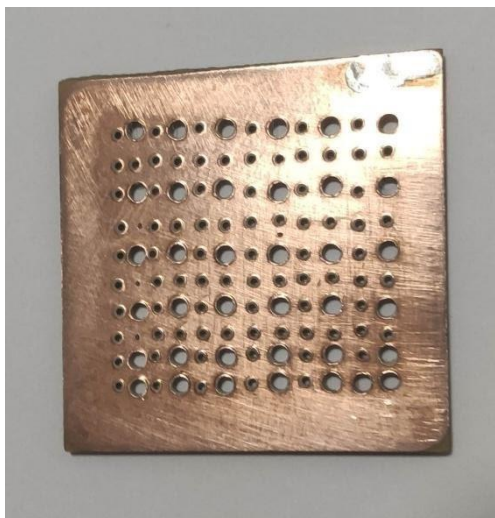
#### *4.5.2.3 Procedimento teste com membrana porosa*

Para o experimento utilizando membrana porosa; a MFC preparada para o experimento anterior foi modificada para permitir a troca de cases do cátodo com o filme bacteriano presente na membrana porosa.

Foi preparada uma placa de fenolite cobreada de face simples com furos para condução da tensão transportada do filme bacteriano, sendo que a mesma foi lixada para remover rebarbas produzidas pela criação dos furos e depois foi utilizada malha de aço abrasiva para remover partículas de cobre (as quais são conhecidas bactericidas, dependendo do seu tamanho) presas à placa.

Foram intercalados os furos para fornecer resistência mecânica e facilitar a difusão de oxigênio pela membrana em contato com o contato metálico. A configuração dos furos é mostrada na Figura 75.

Figura 75 – Foto da placa de suporte da membrana porosa com furos.

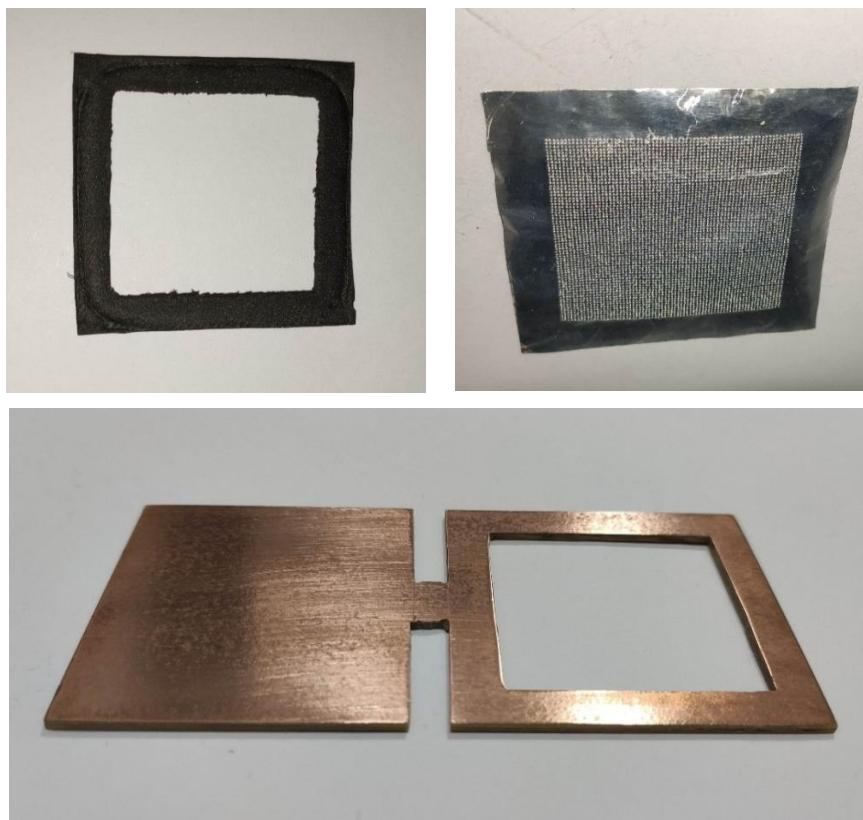


Fonte: Autoria própria.

A sustentação da placa é especialmente importante, pois a membrana porosa é fina e frágil, sendo composta pelo filme bacteriano e a malha de metal condutor. Desta forma, ela não só conduz a eletricidade gerada como, também, evita que a pressão do fluido rompa a membrana e o líquido, causando o vazamento para fora da célula.

Outra mudança em relação ao experimento anterior foi a colocação de um filme de PVC entre a abertura da câmara de vidro e a lâmina de contato de alumínio, evitando problemas relacionados com o rompimento da lâmina de alumínio e o vazamento do substrato, ocorrido nos experimentos anteriores. Com isso, forma-se um sanduíche de camadas pressionadas contra a placa formado pelo vidro, filme de PVC, o biofilme, a lâmina de alumínio, a face cobreada da placa de fenolite, o fenolite, a esponja de EVA e, por fim, a placa anterior de suporte da MFC, sendo que elas podem ser vistas nas fotos da Figura 76.

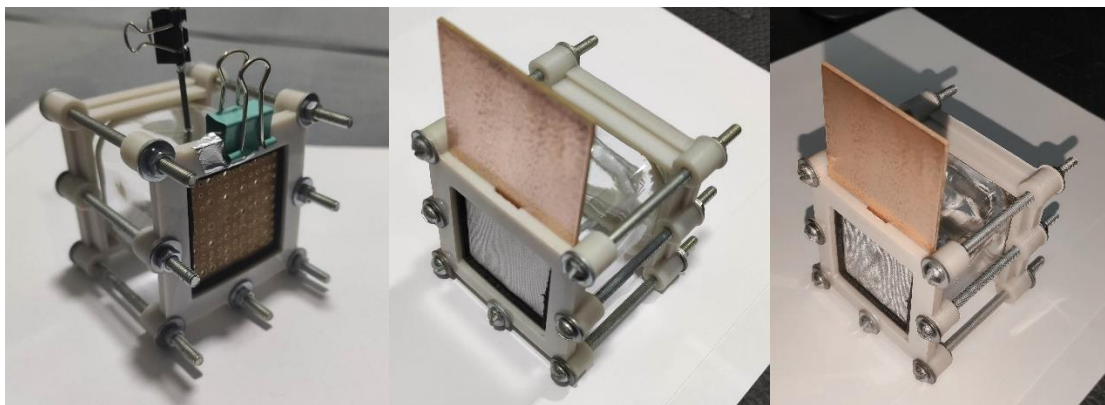
Figura 76 – Foto dos constituintes do sanduíche de camadas que constituem a membrana porosa.



Fonte: Autoria própria.

Foi reduzida a pressão de aperto das placas de suporte para evitar danos à membrana porosa, no entanto foram tomados cuidados adicionais para que a membrana mantivesse contato elétrico com a face cobreada da placa de suporte de fenolite. A montagem da MFC é mostrada na Figura 77.

Figura 77 – Foto da MFC montada com a placa de suporte e o conector de alumínio.



Fonte: Autoria própria.

Para o grupo controle, a célula combustível foi esterilizada e montada utilizando o procedimento descrito anteriormente, no entanto, após a montagem, não foi adicionado nem o filme bacteriano nem o eletrodo colonizado. O fluido utilizado foi água desmineralizada fervida.

Para evitar a entrada de microrganismos selvagens, a água destilada foi aplicada utilizando o mesmo procedimento usado para o leite fermentado no experimento anterior, pois verificou-se que este evitou o aparecimento de microrganismos invasores, tal como no experimento piloto.

O circuito de aquisição foi modificado para, desta forma, evitar os problemas ocasionados pelas medições dos experimentos anteriores. Resistores de *pull-down* foram colocados na entrada dos canais de aquisição, um amplificador operacional com a função diferenciadora foi acrescentado aos canais separadamente do GND do circuito, evitando-se, assim, que sinais da placa de aquisição retornassem pelo amplificador operacional utilizando o cátodo da célula combustível.

Para garantir a perturbação de fatores externos, como mal contato dos conectores e de ruídos provocados por fontes de alimentação próximas, foram feitos testes prévios com agitação do circuito, no entanto não ocorreu a oscilação do sinal.

Iniciou-se a aquisição dos dados, sendo que junto à célula combustível foi colocado um motor *brushless* com peso desbalanceado com a finalidade de produzir agitação no fluido contido na câmara de vidro.

Os testes do grupo de controle foram conduzidos no período de 9 horas cada, sendo reunidos em um arquivo de extensão “.ARFF” (bancos de dados do WEKA) com a finalidade do tratamento dos dados, análise estatística e regressão utilizando técnicas de *Machine Learning*. Caso os dados tivessem relações, buscava-se remover e descontar os valores de tendência encontrados dos dados colhidos do grupo de controle, que não tinham células, pois indicam geração de energia elétrica proveniente de outras fontes como, por exemplo, corrosão galvânica entre o cobre e o alumínio.

Os dados foram tratados com o *software* WEKA, o qual forneceu as informações estatísticas, regressões e gráficos que serão apresentados posteriormente.

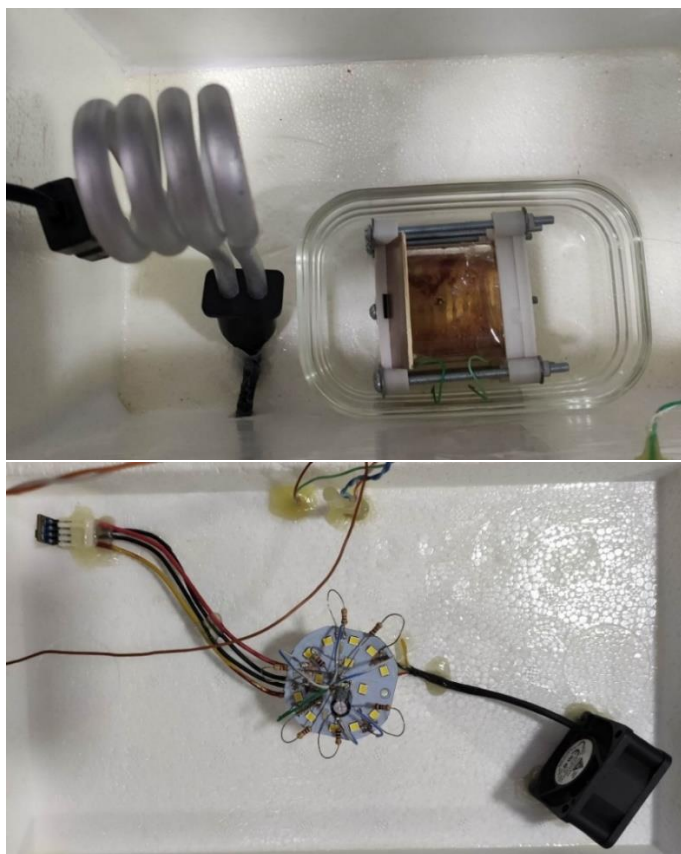
Para evitar dados gerados nos períodos de inicialização do sistema, foram descartados os 2.000 primeiros dados do experimento, o qual corresponde a aproximadamente 45 primeiros minutos do teste.

Para a realização dos experimentos na MFC com membrana porosa as *Geobactérias* foram condicionadas a consumir glicose durante 39 dias. Este período de adaptação serviu para evitar mudanças de comportamento dos microrganismos durante os experimentos, evitando análises precipitadas sobre as variáveis controladas no experimento.

A temperatura foi controlada por uma resistência de cartucho colocada dentro de um recipiente fechado de isopor que, com a ajuda de uma ventoinha, homogeneíza a temperatura no interior do recipiente. A disposição do aquecedor na câmara é vista na foto da Figura 78, assim como sua ventoinha, o sensor barométrico e a lâmpada.

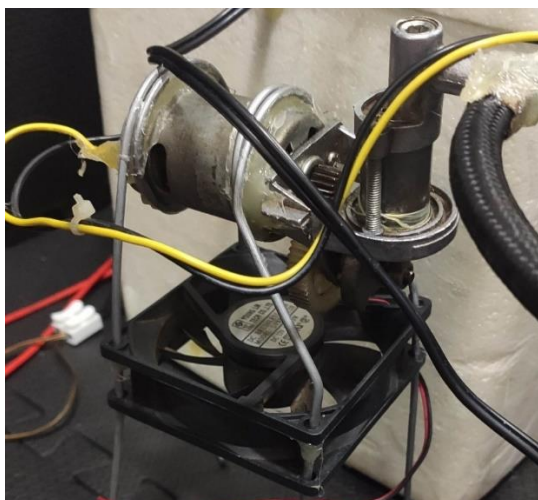
A pressão foi fornecida por um compressor ligado ao recipiente fechado de isopor vedado, como mostrado na Figura 79, e controlada por um sensor de pressão BMP180, resfriado por uma ventoinha alimentada pela mesma fonte chaveada do compressor, evitando que, por algum problema, a ventoinha seja desligada com o compressor em funcionamento e o aquecimento cause sua quebra.

Figura 78 – Foto da parte interna no recipiente de isopor e da disposição dos componentes.



Fonte: Autoria própria.

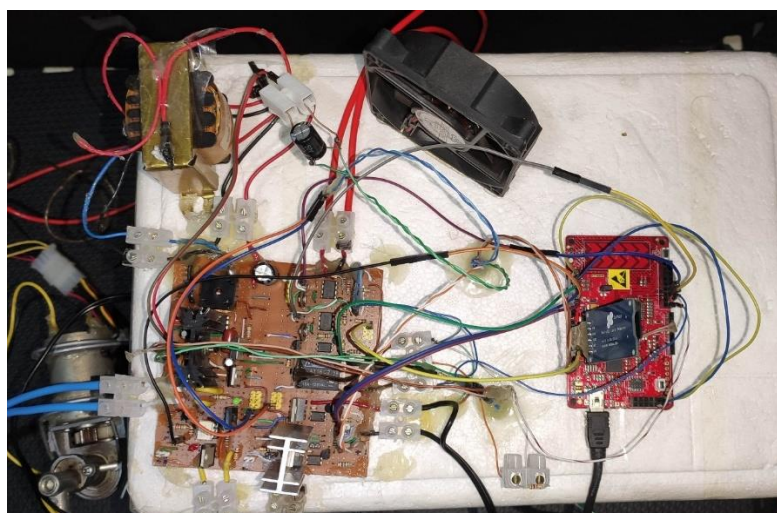
Figura 79 – Foto do compressor e seu sistema de resfriamento.



Fonte: Autoria própria.

A placa de controle e aquisição constituída pela placa da Figura 52 e por uma placa CY8CKIT-042 PSoC 4, como mostrado na Figura 80, são responsáveis por controlar os parâmetros dos experimentos; utilizando o aquecedor de cartucho, o compressor e a lâmpada. Ela também é responsável por condicionar o sinal e armazenar no cartão SD e enviar o log do experimento para o computador.

Figura 80 – Foto das placas de comando e controle com suas respectivas ligações.

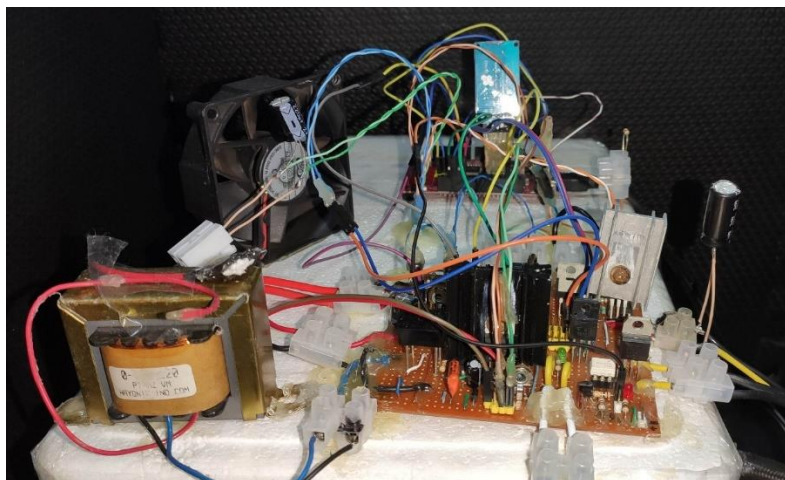


Fonte: Autoria própria.

Por problemas ocasionados pela corrente de retorno do compressor, as fontes de alimentação foram separadas, e um transformador foi adicionado à placa de comando, como pode ser visto na Figura 81.



Figura 81 – Foto do transformador e dos componentes de resfriamento das placas.

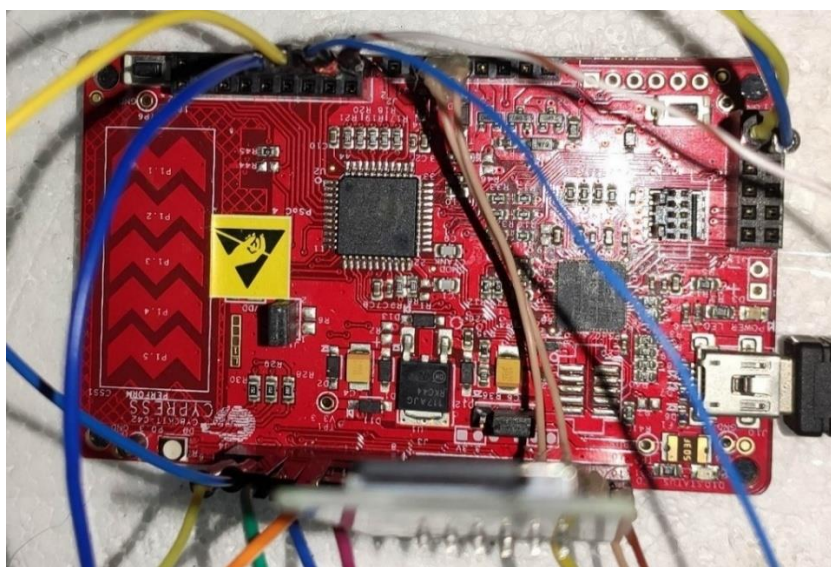


Fonte: Autoria própria.

Como não existe comunicação direta entre o conversor UART-USB da placa do CY8CKIT-042, o PSoC 4 e o PSoC 5 (Programador da placa), foi necessário fazer um *by-pass* entre os pinos RX e TX dos dois PSoCs.

A placa do cartão SD foi ligada diretamente ao PSoC 4, dada a simplicidade das ligações necessárias para a comunicação, economizando, assim, espaço na placa ilha e encurtando os cabos de comunicação, evitando, assim, ruído e a chance de falha. Estas modificações são mostradas na Figura 82.

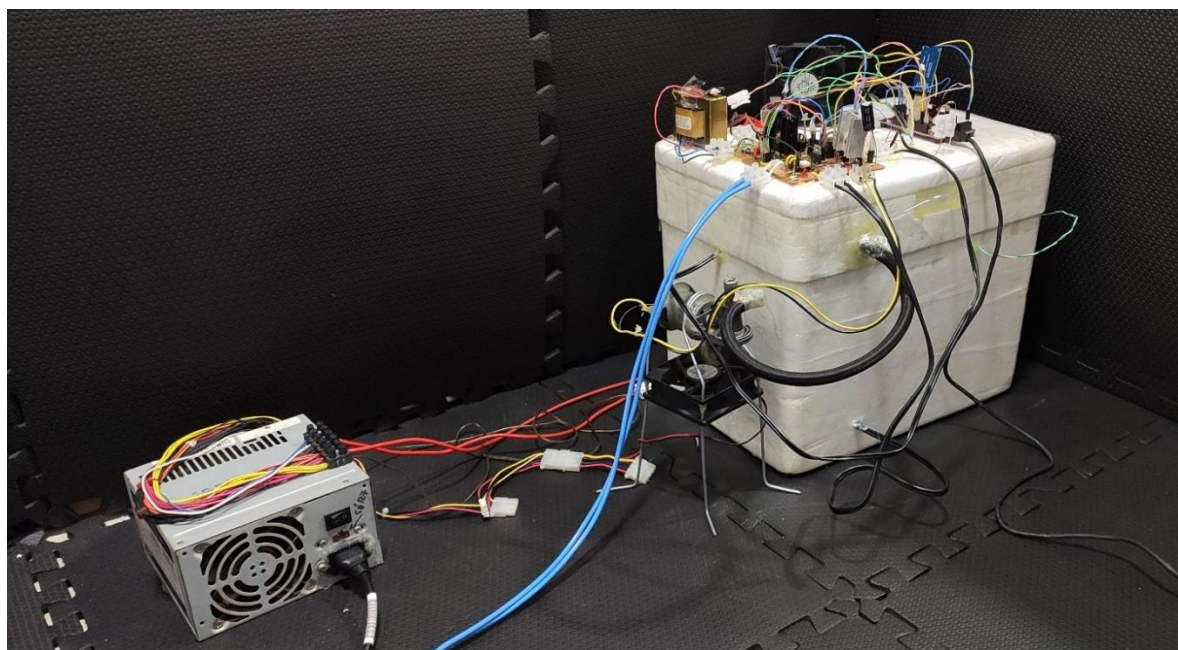
Figura 82 – Foto do CY8CKIT-042 e sua respectiva ligação com o adaptador SD.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, o sistema foi isolado e refrigerado, dada a intensidade do ruído do compressor, para evitar o sobreaquecimento do sistema pelo isolamento acústico; como mostrado na Figura 83. Um teste preliminar, feito para verificar a influência do isolamento na temperatura, acusou um aumento entre 6 e 7 °C em relação à temperatura ambiente, sendo que, com o resfriamento, a diferença de temperatura ficou entre 0 e 0,5 °C.

Figura 83 – Foto do sistema para o experimento com a MFC de membrana porosa.



Fonte: Autoria própria.

Os microrganismos foram coletados *in natura* em um córrego na região de Dourados (MS) e durante 15 dias foram sendo condicionados ao novo substrato. Neste período iniciou-se a formação de filme. Os filmes foram transportados com cuidado para um outro recipiente e limpos com solução de água e glicose para remoção de barro e plantas.

Após o transporte foi inserida glicose regularmente ao meio de cultura, com água deionizada, durante todo o período até o início dos experimentos, 24 dias após a coleta, totalizando 39 dias. A Figura 84 mostra uma foto tirada do cultivo, na qual nota-se o estado das bactérias durante a formação dos filmes bacterianos, e a Figura 85 apresenta uma foto em três perspectivas diferentes do filme formado durante o cultivo das bactérias.



Figura 84 – Foto do cultivo dos lactobacilos condicionados ao consumo de glicose.



Fonte: Autoria própria.

Figura 85 – Foto do aglomerado formado após 49 dias de cultivo das Geobactérias selvagens condicionadas ao consumo de glicose.

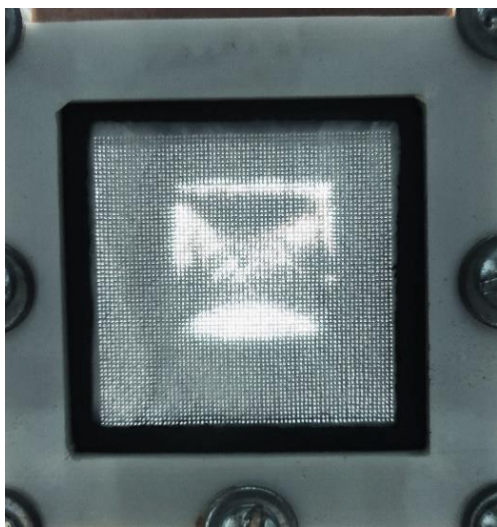


Fonte: Autoria própria.

A membrana foi preparada com uma camada fina de Ágar-Ágar sólido misturado ao filme bacteriano, colocado sobre a face não condutora elétrica da membrana porosa. A adesão das camadas ocorreu após 15 min de espera, tendo, no entanto, adesão fraca, porém suficiente para se manter firme com auxílio do filme de PVC furado. É possível observar a membrana e sua deterioração nas imagens da Figura 86.

Os *Lactobacilos Casei* foram inseridos após a montagem da membrana na câmara da MFC e, desde então, alimentados diariamente, até o início dos testes, com solução de 9 ml de água deionizada e 2,3 g de glicose.

Figura 86 – Foto da membrana no início dos experimentos e após 2 meses de teste e uma contaminação de mofo no centro.



(a) Até o início dos testes.



(b) Após 2 meses com contaminação.

Fonte: Autoria própria.

Após a inserção dos lactobacilos, foi inserido na solução o eletrodo de grafite com a finalidade de ocorrer a adaptação das células ao eletrodo, caso existisse algum contaminante. É possível observar a superfície do eletrodo na Figura 87.

Figura 87 – Micrografia óptica da superfície do eletrodo de grafite da MFC.



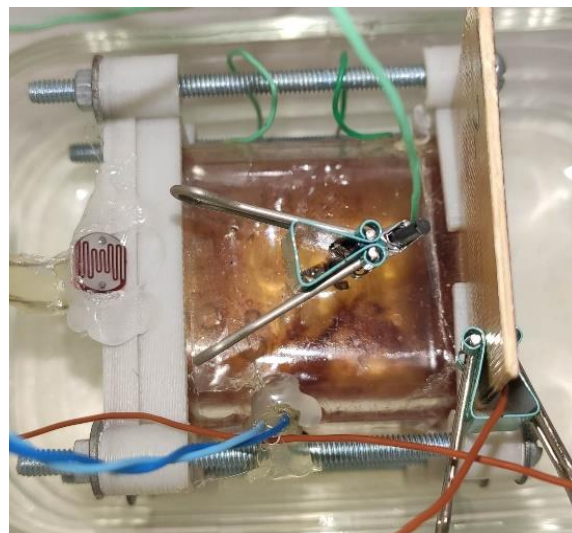
Fonte: Autoria própria.

Após alguns dias de adaptação das bactérias ao novo meio, a coloração da MFC muda de transparente para âmbar e inicia um novo processo de formação de filme. Os sensores e atuadores responsáveis por controlar a temperatura e luminosidade foram colocados em contato com a câmara de vidro (Sensor de Temperatura e *Skin Heater*) ou alinhados em direção a luz (Sensor de Luminosidade), os quais podem ser observados na Figura 88.

Figura 88 – Foto dos acessórios *Skin Heater*, transdutor LDR e NTC.



(a) *Skin Heater*.

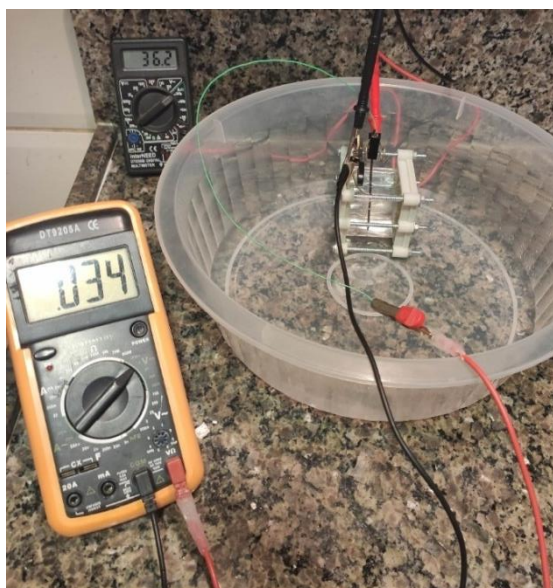


(b) Transdutor LDR e NTC (verso).

Fonte: Autoria própria.

Para verificar se existe contato entre as bactérias e a parte condutora da membrana, após a inserção do substrato e montagem da membrana, a tensão e corrente são medidas, e no caso é possível observar que em curto-circuito a tensão gerada é de 34 mV e a corrente 36,2  $\mu$ A. No entanto, com 15 minutos de experimento a corrente é zerada. Na Figura 89 é possível observar o teste e seus resultados, verificando, desta forma, que existe contato elétrico entre as células, pois caso contrário a corrente seria nula assim como os experimentos sem células.

Figura 89 – Foto do teste de geração com substrato recém preparado.



Fonte: Autoria própria.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados e as discussões relativas aos testes piloto, com membrana de alumínio e com membrana porosa.

### 5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROCEDIMENTO PILOTO

Logo após a inserção do meio de cultura com as células, um multímetro na função voltímetro foi ligado aos dois eletrodos em paralelo e, também, foram medidas a temperatura da MFC piloto e a umidade do ambiente. A temperatura foi de 18°C, umidade relativa de 82%, a tensão em circuito aberto estabiliza entre  $356 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$  e a corrente em curto-circuito estabiliza entre  $1,8 \mu\text{A} \pm 0,1 \mu\text{A}$ , 4 horas após a inserção do meio de cultivo na célula combustível. A tensão de pico observada na inserção do meio de cultivo foi de  $12,85 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$  (mostrado na Figura 90) com  $18,8 \mu\text{A} \pm 0,1 \mu\text{A}$  de corrente de pico.

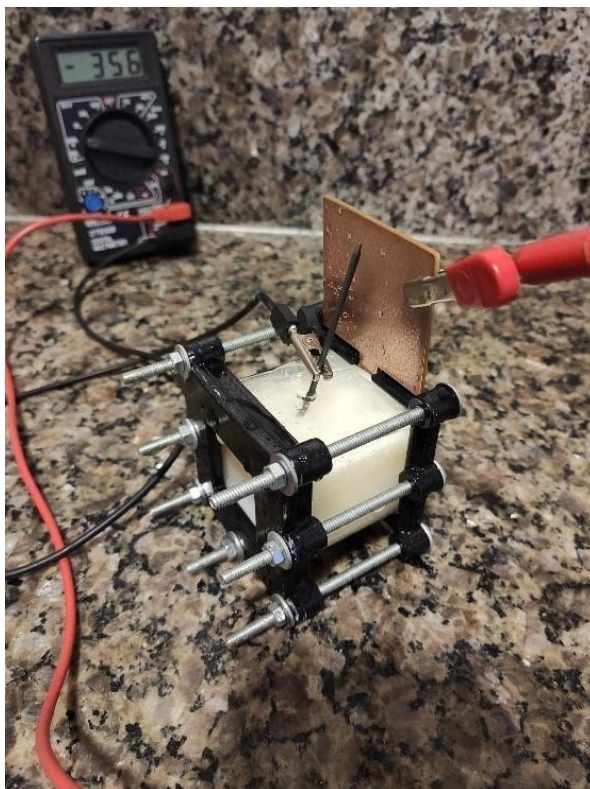
Figura 90 – Foto da MFC piloto no período de pico de geração de tensão.



Fonte: Autoria própria.

A tensão e corrente incrementam até atingir a estabilização, que ocorre cerca de 5 minutos após o início das medições, mostrando comportamento semelhante à descarga de um capacitor carregado, ligado à uma resistência em série. A Figura 91 mostra o instrumento indicando a tensão de estabilização.

Figura 91 – Foto da MFC piloto no período de estabilização da tensão.



Fonte: Autoria própria.

A agitação, realizada após a estabilização da tensão e corrente, tem pouca influência na tensão em circuito aberto, causando apenas oscilações de 10 mV a 1 mV, no entanto provoca o aumento de 0,5  $\mu$ A na corrente em curto-circuito.

Foi observada precipitação de água na membrana no período noturno um dia após a inserção do meio de cultivo na câmara de vidro da célula combustível, indicando ruptura da membrana ocasionada durante a prensagem da mesma contra a câmara de vidro.

Após o decaimento da tensão para 200 mV, a MFC piloto foi monitorada diariamente no período da noite durante 2 semanas, no entanto não ocorreu nenhuma alteração na tensão, indicando o estado de latência da célula.

Passadas as duas semanas, a MFC foi contaminada com outro micro-organismo, de aparência fúngica, que formou colônias escuras na região sem substrato da câmara de vidro. Estas colônias podem ser vistas na Figura 92.

Figura 92 – Foto da MFC piloto contaminada com microrganismos com colônias escuras.



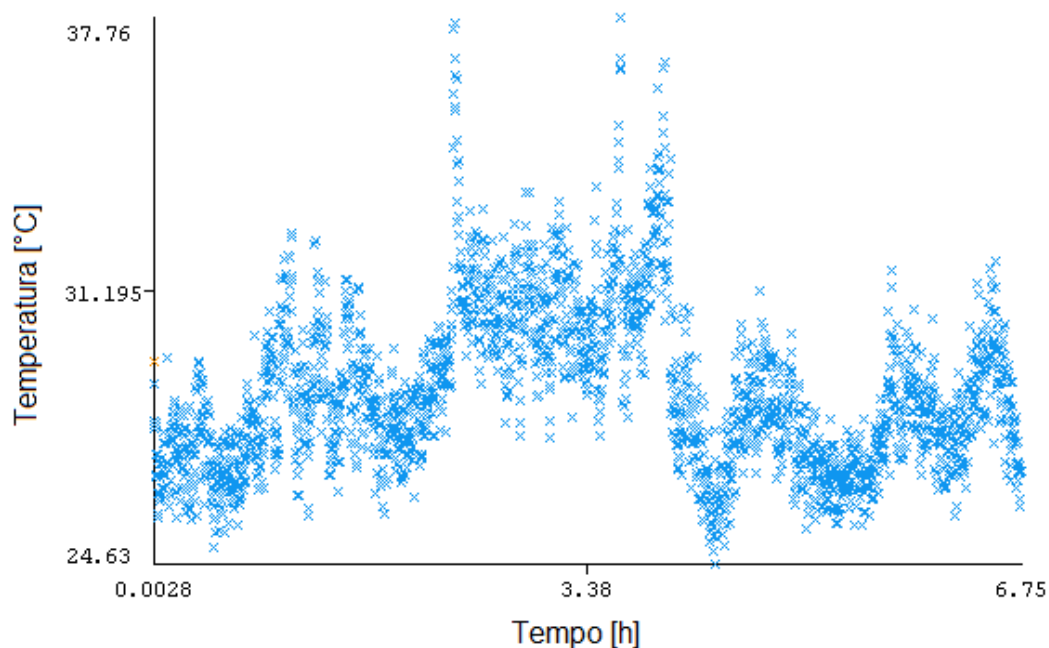
Fonte: Autoria própria.

Dois grupos de controle foram montados para validação do experimento, um deles utilizando água filtrada (Controle 1) e o outro utilizando leite fermentado com *Lactobacillus Casei*, sem a adição de glicose ou proteínas de leite (Controle 2).

#### 5.1.1 Resultados do teste piloto com água filtrada (Grupo Controle 1)

A célula do Grupo Controle 1 gerou tensões entre 300 a 500 mV, ocasionadas por cloro residual ou oxidação no contato entre a camada metálica da membrana e o metal condutor de fixação da membrana. É observado na Figura 93, o comportamento da tensão no tempo, sendo verificado um decréscimo logarítmico da tensão nos primeiros 30 min seguido de um decréscimo linear no tempo e mais lento comparativamente nas seguidas 3 horas de análise, sugerindo a evaporação do cloro e eliminação de eletrólitos residuais da água. Após 5 dias de análise a célula apresentou tensão média de 30 mV.

Figura 93 – Tensão residual do teste piloto, 5 dias após inserir água (Grupo Controle 1).

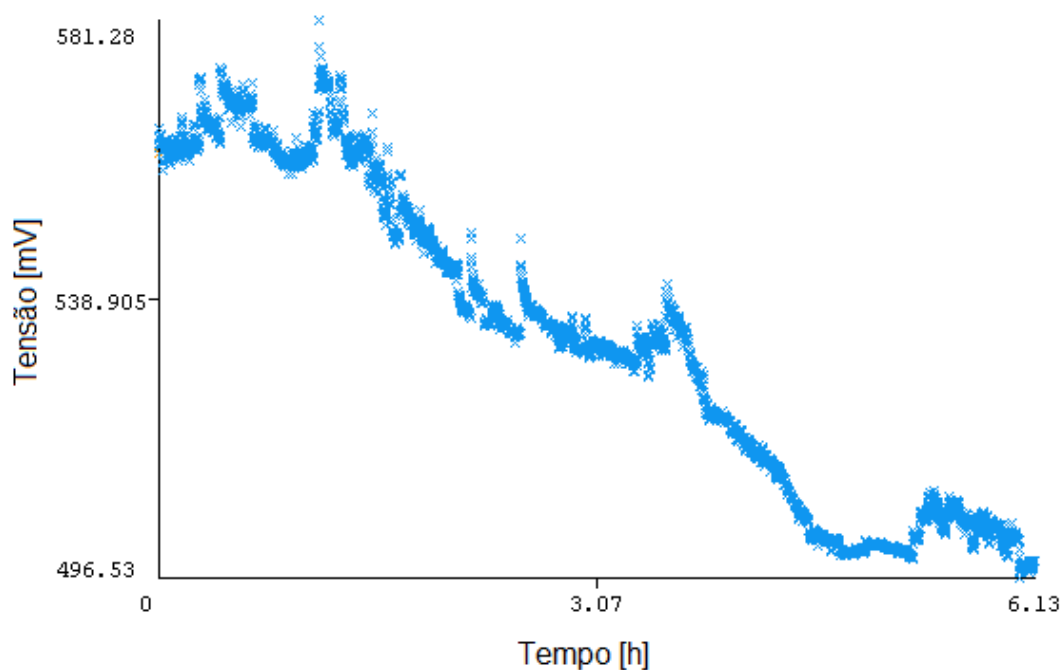


Fonte: Autoria própria.

### 5.1.2 Resultados do teste piloto com leite fermentado (Grupo Controle 2)

A célula do Grupo Controle 2 gerou tensões superiores a 575 mV com pico de 581,28 mV, como mostrado na Figura 94, após um tempo de adaptação de 12 horas e seguido do esgotamento do meio de cultura restante e a volta ao estado de latência com tensões maiores que 540 mV após 34 horas de teste.

Figura 94 – Tensão gerada do teste piloto, após a inserção de leite fermentado (Grupo Controle 2).

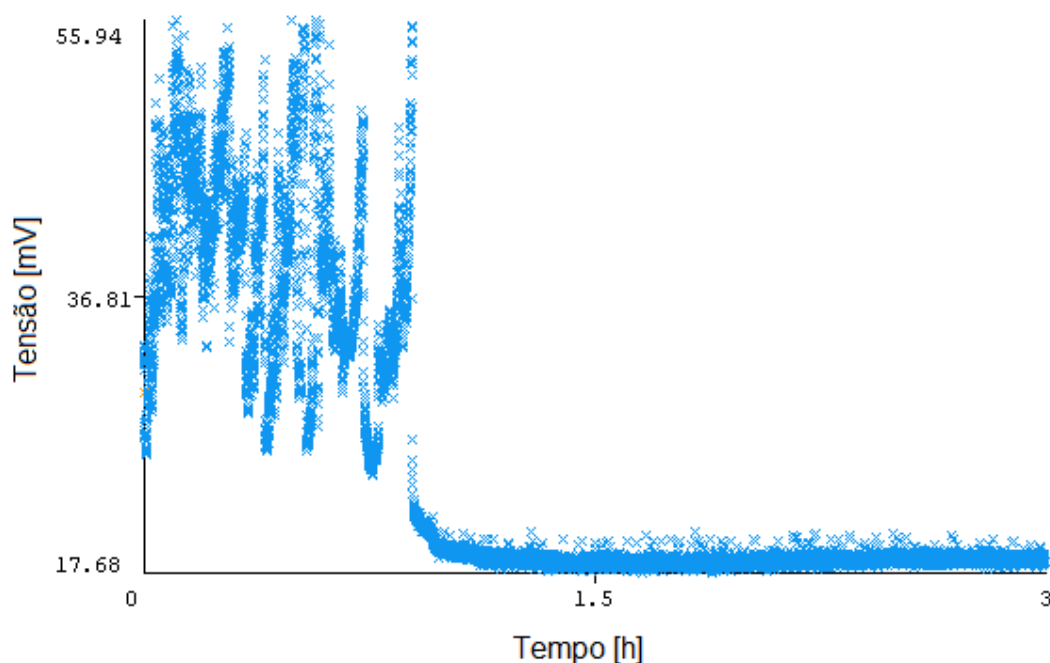


Fonte: Autoria própria.

Duas semanas após a introdução do leite fermentado na célula combustível, a tensão residual foi de 15 mV, no entanto a agitação provocava aumento da tensão no período de aproximadamente 2 horas com pico de 60 mV, como mostrado na Figura 95.



Figura 95 – Tensão residual do teste piloto, 14 dias após inserir o leite fermentado, após a agitação da célula (Grupo Controle 2).



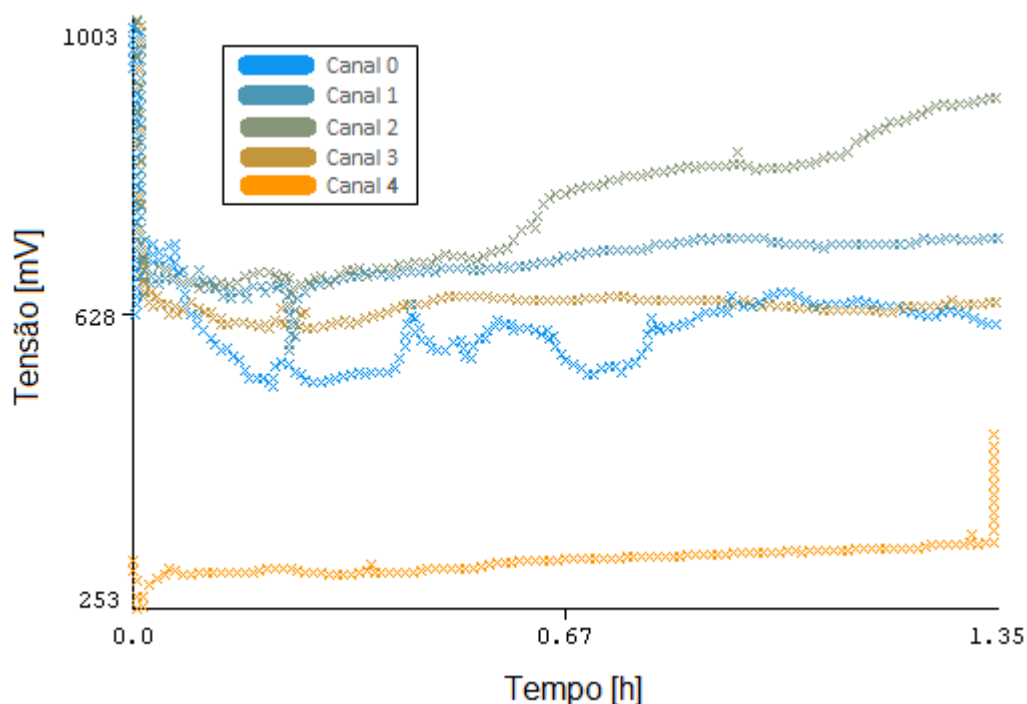
Fonte: Autoria própria.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROCEDIMENTO COM MEMBRANA DE ALUMÍNIO

### 5.2.1 Resultados do teste com membrana de alumínio (Grupo Controle 1)

Primeiramente foram feitos testes com o Grupo Controle 1 para verificar não só a igualdade da tensão entre as células, mas, também, o tempo de estabilização. No entanto, as células apresentaram resultados diferentes para os mesmos parâmetros. Os resultados da tensão das células podem ser vistos na Figura 96.

Figura 96 – Tensão das MFCs com lâmina de alumínio (Grupo Controle 1).

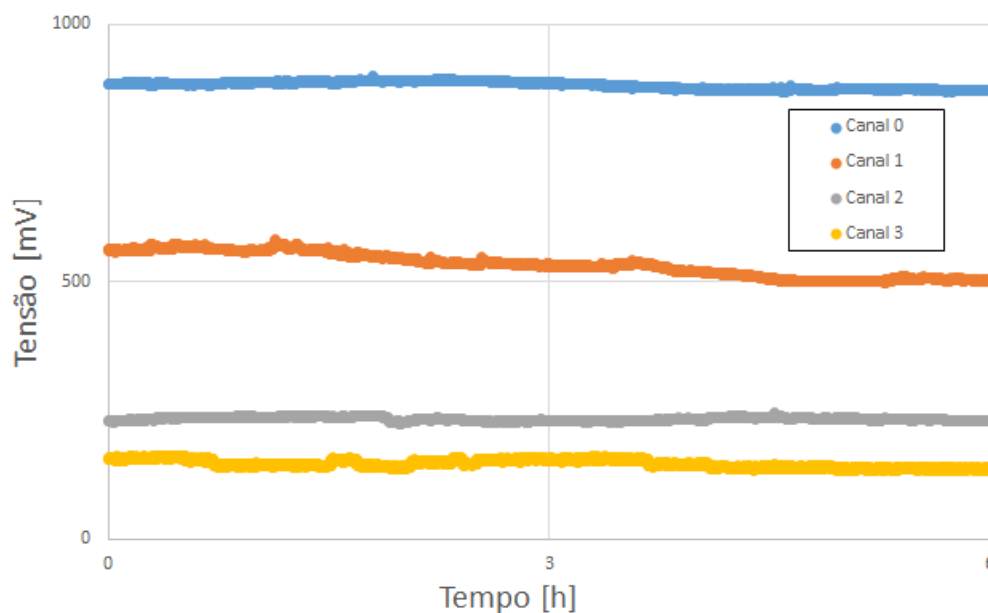


Fonte: Autoria própria.

Por ser um resultado não esperado, o experimento foi repetido 3 vezes seguidas, repetindo todos os procedimentos anteriormente comentados, no entanto os resultados mantiveram-se em discordância entre si, ou seja, para os mesmos parâmetros de entrada, os resultados foram diferentes.

Apesar disso, a tensão estabilizou em valores comuns para os mesmos canais do sistema de aquisição de dados (Figura 97). Este fato levantou dúvidas sobre a forma correta de adquirir os dados das células combustíveis e, logo, foram feitos testes para verificar possíveis problemas na aquisição do sinal.

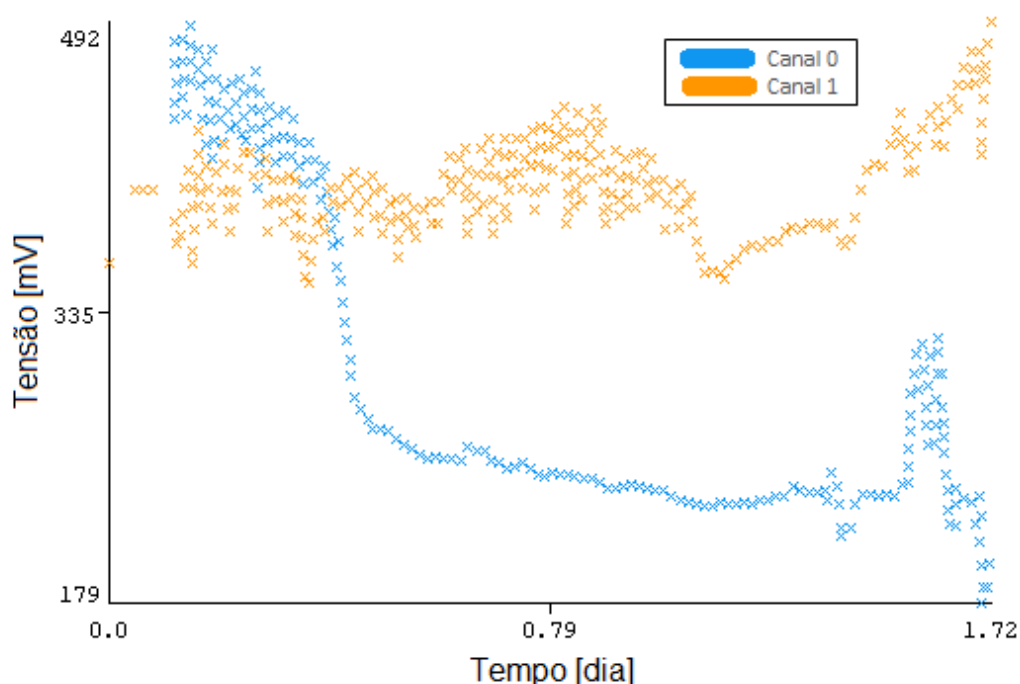
Figura 97 – Tensão das MFCs, após a estabilização (Grupo Controle 1).



Fonte: Autoria própria.

O primeiro teste consistiu em colocar duas células combustíveis em série (Canal 1 e Canal 2). O esperado era que as tensões se somassem e, com isso, a medição fosse a soma da tensão separada das duas células, mas isto não ocorreu. A MFC do Canal 1 apresentava tensão de aproximadamente  $270 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$  e a MFC do Canal 2 tensão de aproximadamente  $390 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$ , como mostrado na Figura 98, sendo que, ao ligar as duas em série, uma nova tensão de aproximadamente  $410 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$  foi medida pelo aquisitor de dados, no entanto muito mais instável, com oscilações maiores que as somas das oscilações das duas células (Canal 1 e Canal 2).

Figura 98 – Gráfico comparativo da tensão das MFCs com lâmina de alumínio analisadas separadamente (Grupo Controle 1).



Fonte: Autoria própria.

O segundo teste consistiu em ligar em série duas MFCs e verificar tensão e corrente. A tensão apresentada foi igual a maior das tensões entre as duas células combustíveis, obtendo valor nulo de corrente.

O terceiro e último teste foi feito com a medição da tensão utilizando resistores múltiplos de 10, como, por exemplo, 100  $\Omega$ , 1 k $\Omega$ , 10 k $\Omega$ , 100 k $\Omega$ , 1 M $\Omega$  e 10 M $\Omega$ . Com exceção do resistor de 10 M $\Omega$ , o qual apresentou tensão de 1,4 mV, os outros zeraram a tensão no aquisitor de dados.

Como consequência das características isolantes da água desmineralizada, a célula combustível comportou-se como um capacitor. Desta forma, os canais do aquisitor de dados, os quais são desprovidos de resistores de *pull-down*, armazenavam pequenas cargas geradas pela própria atividade eletrônica da placa nos canais de aquisição de dados, fornecendo, assim, uma tensão de bias que não era gerada pelas MFC. Sendo necessária a correção do *offset* desta tensão.

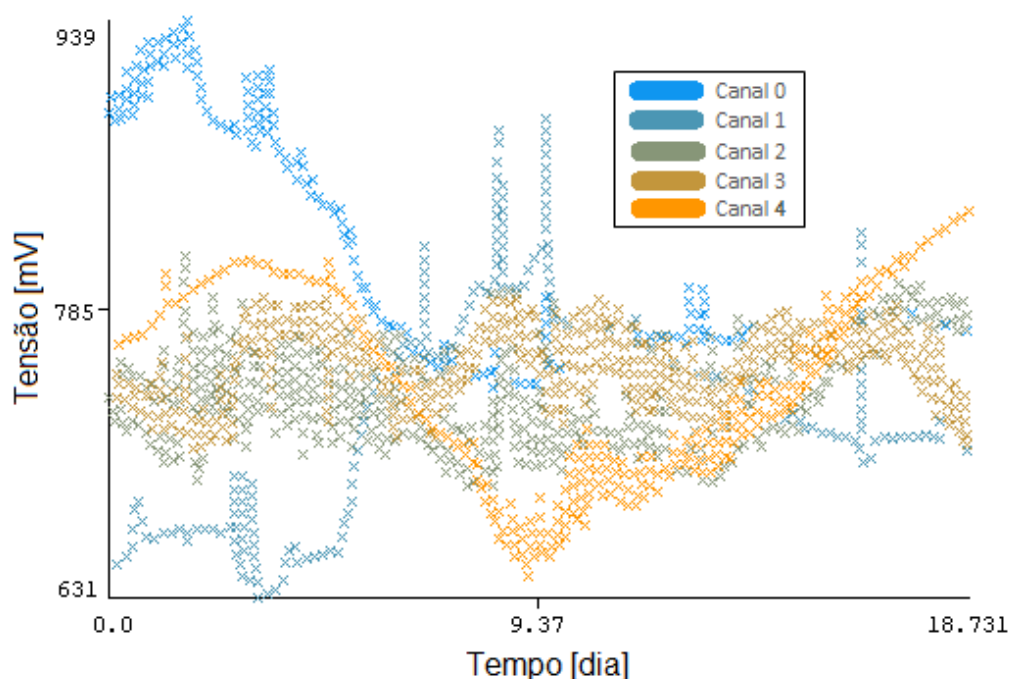
### 5.2.2 Resultados do teste com membrana de alumínio com leite fermentado (Grupo Controle 2)

Mesmo tendo conhecimento do problema ocorrido com os testes com membrana de alumínio com água (Grupo Controle 1); foram conduzidos mais testes utilizando a mesma configuração com o leite fermentado (Grupo Controle 2), para tentar entender os problemas relacionados tanto com a aquisição do sinal quanto comparativamente ao sinal do grupo controle.

O primeiro teste consistiu na substituição da água por leite fermentado, sem modificar nenhum parâmetro do Grupo Controle 1 e analisar as médias dos resultados desconsiderando as oscilações no tempo.

Como o esperado, os resultados dos mesmos parâmetros testados no experimento anterior não foram iguais, no entanto, comparativamente, para células com os mesmos canais de aquisição (canal 1 do Grupo Controle 1 com o canal 1 do teste com Grupo Controle 2), foi possível verificar o aumento da tensão em todos os canais, como mostra a Figura 99, dando, assim, um resultado qualitativo geral do experimento.

Figura 99 – Gráfico comparativo da tensão das MFCs com lâmina de alumínio analisadas separadamente (Grupo Controle 2).



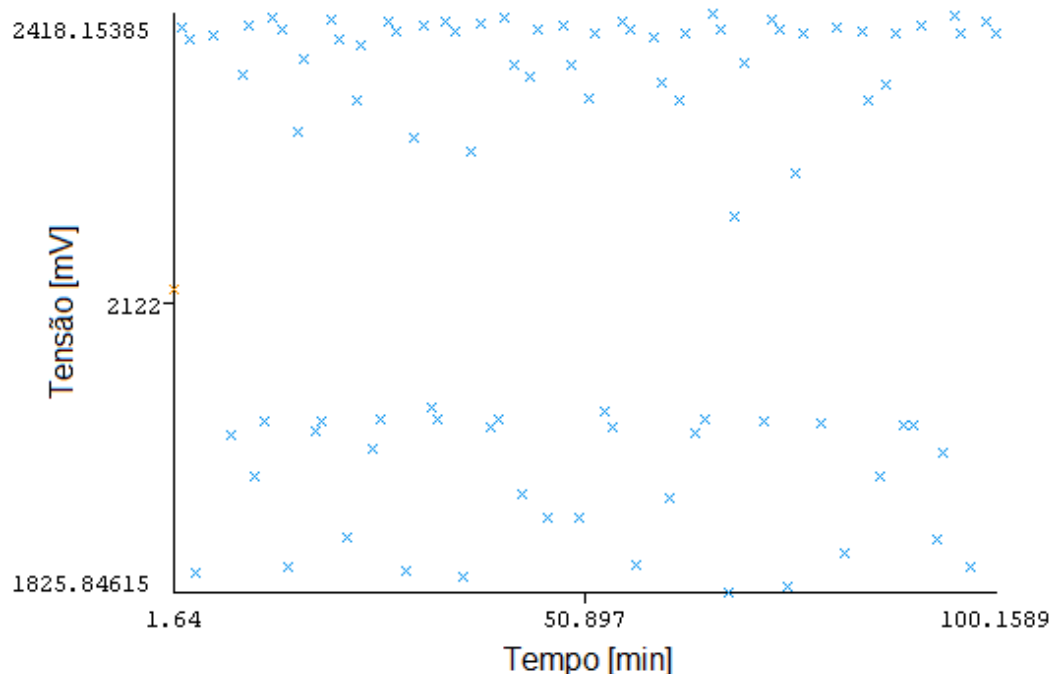
Fonte: Autoria própria.

O segundo teste consistiu no aterramento dos cátodos das células combustíveis, utilizando resistor de 10 k $\Omega$  em cada uma delas, para que os potenciais se iguallassem e, desta forma, os sinais também, no entanto todos os sinais mantiveram-se no mesmo nível que estavam anteriormente.

O terceiro teste consistiu em ligar o anodo ao aterramento, utilizando um resistor de 10 k $\Omega$ , mantendo, no entanto, o aterramento do cátodo, formando-se, assim, um circuito fechado com aterramento do cátodo, porém o resultado foi igual ao experimento anterior e a tensão de saída foi nula.

No quarto experimento, retirou-se o aterramento do cátodo e a configuração do dispositivo de aquisição de dados. No entanto, como notado no experimento anterior, a tensão estabilizava em valores diferentes, muito acima dos valores dos sinais de entrada nos canais de aquisição, ao contrário do que era esperado. Estes dados podem ser vistos na Figura 100.

Figura 100 – Gráfico comparativo da tensão das MFCs com lâmina de alumínio sem o aterramento (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

Como uma forma de separar o circuito de entrada do circuito de aquisição de dados, o modelo originalmente proposto do circuito de condicionamento de sinal foi utilizado, com uma alteração apenas, que consistiu na inserção de um potenciômetro

entre os pinos 1 e 8 com o pino variável ligado ao Vcc, como sugerido pelo *datasheet* do fabricante, *Analog Devices*, para correção do *offset*.

Um circuito de calibração foi montado próximo ao amplificador operacional e uma tensão da ordem de 3,3 V foi aplicada simultaneamente nos dois terminais de entrada do amplificador com configuração subtrator e ganho de 10 vezes. Então, com movimentos lentos, o *offset* foi calibrado para zero.

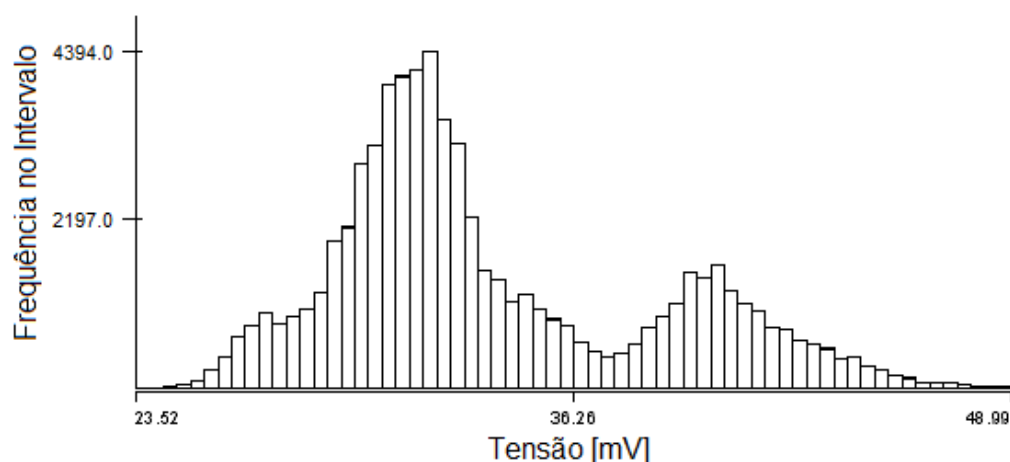
Esta operação eliminava o problema provocado no primeiro circuito, que gerava um erro de média que era amplificado pelo ganho do amplificador operacional, induzindo falsas análises dos dados.

Com esta modificação novas análises foram feitas e os resultados, desta vez, foram reproduzidos com os mesmos parâmetros, atendendo à expectativa de sinal de saída do sistema.

A princípio, observou-se a distribuição da tensão das células no dia e esperava-se que, após a inserção das células no meio de cultura, ocorresse a máxima geração de energia e, à medida que o substrato fosse esgotando e a população de células aumentando, a quantidade de energia gerada decaísse, o que foi exatamente o observado nas Figuras 101, 102, 103 e 104.

Na Figura 101 é apresentado o histograma do primeiro dia de testes, no qual podem ser vistos dois picos, indicando assimetria bimodal direita, um em 30 mV e outro em 41 mV, isto se deve ao fato das células mudarem o comportamento algumas horas após o início dos testes.

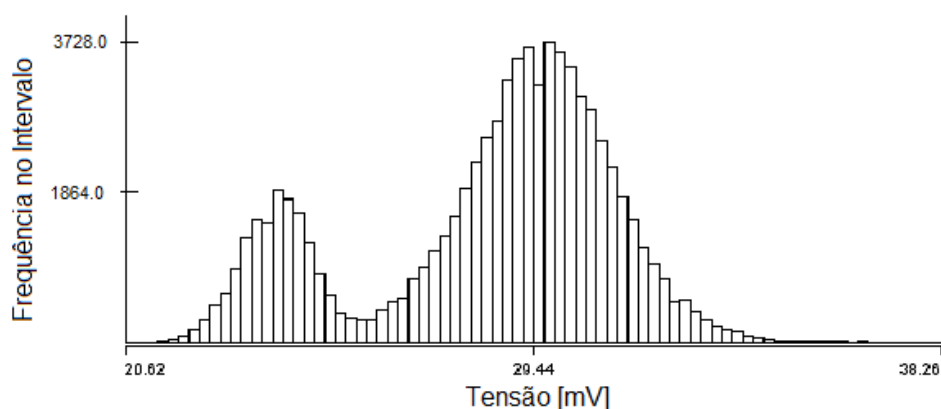
Figura 101 – Histograma da distribuição de tensão na MFC com 1 dia de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

No segundo dia de testes, a distribuição formou duas gaussianas, ou uma distribuição bimodal assimétrica esquerda, que tiveram seus picos nos pontos 23,5 mV e 30 mV, apresentando nova mudança de comportamento durante os períodos de testes, conforme mostrado na Figura 102.

Figura 102 – Histograma da distribuição de tensão na MFC com 2 dias de testes (Grupo Controle 2).

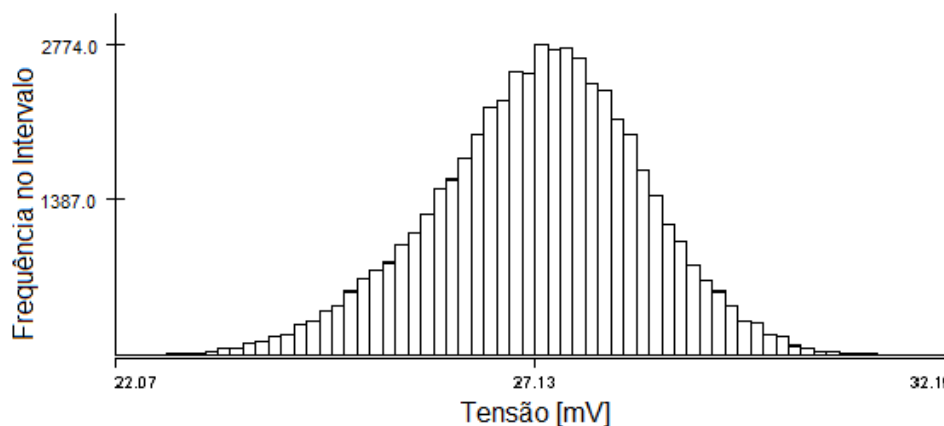


Fonte: Autoria própria.

No terceiro dia de testes, não ocorreu mudança alguma no comportamento e, também, foi o dia no qual a relação entre as variáveis se mostrou mais forte, sendo que a distribuição formada foi uma gaussiana clássica com pico no ponto 27,13 mV, como mostrado na Figura 103.



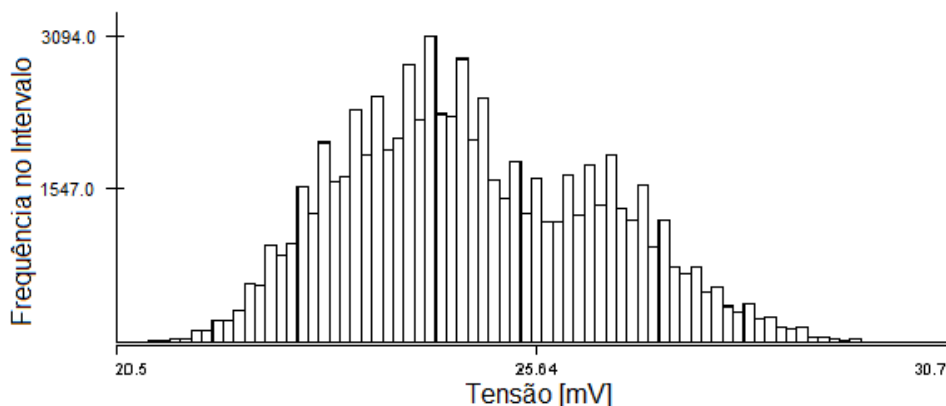
Figura 103 – Histograma da distribuição de tensão na MFC com 3 dias de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

No quarto dia de testes, a MFC alterou o comportamento novamente, como visto na Figura 104, e, pela primeira vez neste experimento, seu tipo de distribuição não é totalmente claro, sugerindo outras fontes de sinal ou uma leve assimetria direta em uma distribuição multimodal, além da tensão gerada pela atividade celular.

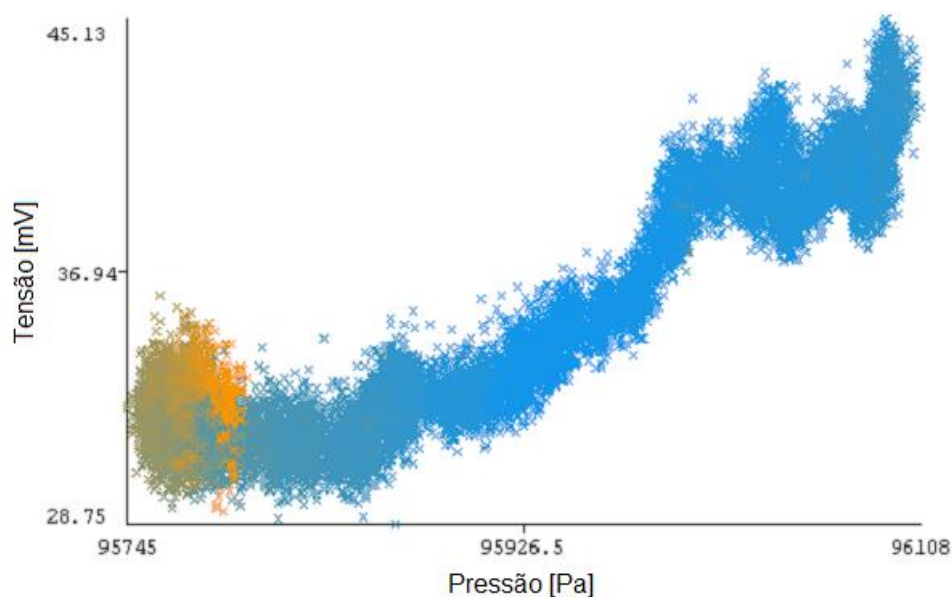
Figura 104 – Histograma da distribuição de tensão na MFC com 4 dias de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

Este foi o primeiro experimento que, de fato, constatou o comportamento descrito na literatura da relação da pressão atmosférica e tensão gerada pela MFC, relação esta vista na Figura 105, com a luminosidade como marcador de cor.

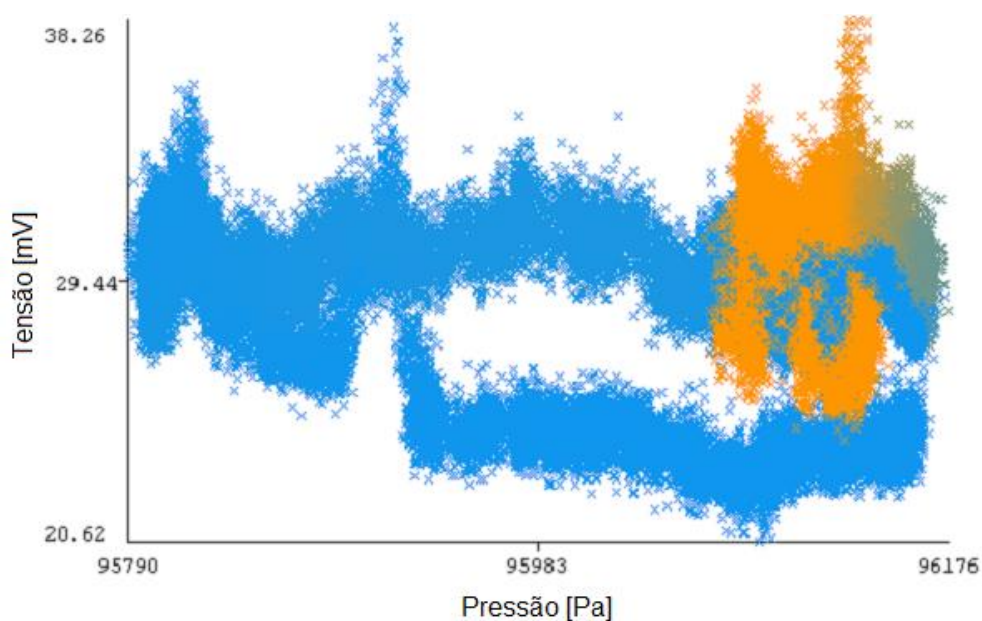
Figura 105 – Relação pressão-tensão na MFC com 1 dia de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

No segundo dia de testes, não fica tão evidente a relação de pressão e tensão, no entanto é importante lembrar que neste dia grandes mudanças no comportamento da célula ocorreram e, por este motivo, é possível ver na Figura 106 dois grandes agrupamentos de dados na relação descrita, dificultando o entendimento da relação neste dia.

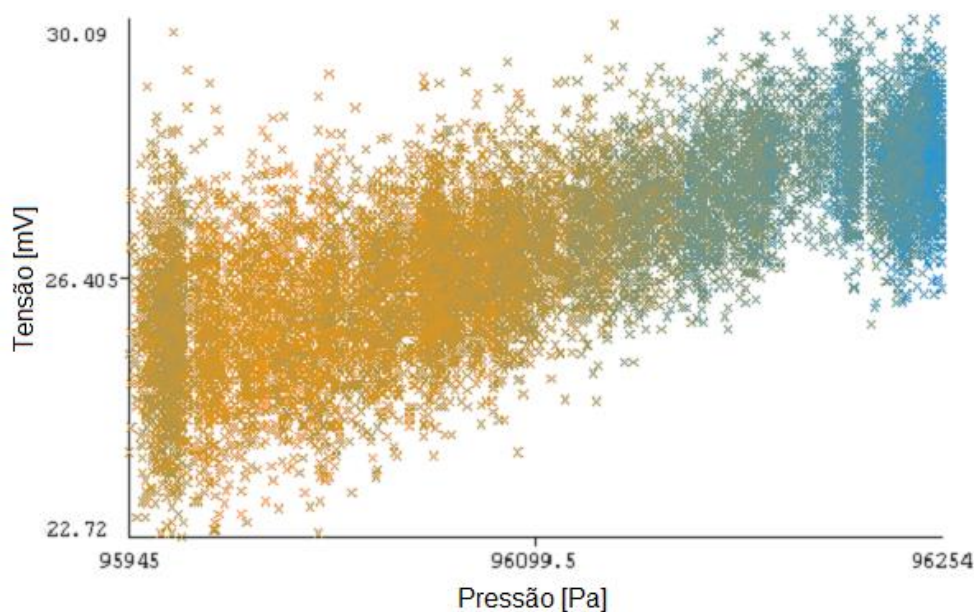
Figura 106 – Relação pressão-tensão na MFC com 2 dias de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

À medida que a MFC envelhece, a relação pressão torna-se mais fraca, como mostrado na Figura 107, o que aparentemente indica a falta de substrato, reduzindo a velocidade do metabolismo e, por sua vez, diminuindo a demanda das células por oxigênio.

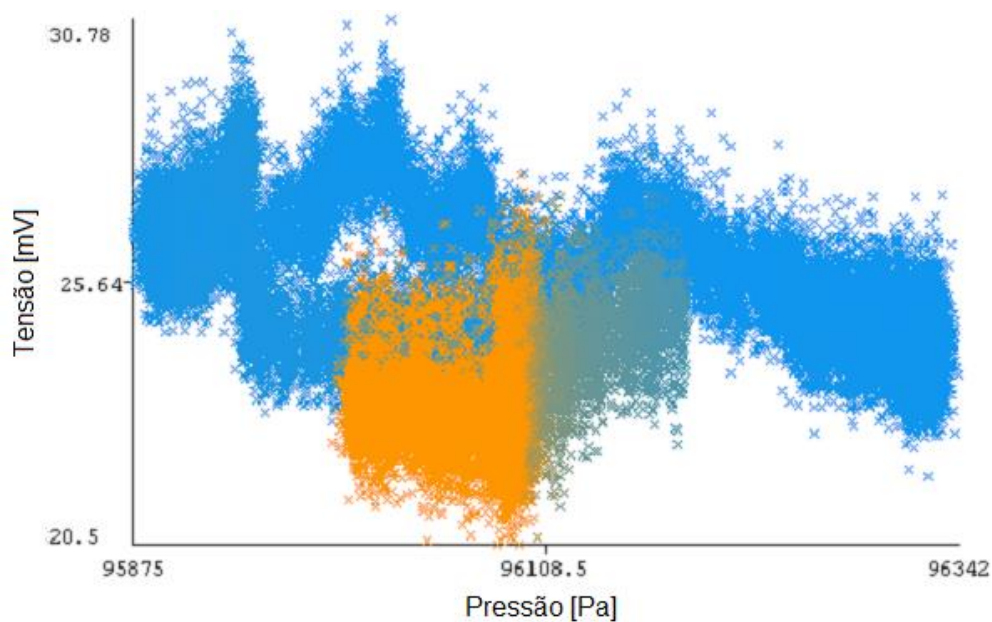
Figura 107 – Relação pressão-tensão na MFC com 3 dias de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

Por fim, a relação no quarto dia de testes mostra-se tão fraca que não é mais possível assumir, baseado puramente nos dados apresentados, que exista relação entre a pressão e a tensão, conforme mostra a Figura 108.

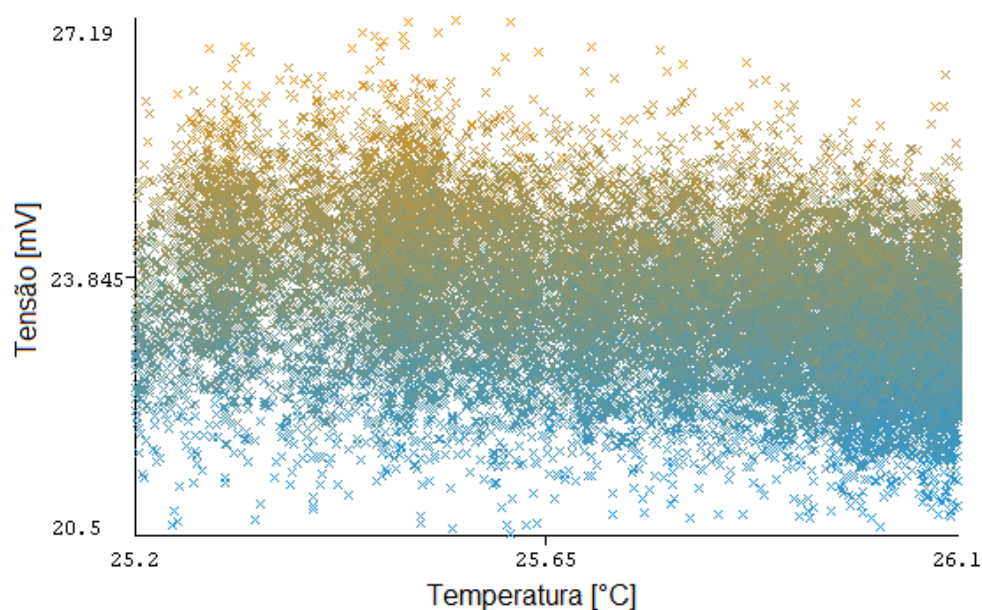
Figura 108 – Relação pressão-tensão na MFC com 4 dias de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

Vale citar, também, a relação da temperatura com a tensão no quarto dia de testes, que é descrita como sendo inversamente proporcional e que pode ser vista na Figura 109, na qual desconta-se a falta de iluminação, definido como a região amarelada do gráfico.

Figura 109 – Relação temperatura-tensão na MFC com 4 dias de testes (Grupo Controle 2).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 1 mostra a evolução temporal das diferentes relações entre temperatura, pressão e luminosidade, com a tensão gerada na célula combustível, nos quatro primeiros dias de inserção do substrato.

Tabela 1 – Tabela comportamental comparativa da MFC do Grupo Controle 2.

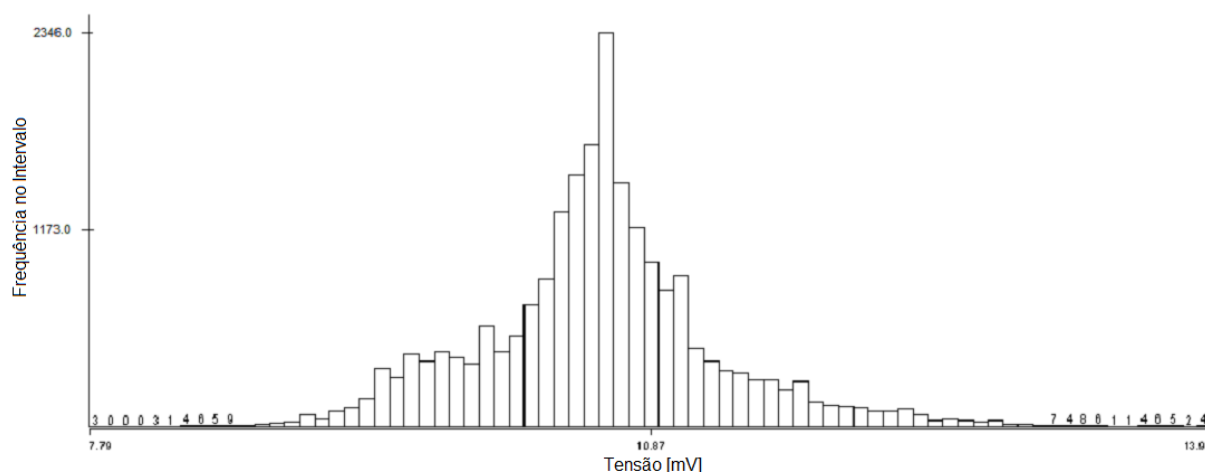
| Parâmetro                | Dia 1             | Dia 2              | Dia 3            | Dia 4              |
|--------------------------|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Tensão x Temperatura     | $- 2,37.T + 92,2$ | $- 0,5.T + 40$     | 26,88            | $- 1,11.T + 5,0$   |
| Tensão x Pressão         | $0,0087.P - 803$  | $- 0,0036.P + 375$ | $0,0045.P - 404$ | $- 0,0028.P + 288$ |
| Tensão x Luminosidade    | $- 0,0015.R + 37$ | $0,0005.R + 27,46$ | 26,77            | $- 0,339.R + 1709$ |
| Tensão Média Diária (mV) | 33,85             | 28,47              | 26,88            | 23,48              |

Fonte: Autoria própria.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO PROCEDIMENTO COM MEMBRANAS POROSAS

O primeiro parâmetro observado foi a distribuição dos valores da tensão, pois valores muito dispersos podem caracterizar ou ruído excessivo no sistema ou problemas na aquisição do sinal, como ocorrido no experimento com membranas de alumínio (Grupos Controle 1 e 2). A princípio, o teste com água em membrana porosa (Grupo Controle 3) apresentou distribuição gaussiana do potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo, como mostrado na Figura 110.

Figura 110 – Histograma da distribuição de tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).



Fonte: Autoria própria.

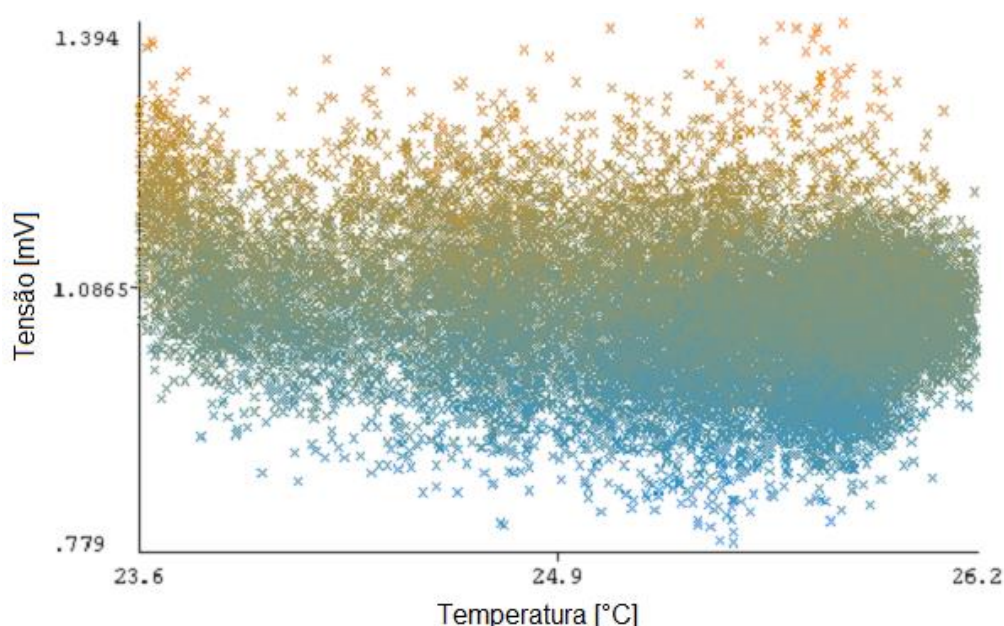


Esta distribuição ocorreu no intervalo de 7,79 mV até 13,94 mV, lembrando que a relação de ganho comparativamente ao experimento anterior (Grupo Controle 2) foi modificada para 10x, ou seja, o intervalo real de tensão da célula combustível foi de 0,779 mV a 1,394 mV, o qual era o resultado esperado para o Grupo Controle 3, sendo seu valor médio de 1,058 mV e o desvio padrão de 0,0658 mV.

Outras relações foram observadas para verificar a influência de parâmetros ambientais como luminosidade, pressão atmosférica e temperatura no Grupo Controle 3, descartando, assim, possíveis tensões de bias atuando sobre o sistema com bactérias.

A relação entre temperatura e tensão, como mostrado na Figura 111, apesar de ter uma pequena tendência, a redução da tensão com o aumento da temperatura não apresentou relação clara entre as duas variáveis, além do aumento da dispersão com o aumento da temperatura, já previsto no *datasheet* do amplificador operacional OP07.

Figura 111 – Relação temperatura-tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).

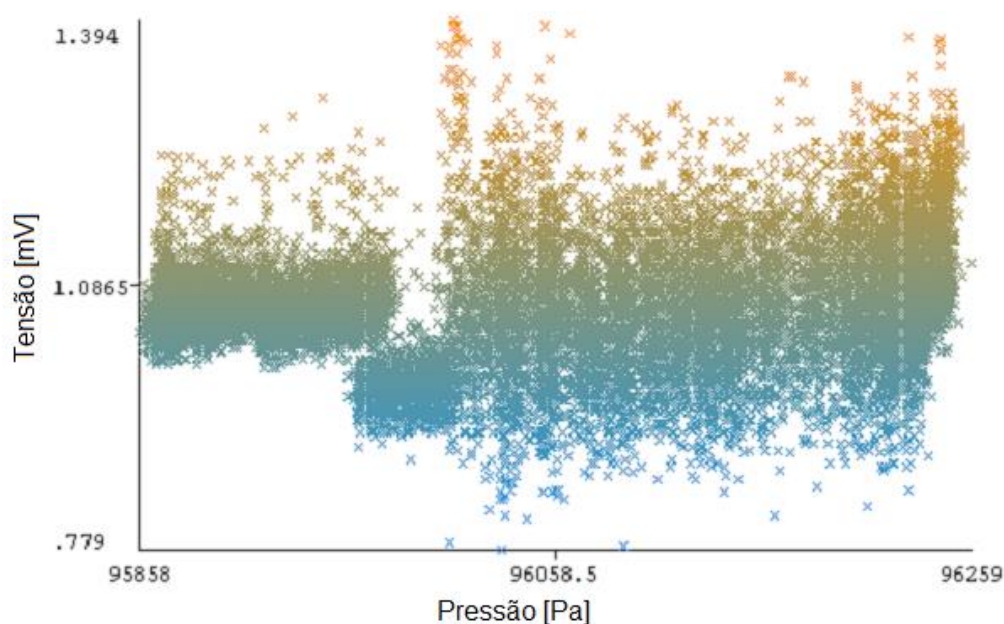


Fonte: Autoria própria.

A relação entre a pressão e a tensão é mostrada na Figura 112, na qual pode ser visto um aumento da dispersão da tensão com o aumento da pressão, mas não é visível outro tipo de relação entre as duas variáveis. No entanto, uma pequena

distorção de resultados é observada entre as pressões de 95.958 Pa e 96.008 Pa de aproximadamente 0,1 mV, mas essa distorção não altera a tendência média da relação.

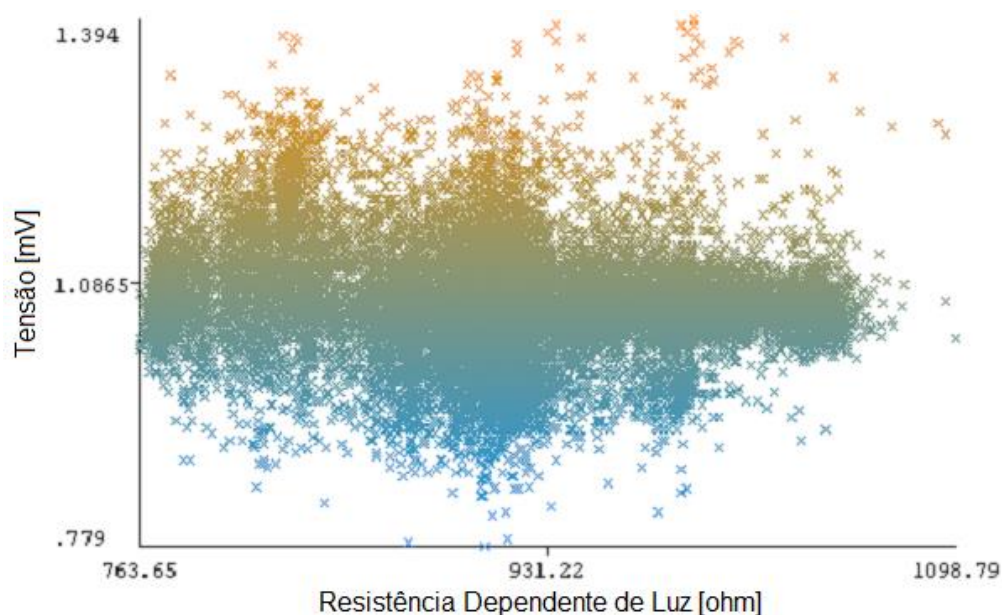
Figura 112 – Relação pressão-tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).



Fonte: Autoria própria.

A relação da escuridão e a tensão, como foi adquirida por um sensor LDR, teve os dados condicionados em forma de resistência elétrica. Estes dados são mostrados na Figura 113. O sensor foi calibrado utilizando duas fontes de luz com distância constante com as luminosidades de 183 e 104 lux (calibrada por um luxímetro modelo MS8229), o qual os resultados foram respectivamente 763,65  $\Omega$  e 1.098,79  $\Omega$  respectivamente.

Figura 113 – Relação escuridão-tensão na MFC porosa (Grupo Controle 3).



Fonte: Autoria própria.

Assim, como nas outras relações, a luminosidade não apresentou tendência clara de aumento ou redução da tensão entre os eletrodos, descartando qualquer influência destes parâmetros em tensões de bias.

Assim, de modo geral, pode-se concluir que não há relação direta entre pressão, temperatura e luminosidade na estrutura da célula combustível estéril e se alguma relação pudesse existir com o acréscimo das células se daria única e exclusivamente pelas células acrescidas ao sistema.

Após os testes com um Grupo Controle 3, o qual não tinha organismos exoeletrogênicos, a MFC de membrana porosa foi desmontada e remontada com a membrana porosa já com a cultura de bactérias cultivada em cima dela, entupindo, assim, os poros e fazendo com que as bactérias presentes em cima da camada tivessem contato com a parte metálica condutora da membrana.

O meio de cultura, com a células *Lactobacilos Casei*, que tinham sido condicionadas com leite desnatado e glicose (Grupo Experimental) foi introduzida dentro da MFC e colocada dentro da câmara de isopor para início dos testes.

Antes de cada teste foi introduzido 10 ml de água deionizada, contendo 2,3 g de glicose, quantidade suficiente para ser consumida em 10 horas.

Vale destacar que foram realizados 100 testes, sendo 25 aproveitados durante o processo de revisão e ao final do processo de filtragem 14 testes foram

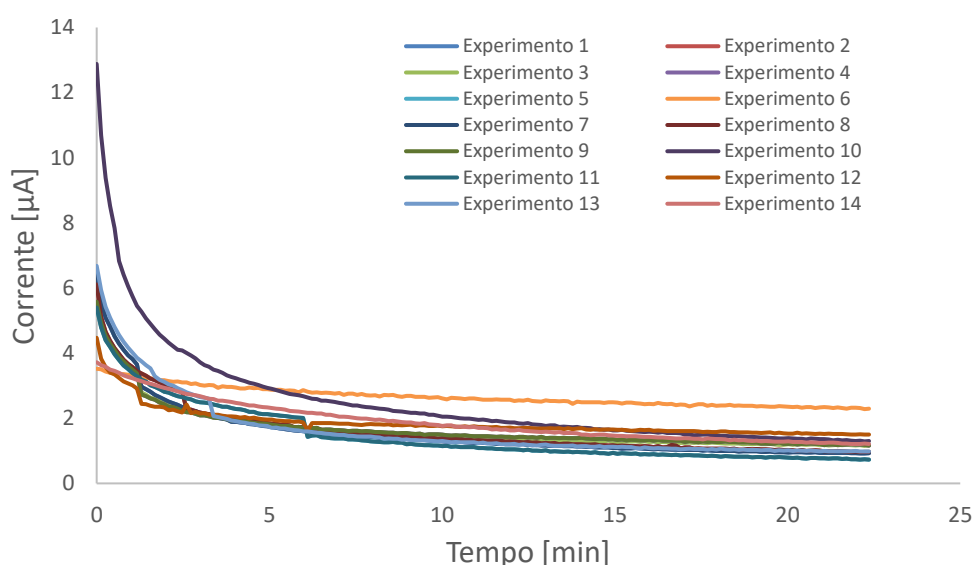


aproveitados. Os testes aproveitados são mostrados neste trabalho, sendo que os testes que não puderam ser aproveitados foram retirados do banco de dados da correlação do WEKA para não influenciarem no resultado final.

De modo geral, as células combustíveis apresentaram comportamento semelhante em todos os testes realizados, com pequenas variações, dependendo de 3 parâmetros: Luminosidade; Pressão; e Temperatura.

Na Figura 114 é mostrado um gráfico que sobrepõe todos os dados obtidos de geração de corrente no tempo nos 14 experimentos selecionados, sendo observado a tendência do consumo da matéria orgânica e transformação em energia, também observado no teste piloto (Figura 90).

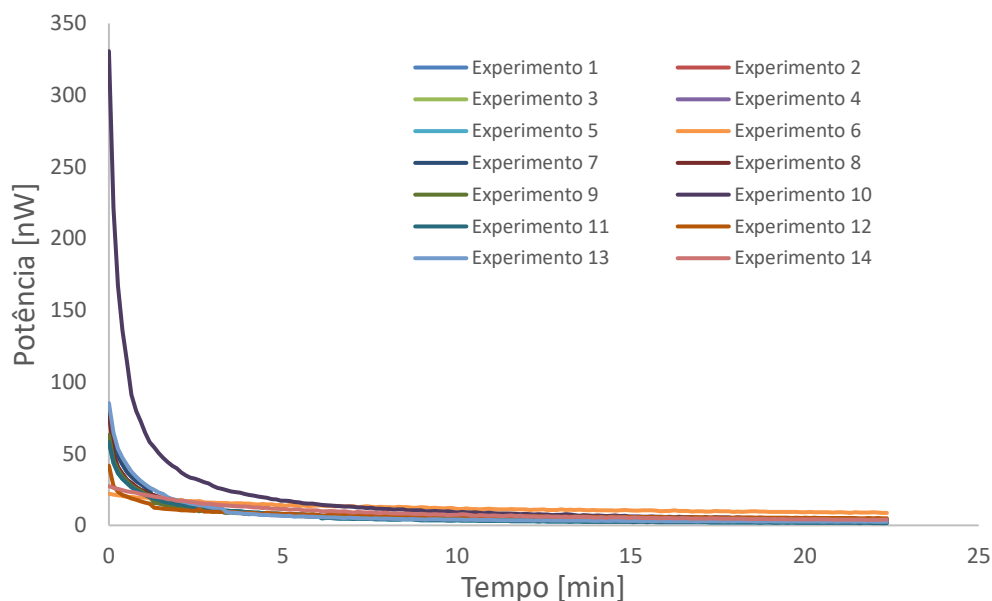
Figura 114 – Corrente gerada nas células combustíveis entre os diferentes tipos de experimentos (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A potência obtida em todos os testes realizados foi um pouco menor comparativamente à potência gerada no teste piloto (Figura 90 e Figura 91), sugerindo a adaptação das células ao meio de cultura, já prevista na literatura consultada. A Figura 115 apresenta um gráfico no qual é possível observar a relação entre a potência gerada e o tempo.

Figura 115 – Potência gerada nas células combustíveis entre os diferentes tipos de experimentos (Grupo Experimental).

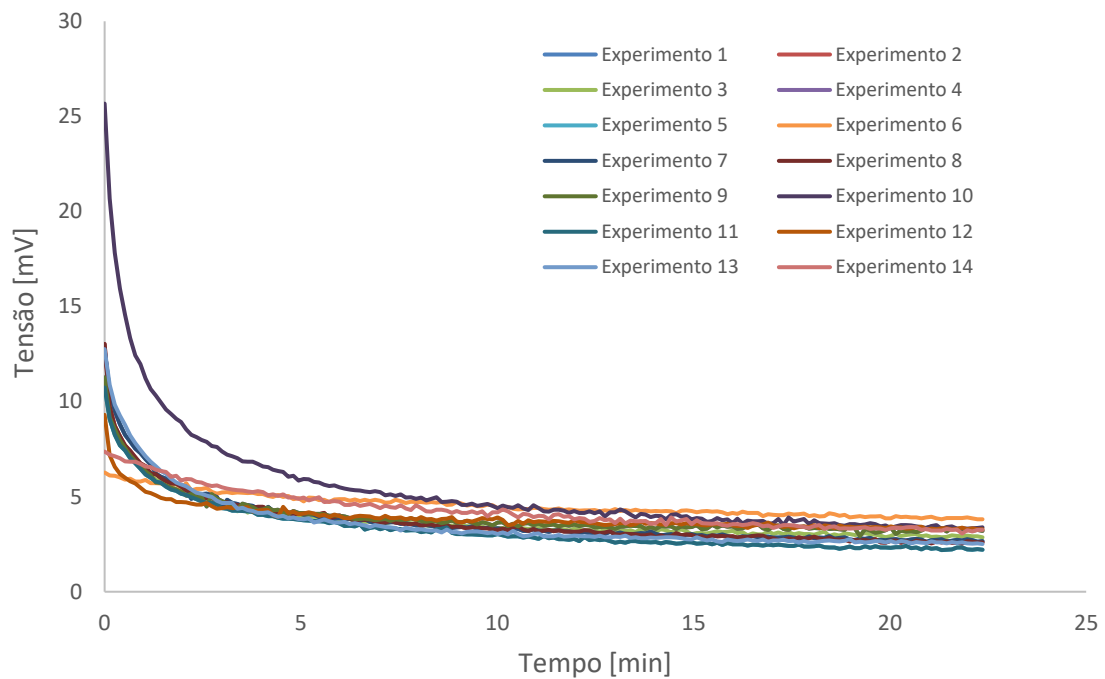


Fonte: Autoria própria.

A geração de tensão nos experimentos segue a tendência da geração de corrente, ou seja, uma geração máxima quando o meio de cultura é colocado dentro da MFC, seguido pelo consumo da matéria ao longo do tempo até o esgotamento.

A diferença em relação à corrente foi a maior sensibilidade aos parâmetros controlados, como temperatura luminosidade e pressão. As tendências da variação da tensão no tempo podem ser observadas na Figura 116.

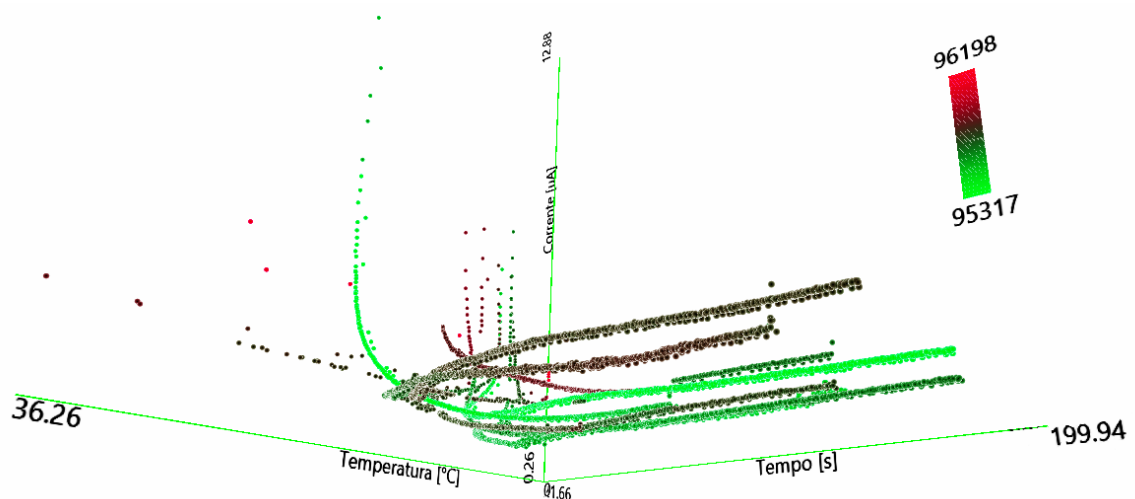
Figura 116 – Tensão gerada nas células combustíveis entre os diferentes tipos de experimentos (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Quando todos os parâmetros controlados são observados em conjunto e em regime transiente a geração de corrente tende a estabilizar em  $0,26 \mu\text{A}$ , independente dos parâmetros (insensibilidade), no entanto a variação deles pode estender ou encurtar o tempo de estabilização, como pode ser visto na Figura 117.

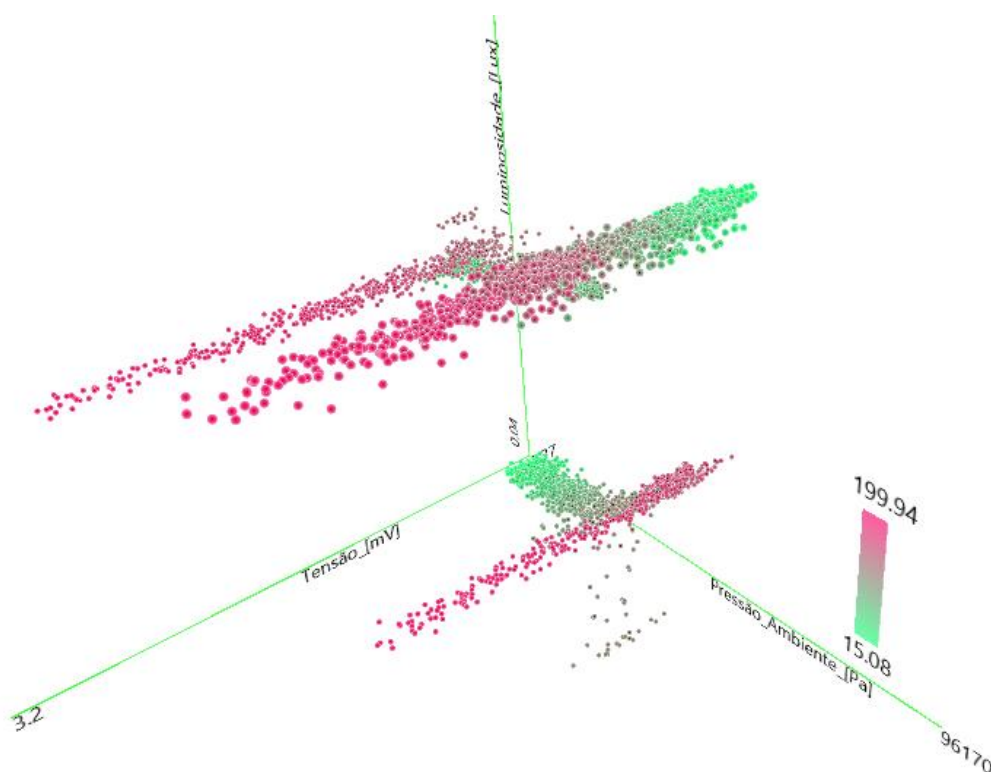
Figura 117 – Geração de corrente em relação a temperatura, pressão e tempo dos experimentos (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Fixando a temperatura em 30 °C, o comportamento de sensibilidade à pressão é observado e a luminosidade aparenta intensificar a sensibilidade a partir de 60 min de teste. A Figura 118 mostra o gráfico que relaciona as variáveis independentes com a tensão, podendo ser observado que o aumento da luminosidade torna mais curto o traço em verde, e mais longo o traço em rosa, indicando maior variação da tensão após 60 min de experimento.

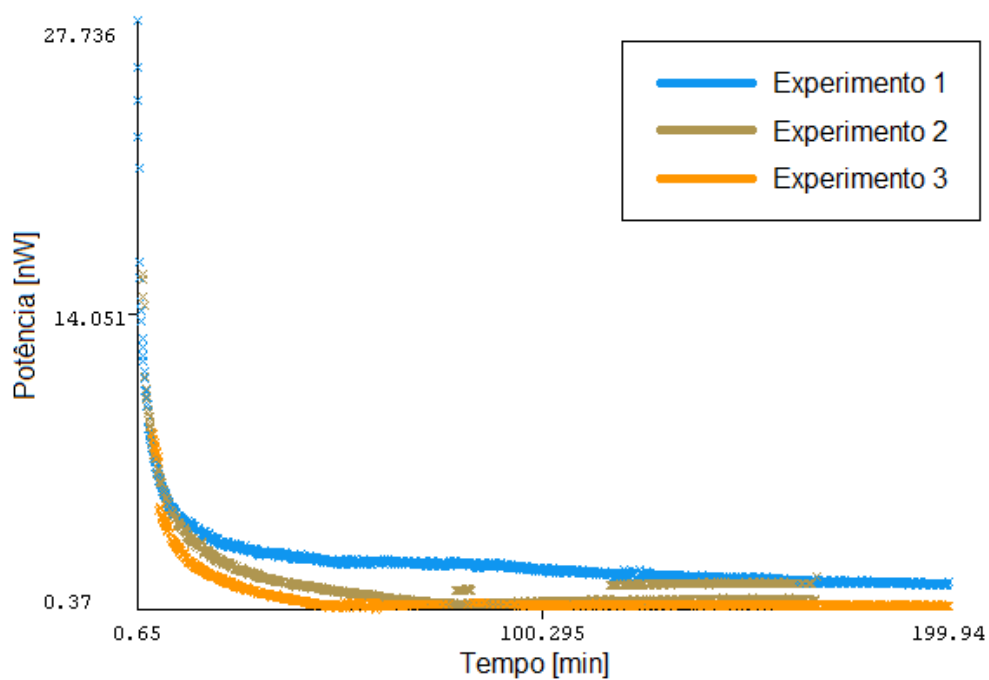
Figura 118 – Tendência de estabilização da tensão no tempo, sob a influência da pressão e luminosidade (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A filtragem no *software* WEKA para a temperatura de 30 °C confirmou uma tendência observada nos primeiros testes com células combustíveis com membranas porosas, no qual, em condições de excesso de substrato, a temperatura tem o efeito contrário em relação a falta de substrato. Os experimentos com temperatura constante de 30 °C geraram menor quantidade de potência, comparativamente aos experimentos com maior temperatura, no entanto a geração de potência é proporcionalmente mais prolongada e constante, como pode ser visto na Figura 119.

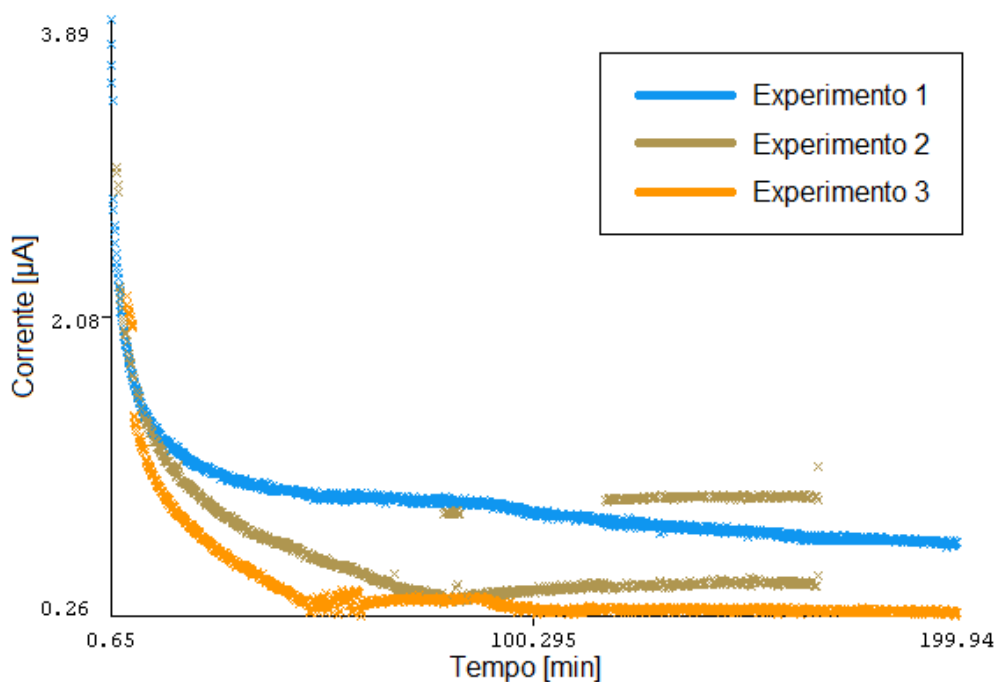
Figura 119 – Potência gerada com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A geração de corrente a essa temperatura controlada de 30 °C também foi a menor entre todas as correntes dos outros experimentos, no entanto, se manteve maior durante mais tempo, como pode ser visto na Figura 120.

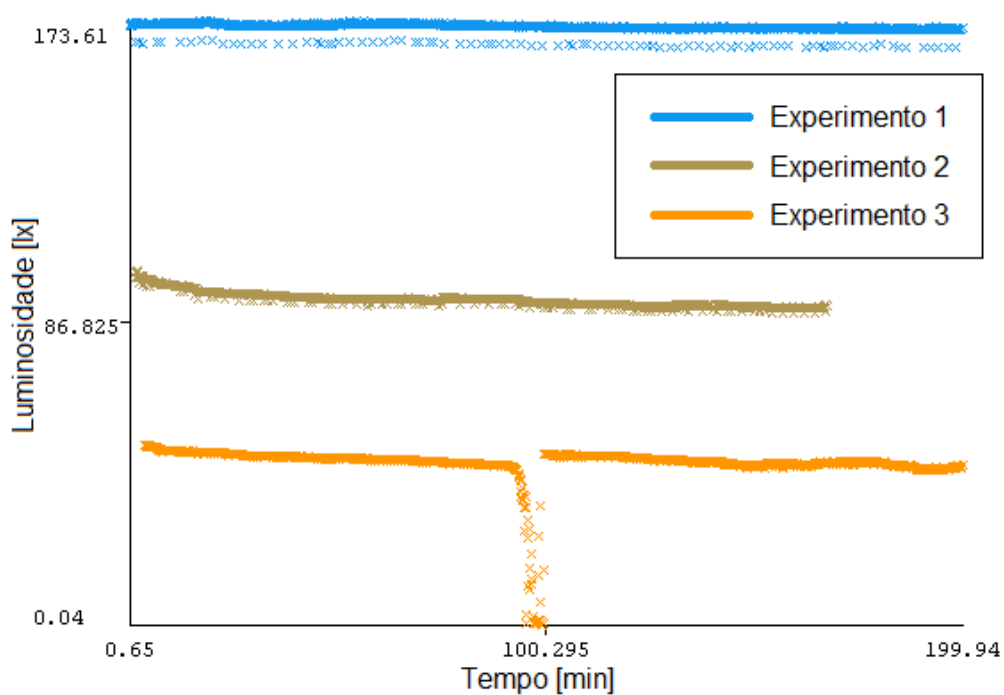
Figura 120 – Corrente gerada com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A tendência em manter maior a corrente do Experimento 1, em relação às dos outros Experimentos 2 e 3, dá-se provavelmente pela maior luminosidade e pressão nesse experimento. É possível observar na Figura 121 quais foram as luminosidades expostas nesses experimentos. Vale notar que o Experimento 2 apresenta luminosidade maior do que o Experimento 3. Já a pressão do Experimento 2 é menor do que a pressão no Experimento 3 justamente para verificar qual é o parâmetro de maior influência na geração de energia.

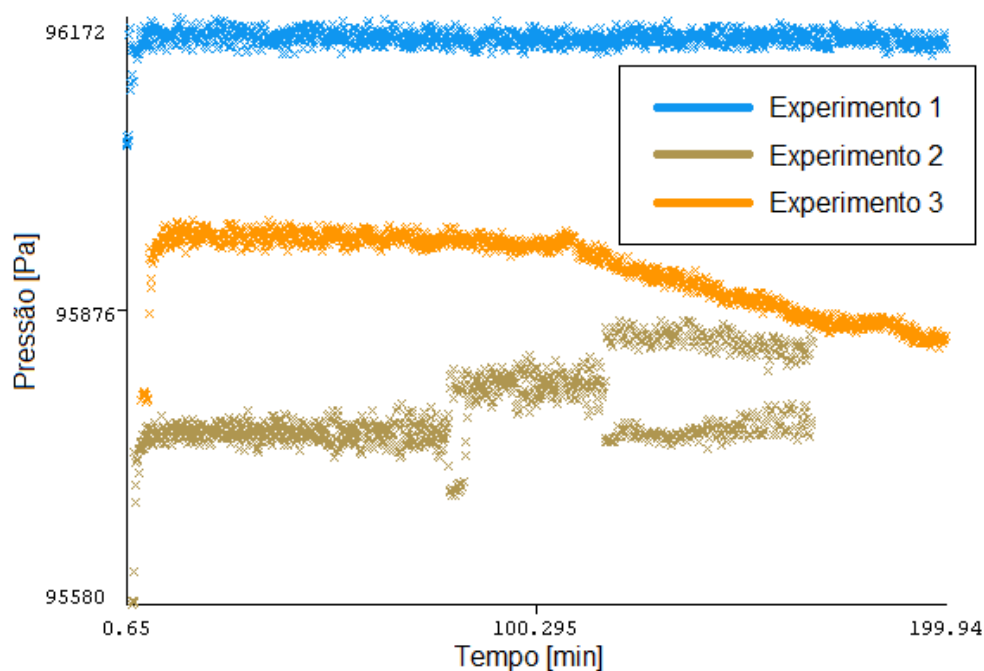
Figura 121 – Luminosidade exposta na MFC nós experimentos com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

As pressões usadas nos experimentos são mostradas na Figura 122, na qual é possível observar, como mencionado anteriormente, que a pressão no Experimento 3 foi maior que a pressão no Experimento 2.

Figura 122 – Pressão exposta na MFC nós experimentos com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).

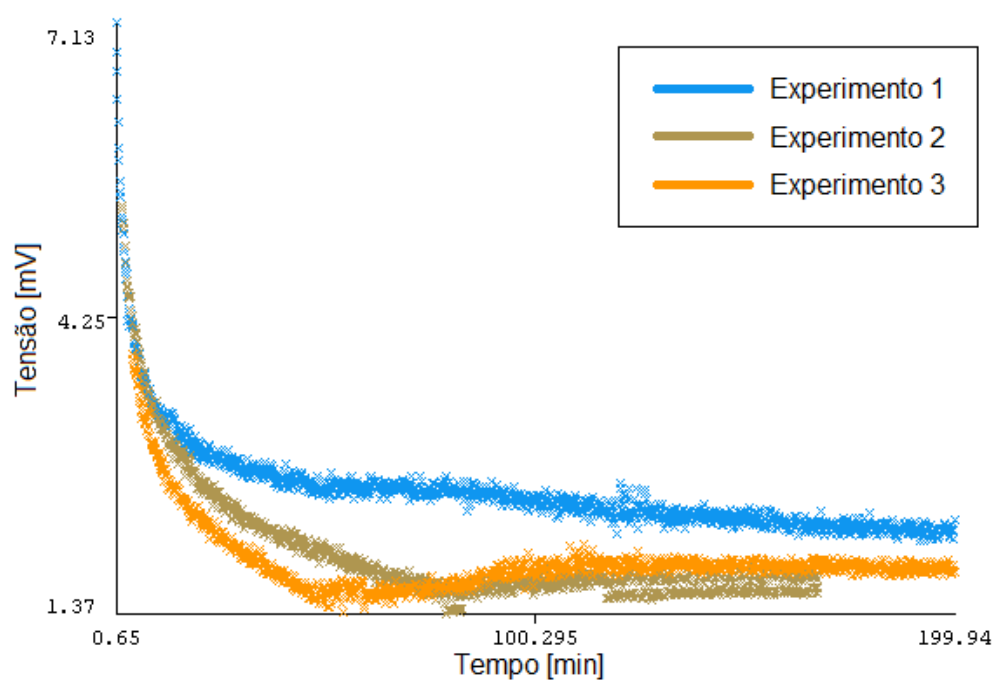


Fonte: Autoria própria.

Como foi dito anteriormente, é possível ver a inversão entre as curvas dos Experimentos 2 e 3, da produção de tensão na MFC, indicando que ocorre a diminuição da influência da pressão ou luminosidade em um instante após 30 minutos do início do experimento, como pode ser visto na Figura 123.



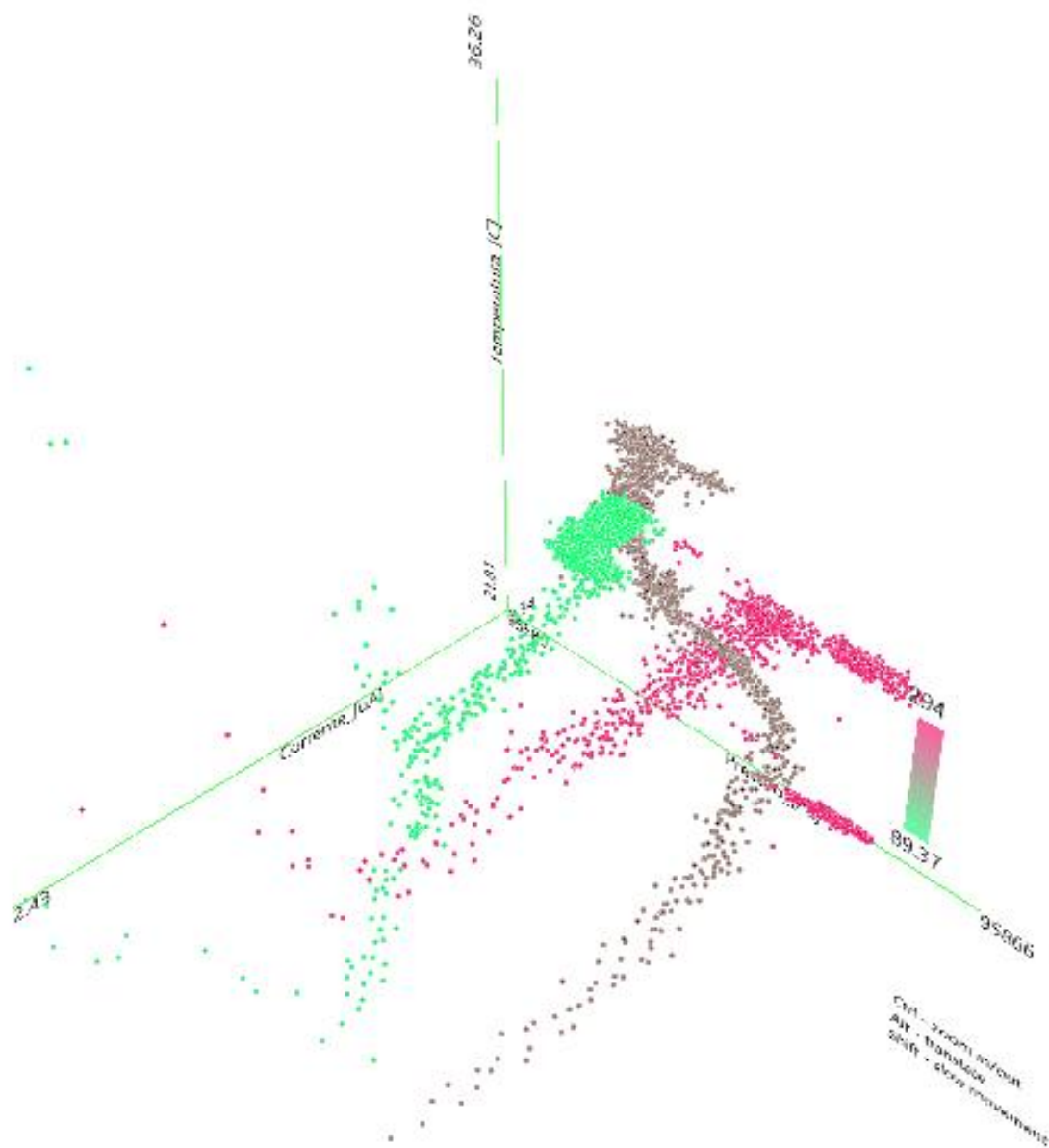
Figura 123 – Tensão gerada com temperatura controlada de 30 °C (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Observando o diagrama de quatro variáveis (Figura 124) é possível notar a diminuição da pressão, com o aumento da luminosidade e da temperatura, em regime, tende a aumentar a corrente gerada.

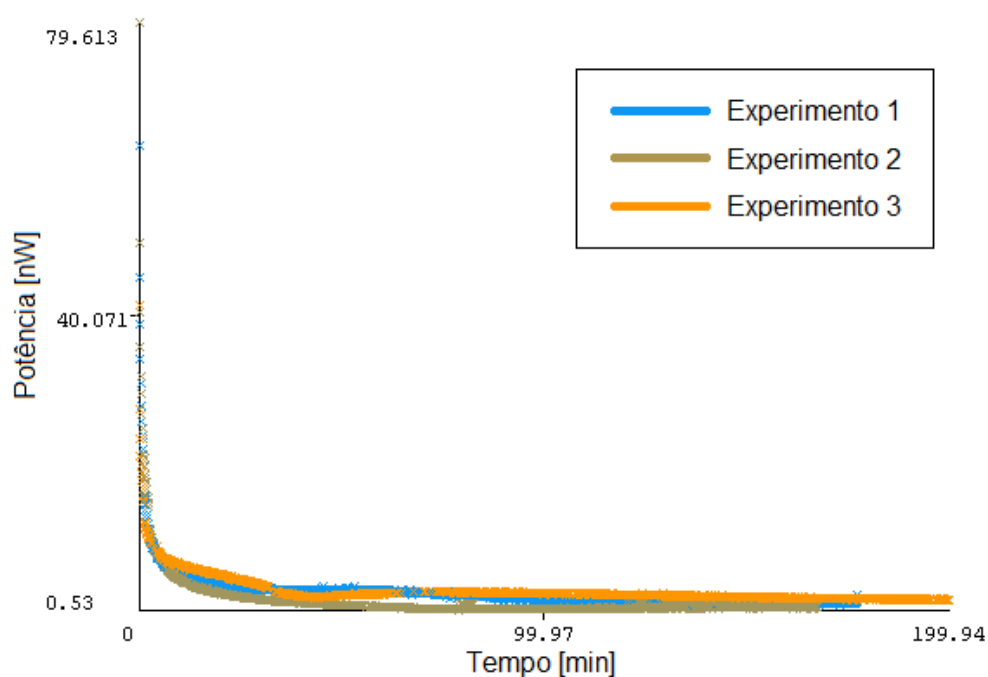
Figura 124 – Produção de corrente com a temperatura, luminosidade e pressão, desconsiderando o tempo (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Fixando a pressão em 95.750 Pa, verifica-se que a potência diminui rapidamente e estabiliza em  $1,3 \pm 0,6$  nW, conforme pode ser observado na Figura 125.

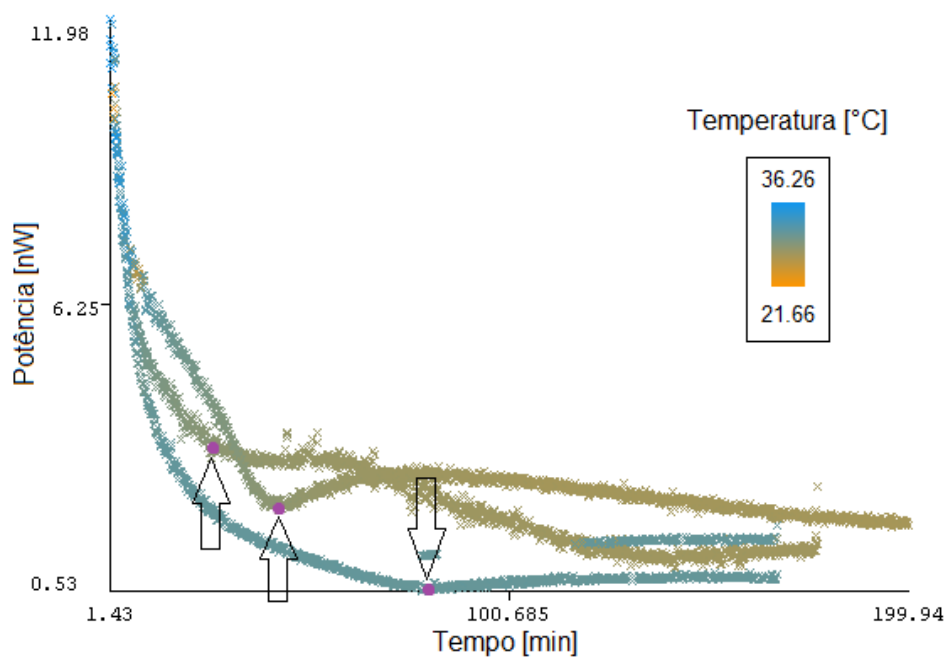
Figura 125 – Geração de potência no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Observando, com mais detalhes, o gráfico de geração de potência no tempo, verifica-se que existe um ponto de mínimo logo após a inserção da glicose, sendo que a inclinação da curva de geração e a posição do ponto de mínimo variam com a temperatura. É possível observar o deslocamento do ponto de mínimo no tempo com a variação da temperatura na Figura 126, indicado pelas setas e os pontos em roxo.

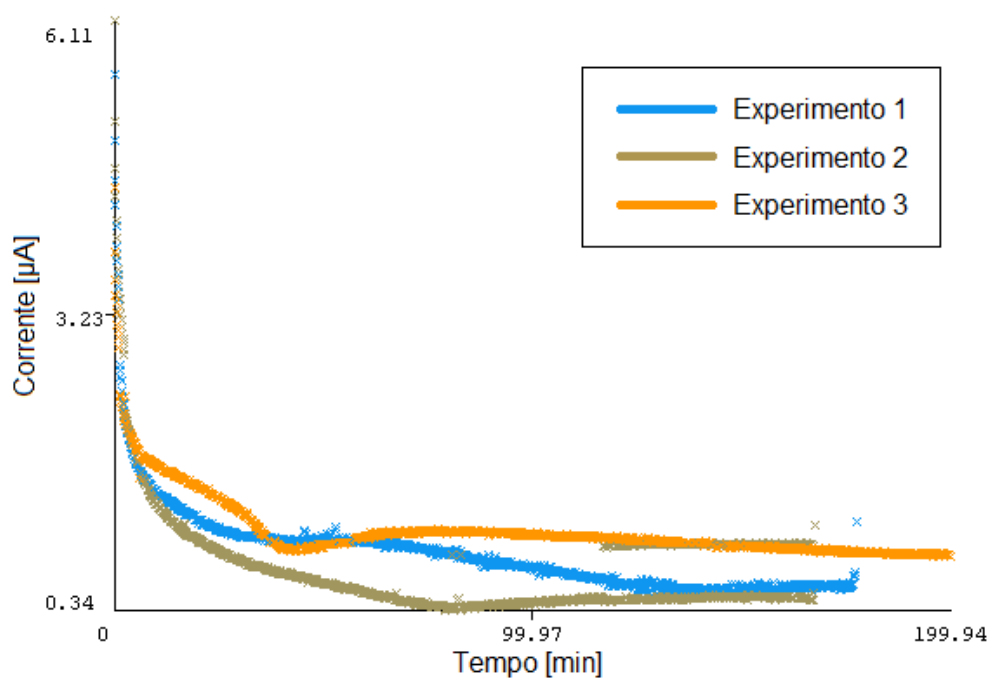
Figura 126 – Geração de potência no tempo entre as diferentes temperaturas com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

O comportamento da corrente no tempo, ao fixar a pressão em 95.750 Pa é mostrado na Figura 127, sendo semelhante à potência, como esperado, em decorrência da dependência entre a potência e a corrente, estabilizando em  $0,68 \pm 0,2 \mu\text{A}$ .

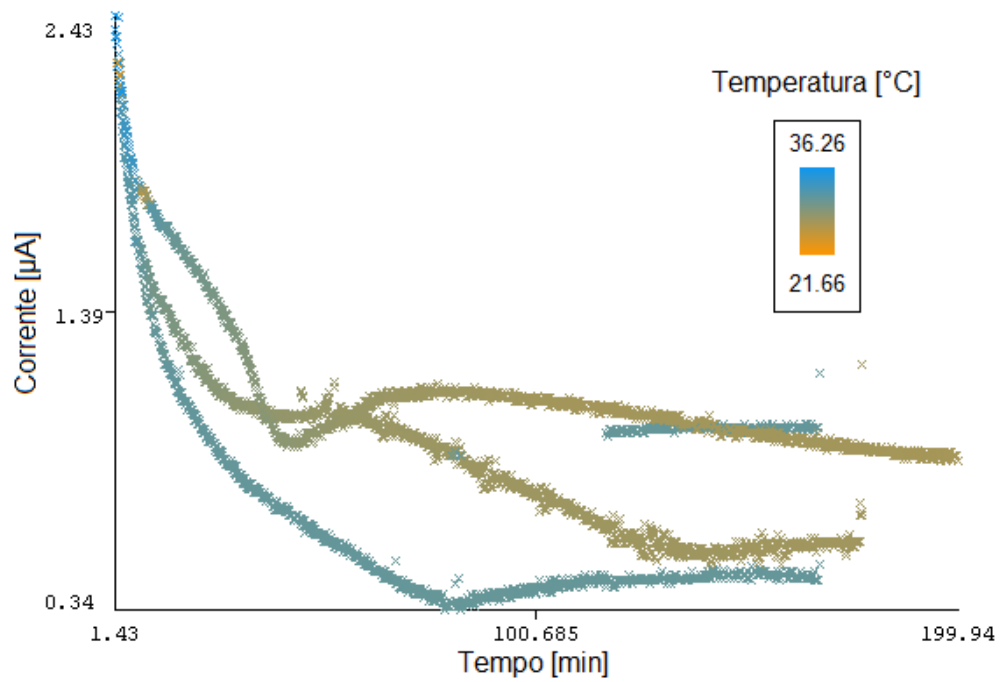
Figura 127 – Geração de corrente no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A tendência observada da relação entre a temperatura e o ponto de mínimo da geração de potência é também observada na análise de corrente, conforme mostrado na Figura 128. Quanto maior a temperatura mais adiantado o ponto de mínimo é em relação às temperaturas mais frias, sendo que nos experimentos foi observado um atraso de 50 min entre um ponto de mínimo e outro com uma diferença de temperatura de 6 °C.

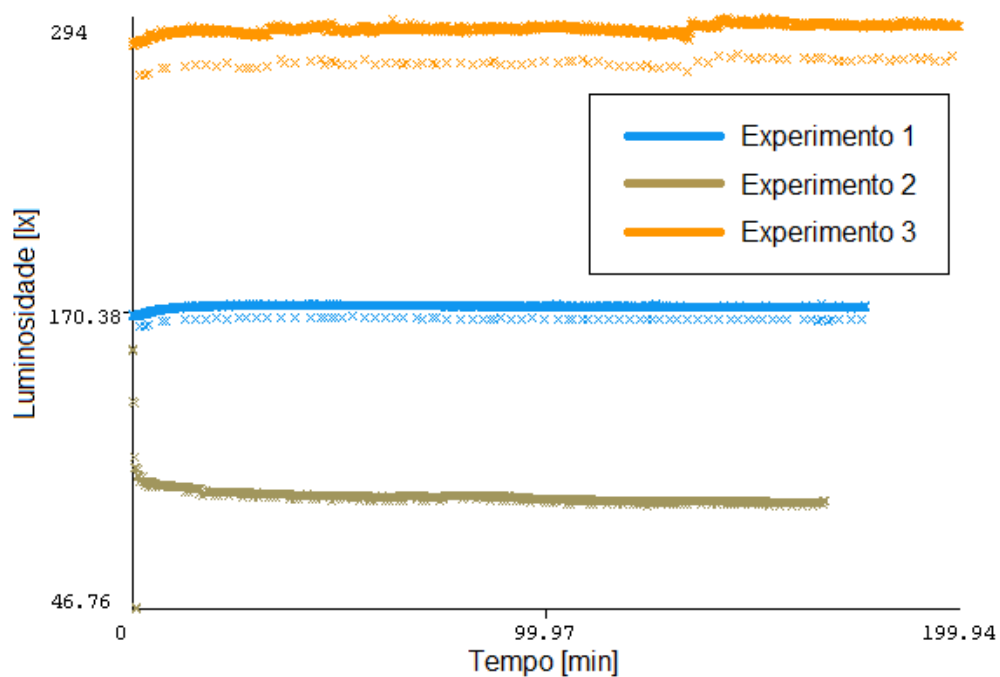
Figura 128 – Geração de corrente no tempo entre as diferentes temperaturas com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A luminosidade utilizada nos experimentos com pressão constante foram 289 lx, 172 lx e 91 lx, sendo que o gráfico da Figura 129 apresenta a relação da luminosidade exposta na MFC no tempo.

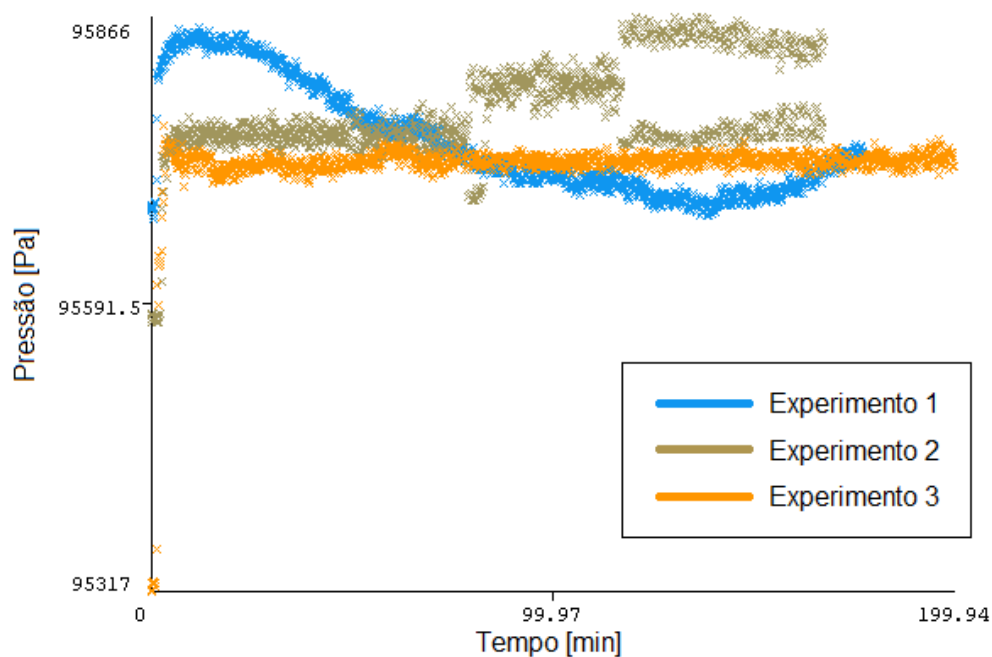
Figura 129 – Luminosidade exposta na MFC nós experimentos com pressão controlada de 95.750 Pa (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Os sinais de pressão controlados no experimento no tempo foram influenciados por algumas perturbações ambientais e de vedação, elas podem ser observadas no gráfico da Figura 130.

Figura 130 – Pressão exposta a MFC nós experimentos de pressão controlada de 95.750 Pa (Grupo Experimental).

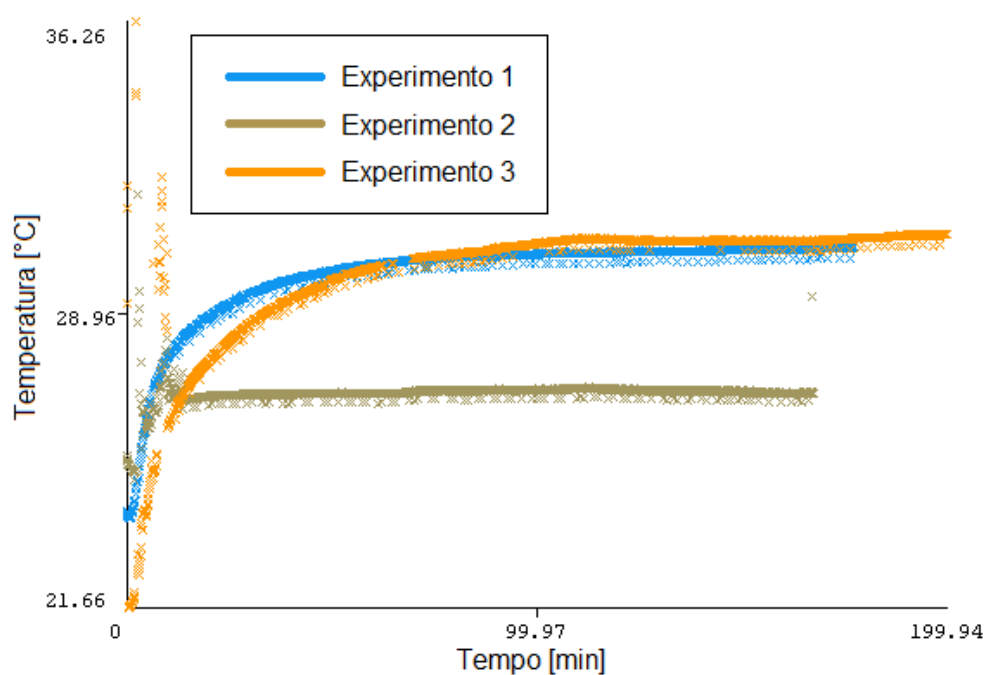


Fonte: Autoria própria.

As temperaturas foram ajustadas (*set-point*) utilizando o controlador, no entanto o aquecimento é um processo lento e, no caso, temperatura demorou cerca de 35 minutos para a estabilização. A Figura 131 mostra um gráfico com as temperaturas no tempo, no qual é possível observar a estabilização das temperaturas.



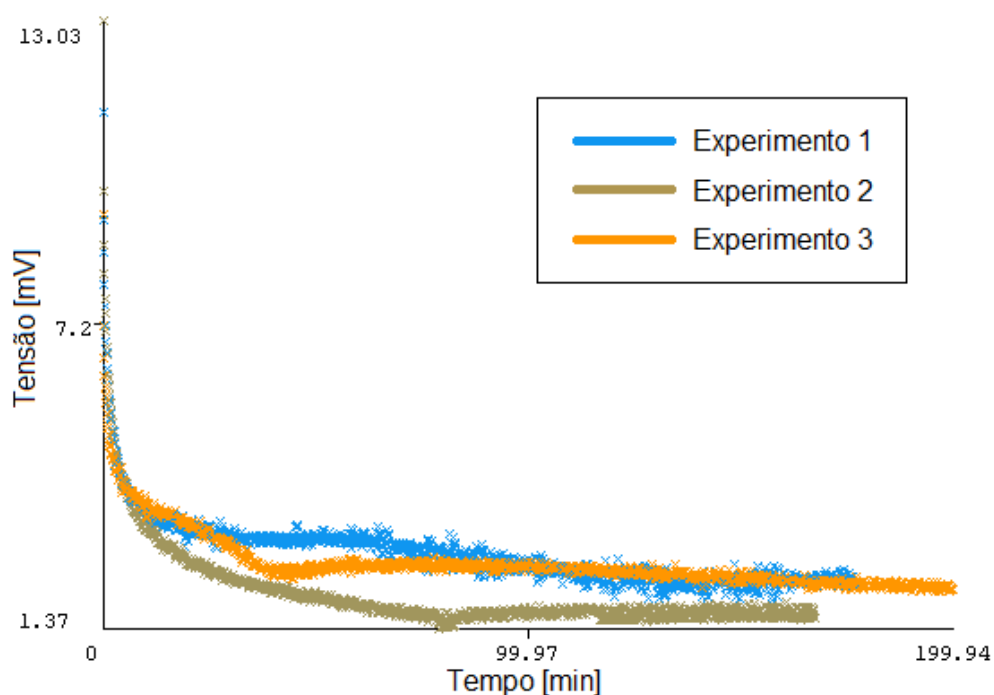
Figura 131 – Temperatura externa da MFC (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

A tensão, assim como a corrente, segue a tendência da potência, pelas mesmas razões apresentadas na análise da corrente, o que era já esperado. No entanto, se for analisada atentamente a Figura 132, pode ser notado que os Experimentos 1 e 3, ao contrário da corrente, aparentam estabilizar no mesmo valor. A principal diferença entre os dois experimentos foi a luminosidade.

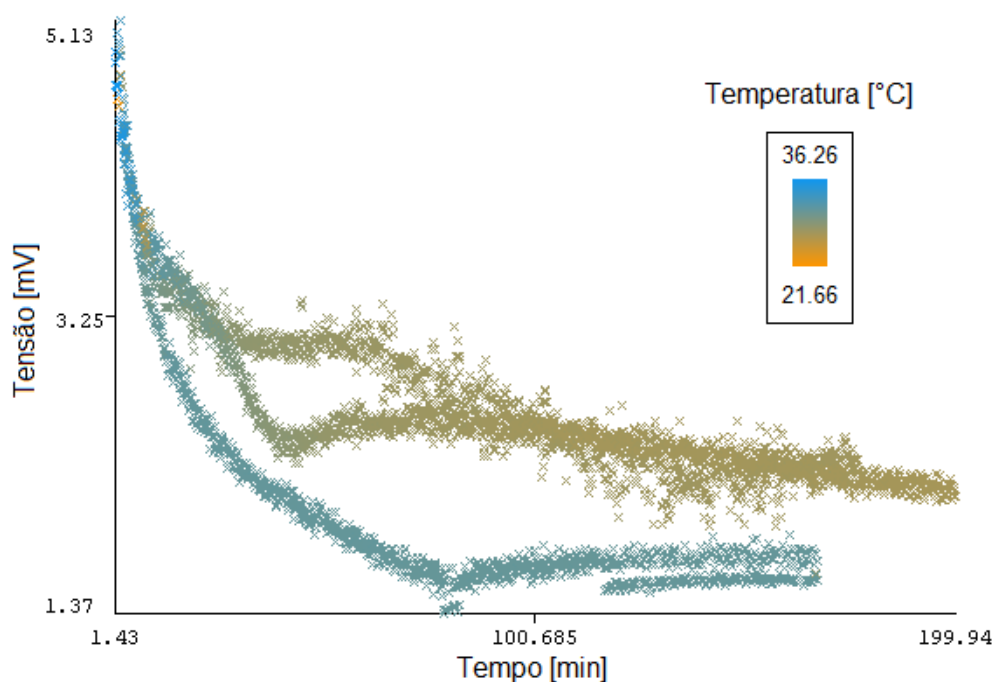
Figura 132 – Geração de tensão no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Analisando mais atentamente a tensão no tempo, nota-se a influência da variação da pressão na geração de tensão, observado no gráfico da Figura 133 na linha em ciano, o qual é referente ao Experimento 2 da Figura 132 (porém ampliado). Neste caso, o aumento da pressão ocasiona o aumento da corrente, mas causa a redução da tensão, instantaneamente após a variação da pressão.

Figura 133 – Geração de corrente no tempo entre os experimentos com pressão controlada em 95.750 Pa (Grupo Experimental).

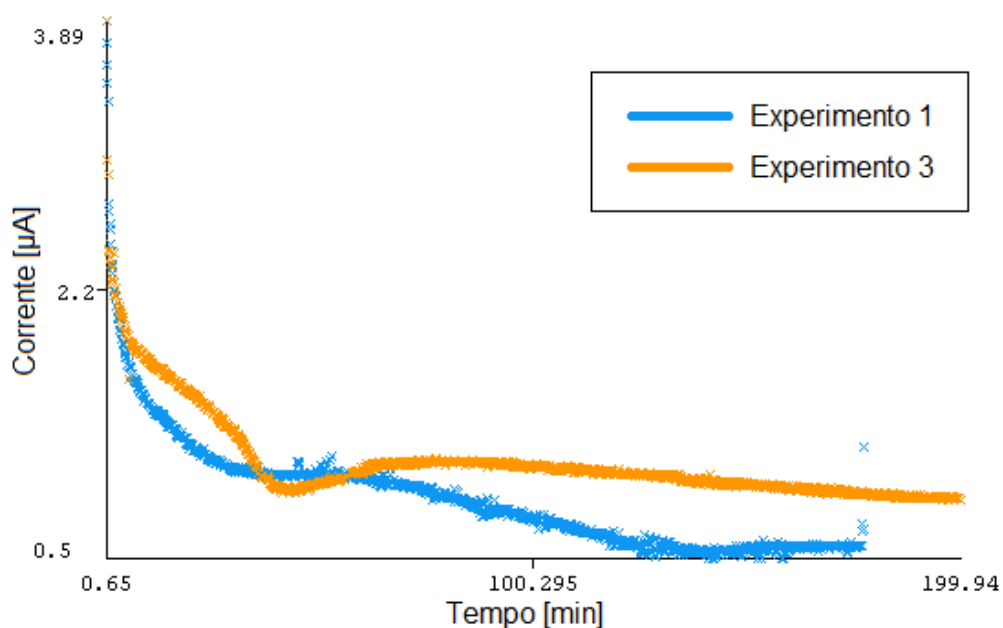


Fonte: Autoria própria.

Fixando a temperatura constante em 35 °C, ou seja, eliminando o Experimento 2, citado na Figura 132, onde o único parâmetro diferente entre os experimentos é a luminosidade, o comportamento da foto sensibilidade é observado.

A estabilização da corrente é mais lenta com a luminosidade maior, gerando também maior corrente. No gráfico da Figura 134, o experimento com maior luminosidade é o Experimento 2 e o de menor luminosidade o Experimento 1.

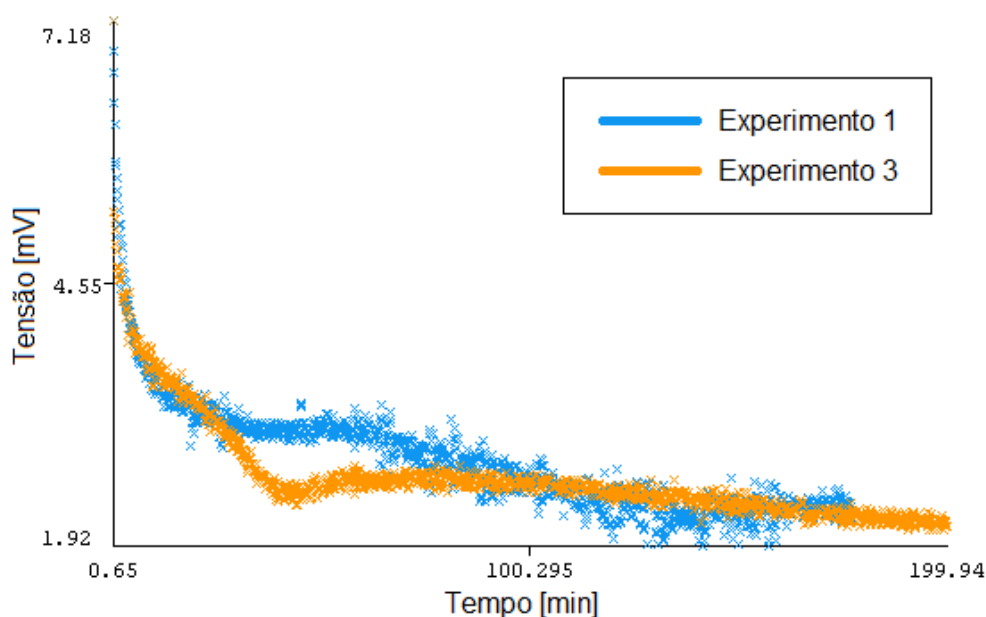
Figura 134 – Corrente gerada com temperatura controlada de 35 °C (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Em geral as tensões nos dois experimentos foram muito próximas, confirmando as constatações dos outros experimentos de que a luminosidade tem diferentes influências entre a tensão e a corrente, sendo que não foi possível observar efeito direto na geração de tensão, como visto na Figura 135.

Figura 135 – Pressão gerada com temperatura controlada de 35 °C (Grupo Experimental).



Fonte: Autoria própria.

Outras relações, obtidas dos experimentos, foram retiradas das análises, pois apresentaram ruído excessivo ocasionados por problemas de vedação, ventilação, oscilações de energia na rede elétrica ou mau contato nos terminais. Todas as análises feitas na MFC de membrana porosa foram feitas no WEKA e os gráficos 3D foram criados com o implemento do Visualize3D.

As melhores relações para a tensão e a corrente, encontradas para regressão linear nos dados obtidos nos experimentos, foram, respectivamente:

$$V = 0,0016.P + 0,0018.L + 0,1736.T - 0,0034.t - 152,4082 \quad (1)$$

$$I = 0,0006.P + 0,0021.L - 0,0656.T - 0,0013.t - 60,0031 \quad (2)$$

onde:

V – Tensão (mV);

I – Corrente (μA);

P – Pressão (Pa);

L – Luminosidade (lx);

T – Temperatura (°C);

t – Tempo (min).

Vale destacar que essas correlações são válidas para as seguintes faixas dos parâmetros:

$$50 \text{ min} < t < 500 \text{ min};$$

$$19,5 \text{ lx} < L < 294,0 \text{ lx};$$

$$24,5 \text{ }^{\circ}\text{C} < T < 30,85 \text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$95.650 \text{ Pa} < P < 96.170 \text{ Pa}.$$

Nestas faixas, o coeficiente de correlação e o erro médio absoluto para a Tensão (V) e para a Corrente (I), são, respectivamente, 0,8758 e 0,1395 mV, e 0,8626 e 0,0855  $\mu\text{A}$ .

## 6 CONCLUSÕES

ABMFCs que utilizam como cultura auxiliar *Lactobacillus Casei* são capazes de produzir eletricidade utilizando como substrato soro de leite bovino e como membrana polipropileno aluminado. No entanto, não está clara a correlação entre as variáveis envolvidas no processo, sendo apenas observado que a temperatura tem maior relevância em relação à pressão e luminosidade.

Apesar da influência sutil (0,0016.P), apresentada nos resultados da maior parte dos testes, foi constatado que o aumento da pressão atmosférica está relacionado com o aumento da tensão quando substrato é acrescentado no meio de cultura das células.

A geração fotovoltaica foi constatada em MFC do tipo *Selective Membrane* utilizando geobactérias, mas não foi constatada em ABMFC com membrana aluminada de polipropileno. No entanto, a fotossensibilidade foi constatada, associada a outros parâmetros, tais como pressão, temperatura, concentração do substrato e agitação.

A ABMFC com membrana porosa tem a curva de geração formada por um sinal com duas tendências diferentes, a primeira tendência é parecida com a descarga de um capacitor ou bateria, consumindo rapidamente a tensão e corrente e depois drenando vagarosamente a energia restante, sendo que a segunda tendência é a de uma gaussiana que aparenta estar relacionada com o consumo da matéria orgânica pelas bactérias, ou seja, inicialmente existe a abundância de substrato, no entanto não há células ativadas suficientemente para o consumo integral da matéria, o que começa a ocorrer até que todas as bactérias se ativem e consumam rapidamente todo o substrato, ocasionando os dois picos vistos nas Figuras 126, 128 e 133. Outro fator que confirmaria esta hipótese é a mudança comportamental do sistema em relação a temperatura vista nestas figuras, pois quanto mais frio o sistema está, mais demorada é a adaptação celular, devido à necessidade de um maior tempo de ativação e consumo da matéria orgânica disponível.

Foi constatado que a membrana porosa com deposição por *sputtering* tem menor ruído no grupo controle em relação à membrana aluminada, no entanto tem maior resistência elétrica e maior fragilidade ao contato mecânico.

MFCs são sistemas de baixa energia e baixa impedância, relativamente à tensão e corrente comuns em sistemas eletrônicos modernos, logo sistemas de

aquisição de dados necessitam isolar a impedância de entrada e amplificadores operacionais são capazes de prover o isolamento necessário para a aquisição.

PSoCs têm sensibilidade necessária para aquisição de corrente e tensão de MFC sem necessidade de amplificadores operacionais externos e são uma alternativa viável para o monitoramento e produção de energia utilizando MFC.

Por observar alguns dos fenômenos e não conseguir explicá-los com trabalhos disponíveis na literatura, é sugerido que alguns dos assuntos a seguir sejam abordados em trabalhos futuros:

- a) Utilizar os *Lactobacillus Casei* em células combustíveis microbianas híbridas com microalgas e em células combustíveis com câmaras duplas, talvez com a outra câmara contendo alga/bactéria que torne o meio alcalino, melhorando o desempenho.
- b) Misturar os *Lactobacillus Casei* com outra cultura que ajude na conversão de ácido láctico em hidrogênio livre, como uma fonte geradora de hidrogênio.



## REFERÊNCIAS

- ADEKUNLE, A.; RAGHAVAN, V.; TARTAKOVSKY, B. Carbon source and energy harvesting optimization in solid anolyte microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 356, p. 324-330, 2017.
- ASUNIS, F.; DE GIOANNIS, G.; DESSÌ, P.; ISIPATO, M.; LENS, P. N. L.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R.; ROSSI, A.; SPIGA, D. The dairy biorefinery: Integrating treatment processes for cheese whey valorization. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 276, p. 1-15, 2020.
- BOROLE, A. P.; REGUERA, G.; RINGEISEN, B.; WANG, Z.; FENG, Y.; KIM, B. H. Electroactive biofilms: Current status and future research needs. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 4, p. 4813-4834, 2011.
- CARTER, B.; BROWN, T. R.; Handbook of operational amplifier applications, **Application Notes**. [S. l.]: Texas Instruments, 2016.
- CYPRESS. ADC Successive Approximation Register (ADC\_SAR). **Datasheet**. [S. l.]: Cypress Semiconductor Corp., 2015. 28 p.
- CYPRESS. Delta Sigma Analog to Digital Converter (ADC\_DelSig). **Datasheet**, [S. l.]: Cypress Semiconductor Corp., 2017. 52 p.
- EBADINEZHAD, B.; EBRAHIMI, S.; SHOKRKAR, H. Evaluation of microbial fuel cell performance utilizing sequential batch feeding of different substrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 836, p. 149-157, 2019.
- ELMEKAWY, A.; HEGAB, H. M.; LOSIC, D.; SAINT, C. P.; PANT, D. Applications of graphene in microbial fuel cells: The gap between promise and reality. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 72, p. 1389-1403, 2017.
- GAL, I.; SCHLESINGER, O.; AMIR, L.; ALFONTA, L. Yeast surface display of dehydrogenases in microbial fuel-cells. **Bioelectrochemistry**, Amsterdam, v. 112, p. 53-60, 2016.
- GARG, A.; LAM, J. S. L. Design of explicit models for estimating efficiency characteristics of microbial fuel cells. **Energy**, London, v. 134, p. 136-156, 2017.
- GEORGE, D. M.; VINCENT, A. S.; MACKEY, H. R. An overview of anoxygenic phototrophic bacteria and their applications in environmental biotechnology for sustainable resource recovery. **Biotechnology Reports**, Amsterdam, v. 28, 2020.

GHASEMI, B.; YAGHMAEI, S.; GHADERI, S.; BAYAT, A.; MARDANPOUR, M. M. Effects of chemical, electrochemical, and electro spun deposition of polyaniline coatings on surface of anode electrodes for evaluation of MFCs' performance, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 8, p. 1-7, 2020.

GORBY, Y. A.; YANINA, S.; McLEAN, J. S.; ROSSO, K. M.; MOYLES, D.; DOHNALKOVA, A.; BEVERIDGE, T. J.; CHANG, I. S.; KIM, B. H.; KIM, K. S.; CULLEY, D. E.; REED, S. B.; ROMINE, M. F.; SAFFARINI, D. A.; HILL, E. A.; SHI, L.; ELIAS, D. A.; KENNEDY, D. W.; PINCHUK, G.; WATANABE, K.; ISHII, S. I.; LOGAN, B.; NEALSON, K. H.; FREDRICKSON, J. K. Electrically conductive bacterial Nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, Washington, v. 103, n. 30, p. 11358-11363, 2006.

GAO, C.; LIU, L.; YANG, F. Development of a novel proton exchange membrane-free integrated MFC system with electric membrane bioreactor and air contact oxidation bed for efficient and energy-saving wastewater treatment. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 238, p. 472-483, 2017.

GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. A. Allometric scaling of microbial fuel cells and stacks: The lifeform case for scale-up. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 356, p. 365-370, 2017.

HAYKIN, S.; VEEN, B. V. **Sinais e sistemas**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

HE, L.; DU, P.; CHEN, Y.; LU, H.; CHENG, X.; CHANG, B.; WANG, Z. Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 71, p. 388-403, 2017.

HINDATU, Y.; ANNUAR, M. S. M.; GUMEL, A. M. Mini-review: Anode modification for improved performance of microbial fuel cell. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 73, p. 236-248, 2017.

HU, Y.; REHNLUND, D.; KLEIN, E.; GESCHER, J.; NIEMEYER, C. M. Cultivation of exoelectrogenic bacteria in conductive DNA nanocomposite hydrogels yields a programmable biohybrid materials system. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 13, p. 14806-14813, 2020.

HUANG, S.; ZHANG, J.; PI, J.; GONG, L.; ZHU, G. Long-term electricity generation and denitrification performance of MFCs with different exchange membranes and electrode materials. **Bioelectrochemistry**, Amsterdam, v. 140, p. 1-9, 2021.

HUANG, X.; DUAN, C.; DUAN, W.; SUN, F.; CUI, H.; ZHANG, S.; CHEN, X. Role of electrode materials on performance and microbial characteristics in the constructed

wetland coupled microbial fuel cell (CW-MFC): a review. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 301, p. 126951, 2021.

JEMAI, M.; OUNI, B. Hardware software partitioning of control data flow graph on system on programmable chip. **Microprocessors and Microsystems**, Amsterdam, v. 39, p. 259-270, 2015.

KARIMI, M. B.; MOHAMMADI, F.; HOOSHYARI, K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 44, p. 28919-28938, 2019.

KIM, K.; ROSSI, R.; REGAN, J. M.; LOGAN, B. E. Enumeration of exoelectrogens in microbial fuel cell effluents fed acetate or wastewater substrates. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 165, p. 1-4, 2021.

KODALI, M; SANTORO, C.; SEROV, A.; KABIR, S.; ARTYUSHKOVA, K.; MATANOVIC, I.; ATANASSOV, P., Air breathing cathodes for microbial fuel cell using Mn-, Fe-, Co- and Ni- containing platinum group metal-free catalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 231, p. 115-124, 2017.

KONDAVEETI, S.; LEE, S.; PARK, H.; MIN, B. Specific enrichment of different *Geobacter* sp. in anode biofilm by varying interspatial distance of electrodes in air-cathode microbial fuel cell (MFC). **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 331, p. 1-11, 2020.

LI, D.; SHI, Y.; GAO, F.; YANG, L.; LI, S.; XIAO, L. Understanding the current plummeting phenomenon in microbial fuel cells (MFCs). **Journal of Water Process Engineering**, Annaba, v. 40, p. 1-7, 2021.

LI, J.; LI, H.; FU, Q.; LIAO, Q.; ZHU, X.; HAJIME, K.; DINGDING, Y. E. Voltage reversal causes bioanode corrosion in microbial fuel cell stacks. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 42, p. 1-8, 2017.

LI, W.; SHENG, G.; LIU, X.; YU, H. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, p. 244-252, 2011.

LIU, L.; CHOI, S. Self-sustaining, solar-driven bioelectricity generation in micro-sized microbial fuel cell using co-culture of heterotrophic and photosynthetic bacteria, **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 348, p. 138-144, 2017.

LOBO, F. L.; WANG X.; REN, Z. J. Energy harvesting influences electrochemical performance of microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 356, p. 356-364, 2017.

LOPEZ-HINCAPI, J. D.; PICOS-BENÍTEZ, A. R.; CERCADO, B.; RODRÍGUEZ, F.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, A. Improving the configuration and architecture of a small-scale air-cathode single chamber microbial fuel cell (MFC) for biosensing organic matter in wastewater samples. **Journal of Water Process Engineering**, Annaba, v. 38, p. 1-9, 2020.

MADDALWAR, S.; NAYAK, K. K.; KUMAR, M.; SINGH, L. Plant microbial fuel cell: Opportunities, challenges, and prospects. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 341, p. 125772, 2021.

MEI, X.; XING, D.; YANG, Y.; LIU, Q.; ZHOU, H.; GUO, C.; REN, N. Adaptation of microbial community of the anode biofilm in microbial fuel cells to temperature. **Bioelectrochemistry**, Amsterdam, v. 117, p. 29-33, 2017.

MINTEER, S. D.; LIAW, B. Y.; COONEY, M. J. Enzyme-based biofuel cells. **Current Opinion in Biotechnology**, Kidlington, v. 18, p. 228-234, 2007.

MIRZA, S. S.; AL-ANSARI, M. M.; ALI, M.; ASLAM, S.; AKMAL, M.; AL-HUMAIID, L.; HUSSAIN, A. Towards sustainable wastewater treatment: Influence of iron, zinc and aluminum as anode in combination with salt bridge on microbial fuel cell performance. **Environmental Research**, Maryland Heights, v. 209 p. 112781, 2022.

NICOLOSI, D. E. C.; SANTOS, R. C. B. **Microcontrolador PSoC: uma nova tecnologia, uma nova tendência**. [S. l.]: Ed. Érica, 2006.

NISE, N. S. **Control systems engineering**. 6. ed. Hoboken: Wiley, 2011.

O'BRIEN, J. P.; MALVANKAR, N. S. A simple and low-cost procedure for growing geobacter sulfurreducens cell cultures and biofilms in bioelectrochemical systems. **Current protocols in Microbiology**, Hoboken, v. 43, p. A.4K.1–A.4K.27, 2016.

OGATA, K. **Discrete-time control systems**. 2. ed. Minnesota: Prentice-Hall, 1995.

PAITIER, A.; GODAIN, A.; LYON, D.; HADDOUR, N.; VOGEL, T. M., MONIER, J. M. Microbial fuel cell anodic microbial population dynamics during MFC start-up, **Biosensors and Bioelectronics**, Amsterdam, v. 92, p. 357-363, 2017.

PENG, X.; CHEN, S.; LIU, L.; ZENG, S.; LI, M. Modified stainless steel for high performance and stable anode in microbial fuel cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 194, p. 246-252, 2016.

PERTENCE JÚNIOR, A. **Amplificadores operacionais e filtros ativos: teoria, projetos, aplicações e laboratório**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

PERRY MURRAY, E.; TSAI, T.; BARNETT, S. A., A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. **Nature**, London, v. 400, p. 649-651, 1999.

POTTER, M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Proceedings of the Royal Society of London. Series B. **Containing Papers of a Biological Character**, London, v. 84, n. 571, p. 260-276, 1911.

PU, Z.; ZHANG, G.; HASSANPOUR, A.; ZHENG, D.; WANG, S.; LIAO, S.; CHEN, Z.; SUN, S., Regenerative fuel cells: Recent progress, challenges, perspectives and their applications for space energy system. **Applied Energy**, Oxford, v. 283, p. 2, 2021.

RAHIMNEJAD, M.; ADHAMI, A.; DARVARI, S.; ZIREPOUR, A.; OH, S. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. **Alexandria Engineering Journal**, Alexandria, v. 54, p. 745-756, 2015.

REN, H.; LEE, H.; ZHANG, J.; GARDNER, C. L.; CHAE, J. A quantitative extracellular electron transfer (EET) kinetics study of *Geobacter sulfurreducens* enriched microbial community reveals the transition of EET limiting step during biofilm growth. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 46, p. 3124-3134, 2021.

RISMANI-YAZDI, H; CARVER, S. M.; CHRISTY, A. D.; TUOVINEN, O. H., Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 180, p. 683-694, 2008.

SABA, B.; CHRISTY, A. D.; YU, Z.; CO, A. C., Sustainable power generation from bacterio-algal microbial fuel cells (MFCs): an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 73, p. 75-84, 2017.

SANTORO, C.; ARBIZZANI, C.; ERABLE, B., Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review, **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 356, p. 225-244, 2017.

SEROV, O.; ARTYUSHKOVA, K.; ANDERSEN, N. I.; STARIHA, S.; ATANASSOV, P. Original Mechanochemical Synthesis of Non-Platinum Group Metals Oxygen Reduction Reaction Catalysts Assisted by Sacrificial Support Method. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 179, p. 154-160, 2015.

SEGUINE, D. PSoC® 1 – Selecting the Right ADC. **Application notes**. [S. l.]: Cypress, 2017.

SHOJAEI, B.; KHAZAEI, I. 1-D transient microbial fuel cell simulation considering biofilm growth and temperature variation. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 162, p. 106801, 2021.

SONAWANE, J. M.; ADELOJU, S. B.; GHOSH, P. C. Landfill leachate: A promising substrate for microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 42, p. 23794-23798, 2017.

TACAS, A. C. J.; TSAI, P.; TAYO, L. L.; HSUEH, C.; SUN, S.; CHEN, B. Degradation and biotoxicity of azo dyes using indigenous bacteria-acclimated microbial fuel cells (MFCs). **Process Biochemistry**, London, v. 102, p. 59-71, 2021.

TAKEUCHI, Y.; KHAWDAS, W.; ASO, Y.; OHARA, H. Microbial fuel cells using *Cellulomonas* spp. with cellulose as fuel, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 123, n. 3, p. 358-363, 2017.

THEODOSIOU, P.; GREENMAN, J.; IEROPOULOS, I. Towards monolithically printed MFCs: Development of a 3d-printable membrane electrode assembly (MEA). **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 44, p. 4450-4462, 2019.

TICE, R. C.; KIM, Y. Influence of substrate concentration and feed frequency on ammonia inhibition in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 271, p. 360-365, 2014.

VIDHYESWARI, D.; SURENDHAR, A.; BHUVANESHWARI, S. Enhanced performance of novel carbon nanotubes - sulfonated poly ether ketone (speek) composite proton exchange membrane in MFC application. **Chemosphere**, Oxford, v. 293, p. 133560, 2022.

WANG, H.; REN, Z.; PARK, J. Power electronic converters for microbial fuel cell energy extraction: effects of inductance, duty ratio, and switching frequency. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 220, p. 89-94, 2012.

WANG, H.; WU, Z.; PLASEIED, A.; JENKINS, P.; SIMPSON, L.; ENGTRAKUL, C.; REN, Z. Carbon nanotube modified air-cathodes for electricity production in microbial fuel cells, **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, 2011.

WANG, Z.; MAHADEVAN, G. D.; WU, Y.; ZHAO, F. Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 356, p. 245-255, 2017.

WINFIELD, J.; CHAMBERS, L. D.; STINCHCOMBE, A.; ROSSITER, J.; IEROPOULOS, I. The power of glove: Soft microbial fuel cell for low-power electronics. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 249, p. 327-332, 2014.

WEN-WEI, L.; GUO-PING, S.; XIAN-WEI, L.; HAN-QING, Y. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, p. 244-252, 2011.

XUAN, J.; WANG, H.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H.; XU, H.; ZHANG, L.; SHEN, Y. Theoretical Graetz–Damköhler modeling of an air-breathing microfluidic fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 231, p. 1-5, 2013.

YANG, Y.; YE, D.; LI, J.; ZHU, X.; LIAO, Q.; ZHANG, B. Microfluidic microbial fuel cells: from membrane to membrane free. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 324, p. 113-125, 2016.

ZAFAR, H.; ISHAQ, S.; PELEATO, N.; ROBERTS, D. Meta-analysis of operational performance and response metrics of microbial fuel cells (MFCs) fed with complex food waste. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 315, p. 115152, 2022.

ZHANG, X.; LIANG, P.; SHI, J.; WEI, J.; HUANG, X. Using a glass fiber separator in a single-chamber air-cathode microbial fuel cell shortens start-up time and improves anode performance at ambient and mesophilic temperatures. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 130, p. 529–535, 2013.

## ANEXO A – CÓDIGO PARA ARDUINO DO CONTROLADOR DA MFC

```
#include <SPI.h>
#include <SD.h>
#include <Adafruit_BMP085.h>
#include <Wire.h>
#define seaLevelPressure_hPa 1013.25

File myFile;
long conta_arquivo;
long conta_ciclos;
String atributo = "@attribute";
String numerico = "numeric";
Adafruit_BMP085 bmp;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  if (!bmp.begin()) {
    Serial.println("Sensor BMP180 não encontrado!");
    while (1) {}
  }
  if (!SD.begin(10)) {
    Serial.println("Cartão SD não foi inicializado!");
    while (1) {}
  }
  conta_ciclos = 0;
}

void loop() {
  if(conta_ciclos>100){
    conta_ciclos = 0;
    myFile.close();
    Serial.println("Fechando a relação ...");
  }
}
```



```

if(conta_ciclos == 0){
    conta_arquivo = 0;

    while(SD.exists("REL"+String(conta_arquivo)+".ARF")){
        conta_arquivo++;
    }
    myFile = SD.open("REL"+String(conta_arquivo)+".ARF", FILE_WRITE);

    if (myFile) {
        Serial.print("Iniciando ...");
        myFile.println("@relation dados-MFC-");
        myFile.println(atributo+" Tempo "+numerico);
        myFile.println(atributo+" Temperatura_Amb "+numerico);
        myFile.println(atributo+" Pressão_Amb "+numerico);
        myFile.println(atributo+" Pressão_Mar "+numerico);
        myFile.println(atributo+" Luminosidade_Lux "+numerico);
        myFile.println(atributo+" Temperatura_MFC "+numerico);
        myFile.println(atributo+" Sinal_MFC "+numerico);
        myFile.println("@data");
    } else {
        Serial.println("Erro REL"+String(conta_arquivo)+".ARF ...");
    }
}

double sinal_AN[5];
int filtro = 512;
double soma;

myFile.print(conta_ciclos);
myFile.print(",");
myFile.print(bmp.readTemperature());
myFile.print(",");
myFile.print(bmp.readPressure());
myFile.print(",");

```

```

myFile.print bmp.readSealevelPressure());
myFile.print(",");

for(int i = 0; i < 3; i++){
    soma = 0;
    for(int j = 0; j < filtro; j++){
        soma += (double)adiq(i);
    }
    soma = soma/(double)filtro*(5.0 / 1.0230);
    switch(i){
        case 0: soma = 4.29e8*pow(soma,-2.18); break;
        case 1: soma = 0.0178*soma-15.4; break;
        case 2: soma = soma/10.0; break;
        default: soma = soma;
    }
    myFile.print(soma);
    myFile.print(",");
}
myFile.println("");
conta_ciclos++;
delay(100);
}

int adiq(int ch){
    switch(ch){
        case 0:
            return analogRead(A0);
        case 1:
            return analogRead(A1);
        case 2:
            return analogRead(A2);
        case 3:
            return analogRead(A3);
        case 4:

```

```
        return analogRead(A4);  
    case 5:  
        return analogRead(A5);  
    default:  
        return analogRead(A0);  
    }  
}
```

## ANEXO B – CÓDIGO EM JAVA PARA O MONITORAMENTO DA MFC

Arquivo Dados\_Arduino.java, responsável por abrir comunicação da porta serial do computador com o dispositivo de aquisição de dados. A biblioteca utilizada para a comunicação foi a RxTx, disponibilizada gratuitamente na internet.

```
package dados_arduino;

import gnu.io.*;
import java.io.DataInputStream;
import java.io.IOException;
import java.io.InputStream;
import java.util.TooManyListenersException;
import java.util.logging.Level;
import java.util.logging.Logger;

/**
 *
 * @author Luis
 */
public class Dados_Arduino {
    protected static DataInputStream Entrada_de_Dados;

    /**
     * @param args the command line arguments
     */
    public static void main(String[] args) {
        try {
```

```

CommPortIdentifier portIdentifier =
CommPortIdentifier.getPortIdentifier("COM4");

SerialPort serialPort = (SerialPort) portIdentifier.open("DadosMFC", 0);

try {
    serialPort.setSerialPortParams(9600, SerialPort.DATABITS_8,
SerialPort.STOPBITS_1, SerialPort.PARITY_NONE);

    try {
        Entrada_de_Dados = new
DataInputStream(serialPort.getInputStream());

        EventoSerial ev = new EventoSerial(Entrada_de_Dados);

        System.out.println("Descrição da Porta:\n"
+ "\nOwner: " + portIdentifier.getCurrentOwner()
+ "\nNome: " + portIdentifier.getName()
+ "\nTipo da Porta: " + portIdentifier.getPortType()
+ "\nTem dono: " + portIdentifier.isCurrentlyOwned()
+ "\nNome da Porta: " + serialPort.getName()
+ "\nBuffer de Recebimento: " + serialPort.getInputBufferSize()
+ "\nBuffer de envio: " + serialPort.getOutputBufferSize()
+ "\nByte Enviado: " + serialPort.getReceiveFramingByte()
+ "\nLimiar de Recebimento: " + serialPort.getReceiveThreshold()
+ "\nTimeout: " + serialPort.getReceiveTimeout()
+ "\nNome: " + serialPort.getName()
+ "\nHabilitado a receber: " + serialPort.isReceiveFramingEnabled()
+ "\n");

        try {
            serialPort.addEventListener(ev);

            serialPort.notifyOnDataAvailable(true);

        } catch (TooManyListenersException ex) {

```

```

        Logger.getLogger(Dados_Arduino.class.getName()).log(Level.SEVERE, null,
ex);
    }

    } catch (IOException e) {
        System.err.println("Can't open input stream: write-only");
        Entrada_de_Dados = null;
    }

} catch (UnsupportedCommOperationException ex) {

    Logger.getLogger(Dados_Arduino.class.getName()).log(Level.SEVERE, null,
ex);
}

} catch (NoSuchPortException ex) {
    Logger.getLogger(Dados_Arduino.class.getName()).log(Level.SEVERE, null,
ex);
} catch (PortInUseException ex) {
    Logger.getLogger(Dados_Arduino.class.getName()).log(Level.SEVERE, null,
ex);
}
}

}

```

Arquivo EventoSerial.java responsável por receber e administrar os dados recebido.

```
package dados_arduino;
```

```

import gnu.io.SerialPortEvent;
import gnu.io.SerialPortEventListener;
import java.io.DataInputStream;
import java.io.DataOutputStream;
import java.io.FileOutputStream;
import java.io.IOException;
import java.util.StringTokenizer;
import java.util.logging.Level;
import java.util.logging.Logger;

/**
 * Esta classe é responsável por escutar a porta serial e após 100000 caracteres
 * recebidos ele salva em um arquivo de texto.
 * @author Luis Alberto Schwind Pedroso Stussi da Silva Pereira
 */
public class EventoSerial implements SerialPortEventListener{
    public DataInputStream di;
    long contador;
    String saida;

    public EventoSerial(DataInputStream dd){
        this.di = dd;
        this.contador = 0;
        this.saida = "";
    }

    @Override

```

```

public void serialEvent(SerialPortEvent spe) {
    try {
        byte letra = di.readByte();
        contador++;
        System.out.print(String.valueOf((char)letra).charAt(0));
        this.saida += String.valueOf((char)letra).charAt(0);
        if(this.saida.length()>100000){
            java.util.Date dta = java.util.Calendar.getInstance().getTime();
            String hora = String.valueOf(dta.getTime());
            FileOutputStream file = new FileOutputStream("testout_"+hora+".txt");
            DataOutputStream data = new DataOutputStream(file);
            data.writeBytes(this.saida);
            data.flush();
            data.close();
            this.saida = "";
        }
    } catch (IOException ex) {
        Logger.getLogger(EventoSerial.class.getName()).log(Level.SEVERE, null, ex);
    }
}

}

```

Arquivo COM4.bat, responsável por executar o programa em java e mostrar no console os dados adquiridos.

ECHO OFF



TITLE AQUISITOR DE DADOS - DOUTORADO

COLOR 0F

CLS

ECHO Luis Alberto Schwind Pedroso Stussi da Silva Pereira

java -jar "Dados\_Arduino\_COM4.jar"

**ANEXO C – CÓDIGO EM PYTHON PARA O MONITORAMENTO DA MFC**

```
# Importação da biblioteca serial permite a comunicação usando um
# driver genérico de conversão USB-Serial com sistemas embarcados
# como Arduino ou CY8CKIT.
import serial

# Inicialização da porta serial do dispositivo ligado à uma porta USB
# com o nome de ttyUSB0, pois no Raspbian todos os dispositivos
# USB são nomeados como ttyUSBX, onde X corresponde à um
# número serial relativo à ordem com que o dispositivo USB foi ligado
# ao Raspberry PI.
ser = serial.Serial('/dev/ttyUSB0',9600)

# Repete o ciclo a seguir indefinidamente até que o programa seja fechado
while True:

# Lê e aguarda o recebimento de uma linha de String do dispositivo
read_serial=ser.readline()

# Imprime no prompt a linha de String recebida do dispositivo
print(read_serial)
```