

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

MARIA LUÍZA JACINTO

**PRODUÇÃO DE ENERGIA POR *Synechococcus* sp. EM CÉLULAS
BIOFOTOVOLTAICAS EM DIFERENTES ÂNODOS**

Araranguá, SC
2019

MARIA LUÍZA JACINTO

**PRODUÇÃO DE ENERGIA POR *Synechococcus* sp. EM CÉLULAS
BIOFOTOVOLTAICAS EM DIFERENTES ÂNODOS**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Engenheiro(a) de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Regina
Vasconcellos Antonio

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Roberto
Ribas

Araranguá, 12 de julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Antonio

Profa. Dra. Regina Vasconcellos Antônio
Universidade Federal de Santa Catarina

Elise Sommer Watzko

Profa. Dra. Elise Sommer Watzko
Universidade Federal de Santa Catarina

Tatiana Pineda U.

Profa. Dra. Tatiana Gisset Pineda Vásquez
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à Gerli, Ana, Julio, Vitor e Ló.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha família, em especial minha mãe Cezaria Gerli de Sousa Jacinto e meus irmãos Ana Jaqueline Jacinto e Júlio Cícero Jacinto, além de meu pai Maurinio Pereira Jacinto (*in memoriam*), por serem minha base e meu apoio, trabalhando arduamente para que eu pudesse ter uma boa educação, e me ensinando todos os valores que carrego comigo, devo a vocês todas minhas vitórias, obrigada por terem me trazido até aqui. Ao meu namorado Vitor Querino, pelo companheirismo, apoio e força que me deu diariamente durante esta etapa, e pelos anos em que vem acompanhando minha vida acadêmica, me trazendo calma em momentos de dificuldade. À Charlotte (*in memoriam*), minha maior companheira durante 11 anos, obrigada por ter dividido sua vida comigo e por estar sempre ao meu lado, mesmo em diversas noites frias de estudos, agradeço pelo tempo que tivemos juntas. E finalmente, agradeço à São Longuinho...

Agradeço à minha professora e orientadora Dra. Regina Vasconcellos Antonio, que acompanha minha vida acadêmica desde 2015 e se tornou um exemplo pessoal e profissional. Agradeço por aceitar me orientar e acompanhar durante a etapa de conclusão de curso, além de sua constante amizade, ajuda, e entusiasmo com a ciência. Ao Laboratório de Processos Bioquímicos e Biotecnológicos (PROBBIOTEC), pelos ensinamentos que me trouxe, e disponibilidade em ceder espaço e recursos para desenvolvimento de minha pesquisa. E ao Prof. Dr. Marcos Roberto Ribas, pelo auxílio, sugestões e orientações no desenvolvimento inicial e escolha de materiais utilizados neste trabalho.

Ao Laboratório de Experimentações Remotas (RExLab), em especial ao Prof. Dr. Juarez Bento Da Silva e aos acadêmicos Lucas Mellos Carlos e Paulo Manoel Mafra, pelo desenvolvimento do sistema de medição remota utilizado neste trabalho, equipamento crucial para aquisição de dados durante o experimento, possibilitando acompanhamento constante e maior precisão de dados.

À todas as outras pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse esta conquista pessoal, muito obrigada.

Scientific discovery and scientific knowledge have been achieved only by those who have gone in pursuit of it without any practical purpose whatsoever in view.

Max Planck

RESUMO

Esse trabalho apresenta a análise comparativa de valores de tensão obtidos através da geração de energia pela cianobactéria *Synechococcus* sp. em Células Biofotovoltaicas. Esta tecnologia busca converter energia luminosa em energia elétrica catalisada por organismos fotossintetizantes. Neste estudo, compara-se a eficiência na produção de energia utilizando-se três diferentes ânodos: i) vidro revestido em Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), ii) Tecido de carbono e iii) Aço inoxidável. Sob estes ânodos foram depositadas suspensões da cianobactéria *Synechococcus* sp., as quais foram mantidas em condições luminosas de 4000 lux seguida por condições sem luz, em ciclos de 12 em 12 horas, com acompanhamento da evolução da tensão gerada por um período de 5 dias. Foi desenvolvida célula em multicanais buscando facilitar a análise comparativa através de medição simultânea, sendo esta realizada por dispositivo remoto. Como cátodo foram utilizados eletrodos de platina suportada em carbono para todas as configurações estudadas. Os organismos fotossintetizantes foram depositados em biofilme sobre os ânodos e imersos em meio de cultivo líquido BG11, o ambiente desenvolvido no dispositivo se mostrou viável para crescimento celular. Toda a análise foi realizada através de resultados experimentais, obtendo valores de tensão normalizados em função de densidade de potência. Os valores de densidade de potência máxima obtidos foram iguais a $7,31 \times 10^{-2}$ mW/m², $6,86 \times 10^{-2}$ mW/m² e $6,39 \times 10^{-2}$ mW/m², para as células biofotovoltaicas com ânodo de vidro revestido por FTO, ânodo de tecido de carbono e ânodo de aço inox, respectivamente. Assim, o ânodo em vidro revestido por FTO se mostrou o mais vantajoso por exibir maiores valores de tensão e conseqüentemente de densidade de potência.

Palavras-chave: Biofotovoltaica. *Synechococcus* sp.. Vidro revestido em Óxido de Estanho dopado com Flúor. Tecido de Carbono. Aço Inoxidável.

ABSTRACT

The present work aims to develop a comparative analysis of the energy levels generated by a Biophotovoltaic Cell utilizing the cyanobacteria *Synechococcus* sp. This technology is based on luminous to electric energy conversion, using photosynthetic organisms as catalysts. This study compares the efficiency in production of energy using three different anodes: i) glass coated in Fluorine-doped Tin Oxide (FTO), ii) Carbon cloth and iii) Stainless steel. *Synechococcus* sp. cultures were placed over the anodes, and maintained in luminous conditions of 4000 lux followed by dark conditions on 12 hours cycles, the evolution of the voltage produced was monitored for a period of 5 days. A multichannel device was developed aiming to facilitate a comparative analysis through the simultaneous evaluation, made remote device. Carbon-supported platinum fabric was used as cathode for all anodes configuration. The cyanobacteria cultivate was deposited in biofilm style over the anodes using BG11 as medium, the environment developed in the device was viable for cell growth. All the analysis was performed through experimental results, obtaining voltage values later normalized by power density standards. A comparative analysis was performed, resulting in power density values of $7,31 \times 10^{-2}$ mW/m² for Glass coated in FTO anode, $6,86 \times 10^{-2}$ mW/m² for Carbon Cloth anode and $6,39 \times 10^{-2}$ mW/m² for Stainless Steel anode, which indicated the FTO coated glass anode as the most favorable for exhibiting higher voltage values and, therefore, higher power density values.

Keywords: Biophotovoltaic. *Synechococcus* sp .. Glass coated in Fluorine-doped Tin Oxide. Carbon Cloth. Stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de artigos mencionando “ <i>Photosynthetic Microbial Fuel Cell</i> ” ou sinônimos obtidos da database do site Web of Science em fevereiro de 2018. Fonte: CHANDRA et al., 2019.....	19
Figura 2 – Esquema de funcionamento da Célula Biofotovoltaica. Fonte: Autor	21
Figura 3 – (a) Esquema de construção do dispositivo em multicanais utilizado no trabalho e (b) Foto ilustrativa do dispositivo em funcionamento. Fonte: Autor	27
Figura 4 – (a) Interface do software de medição e (b) Foto ilustrativa do dispositivo desenvolvido pelo RexLab para obtenção dos valores experimentais Fonte: Autor.....	30
Figura 5– Comparação entre as tensões (mV) geradas quando se utilizaram os ânodos em vidro revestido por FTO (azul), tecido de carbono (laranja) e aço inoxidável (verde). Os intervalos não iluminados são apresentados com fundo cinza.	31
Figura 6 – Comparativo de tensões obtidas para as Células 1 (azul), 2 (alaranjado) e 3 (cinza).	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da Solução Estoque 1.....	24
Tabela 2 – Composição da Solução Estoque 2.....	24
Tabela 3 – Composição da Solução Estoque 3.....	24
Tabela 4 – Composição de Solução Estoque 4 (Metais traços)	24
Tabela 5 – Quantidade utilizada das soluções estoques para combinação do meio para uso imediato.....	25
Tabela 6 – Descrição dos materiais utilizados nos eletrodos e condições de crescimento das quatro câmaras estudadas	26
Tabela 7 – Dados médios de tensão por período (Claro/Escuro)	32
Tabela 8 – Dosagem de clorofila inicial e final nas células biofotovoltaicas.	33
Tabela 9 – Dados médios de tensão por período (Claro/Escuro)	35
Tabela 10 – Normalização dos valores de tensão em termos de potência por área para os valores comparativos de ânodos, obtidos na primeira etapa de medições.	36
Tabela 11 – Normalização dos valores de tensão em termos de potência por área para ânodo em vidro revestido por FTO, obtidos na segunda etapa de medições.....	36
Tabela 12 – Dados de densidade de potência em valores de mW/m^2 obtidos de estudos mais significativos na literatura relativa à MFCs e BPVs, ordenados de maior para menor potência.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	16
3	ENERGIA BIOFOTOVOLTAICA	16
3.1	Histórico	17
3.2	O processo de Fotossíntese.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1	Cultivo e preparação da <i>Synechococcus</i> sp.	25
4.2	Determinação da concentração de clorofila	25
4.3	Montagem do dispositivo biofotovoltaico.....	26
4.1	Discussão.....	27
4.2	Obtenção de dados.....	29
5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	31
5.1	Primeira Etapa - Análise comparativa entre ânodos	31
5.2	Segunda Etapa – Análise de Ânodo em vidro revestido por FTO	33
5.3	Obtenção de valores de Potência.....	35
6	CONCLUSÕES	40
7	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial resulta em crescimento da demanda por energia elétrica. Cresce também a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia, visto que a geração através de fontes não renováveis libera grandes quantidades de gases de efeito estufa e traz potenciais danos tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana.

Aliado à outras possíveis alternativas, o sol vem se consolidando como fonte de energia renovável, as razões para isso são evidentes pois através dele cerca de 885 milhões de Terawatt-hora (TWh) de energia atingem a superfície da Terra em um ano (*Solar energy perspectives*, 2011). Atualmente a tecnologia mais comum de conversão de energia solar em energia elétrica são as Células Fotovoltaicas. Estas utilizam materiais semicondutores para gerar energia elétrica, sendo o silício o material mais utilizado, e se baseiam no efeito fotovoltaico. Este efeito é observado quando uma célula fotovoltaica é colocada sob a ação de luz solar. Os fótons se chocam com os elétrons da rede cristalina do material, fornecendo-lhes energia e tornando-os excitados. Se a energia do fóton for maior do que a que mantém os elétrons presos aos átomos, o efeito fotovoltaico ocorrerá, gerando tensão ou corrente elétrica.

Embora esta seja uma forma de geração de energia já bem estabelecida, atualmente a maior busca no desenvolvimento da energia solar é encontrar maneiras de aumentar a eficiência das células fotovoltaicas e diminuir seu custo, de forma a alavancar a já crescente expansão da tecnologia. As células biofotovoltaicas surgem como uma alternativa de configuração para conversão de energia solar em energia elétrica utilizando de uma abordagem biológica de baixo custo.

Este estudo teve como objetivo comparar a eficiência na produção de energia, através do processo de fotossíntese realizado pela cianobacteria *Synechococcus* sp., utilizando células biofotovoltaicas, cujos ânodos foram constituídos de i) vidro revestido em Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), ii) Tecido de carbono e iii) Aço inoxidável.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a produção de energia de células biofotovoltaicas como alternativa de baixo custo para a conversão de energia luminosa em energia elétrica. Esta análise foi feita através da medição de valores de tensão da resposta da cianobactéria *Synechococcus sp.* em condições com e sem presença de luz, além de análise comparativa dos valores de tensão obtidos através de configuração de células biofotovoltaicas utilizando três materiais anódicos, i) vidro revestido óxido de estanho dopado com flúor (tratado de forma simplificada por FTO – Fluor-doped Tin Oxide), ii) Tecido de Carbono, e iii) Aço Inox. Os valores de tensão de obtidos são posteriormente normalizados em valores de densidade de potência (mW/m^2) por área e comparados com valores de literatura em células combustíveis microbianas (MFCs) e células biofotovoltaicas (BPVs).

3 ENERGIA BIOFOTOVOLTAICA

Atualmente buscam-se maneiras de gerar energia de forma mais eficiente, inteligente e ambientalmente responsáveis. Esta busca tem objetivo de diminuir potencialmente a utilização de fontes de energia não renováveis como os combustíveis fósseis tradicionais que, além de finitos, são um dos principais contribuintes para a geração de gases do efeito de estufa (IEA, 2010).

Uma ótima alternativa são as tecnologias desenvolvidas para aproveitar a energia provinda do sol, que age como fonte energética para quase toda a vida na Terra. O aproveitamento dessa energia vem sendo um dos maiores desafios tecnológicos da comunidade científica pelos últimos anos. A forma mais difundida de aproveitamento são as células solares baseadas no efeito fotovoltaico, descrito por Becquerel (1839), onde a luz solar induz a liberação de elétrons em um material semicondutor, como o silício, criando assim uma diferença de potencial que pode ser aproveitada como fonte de energia elétrica. A utilização de Células Fotovoltaicas já é bem estabelecida e utilizada em escala comercial, porém ainda é uma tecnologia de alto custo e carece de desenvolvimento de técnicas de menor valor.

Apesar de ainda apresentarem baixa eficiência de conversão, as células biofotovoltaicas surgem como uma alternativa de baixo custo para a geração solar. Atualmente as eficiências de conversão de energia para sistemas biofotovoltaicos ainda se mostram baixas, por isso é necessário desenvolvimento científico que busque aumentar sua eficiência de geração, tornando assim comercialmente viável.

3.1 Histórico

Por meio das células biofotovoltaicas busca-se aproveitar as vantagens das abordagens biológica e sintética, desenvolvendo uma tecnologia com características de altas eficiências de conversão de energia dos sistemas sintéticos, mas ainda assim mantendo os méritos de uma abordagem biológica de baixo custo. O objetivo desta tecnologia é utilizar os processos executados por organismos fotossintetizantes, como plantas e cianobactérias. Células vivas agem como doadores de elétrons que são captados por materiais condutores ou semicondutores e conduzidos por dispositivos que permitam a utilização de energia elétrica. Além do fator baixo custo, um grande benefício é a possibilidade de geração durante períodos sem luz, visto que mesmo sem luz direta incidente, células vivas continuam desenvolvendo reações passíveis de liberação de elétrons.

Dentro do contexto de abordagens renováveis para produção de eletricidade, diversas tecnologias foram desenvolvidas. Dois métodos de geração estão diretamente relacionados às Células Biofotovoltaicas (do inglês *Biophotovoltaics Cells*, ou BPVs), são estes as Células Fotovoltaicas (do inglês *Photovoltaics Cells*, ou PVs) que utilizam a luz solar para gerar energia através do efeito fotovoltaico e as Células Combustíveis (do inglês *Fuel Cells*, ou FCs). Ambas podem ser empregadas para gerar eletricidade de forma mais eficiente a partir de fontes de energia tradicionais remanescentes e sem produção de gás de efeito estufa (BOMBELLI et al., 2011).

Apesar das PVs apresentarem altas eficiências de conversão de energia, obtendo valores de até 46% em laboratório (PINHO; GALDINO, 2013) e por volta de 19% em células comerciais de silício, esta ainda é uma tecnologia de alto custo, o que pode inviabilizar sua aplicação. Já no caso das FCs, onde a geração de energia é baseada em reações de oxirredução, costuma ser necessária a utilização de combustíveis de alta pureza e catalisadores baseados em metais preciosos, encarecendo a geração, apesar dos também altos valores de eficiência em conversão de energia. Observa-se que os altos custos se mostram como principais obstáculos para a implementação destas tecnologias, principalmente quando se trata de geração em grande escala.

A forma mais simples de se aproveitar a energia provida pelo sol está demonstrada na natureza, através do processo de fotossíntese. Segundo Bernardes (1987), a eficiência fotossintética das plantas é baixa, não atingindo 1% na maioria das espécies, apesar disso, estima-se que os organismos fotossintéticos podem converter ao menos dez vezes mais energia

por ano do que o consumo atual de energia humana. A partir da observação dos processos fotossintetizantes naturais foram desenvolvidas técnicas que buscam emular este processo de forma sintética para a produção de energia.

Ao introduzir organismos fotossintetizantes às FCs deu-se origem às células combustíveis microbianas (do inglês *Microbial Fuel Cells*, ou MFCs) (LOGAN, 2009). Esses dispositivos bioeletroquímicos podem funcionar à temperatura ambiente, consumir compostos orgânicos (incluindo resíduos biológicos) como combustível, e catalisar o processo de oxidação de combustível usando organismos microbianos, que são relativamente baratos (BOMBELLI et al., 2011). Em 1964 foi relatado o primeiro exemplo de interações elétricas dependentes de luz entre um eletrodo e células vivas fotossintetizantes da espécie púrpura não sulfurosa (PNS) *Rhodospirillum rubrum*, este dispositivo se destaca como uma primeira geração de MFCs e gerou um potencial de deslocamento de 0,6 V na direção catódica (BERK; CANFIELD, 1964).

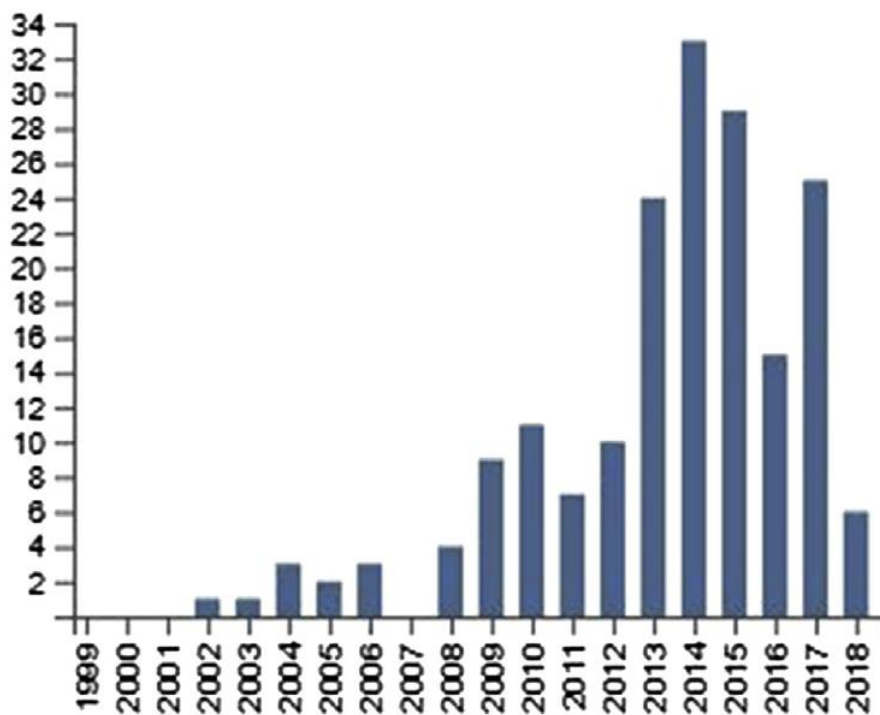
Através de desenvolvimentos mais recentes se tornou possível operar MFCs como células solares, integrando componentes biológicos fotossintetizantes no aparato eletroquímico, estabelecendo assim uma nova geração de células solares, as Células Biofotovoltaicas (BPVs) (ROSENBAUM; HE; ANGENENT, 2010). As BPVs se comportam de forma semelhante às MFCs embora a conversão energética da primeira se dê através dos processos fotossintéticos dos organismos, enquanto na segunda trata-se de metabolização de combustíveis orgânicos (MALIK et al., 2009).

As BPVs são células solares biológicas que geram eletricidade a partir da atividade fotossintética de microrganismos vivos, como plantas e cianobactérias. Ao incidir sobre os organismos, a luz desencadeia uma série de reações que dividem a água em prótons (íons de hidrogênio H^+), oxigênio (O_2), e elétrons; estes são os elementos principais para conversão de dióxido de carbono e materiais inorgânicos nas proteínas e carboidratos necessários para o crescimento dos organismos. O funcionamento da célula biofotovoltaica se baseia em utilizar a separação de cargas da água para gerar energia. A configuração mais comum é através do posicionamento do microrganismo fotossintetizante em contato com um ânodo disposto em câmara separada do cátodo por membrana permissiva de prótons. Os elétrons gerados na fotossíntese seriam capturados pelo ânodo, encaminhados para circuito externo que o direcionariam ao cátodo, nessa etapa seriam novamente recombinados à prótons e oxigênio para formar água. Esta corrente de elétrons pelo circuito externo é a responsável pela geração de energia.

Segundo o site Web of Science (WoS) os primeiros registros da tecnologia são de 2002, utilizando inicialmente o termo *Photosynthetic Microbial Fuel Cell*, Células

Combustíveis Microbianas Fotossintéticas, em uma tradução direta. As pesquisas iniciais na área foram utilizando as espécies de cianobactérias *Synechocystis* e *Anabaena* e documentavam o incremento nos valores de potência das células na presença de luz e diminuição no escuro (CHANDRA et al., 2019). Na Figura 1, obtida de pesquisa pelo termo “*Photosynthetic Microbial Fuel Cell*” no WoS, é possível uma análise visual do crescimento no número de publicações utilizando o termo ou seus sinônimos.

Figura 1 – Número de artigos mencionando “*Photosynthetic Microbial Fuel Cell*” ou sinônimos obtidos da database do site Web of Science em fevereiro de 2018. Fonte: CHANDRA et al., 2019



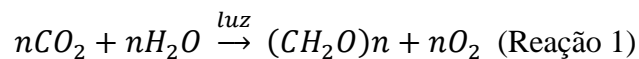
Houve crescimento de publicações científicas com a utilização deste termo em 2013, alcançando pico em 2014 com 34 publicações. Apesar da menor frequência do termo demonstrada no gráfico nos anos de 2016 e 2018, estima-se ainda alto e crescente número de publicações relacionados ao tema, pois estudo de células biofotovoltaicas ganha cada vez mais atenção de centros de pesquisa em energia, devido às diversas aplicações que a tecnologia permite (CHANDRA et al., 2019), além da extensa gama de variações que podem ser feitas em sua configuração, incluindo diferentes espécies que podem ser estudadas, diversos materiais para eletrodos, e parâmetros ambientais que podem produzir uma resposta diferente na

produção de eletricidade. Porém a diversidade de configuração permite a utilização de diferentes termos não incluídos no desenvolvimento do gráfico acima.

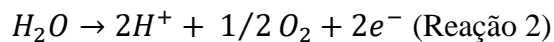
Os próximos passos da tecnologia são o aumento da eficiência de conversão, e futuro desenvolvimento de processos de larga escala, possibilitando sua utilização a nível de usinas ou em configurações de geração distribuída, a nível comercial ou doméstico. Além disso uma compreensão profunda do transporte de elétrons precisa ser estudada para tornar o processo mais eficiente.

3.2 O processo de Fotossíntese

O funcionamento das células biofotovoltaicas se baseia no processo de fotossíntese. Este processo é utilizado por organismos fotossintetizantes, como plantas, algas e cianobactérias, e é capaz de converter a energia luminosa do sol em energia química, ou seja, síntese de biomassa. Este processo é realizado por um conjunto de complexos proteicos que coordenam as tarefas de absorção e transdução de energia, separação de cargas, transporte de elétrons e reações de oxidação e redução (FELIPE; FACCHINI, 2017). Neste processo água e dióxido de carbono são convertidos em oxigênio (O_2) e carboidrato $[(CH_2O)_n]$, que no período não iluminado pode ser utilizado através da respiração para a produção de energia (CAMPBELL, 2000). A reação geral da fotossíntese pode ser descrita como a seguir:



Este processo ocorre em duas etapas, sendo a primeira delas a oxidação da molécula de água, com produção de O_2 , prótons e elétrons, conforme descrita a seguir:

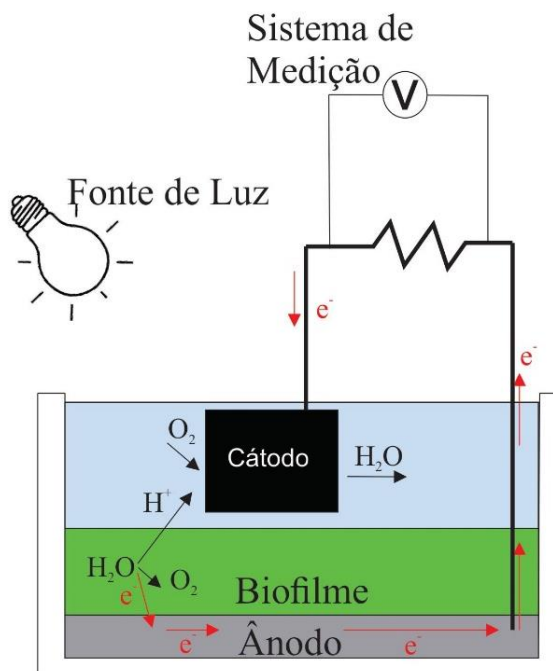


Neste processo dependente de luz o receptor final dos elétrons é o nucleotídeo nicotinamida adenina fostato ($NADP^+$), o qual é reduzido a $NADPH$ e o O_2 é liberado. As reações lumínicas da fotossíntese, também chamadas de fase clara, ocorrem quando o organismo fotossintetizante está iluminado, nessa etapa os pigmentos fotossintéticos absorvem a energia solar e transformam água em oxigênio, além de fosforilar ADP para produzir ATP

(Trifosfato de adenosina) portador de energia química e NADPH. Tanto o ATP quanto o NADPH produzido na fase clara são utilizados para síntese redutiva dos carboidratos na fase escura, a segunda etapa do processo. A fase escura ocorre tanto em ambiente iluminado quanto escuro (GONZÁLEZ, [s.d.]). Nesta fase ATP e a NADPH realizam o processo de fixação da molécula de carbono a partir do Ciclo de Calvin, processo químico complexo que fixa moléculas de CO_2 convertendo-as em moléculas de glicose, que são convertidas em energia para o organismo. Ambas as fases foram analisadas durante este trabalho, já que mesmo durante a fase escura é possível obter potencial de geração de energia nas células biofotovoltaicas.

A fotossíntese permite a geração de energia pois durante este processo estes organismos liberam elétrons que são encaminhados para fora do organismo celular. Processos biofotovoltaicos utilizam a liberação destes elétrons para a produção de uma corrente elétrica e por sua vez uma diferença de potencial entre dois eletrodos. A eficiência do processo é interligada diretamente a capacidade fotossintética das algas e cianobactérias, do meio participante do processo químico e da capacidade dos eletrodos em absorverem estes elétrons (NG et al., 2014). A nível de funcionamento da Célula Biofotovoltaica, o processo químico de maior importância é a separação da molécula de água H_2O em prótons (H^+) e oxigênio (O_2), conforme descrita na Reação 2. Este processo é ilustrado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 – Esquema de funcionamento da Célula Biofotovoltaica. Fonte: Autor



Embora os mecanismos exatos envolvidos na geração de corrente elétrica microbiana continuem obscuros, muito trabalho centrou-se na otimização dos materiais de eletrodos utilizados em sistemas sem mediadores (LOGAN et al., 2007; LOVLEY; NEVIN, 2011). O material ideal a ser utilizado como ânodo deveria ter as seguintes características de baixo custo, alta biocompatibilidade e, ao mesmo tempo, possibilitar alta taxa de transferência de elétrons, favorecendo elevadas eficiências e densidade de potência (QIAO; BAO; LI, 2010).

Assim, visando permitir uma elevada interação microbiana com o eletrodo, os pesquisadores têm se concentrado em duas estratégias principais: revestir a superfície do material do eletrodo com mediadores de elétrons artificiais (por exemplo, Mn^{4+} , Fe^{3+} , vermelho neutro, antraquinona-2,6-dissulfonato) ou polímeros condutores (por exemplo, polipirrol, polianilina, polietilenoimina). Furukawa et al. (2006) demonstrou que ânodos de tecido de carbono produziam mais potência quando revestidos com polianilina, enquanto melhor desempenho e respostas têm sido reportados para o crescimento de biofilmes sobre fibras de carbono revestido com polietilenoimina (YONGJIN et al., 2009). Entretanto, Thorne et al. (2011) mostrou que ânodos de vidro e cerâmica revestidos por óxido de estanho dopado flúor (FTO) superaram significativamente todos os ânodos de carbono testados, em termos de densidade de potência.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O método escolhido foi baseado na literatura existente, unindo pontos de interesse de diversos trabalhos, com destaque para BOMBELLI *et al.* (2012), utilizado como referência para a configuração e operação do modelo deste estudo. Como base do dispositivo foi utilizada câmara de acrílico dividida em canais com o auxílio de lâminas de vidro. Desta forma foi possível a separação das condições que se busca estudar, facilitando a comparação entre ânodos sob mesma condição de luz e possibilitando a medição simultânea dos valores de tensão. Como citado anteriormente, os ânodos escolhidos foram vidro revestido em Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), Tecido de Carbono e Aço Inox, os materiais foram dispostos de forma subsequente no fundo das câmaras do dispositivo. Os materiais anódicos, responsáveis por capturar os elétrons gerados pelos processos bioquímicos ocorrentes no biofilme, são conectados através de fios de cobre revestidos aos resistores de 1 mega Ohm, a escolha do resistor se deu com base na literatura (BOMBELLI *et al.*, 2012). O segundo terminal do resistor é conectado novamente por fio de cobre ao material catódico, fibra de carbono revestida por platina nas dimensões de 2x2 cm. O detalhamento dos materiais utilizados é descrito na Tabela 6.

Sobre os materiais anódicos é depositado o biofilme, composto por células da cianobactéria *Synechococcus* sp. e meio de cultivo (BG11). Para desenvolvimento do biofilme estabeleceu-se cultivo inicial, as células utilizadas foram obtidas do próprio laboratório PROBBIOTEC, onde os testes foram executados. Estas foram inoculadas em meio líquido, utilizou-se BG11 como meio de cultivo, preparado segundo ALLEN, (1968). Este meio é de uso comum no cultivo de cianobactérias. O meio é preparado inicialmente em soluções estoque, com concentração 100:1, que são armazenadas em frascos plásticos e levadas para o freezer, onde permanecem congeladas até o momento de uso. A partir das soluções estoque é preparado o meio concentrado que, quando diluído em água deionizada, compõe o meio para uso imediato (JACINAVICIUS *et al.*, 2013). As composições de soluções estoques são descritas nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.

Tabela 1 – Composição da Solução Estoque 1

Nutrientes	Quantidade (g/L)
Na ₂ Mg EDTA	0,1
Citrato férrico amoniacal	0,6
Ácido Cítrico . 1 H ₂ O	0,6
CaCl ₂ . H ₂ O	3,6

Tabela 2 – Composição da Solução Estoque 2

Nutrientes	Quantidade (g/L)
MgSO ₄	7,5

Tabela 3 – Composição da Solução Estoque 3

Nutrientes	Quantidade (g/L)
K ₂ HPO ₄ . 3 H ₂ O	4,0

Tabela 4 – Composição de Solução Estoque 4 (Metais traços)

Nutrientes	Quantidade (g/L)
H ₃ BO ₃	2,86
MnCl ₂ . 4H ₂ O	1,81
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	0,222
CuSO ₄ . 5H ₂ O	0,079
COCl ₂ . 6H ₂ O	0,050
NaMoO ₄ . 2H ₂ O	0,391
Ou MoO ₄ (85%)	0,018

Para uso imediato do meio, as soluções estoques são combinadas nas seguintes proporções:

Tabela 5 – Quantidade utilizada das soluções estoques para combinação do meio para uso imediato

Solução Estoque	Quantidade por litro de meio
Solução 1	10 ml
Solução 2	10 ml
Solução 3	10 ml
Na ₂ CO ₃	0,02 g
Solução 4	1.0 ml
NaNO ₃	1.5 g

Após combinadas, o pH do meio obtido é de 7,5, em seguida o meio é autoclavado e após resfriamento pode ser utilizado para cultivo de cianobactérias.

4.1 Cultivo e preparação da *Synechococcus* sp.

Para o cultivo inicial da *Synechococcus* sp. foi utilizado frasco Erlenmeyer de 500 ml contendo 300 ml de meio BG11, onde as células foram inoculadas conforme descrito por Jacinavicius *et al.*, 2013. O frasco inoculado foi mantido sob iluminação artificial por pelo menos uma semana, ou até que a concentração de clorofila fosse igual a 20 µg/ml. Após este período, uma alíquota de 50 mL de suspensão de cianobactéria do pré-cultivo foi centrifugada por 10 minutos a 3000 rpm. O sobrenadante descartado e o sedimento celular foi ressuspenso em 10 mL de meio BG11. Durante o período de estudo, as células foram mantidas em ciclo claro/escuro de 12/12 horas, sendo o período claro iniciado das 6 horas e finalizado às 18 horas. A fonte de luz é provida de lâmpada LED de 4 W, medindo 4000 lux na superfície do dispositivo, este valor é obtido através de luxímetro digital.

4.2 Determinação da concentração de clorofila

Com o objetivo de avaliar o crescimento da cianobactéria e normalizar a quantidade de células inicialmente inoculada para a realização dos experimentos, foram feitas as determinações da concentração de clorofila durante o pré-cultivo, inicial e final de cada experimento. A determinação de clorofila foi feita, utilizando acetona 80% (v/v) conforme descrito por Sumanta e Haque (2014).

4.3 Montagem do dispositivo biofotovoltaico

Para a montagem 2 mL de suspensão concentrada de células, contendo 100 µg/mL de clorofila, foram inoculadas diretamente no dispositivo sobre os materiais anódicos. Sobre as células foram adicionados 10 mL de meio BG11 esterilizado, volume suficiente para submergir os cátodos em contato com a superfície líquida a distância de 0,4 cm da superfície anódica (submersa).

Durante o período de estudo foi mantido o fornecimento de luz em mesmo período da fase de pré-cultivo, além de mesma intensidade luminosa – 4000 lux na superfície do dispositivo.

As câmaras foram conectadas ao resistor, e também ao sistema de medição. Durante o experimento procura-se manter as células mais isoladas possível do ambiente externo. A temperatura do ambiente não foi controlada, ficando suscetível às variações externas (de 23 a 28°C). Esta etapa comparativa durou 5 dias, sem troca ou adição de meio BG11 ao sistema. Desta forma foi possível acompanhar a diferença de potencial produzido nas três câmaras do dispositivo pelas três diferentes possibilidades de ânodos.

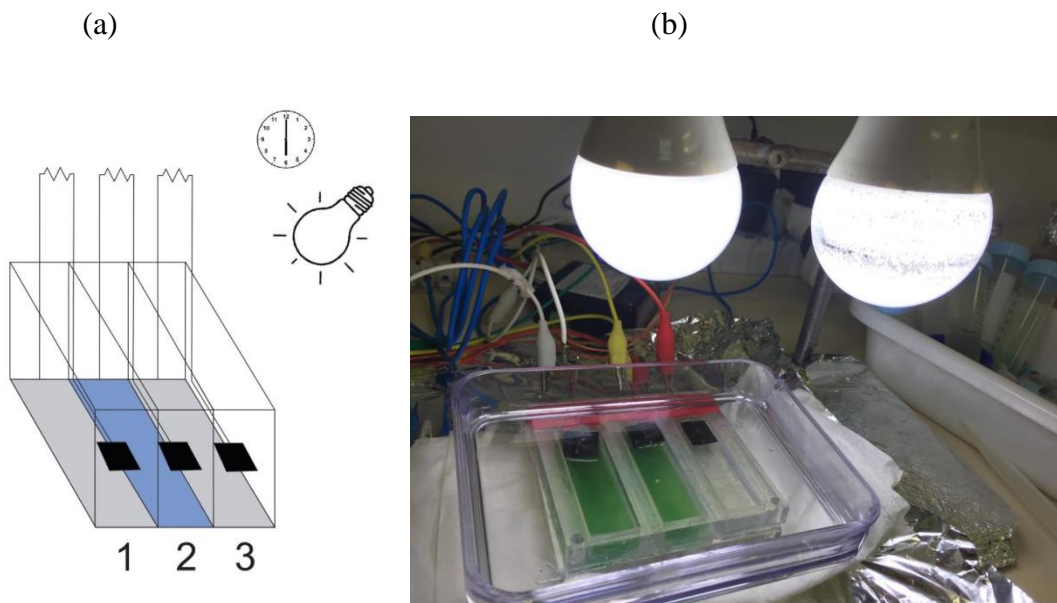
Tabela 6 – Descrição dos materiais utilizados nos eletrodos e condições de crescimento das quatro câmaras estudadas

Célula	Ânodo	Cátodo
1	Vidro revestido com FTO (TECINSTRO – Índia); 14 cm ² (2x7)	Tecido de carbono (AvCarb™) com deposição de 0,5 mg/cm ² de platina; área 4 cm ²
2	Tecido de Carbono (AvCarb™); 14 cm ² (2x7)	Tecido de carbono(AvCarb™) com deposição de 0,5 mg/cm ² de platina; área 4 cm ²
3	Aço Inox (AISI 304 – 0,5 mm espessura); 14 cm ² (2x7)	Tecido de carbono (AvCarb™) com deposição de 0,5 mg/cm ² de platina; área 4 cm ²

Ao final do período foram feitas determinações do conteúdo de clorofila total de células aderidas aos ânodos através de ressuspensão de células, visando avaliar se houve crescimento da cianobactéria ao longo do período de incubação.

A configuração do dispositivo gerador de energia é representada na Figura 3 a e b:

Figura 3 – (a) Esquema de construção do dispositivo em multicanais utilizado no trabalho e (b) Foto ilustrativa do dispositivo em funcionamento. Fonte: Autor



Após a primeira etapa de medição foi possível escolher o ânodo que se mostrou mais vantajoso através dos valores de clorofila obtidos por ressuspensão de células aderidas aos materiais, e análise de valores de tensão obtidos durante o período de medição. O material anódico escolhido foi vidro revestido por FTO, conforme dados discutidos Seção 5 – Resultados Experimentais. A partir desta escolha o experimento foi repetido com a utilização de triplicatas da configuração com este ânodo. Esta nova etapa de obtenção de resultados seguiu os mesmos parâmetros de tempo e fornecimento de luz da etapa anterior.

4.1 Discussão

Buscando escolher materiais anódicos eficientes para a condução de elétrons, foram escolhidos vidro revestido em Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), tecido de carbono e aço inoxidável. O material ideal seria aquele que permite uma alta aderência biológica em sua

superfície e alta taxa de condução dos elétrons, favorecendo uma conversão eficiente de energia com baixo custo (QIAO; BAO; LI, 2010), mantendo assim o objetivo de desenvolver uma tecnologia de conversão de energia solar mais economicamente viável.

A escolha do ânodo de tecido de carbono se dá pelo seu amplo uso em MFCs (MALIK et al., 2009; YANG et al., 2017; YONGJIN et al., 2009), este é um ânodo popular nesse sistema com ou sem revestimento de polímero condutivo. Uma de suas características de interesse é a alta aderência de colônias de organismos em sua superfície, por possuir interposição de fibras que facilitam esta deposição. Outro ponto de destaque é o baixo custo.

Já o vidro revestido por Óxido de Estanho dopado com Flúor, aqui tratado como FTO, vem sendo um material com utilização ascendente na operação de células biofotovoltaicas (BOMBELLI et al., 2012), trata-se de material condutor utilizado para a coleta dos elétrons disponibilizados pelo componente orgânico. Além disso, foi demonstrado que a utilização de vidro ou cerâmica revestido por FTO em BPVs pode ter a capacidade de exceder a densidade de potência gerada em ânodos de carbono, demonstrando ser um facilitador da produção de energia, além da vantagem da transparência do material, permitindo passagem de luz. Porém este material apresenta a desvantagem de possuir valor significativamente mais alto que o tecido de carbono.

A escolha do aço inox também teve base na literatura existente (BOMBELLI et al., 2012; DE CAPRARIIS et al., 2014; MCCORMICK et al., 2011). Apesar de não possuir alta capacidade de condução de elétrons ele se destaca pela alta resistência à processos de oxidação, desta forma se garante que não serão formados compostos tóxicos ou inibitivos ao crescimento das algas. Além disso a superfície do aço inox utilizado foi escovada, criando ranhuras, com o objetivo de facilitar a aderência de colônias de organismos.

De forma a manter parâmetros similares, as superfícies submersas utilizadas foram tiras de tecido de carbono, lâminas de FTO e fitas de aço inox nas dimensões de 7 x 2 cm. A escolha da pequena área dos eletrodo se deu pois estudos de MFCs mostram que a densidade de potência não está correlacionada linearmente com a área de superfície do eletrodo, mas sim diminui com o aumento da área de superfície do eletrodo (DEWAN; BEYENAL; LEWANDOWSKI, 2008). A utilização de células de menor tamanho em série ou paralelo é capaz de produzir mais energia do que a utilização de um único dispositivo de maior área.

Uma desvantagem importante do uso de tecido de carbono é que estes são materiais escuros e densos, e a luz pode penetrar apenas na primeira camada de qualquer biofilme que cresce em sua superfície. Como resultado, a maior parte da área superficial interna é perdida. Além disso, não há muitos estudos sobre o crescimento de biofilmes de algas ou cianobactérias

diretamente em materiais de tecido de carbono, então não se sabe se microrganismos fotossintéticos formam biofilmes saudáveis nesses materiais.

Sobre os ânodos é depositado o biofilme, camada orgânica responsável pela geração de elétrons, composto por meio líquido de cultivo e células em crescimento. No biofilme ocorre a fotossíntese, e os elétrons gerados são capturados pelo ânodo depositado no fundo das câmaras. Aos ânodos são conectados fios de cobre revestidos que agirão direcionando os elétrons aos resistores, conectado à um sistema de medição, e em seguida ao material catódico escolhido. Parte do fio de cobre é submerso junto ao ânodo, o que pode gerar processos de oxidação que podem se tornar tóxicos ao crescimento da cianobactéria. Com base nos valores de aumento de clorofila analisados, este processo não se mostrou impeditivo ao crescimento.

Neste dispositivo foram utilizadas cianobactérias do gênero *Synechococcus* sp. Esta espécie de cianobactéria é de uso comum na área de MFCs e BPVs, existe uma grande quantidade de publicações de projetos e análises utilizando a espécie em questão (MCCORMICK et al., 2011; NG et al., 2014; TSUJIMURA et al., 2001; YAGISHITA et al., 1997; YAGISHITA; HORIGOME; TANAKA, 1993). Destaca-se o trabalho de McCormick et al., 2011 no qual foi desenvolvido estudo comparativo entre os organismos *Chlorella Vulgaris* e *Synechococcus*, onde a última demonstrou maior produção de energia 2,4 vezes maior que a anterior, com pico de 10 mW/m²; além de maior proporção de células ligadas ao ânodo (82%), e maior densidade no biofilme.

Além do extenso uso na literatura existente, a escolha do microrganismo *Synechococcus* sp. foi facilitada pela disponibilidade da espécie no Laboratório de Microbiologia e Bioquímica Aplicadas a Processos Biotecnológicos (PROBBIOTEC) – UFSC/Araranguá, onde os estudos aqui descritos foram executados. Estes organismos foram isolados de projeto anterior, do programa CAPES, em determinação de diversidade filogenética em zonas mortas, o material orgânico deste estudo foi obtido na Lagoa da Conceição, em Florianópolis/SC. As células de *Synechococcus* isoladas não foram molecularmente caracterizadas, apenas morfológicamente.

4.2 Obtenção de dados

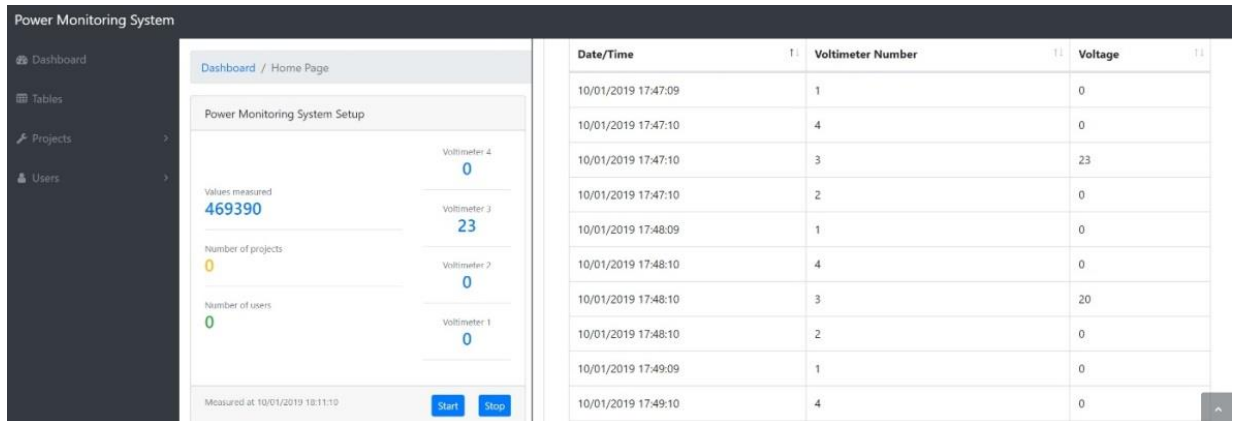
Para obtenção e armazenamento dos dados experimentais foi utilizado software desenvolvido pelo Laboratório de Experimentações Remotas (RExLab) – UFSC/Araranguá. O objetivo deste software é uma análise mais precisa e constante dos dados, sendo possível o

acompanhamento remoto do funcionamento da célula, com medições automáticas em intervalos de 1 minuto.

O software desenvolvido utilizando base em Arduino permite que a diferença de potencial entre os eletrodos seja medida através da conexão direta entre os terminais dos resistores de 1 M Ω conectados entre ânodo e cátodo. O dispositivo dispõe de voltímetro intrínseco capaz de acompanhar a tensão de cada uma das câmaras de forma simultânea. A interface pode ser conferida na Figura 4 a.

Figura 4 – (a) Interface do software de medição e (b) Foto ilustrativa do dispositivo desenvolvido pelo RexLab para obtenção dos valores experimentais Fonte: Autor

(a)



(b)

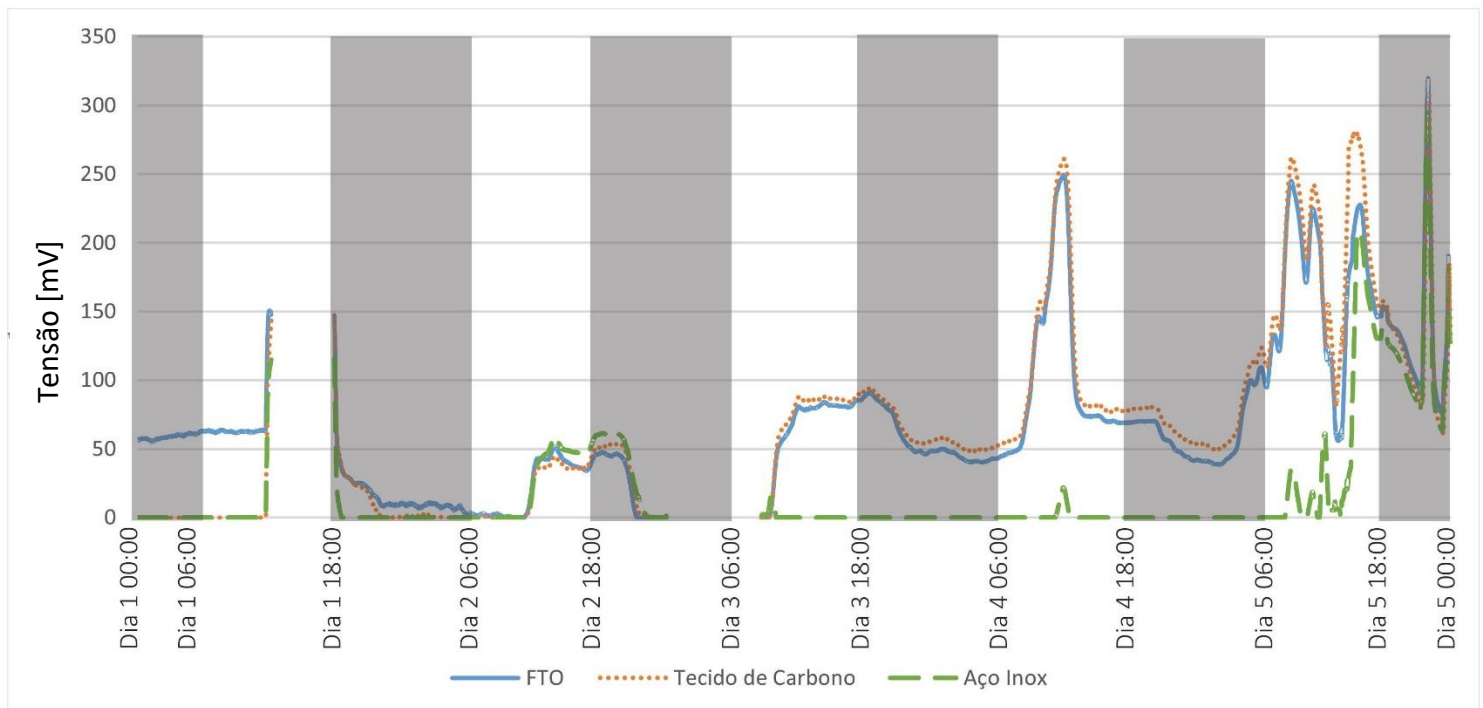


5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Primeira Etapa - Análise comparativa entre ânodos

Conforme descrito anteriormente, a primeira etapa de medição busca obter dados comparativos entre os ânodos estudados. O fator base de análise foram os valores de tensão obtidos pelo software de medição conectado ao dispositivo. Os respectivos gráficos de tensão são exibidos abaixo, a cor cinza foi utilizada para destacar os períodos escuros, ou seja, sem fornecimento de luz artificial.

Figura 5– Comparação entre as tensões (mV) geradas quando se utilizaram os ânodos em vidro revestido por FTO (azul), tecido de carbono (laranja) e aço inoxidável (verde). Os intervalos não iluminados são apresentados com fundo cinza.



As tensões geradas, utilizando-se os diferentes ânodos são apresentadas na Figura 5. Observa-se alguma instabilidade na aquisição de dados no período inicial dos experimentos. No entanto a partir das 18 hs do dia 1 foi possível acompanhar constantemente as três células, com aquisição de dados a cada 1 minuto. Visando avaliar o efeito da iluminação e mimetizar o funcionamento das células sob iluminação solar natural, as células foram submetidas a ciclos claros (4000 lux) e escuros (sem iluminação) de 12 horas cada um.

Dos gráficos obtidos é possível observar variações sincronizadas nas curvas de tensão, apesar da diferença entre valores obtidos. Também é possível observar que os pontos de pico ocorrem em períodos com fornecimento de luz, seguidos por quedas de tensão durante os períodos escuros. Enquanto no dia 1 a tensão, na transição do período claro para escuro decresce de aproximadamente 50 mV para 0 mV, no quarto dia observa-se que, para os ânodos de FTO e tecido de carbono, este decréscimo é de aproximadamente 90 mV para 50 mV. Em todos os ensaios observa-se que tanto a queda de tensão quanto seu aumento ocorrem de forma sincronizada para as três condições estudadas. Após os 5 dias de acompanhamento os valores de tensão obtidos se tornam menores, mais instáveis e menos responsivos ao fornecimento de luz. Na tabela 7 é apresentada a tensão média obtida durante cada período estudado:

Tabela 7 – Dados médios de tensão por período (Claro/Escuro)

Período (dia/hora)	Tensão média (mV)		
	FTO	Tecido de carbono	Inox
Dia 1 00:00 – 05:59	59 ± 2	0	0
Dia 1 06:00 – 17:59	69 ± 20	11 ± 29	9 ± 25
Dia 1 18:00 – 05:59	14 ± 11	8 ± 15	0 ± 4
Dia 2 06:00 – 17:59	22 ± 10	21 ± 9	26 ± 9
Dia 2 18:00 – 05:59	20 ± 21	25 ± 24	30 ± 27
Dia 3 06:00 – 17:59	67 ± 30	72 ± 33	1 ± 4
Dia 3 18:00 – 05:59	56 ± 17	62 ± 15	0
Dia 4 06:00 – 17:59	103 ± 74	112 ± 74	1 ± 6
Dia 4 18:00 – 05:59	59 ± 11	70 ± 10	0
Dia 5 06:00 – 17:59	162 ± 48	185 ± 50	56 ± 16
Dia 5 18:00 – 23:59	134 ± 52	126 ± 53	119 ± 50

No período inicial há geração de energia em níveis mais baixos. Neste período os valores de tensão são de 0 mV para os ânodos de tecido de carbono e aço inox, e valores de em média 63 mV para o ânodo em FTO. Após 12 horas de medição observa-se o primeiro pico de valores de tensão para os 3 ânodos, sendo 142 mV para FTO, 137 mV para tecido de carbono e 106 mV para aço inox. Este pico é sucedido por queda de geração por mais cerca de 12 horas, seguida de aumento de geração, mantendo números semelhantes, em torno de 50 mV, para os três ânodos estudados.

Após período de estabilização de geração, outro pico é observado após 84 horas de experimento, medindo valores de tensão 231, 251 e 10 mV para os ânodos 1, 2 e 3 respectivamente. Os seguintes picos ocorrem no último dia de medição, medindo valores de 245, 261, 34 mV, seguido de 228, 271 e 207 mV, e finalmente 320, 310, e 299 mV,

destacando-se por ser o único pico a ocorrer durante período sem fornecimento de luz, além de possuir os valores mais altos de geração. Os altos valores de tensão nas horas finais podem ser explicados por uma maior aderência de células ao ânodo, além da maior concentração de células no meio devido ao crescimento durante o período de 3 dias.

Ao final do período de aquisição dos dados (5 dias) foram determinadas as concentrações de clorofila em cada célula, visando avaliar indiretamente o crescimento da cianobactéria, supondo-se que quanto maior a concentração de clorofila maior o número de células presentes no meio. Na Tabela 8, são apresentados os valores iniciais e finais de clorofila em cada célula.

Tabela 8 – Dosagem de clorofila inicial e final nas células biofotovoltaicas.

Clorofila $\mu\text{g/mL}$		
Célula	Inicial	Final
FTO	0,31	4,70
TC	0,23	1,25
AI	0,28	3,29

FTO= Fluorine doped Tin Oxide, TC= Tecido de Carbono; AI= Aço Inoxidável.

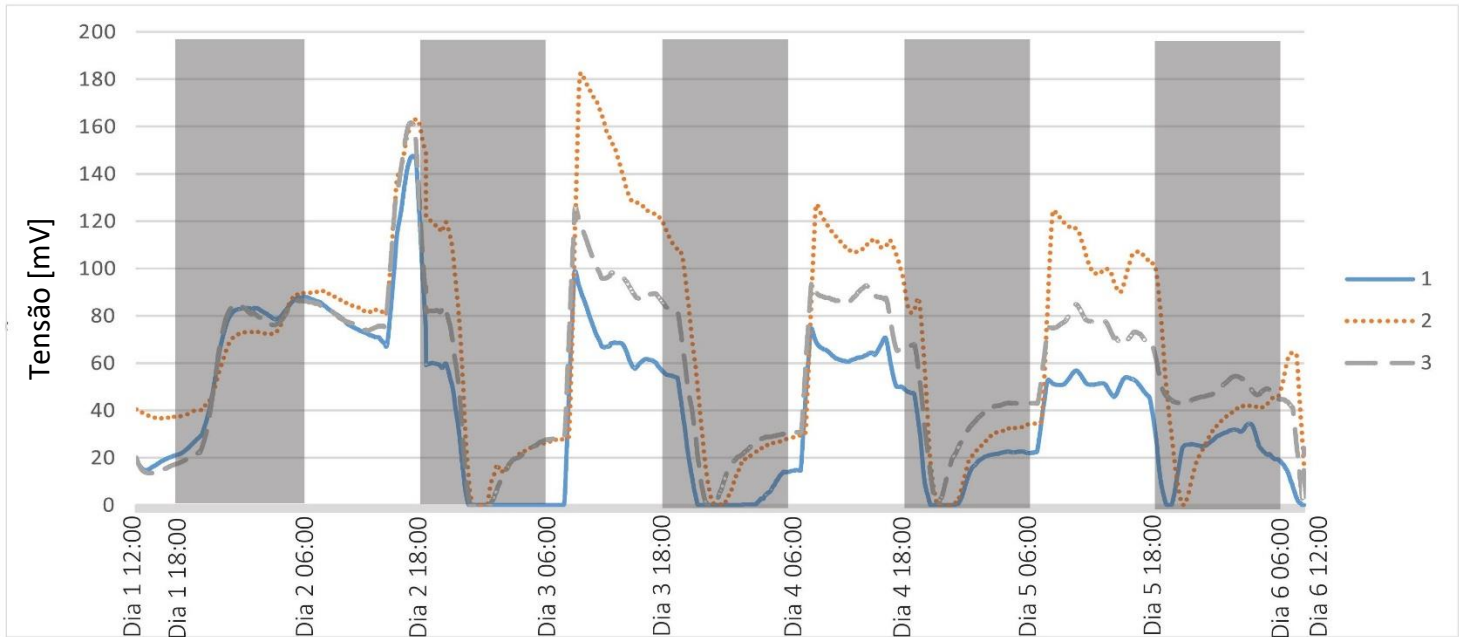
Os resultados apresentados na Tabela 8 sugerem que houve crescimento da *Synechococcus* sp. sobre todos os ânodos estudados. No entanto menor crescimento foi obtido sobre o tecido de carbono (TC). Conforme esperado, por ser um material escuro este não foi o mais favorável ao aproveitamento da energia luminosa para o crescimento celular. No entanto, este ânodo se mostra um bom captador de elétrons, além de estudos indicarem seus benefícios como facilitador do crescimento de células entre suas fibras (THORNE et al., 2011).

5.2 Segunda Etapa – Análise de Ânodo em vidro revestido por FTO

Com base nos dados comparativos obtidos na primeira etapa de medições, o ânodo em vidro revestido por FTO foi escolhido para nova etapa de análise em triplicata, esta escolha se deu pela tensão pico mais alta obtida, mais altos valores de clorofila obtidos de células aderidas em sua superfície, além de ampla gama de estudos desenvolvidos utilizando o material em questão. O vidro revestido em FTO também se destaca pela sua transparência, permitindo maior passagem e absorção de luz.

Buscando estudar o potencial desde material, um segundo estudo foi realizado utilizando triplicatas sob mesmas condições. Os dados de tensão obtidos são demonstrados na Figura 6:

Figura 6 – Comparativo de tensões obtidas para as Células 1 (azul), 2 (alaranjado) e 3 (cinza).



Após o início da medição observamos aumento dos valores de tensão, mesmo durante a primeira etapa escura, alcançando valores na faixa de 80 mV que se mantém durante a etapa clara a seguir. Após cerca de 26 horas do início da medição, observa-se o primeiro pico de tensão, exibindo valores de 148, 162 e 161 mV para as células 1, 2 e 3 respectivamente. Este pico acontece durante fase clara.

Após a queda ocorrida durante a fase escura, chegando a valores nulos de tensão, nota-se um segundo pico ocorrido na fase clara conseguinte, sendo este o de valor mais alto de tensão obtido durante o período estudado, gerado pela célula 2. Neste pico são medidos 96, 183 e 126 mV para as células 1, 2 e 3 respectivamente. Estes dados são obtidos após cerca de 45 horas do início da medição, também durante fase clara.

Novamente é observado queda de valores de tensão durante fase escura, chegando a valores nulos. O terceiro pico é observado após cerca de 70 horas, durante fase clara. Os valores são 75 mV para a célula 1, 127 mV para a célula 2 e 94 mV para a célula 3. Este período é seguido pela fase escura novamente exibindo queda chegando a valores de 0 mV, e posterior elevação de valores de tensão chegando a pico após cerca de 84 horas do início para a célula 2,

alcançando 125 mV. E após 86 horas para as células 1 e 3, alcançando 55 e 85 mV respectivamente.

Seguindo o comportamento anterior, há queda durante a próxima fase escura, a partir desse período os valores de tensão apresentam leve aumento, porém apresentam-se baixos e instáveis. No último minuto medido, os valores obtidos são 0 mV para a célula 1, 17 mV para a célula 2 e 24 mV para a célula 3. Assim como na primeira etapa, após os 5 dias estudados os valores de tensão se tornam menores e mais instáveis, dificultando análise de dados. Os baixos valores de tensão obtidos podem ser explicados por fatores externos aos controlados durante o período de medição, futuras análises devem ser desenvolvidas com possível inclusão de formas de controle de fatores como externos, como temperatura.

Na tabela 9 é apresentada a tensão média obtida durante cada período estudado:

Tabela 9 – Dados médios de tensão por período (Claro/Escuro)

Tensão média (mV)			
Período (dia/hora)	Célula 1	Célula 2	Célula 3
Dia 1 12:00 – 17:59	20 ± 3	38 ± 1	16 ± 2
Dia 1 18:00 – 05:59	73 ± 21	69 ± 13	72 ± 24
Dia 2 06:00 – 17:59	91 ± 5	105 ± 3	97 ± 4
Dia 2 18:00 – 05:59	17 ± 26	45 ± 51	32 ± 36
Dia 3 06:00 – 17:59	54 ± 41	114 ± 69	82 ± 40
Dia 3 18:00 – 05:59	14 ± 25	44 ± 44	34 ± 34
Dia 4 06:00 – 17:59	52 ± 25	89 ± 43	73 ± 28
Dia 4 18:00 – 05:59	19 ± 22	36 ± 42	37 ± 27
Dia 5 06:00 – 17:59	44 ± 14	86 ± 40	68 ± 16
Dia 5 18:00 – 05:59	28 ± 19	48 ± 43	53 ± 12
Dia 6 06:00 – 12:00	18 ± 10	48 ± 10	41 ± 13

5.3 Obtenção de valores de Potência

A fim de comparar os valores de geração das células analisadas com a literatura existente, os valores de tensão pico foram convertidos a valores de potência através da equação:

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (\text{Equação 1})$$

O valor de potência obtido é normalizado por unidade de área do ânodo, onde:

$$A_{\text{ânodo}} = 0,02 \text{ m} \times 0,07 \text{ m} = 0.0014 \text{ m}^2 \quad (\text{Equação 2})$$

Em seguida os valores são arranjados em termos de potência por área dividindo Equação 1 por Equação 2. Os valores obtidos são descritos nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10 – Normalização dos valores de tensão em termos de potência por área para os valores comparativos de ânodos, obtidos na primeira etapa de medições.

Ânodo	Tensão Pico (mV)	Densidade de Potência Máxima (mW/m ²)
Vidro revestido por FTO	320	7,31 x 10 ⁻²
Tecido de Carbono	310	6,86 x 10 ⁻²
Aço Inox	299	5,39 x 10 ⁻²

Tabela 11 – Normalização dos valores de tensão em termos de potência por área para ânodo em vidro revestido por FTO, obtidos na segunda etapa de medições.

Célula	Tensão Pico (mV)	Densidade de Potência Máxima (mW/m ²)
1	148	1,56 x 10 ⁻³
2	183	2,39 x 10 ⁻³
3	161	1,85 x 10 ⁻³

A média dos valores de normalização de densidade de potência pico para os três ânodos é de 6,85 x 10⁻² mW/m². O ânodo de vidro revestido por FTO apresentou valor de potência 6,70% acima da média, o ânodo em tecido de carbono apresentou potência 0,14% acima da média e o ânodo de aço inox apresentou valor de potência 6,84% abaixo da média. Apesar de obter valor de potência máxima apenas cerca de 13,55% menor do que FTO, e 6,98% menor do que Tecido de carbono, é importante ressaltar que o ânodo em aço inox retornou valores menos constantes e significativamente mais baixos durante o período de estudo.

No caso da análise de triplicatas de ânodo de vidro revestido em FTO, a célula 1 apresentou valor de potência pico 19,19% abaixo da média, a célula 2 apresentou valor 23,55% acima da média e a célula 3 apresentou valor de potência 4,37% abaixo da média; sendo a média de geração 1,94 x 10⁻³ mW/m².

A partir destes valores é possível comparação com valores da literatura, exibidos na Tabela 12. Aqui são comparadas também MFCs, além de BPVs, já que a segunda pode ser considerada é uma adaptação da primeira.

Tabela 12 – Dados de densidade de potência em valores de mW/m² obtidos de estudos mais significativos na literatura relativa à MFCs e BPVs, ordenados de maior para menor potência.

Referência	Modelo	Ânodo	Cátodo	Densidade máxima de potência (mW/m ²)
(LOGAN et al., 2007)	MFC	Grafite	Carbono-Platina	2400
(CHENG; LIU; LOGAN, 2006)	MFC	Tecido de Carbono	Carbono-Platina	1540
(SAAR et al., 2018)	BPV	Não informado	Platina	530
(LIU; LOGAN, 2004)	MFC	Papel de Carbono	Carbono-Platina	494
(TSUJIMURA et al., 2001)	BPV	Tecido de Carbono	Ag/AgCl/KCl - Carbono	400
(OH; LOGAN, 2006)	MFC	Tecido de Carbono	Carbono-Platina	190
(SEKAR; UMASANKAR; RAMASAMY, 2014a)	BPV	Tecido de Carbono modificado (CNT ¹)	Tecido de Carbono modificado (<i>laccase</i> /CNT ¹)	100
(OH; MIN; LOGAN, 2004)	MFC	Tecido de Carbono	Ferrocianeto - Carbono	81
(THORNE et al., 2011)	MFC	Material cerâmico revestido em FTO	Nafion-Carbono	14
(NG et al., 2014)	BPV	Vidro revestido em ITO ²	Vidro revestido em Platina	10.3
(RINGEISEN et al., 2006)	MFC	Carbono	Grafite	10

(MCCORMICK et al., 2011)	BPV	Carbono-Platina dopado em Nafion™	Plástico PET revestido em ITO ²	10
(LIN et al., 2013)	BPV	Malha de Ouro	Tecido de Grafite	10
(ZOU et al., 2008)	MFC	Tecido de Carbono	Carbono (CNT) revestido em PPy ³	9,5
(INGLESBY; YUNUS; FISHER, 2013)	BPV	Vidro revestido em ITO	Carbono-Platina	2,48 x 10 ⁻²

1. ITO – *Indium-tin Oxide* – Óxido de Índio-Estanho

2. CNT – *Carbon Nanotubes* – Nanotubos de Carbono

3. PPy – *Polypyrrole* - Polipirrole

A escolha da unidade em mW/m² para demonstração de dados é definida pela maior frequência com que é utilizada na literatura (DU; LI; GU, 2007; LIU; LOGAN, 2004; LOGAN et al., 2007; OH; LOGAN, 2006; SEKAR; UMASANKAR; RAMASAMY, 2014b; YONGJIN et al., 2009), porém (THORNE et al., 2011) sugere que por vezes a utilização do valor de potência por cm² possa ser mais adequado, pela não-linearidade de valores de potência com aumento de área. Outra questão é a real análise dos valores de área utilizados, já que materiais como tecido de carbono e aço inox possuem ambas as faces condutoras e em contato com biofilme. No presente trabalho a área posterior (sem incidência direta de luz) foi desconsiderada pela impossibilidade de passagem de luz pelo material, sugerindo a não deposição de células na face inferior.

Quando comparado com valores de MFC, é comum que as células utilizando tecnologia biofotovoltaica apresentem valores mais baixos. Como se trata de uma tecnologia ainda recente, muitos estudos e adaptações podem ainda ser feitas buscando elevar os valores de potência. Apesar da natureza preliminar do estudo, a célula desenvolvida apresentou valores semelhantes em escala aos obtidos por Inglesby et al., 2013 em estudo utilizando a cianobactéria *Arthrospira maxima* e ânodo em vidro revestido por Óxido de Índio-Estanho (ITO). O maior valor de densidade de potência registrado para células biofotovoltaicas é de 530 mW/m², de estudo de Saar et al., (2018) usando células de *Synechocystus* sp. PCC6803 e cátodo configurado por fio de platina inserido através de tubos de polietileno.

Estudo de Thorne et al., 2011 observou o potencial de ânodos porosos de cerâmica cobertos por camada de FTO, sobreposto por biofilme da cianobactéria *Chlorella vulgaris*,

comparado com ânodo de tecido de carbono, e vidro revestido por FTO. O potencial de condução do FTO se mostrou promissor, porém com melhor funcionamento em ânodo poroso, onde o crescimento das células é facilitado pelos poros do material. Para ânodo de cerâmica revestido por FTO foi registrado um valor de densidade de potência de 14 mW/m², para vidro revestido por FTO obteve-se 25 mW/m², já para tecido de carbono o valor obtido foi de 4×10^{-2} mW/m², valor inferior ao registrado neste trabalho.

Apesar da grande maioria de estudos mostrar valores picos de potência em condições claras, a cianobactéria filamentosa *Arthrospira platensis* quando utilizada em células como em LIN *et al.* (2013) apresenta valores máximos de potência de 10 mW/m², e estes valores foram observados em condições escuras, tal qual no trabalho aqui desenvolvido. FU *et al.*, 2010 sugere que o oxigênio produzido durante a fase clara age como um oxidante impedindo as reações de oxidação nos ânodos, e reduzindo os valores de potência gerada.

6 CONCLUSÕES

O estudo das Células Biofotovoltaicas é relativamente novo no campo das energias renováveis, e carece de mais pesquisas para que o tema se consolide como uma alternativa de geração de energia de menor impacto ambiental. A tecnologia em questão se destaca pela possibilidade de utilização de materiais de baixo custo, permitindo assim o desenvolvimento de dispositivos de geração de energia economicamente viáveis.

Neste trabalho foi desenvolvido dispositivo em multicanais de forma a permitir análise comparativa entre dois ânodos e duas condições de crescimento. Os valores de tensão obtidos foram normalizados em parâmetros de mW/m^2 , facilitando a comparação com valores da literatura. Foram obtidos valores de densidade de potência máxima por m^2 de $7,31 \times 10^{-2} \text{ mW/m}^2$ para a célula biofotovoltaica com configuração em ânodo de vidro revestido por óxido de estanho dopado por flúor (FTO), $6,86 \times 10^{-2} \text{ mW/m}^2$ para a célula biofotovoltaica em ânodo de tecido de carbono, e $6,39 \times 10^{-2} \text{ mW/m}^2$ para a célula em aço inox.

O ânodo em vidro revestido por FTO se mostrou o mais vantajoso por exibir maiores valores de tensão e conseqüentemente de densidade de potência, além do benefício de sua transparência, possibilitando maior crescimento de células da cianobactéria utilizada, conforme confirmado pelos dados de aumento de clorofila. Durante a fase comparativa utilizando o mesmo ânodo, vidro revestido por FTO, os valores pico de potência por área são $1,56 \times 10^{-3}$, $2,39 \times 10^{-3}$ e $1,85 \times 10^{-3} \text{ mW/m}^2$ para as células 1, 2 e 3, respectivamente. Os ânodos em tecido de carbono e aço inox também retornaram valores de tensão, porém foram julgados menos vantajosos pela impedição de passagem de luz, menor valor de aumento de clorofila (no caso do tecido de carbono), e maior inconsistência em valores de tensão (no caso do aço inox).

Os baixos valores de tensão obtidos não inviabilizam a tecnologia, mas abrem portas para que haja mais estudos na área, buscando desenvolver técnicas que aumentem a eficiência das células e possibilitem o desenvolvimento de dispositivos biofotovoltaicos comercialmente viáveis. A tecnologia em questão apresenta diversificada gama de variações de dispositivo, de combinações de ânodos e microrganismos, possibilitando o desenvolvimento de grande variedade de dispositivos geradores. Destaca-se aqui a possibilidade de mais estudos visando análise dos valores de tensão durante o período escuro (sem fornecimento de luz artificial) já que este não se mostrou impeditivo à geração de energia. Além da possibilidade de trabalhar com diferentes áreas de ânodo, possibilitando maior aderência de células à superfície do material, o que pode resultar em valores mais expressivos de tensão, porém buscando que o material não ofereça altos valores de resistividade interna à condução de elétrons.

7 REFERÊNCIAS

ALLEN, M. M. SIMPLE CONDITIONS FOR GROWTH OF UNICELLULAR BLUE-GREEN ALGAE ON PLATES. **Journal of Phycology**, 1968.

BERNARDES, M. S. Fotossíntese no dossel das plantas cultivadas. In: CASTRO, P. R. S. et al. (Eds.). **Ecofisiologia da produção agrícola**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1987. p. 12-48.

BOMBELLI, P. et al. Quantitative analysis of the factors limiting solar power transduction by *Synechocystis* sp. PCC 6803 in biological photovoltaic devices. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 11, p. 4690, 2011.

BOMBELLI, P. et al. Surface morphology and surface energy of anode materials influence power outputs in a multi-channel mediatorless bio-photovoltaic (BPV) system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 35, p. 12221–12229, 2012.

CAMPBELL, M. K. Fotossíntese. **Bioquímica**, 2000.

CHANDRA, R. et al. **Fundamentals of Biophotovoltaics for Conversion of Solar Energy to Bioelectricity**. [s.l.] Elsevier B.V., 2019.

CHENG, S.; LIU, H.; LOGAN, B. E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. **Environmental Science and Technology**, 2006.

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

FELIPE, C.; FACCHINI, R. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação POR MEIO DE DEPOSIÇÃO DE FILME DO FOTOSSISTEMA 1. 2017.

FU, C. C. et al. Current and voltage responses in instant photosynthetic microbial cells with *Spirulina platensis*. **Biochemical Engineering Journal**, 2010.

GONZÁLEZ, F. H. D. Fotossíntese. p. 1–8, [s.d.].

IEA. World Energy Outlook. **Acta Materialia**, p. 4847–4862, 2010.

INGLESBY, A. E.; YUNUS, K.; FISHER, A. C. In situ fluorescence and electrochemical monitoring of a photosynthetic microbial fuel cell. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 18, p. 6903–6911, 2013.

JACINAVICIUS, F. R. et al. **Manual para cultivo de Cianobactérias** Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo Instituto de Botânica - - Núcleo de Pesquisa em Ficologia, , 2013.

LIN, C. C. et al. Characteristics of the photosynthesis microbial fuel cell with a *Spirulina platensis* biofilm. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 640–643, 2013.

LIU, H.; LOGAN, B. E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. **Environmental Science and Technology**, 2004.

LOGAN, B. et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, 2007.

LOGAN, B. E. Logan 2009. **Nature Reviews Microbiology**, 2009.

LOVLEY, D. R.; NEVIN, K. P. **A shift in the current: New applications and concepts for microbe-electrode electron exchange** **Current Opinion in Biotechnology**, 2011.

MALIK, S. et al. A self-assembling self-repairing microbial photoelectrochemical solar cell. **Energy and Environmental Science**, 2009.

MCCORMICK, A. J. et al. Photosynthetic biofilms in pure culture harness solar energy in a mediatorless bio-photovoltaic cell (BPV) system. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 11, p. 4699–4709, 2011.

NG, F. L. et al. Evaluation of algal biofilms on Indium Tin Oxide (ITO) for use in biophotovoltaic platforms based on photosynthetic performance. **PLoS ONE**, 2014.

OH, S. E.; LOGAN, B. E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2006.

OH, S.; MIN, B.; LOGAN, B. E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, 2004.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. **Journal of Chemical Information and Modeling**, 2013.

QIAO, Y.; BAO, S.-J.; LI, C. M. Electrocatalysis in microbial fuel cells—from electrode material to direct electrochemistry. **Energy & Environmental Science**, 2010.

RINGEISEN, B. R. et al. High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. **Environmental Science and Technology**, 2006.

ROSENBAUM, M.; HE, Z.; ANGENENT, L. T. Light energy to bioelectricity: Photosynthetic microbial fuel cells. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 21, n. 3, p. 259–264, 2010.

SAAR, K. L. et al. Enhancing power density of biophotovoltaics by decoupling storage and power delivery. **Nature Energy**, v. 3, n. 1, p. 75–81, 2018.

SEKAR, N.; UMASANKAR, Y.; RAMASAMY, R. P. Photocurrent generation by immobilized cyanobacteria via direct electron transport in photo-bioelectrochemical cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2014a.

SEKAR, N.; UMASANKAR, Y.; RAMASAMY, R. P. Photocurrent generation by immobilized cyanobacteria via direct electron transport in photo-bioelectrochemical cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 17, p. 7862–7871, 2014b.

Solar energy perspectives. [s.l: s.n.]. v. 9789264124

THORNE, R. et al. Porous ceramic anode materials for photo-microbial fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 44, p. 18055, 2011.

TSUJIMURA, S. et al. Photosynthetic bioelectrochemical cell utilizing cyanobacteria and water-generating oxidase. **Enzyme and Microbial Technology**, 2001.

YONGJIN, Z. et al. Photosynthetic microbial fuel cells with positive light response. **Biotechnology and Bioengineering**, 2009.

ZOU, Y. et al. A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2008.