

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

EDUARDO TSUJITA XAVIER DOS SANTOS

Título: Produção de biohidrogênio a partir de vinhaça acidificada de cana de
açúcar em célula de eletrólise microbiana

São Carlos

2020

EDUARDO TSUJITA XAVIER DOS SANTOS

Título: Produção de biohidrogênio a partir de vinhaça acidificada de cana de açúcar em célula de eletrólise microbiana

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Dra. Mélida Del Pilar Anzola-Rojas

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

T877p Tsujita Xavier dos Santos, Eduardo
Produção de biohidrogênio a partir de vinhaça acidificada de cana de açúcar em célula de eletrólise microbiana / Eduardo Tsujita Xavier dos Santos; orientadora Mérida Del Pilar Anzola-Rojas. São Carlos, 2020.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. Bioenergia. 2. Digestão Anaerobia. 3. Hidrogênio. 4. Potencial Energético. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Eduardo Tsujita Xavier dos Santos**

Data da Defesa: 09/12/2020

Comissão Julgadora:

Resultado:

Mélida Del Pilar Anzola-Rojas (Orientador(a))

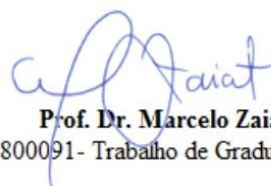
APROVADO

Marcelo Zaiat

APROVADO

Willame de Araújo Cavalcante

APROVADO



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Aos meus Keiko e Xavier, por todo amor e carinho incondicionais durante esses anos, e por todos os conselhos e ensinamentos durante essa caminhada.

Às minhas tias Alice, Neusa e Yoko pelo carinho e incentivo constante.

Ao Professor Doutor Marcelo Zaiat pela oportunidade de pesquisa, conhecimento e crescimento acadêmico.

A Dra. Mérida Del Pilar Anzola-Rojas pela oportunidade de fazer parte do projeto de pesquisa, paciência e ensinamentos ao longo dessa jornada, desde a Iniciação Científica.

. A todos os meus professores que de alguma forma contribuíram para o crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

Aos colegas de CAASO, e principalmente os amigos da turma 014 da Engenharia Ambiental, que sem dúvidas fizeram com que a jornada fosse inesquecível.

EPÍGRAFE

*“Still round the corner there may wait
A new road or a secret gate.”*

J.R.R Tolkien (1955)

RESUMO

SANTOS, E. T. X. **Produção de biohidrogênio a partir de vinhaça acidificada de cana de açúcar em célula de eletrólise microbiana**. 2020. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O presente trabalho, propõe analisar a produção de biohidrogênio em célula de eletrólise microbiana utilizando vinhaça acidificada proveniente de reator anaeróbio produtor de hidrogênio como substrato, em fase complementar a digestão anaeróbia, apresentando uma nova possibilidade de tratamento para a vinhaça acidificada. O processo de digestão anaeróbio é limitado termodinamicamente, apresentando taxa teórica máxima é limitada termodinamicamente a 4 mol H_2 /mol de glicose. Por outro lado, a desidrogenação total atende o limite estequiométrico de 12 mol H_2 /mol de glicose. Nesse sentido, a célula de eletrólise microbiana é uma alternativa para se recuperar mais energia de águas residuárias, uma vez que essa tecnologia preconiza a utilização de uma pequena quantidade de energia elétrica para inverter a flecha termodinâmica e permitir a produção de hidrogênio a partir de compostos que já se encontram além do limite termodinâmico. Portanto, para este trabalho, foi utilizado uma célula de 250 mL de volume, com ânodo de feltro de carbono e cátodo de tecido de carbono com Pt ($0,5 \text{ mg/cm}^2$) como catalisador, ambos fixados em malha de aço inoxidável, com dimensões 7 cm x 3 cm. Os eletrodos foram inoculados com lodo anaeróbio de reator UASB utilizados para o tratamento de vinhaça. Tanto os eletrodos quanto o inóculo foram submetidos a tratamento térmico visando a eliminação de organismos metanogênicos. O reator foi operado em bateladas de 24 horas, com potencial fixo em cada batelada entre 0,8 e 1,4 V. A CEM apresentou aumento da produção de hidrogênio com o aumento do potencial aplicado, variando de 14,5% a 61%, quando operada em 0,8V e 1,4V, respectivamente. A taxa volumétrica de produção de hidrogênio aumentou conforme o incremento do potencial aplicado, atingindo o valor máxima de $0,153 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{d.m}^3$, quando o reator foi operado com 1,4 V. A produção de metano foi decrescente conforme o incremento do potencial aplicado, a partir de 0,9 V, a proporção de metano no biogás foi sempre inferior a 4%. Dessa forma, foi possível propor uma nova forma de recuperação energética para a vinhaça acidificada, diferente da produção de metano.

Palavras-chave: Bioenergia. Digestão anaeróbia. Hidrogênio. Potencial energético.

ABSTRACT

SANTOS, E. T. X. **Biohydrogen production from acid sugarcane vinasse on a microbial electrolysis cell**. 2020. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The goal of this Project is to analyze hydrogen production in a microbial electrolysis cell using as acidified sugarcane vinasse as substrate, as a complementary phase of anaerobic digestion. The hydrogen yield of anaerobic digestion is thermodynamically limited to 4 mol H₂ per mol of glucose, although the theoretical stoichiometric potential is 12 mol H₂ per mol of glucose. In this sense, a microbial electrolysis cell is an alternative to improve energy recovery from wastewater using a small amount of energy to overcome the thermodynamic limit, allowing the hydrogen production from chemicals that were beyond the limit. In order to evaluate hydrogen production, a single chamber cell with 250 mL was used. The electrodes were assembled using a carbon felt as anode and carbon cloth with Pt (0,5 mg/cm²) catalyst as cathode. Both electrodes fixed to a stainless steel grid, with 7 cm x 3 cm. Then the electrodes were inoculated with sludge from a UASB reactor used for sugarcane vinasse treatment. It was operated in a 24 hour batch with fixed voltage. Voltage varied from each batch cycle among 0,8 and 1,4 V. The MEC showed an increase in hydrogen production when the applied voltage was increased, varying from 14,5% to 61%, when the cell as operated with 0,8 V and 1,4 V. Volumetric hydrogen yield increased with higher applied voltage, peaking at 0,153 m³ H₂/d.m³ when operated with 1,4 V. Methane percentage on the biogas decreased with the increase of applied voltage, being below 4% for voltages higher than 0,9 V. Thus, it was possible to propone a new system to recover energy from acid vinasse different than methane production.

Keywords: Bioenergy. Anaerobic Digestion. Hydrogen. Energetic Potencial.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Célula de eletrólise microbiana	9
Figura 2 – Esquema da montagem experimental da CEM	14
Figura 3 – CEM em operação	14
Figura 4 - Feltro de carbono	15
Figura 5 – Feltros fixados a malha de aço	16
Figura 6 - Eletrodos montados em configuração de operação.....	17
Figura 7 - Tubo em U para a medição de gás	20
Figura 8 - Sistema de aquisição de dados.....	20
Figura 9 - Composição do biogás pré-operação	24
Figura 10 - Evolução da composição do biogás - CEM.....	26
Figura 11 - Velocidade de produção de H ₂ e rendimento.....	27
Figura 12 – Densidade de corrente e hidrogênio catódico	28

LISTA DE TABELAS

Quadro 1 – Quadro resumo das tecnologias para a eletrólise da água	5
Tabela 2 – Produção de hidrogênio em células de eletrólise microbiana.....	11
Tabela 3 – Caracterização da vinhaça acidificada.....	18
Tabela 4 - Solução tampão fosfato	18
Tabela 5 – Eficiência energética em relação a energia elétrica	29
Tabela 6 – Recuperação global de energia	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Eletrólise da água.....	4
3.1.1. Eletrólise Alcalina	5
3.1.2. Eletrólise PEM.....	6
3.1.3. Eletrólise SOEC.....	6
3.2. Processo termoquímico.....	7
3.3. Processo biológico	7
3.3.1. Fermentação.....	8
3.3.2. Célula de eletrólise microbiana (CEM)	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1. Configuração da célula	13
4.2. Inóculo e substrato	18
4.3. Montagem experimental e operação do reator.....	19
4.4. Análises físico-químicas	19
4.5. Composição dos gases no <i>headspace</i>	21
4.6. Análise de desempenho	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1. Partida e adaptação da CEM.....	24
5.2. CEM operada sob diferentes tensões	26
6. CONCLUSÃO	30
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

Desde meados do século XIX, os combustíveis fósseis são explorados para suprir as necessidades energéticas da humanidade. Os são utilizados na geração de energia elétrica, transporte de passageiros e cargas, alimentação da frota de automóveis, produção de insumos para as indústrias, fabricação de bens de consumo, entre outros.

Atualmente verifica-se uma pressão para o desenvolvimento de novas fontes de energia com capacidade de suprir a grande demanda energética, e reduzir a dependência de derivados de petróleo, e garantir a segurança energética.

Considerando a necessidade de se ter uma segurança energética, que atenda a crescente demanda energética, e ao mesmo tempo, reduza a dependência dos derivados de petróleo na matriz energética, verifica-se uma pressão para o desenvolvimento de novas fontes de energia, não poluentes e renováveis.

Existem estudos acerca da produção de gás hidrogênio por meio de fontes renováveis e não renováveis desde a década de 1980. Esses estudos englobam toda a cadeia produtiva do hidrogênio, produção, transporte, armazenamento e segurança (GOLTSOV *et al.*, 2006). Dependendo do processo de obtenção, o hidrogênio pode ser considerado um combustível de baixo impacto ambiental, uma vez que sua combustão não produz gases do efeito estufa. Somando-se a isso, existe a possibilidade de conversão do hidrogênio em eletricidade utilizando células a combustível (SUZUKI, 1982; DAS e VEZIROGLU, 2001; BABU, MORAN e SARMA, 2009).

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido vem de processos termoquímicos, gerando quantidades elevadas de dióxido de carbono (LOGAN, CALL, *et al.*, 2008). Por outro lado, existem formas de produção de gás hidrogênio menos impactantes por meio de processos radiolíticos, termoquímicos e biológicos (KAHYAOGLU, SAHIN e SAKA, 2012). A produção biológica a partir de fontes mais baratas como águas residuária com elevada carga orgânica biodegradável é cada vez mais atraente, uma vez que essas águas são produzidas em abundância e seu tratamento antes da disposição final no ambiente é obrigatório (BABU, MOHAN e SARMA, 2009).

De acordo com a rota metabólica utilizada pelos microrganismos, categoriza-se o processo de produção de gás hidrogênio em: (i) biofotólise da água: processo que consiste na quebra da molécula de água com a utilização da energia luminosa por algas e cianobactérias; (ii) fotofermentação da matéria orgânica por meio de bactérias fotossintetizantes e, (iii)

fermentação da matéria orgânica por meio de bactérias fermentadoras (HALLENBECK e BENEMANN, 2002).

No entanto, o processo de recuperação de energia na forma de gás hidrogênio de efluentes com elevada concentração de matérias orgânica mediante a fermentação encontra-se limitada termodinamicamente. A produção de hidrogênio via fermentação tem um rendimento teórico máximo de até 4 de H_2 / mol de glicose, ou 8 mol de H_2 / mol de sacarose (MAINTINGUER, 2009). Entretanto, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis, o rendimento real é limitado a uma faixa entre 2 e 3 mol de H_2 / mol de glicose (WU *et al.*, 2012). Por outro lado, sistema bioeletroquímicos do tipo de célula de eletrólise microbiana (CEM) possibilitam maior recuperação de biohidrogênio. Pois, nas CEMs, a oxidação anódica da matéria orgânica é acelerada com a concomitante recuperação de elétrons na região catódica.

Em uma CEM, a matéria orgânica é degradada pelos microrganismos no ânodo. Tal processo gera um potencial elétrico, que somado ao potencial fornecido pela fonte externa, permite a redução dos prótons (H^+) em solução no cátodo, formando o biohidrogênio. Considerando o sobrepotencial dos eletrodos, a combinação dos potenciais de oxidação (ânodo) e o fornecido externamente, a CEM necessita de 0,41V de potencial aplicado, para a produção de hidrogênio (PLANBECK, 1995).

Quando comparado a outros métodos de produção de hidrogênio, a CEM apresenta um potencial requerido menor que o necessário para a realização da eletrólise da água, que varia entre 1,8 V e 2,0 V (LIU, GROT, LOGAN, 2005). Além disso, a utilização de uma célula de eletrólise microbiana pode ser utilizada como processo complementar ao processo anaeróbio, inclusive podendo ser utilizada de forma conjugada.

Outra forma de se produzir hidrogênio é por meio da eletrólise de uma solução aquosa de ácido acético. Essa reação produz gás carbônico, gás hidrogênio e gás etano. A tensão necessária para que a reação ocorra, utilizando eletrodos de platina, fica entre 2,10 V e 2,25 V (VIJH e CONWAY, 1967). A Reação 1 que descreve a reação de eletrólise é:



Analizando a tensão necessária para a geração de hidrogênio em cada um dos processos, nota-se a vantagem da utilização da CEM, uma vez que ela consome menos energia que a eletrólise da água e do ácido acético, que é o principal substrato utilizado como fonte de carbono

pela CEM. Sendo assim, a aplicação de uma CEM para a produção de biohidrogênio como tecnologia complementar ao processo biológico tradicional torna-se atrativa, uma vez que um baixo incremento de energia permite uma maior recuperação do conteúdo energético disponível no substrato orgânico.

O Brasil apresenta uma posição privilegiada no que se refere a biocombustíveis, sendo um dos líderes na produção de bioetanol (GOMES, 2005), e apresenta pesquisas em células a combustível (PENTEADO, 2016). O Laboratório de Processos Biológicos (LPB) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), da Universidade de São Paulo (USP) tem desenvolvido diversas pesquisas na área de produção de hidrogênio por digestão anaeróbia a partir de água residual sintética (FERNANDES, 2008; ANZOLA-ROJAS, 2010; LIMA 2011) e efluentes reais como vinhaça de cana de açúcar (FERRAZ-JUNIOR, 2013; FUESS, 2017), efluente de indústria de refrigerante (PEIXOTO 2008), entre outros. Nestes trabalhos, as máximas produtividades de hidrogênio têm alcançado até 3,6 mol H₂/ mol sacarose em águas residuárias sintética, 4,2 mol de H₂/ mol de substrato degradado a partir de efluente de indústria de refrigerante e, 1,6 mol de H₂/ mol de carboidratos a partir de vinhaça de cana de açúcar.

Os efluentes líquidos provenientes da indústria de refrigerantes e sucroalcooleiras são ricos em ácidos orgânicos, tais como acético, propiônico, isobutírico, butírico, valérico e capróico. Esses ácidos podem ser utilizados como substrato em uma CEM, incrementando a recuperação de energia contida no efluente.

2. OBJETIVOS

Avaliar a produção de biohidrogênio em uma célula de eletrólise microbiana (CEM), utilizando vinhaça acidificada proveniente de reator anaeróbio produtor de hidrogênio.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a influência do potencial aplicada na produção de biogás;
- Avaliar uma nova configuração de tratamento para a vinhaça, utilizando a CEM como tratamento sequencial a acidificação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O átomo de hidrogênio é o elemento químico mais abundante da Terra, sendo encontrado em diversas fontes, como hidrocarbonetos, água e compostos orgânicos e inorgânicos.

Atualmente, existem três tecnologias principais para a geração de gás hidrogênio: (i) eletrólise da água, (ii) processo termoquímico e, (iii) processo biológico.

3.1. Eletrólise da água

A eletrólise da água é um método que utiliza a energia elétrica para a produção de gás hidrogênio a partir da desidrogenação da molécula de água (BUSBY, 2005). Cubas eletrolíticas de baixa temperatura apresentam eficiência de conversão de hidrogênio entre 56 % e 73 % (70,1 kWh a 53,4 kWh/ kg H₂) em condições padrão, 1 atm e 25°C (HOLLADAY, *et al.*, 2009).

Contudo, a eletrólise da água exige intensa utilização de energia elétrica, o custo de produção de gás hidrogênio por meio dessa metodologia está intimamente ligado ao preço da eletricidade (CHEN, 2006).

Existem três tecnologias principais, utilizadas atualmente para a realização da eletrólise da água: (i) eletrólise alcalina, (ii) eletrólise PEM (*Proton Exchange Membrane*), e (iii) eletrólise SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cells*). O Quadro 1 apresenta um resumo das três principais tecnologias para a eletrólise da água.

Quadro 1 – Quadro resumo das tecnologias para a eletrólise da água

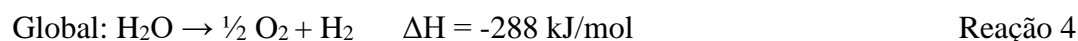
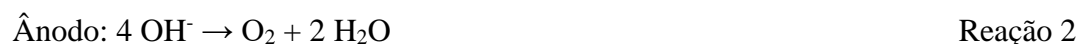
Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Eletrólise Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> - Não necessita de metais nobres nos eletrodos; - Durabilidade elevada; - Pressurizável 	<ul style="list-style-type: none"> - Densidade de corrente baixa no reator; - Eletrólito corrosivo
Eletrólise PEM	<ul style="list-style-type: none"> - Densidade de corrente elevada; - Pressurizável - Configuração simples 	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de metais nobres nos eletrodos - Eletrólito corrosivo - Baixa durabilidade
Eletrólise SOEC	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiência - Densidade de corrente elevada - Não necessita de metais nobres nos eletrodos 	<ul style="list-style-type: none"> - Complexa gestão de calor - Fase de Pesquisa desenvolvimento

3.1.1. Eletrólise Alcalina

Neste tipo de tecnologia, a cuba eletrolítica é formada por eletrodos, que podem ser de grafite, aço inoxidável 316, níquel ou cobre com revestimento de outros metais, tais como platina, manganês ou tungstênio (HOLLADAY, *et al.*, 2009; YUVARAJ e SANTHANARAJ, 2013), uma membrana microporosa e um eletrólito alcalino como hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio.

Em uma célula eletrolítica alcalina, a água é inserida no cátodo, onde é quebrada em H^+ e OH^- . A hidroxila pelo meio líquido vai para o ânodo, onde o gás oxigênio é formado. O hidrogênio permanece na solução e é recuperado em um separador líquido-gás fora da cuba eletrolítica (NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE, *et al.*, 2004). Esse método de produção de hidrogênio apresenta eficiências variando entre 50% e 60% (TURNER *et al.*, 2008).

As reações envolvidas no processo são:

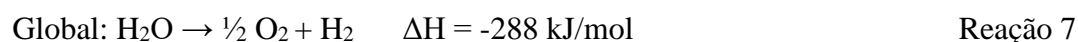


3.1.2. Eletrólise PEM

Esta tecnologia utiliza eletrodos de irídio, rutênio, ródio e *platinum black* (eletrodo de platina revestido com uma fina camada de pó de platina, melhorando a eficiência do eletrodo), e membranas de Nafion®, que além de separar os eletrodos atua também como separador de gases (TURNER *et al.*, 2008; PETTERSSON, J, RAMSAY, B. HARRISON, D, 2006).

Na eletrólise PEM, a água é introduzida no ânodo onde é quebrada em oxigênio e íons H^+ . Os prótons viajam pelo meio líquido, através da membrana até o cátodo, onde são reduzidos em hidrogênio, e como subprodutos obtém-se oxigênio e água. Esse processo apresenta menor resistência iônica de modo que atinge eficiências entre 55% a 70% (SØRENSEN, 2011; NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE, *et al.*, 2004).

As reações envolvidas no processo são:



3.1.3. Eletrólise SOEC

Nesse tipo de tecnologia, parte da energia elétrica requerida é substituída por energia térmica. Quanto maior a temperatura, maior a eficiência do processo, porque a temperatura diminui o sobrepotencial dos eletrodos (HINO, *et al.*, 2004; UTGIKAR e THIESEN, 2006).

Em geral, utiliza-se um eletrólito sólido feito de cerâmica. Isso traz vantagens ao processo, uma vez que não são verificados problemas de distribuição de fluxo e corrosão nos eletrodos (PETTERSSON, J, RAMSAY, B. HARRISON, D, 2006; HINO, *et al.*, 2004).

As reações envolvidas no processo são:



3.2. Processo termoquímico

As técnicas termoquímicas atuais para a produção de gás hidrogênio incluem reforma a vapor, oxidação parcial em altas temperaturas e gaseificação de biomassa (SORENSEN, 2005). O processo de reforma a vapor consiste em aquecer uma mistura de metano e água na presença de um catalisador, a uma temperatura entre 700°C e 1100°C, com a pressão variando entre 3 e 15 bar. Ao final desse processo, obtém-se uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, denominada gás de síntese (SONG e GUO, 2006).

A oxidação parcial consiste na reação de metano com oxigênio, em altas temperaturas e pressões, resultando em monóxido de carbono e hidrogênio. Esse processo é frequentemente combinado com o processo de reforma, pois assim é obtida uma maior eficiência energética e se reduz os custos produtivos devido a utilização de reatores menores (SONG e GUO, 2006; DOCTER e LAMM, 1999).

Na gaseificação de biomassa, uma mistura de carvão e madeira é aquecida a altas temperaturas na presença de vapor de água e gás oxigênio. Essa reação, assim como no processo de reforma a vapor, produz gás de síntese. O monóxido de carbono presente no gás de síntese reage com a água, formando gás carbônico e gás hidrogênio (BAIN, 2004).

3.3. Processo biológico

A produção biológica de gás hidrogênio ocorre por meio de reações bioquímicas, podem ser aeróbias ou anaeróbias. Nas reações aeróbias, cianobactérias e algas verdes são expostas a

luz solar e assim produzem gás hidrogênio promovendo a quebra da água (HALLENBACK e BENEMANN, 2002).

3.3.1. Fermentação

Nas reações anaeróbias, os microrganismos utilizam a matéria orgânica como substrato para a produção de gás hidrogênio. Tal processo pode ocorrer tanto na presença, quanto na ausência de luz.

A fotofermentação, utiliza ácidos orgânicos como substrato, e luz solar como fonte de energia. No entanto, a produção de gás hidrogênio por meio da fotofermentação não é um processo termodinamicamente favorável (LEVIN *et al.*, 2004), uma vez que é um processo que consome mais energia do que a energia disponibilizada pela radiação solar. Além disso, esse método apresenta uma pequena eficiência quando a incidência de luz solar é baixa, e exige grandes áreas para a implantação (LOGAN *et al.*, 2008).

O processo de fermentação na ausência de luz (*dark fermentation*) é de grande interesse do ponto de vista da Engenharia Ambiental, pois se trata de uma forma de produção de energia limpa e sustentável. Esse processo visa estabilizar a matéria orgânica residual de origem doméstica, industrial ou agrícola, em um processo em que os microrganismos convertem material carbonáceo em gás carbônico e ácidos orgânicos em gás hidrogênio (LEVIN *et al.*, 2004).

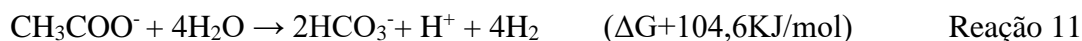
3.3.2. Célula de eletrólise microbiana (CEM)

Sistemas bioeletroquímicos representam uma nova modalidade de produção de energia, nas formas de eletricidade e hidrogênio, utilizando resíduos gerados em outros processos. Em um sistema bioeletroquímico, os microrganismos oxidam a matéria orgânica liberando gás, prótons livres (H^+) no meio líquido e elétrons no ânodo. Esses elétrons passam pela fonte externa de energia em direção ao cátodo, onde são utilizados na redução do oxigênio.

Quando existe a presença de oxigênio no cátodo, é gerada corrente elétrica e o sistema é chamado de célula a combustível microbiana. Todavia, na ausência de oxigênio, o cátodo pode ser gerar gás hidrogênio diretamente pela redução dos prótons produzidos pelos microrganismos no ânodo (KUNDO *et al.*, 2013). Em uma CEM, os microrganismos são capazes de reduzir tanto compostos orgânicos e inorgânicos, entretanto, essas reações não são espontâneas. Assim, existe a necessidade de se adicionar energia por meio de uma fonte externa

para manipular o metabolismo redox e induzir as conversões pertinentes (SHARMA, VERANASI, *et al.*, 2014).

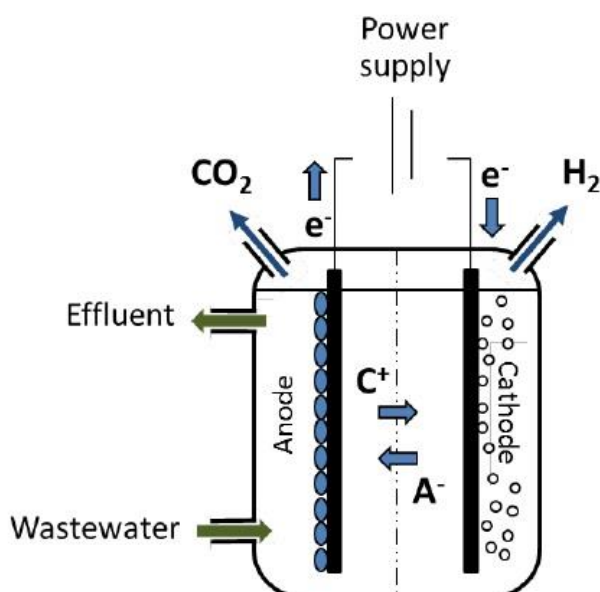
Uma vez que a conversão de ácidos orgânicos em gás hidrogênio não é espontânea, é necessário adicionar energia ao sistema de forma a superar o déficit energético da reação (HELLENBACK e GHOSH, 2009). Termodinamicamente, os produtos não são convertidos em gás hidrogênio pois as bactérias não conseguem extrair energia suficiente dessas reações, isto é, a energia livre de Gibbs é positiva. Por exemplo, a energia livre de Gibbs para a conversão de acetato em gás hidrogênio é de +104,6 kJ/mol (LOGAN *et al.*, 2008).



Nas CEMs, as bactérias oxidam o substrato utilizando o ânodo (eletrodo carregado positivamente) como acceptor de elétrons, evoluindo os gases reduzidos no cátodo (eletrodo carregado negativamente).

Na CEM, as bactérias catabolizam o substrato utilizando o eletrodo positivo, ânodo, como acceptor de elétrons, evoluindo os gases reduzidos no eletrodo negativo, cátodo (LOGAN *et al.*, 2008). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta um esquematicamente uma célula de eletrólise microbiana.

Figura 1 – Célula de eletrólise microbiana



Fonte: ROZENDAL, HAMELERS, *et al.*, 2008

O potencial produzido pelo ânodo, onde acontece a oxidação do substrato (Reação 11), é de 0,30 V (LIU e LOGAN, 2004), então, teoricamente, gás hidrogênio poderia ser produzido no cátodo introduzindo 0,11 V, uma vez que para a produção de H_2 no cátodo são requeridos 0,41 V (PLANBECK, 1995), em pH 7,0. Esse potencial é menor do que o potencial necessário para se produzir gás hidrogênio por meio de eletrólise da água, também em pH 7,0, que necessita de 1,21 V na teoria. Na prática, são necessários de 1,8 V a 2,0 V, em condições alcalinas, para superar o sobrepotencial nos eletrodos (LIU, GROT, LOGAN, 2005).

Desse modo, para a geração de gás hidrogênio no cátodo seria necessário fornecer pelo menos 0,11 V, que somado a diferença de potencial produzida pela atividade microbológica no ânodo (0,30 V), resultariam na tensão mínima necessária para a evolução do gás. Entretanto, foi observado que é necessário fornecimento pelo menos 0,2 V de tensão para vencer o sobrepotencial nos eletrodos (KUNDU *et al.*, 2013).

A CEM pode ser utilizada como um estágio complementar ao processo anaeróbio de degradação da matéria orgânica, uma vez que tem a capacidade de superar a barreira termodinâmica imposta pelos produtos finais do processo fermentativo (CHENG *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2004).

Em relação às configurações, as CEM podem ser construídas com uma ou duas câmaras. As células de duas câmaras apresentam os eletrodos separados por uma membrana de troca iônica. Tal membrana, além de evitar a ocorrência de curto circuito entre os eletrodos, tem a função de evitar o fluxo de microrganismos entre as câmaras, de modo a evitar o processo de reoxidação do hidrogênio ânodo (LEE e RITTMANN, 2010; KIELY *et al.*, 2011; CALL *et al.*, 2009). Adicionalmente, com as câmaras separadas é possível preservar a pureza do hidrogênio na câmara catódica (KADIER *et al.*, 2015).

Entretanto, tais membranas possuem um alto custo, representando até 40% do custo total da célula, o que pode inviabilizar a utilização da CEM em escala plena (ROZENDAL *et al.*, 2008). Além disso, a presença da membrana entre os eletrodos provoca um aumento da resistência interna, favorecendo a formação de um gradiente de pH entre as câmaras, diminuindo a eficiência do reator (HUANG *et al.*, 2010; ROZENDAL *et al.*, 2007).

Por outro lado, as células de câmara única apresentam uma construção mais simples e custo menor, uma vez que são operadas sem membranas separando os eletrodos. No entanto, para um sistema eficiente de recuperação de biogás, é preciso evitar o desenvolvimento de bactérias metanogênicas hidrogenotróficas, as quais podem diretamente consumir o hidrogênio produzido. Outro fator que influencia fortemente o desempenho do reator é o tipo de escolhido como cátodo e o catalisador que é utilizado para reduzir o sobrepotencial dos eletrodos. O

cátodo pode ser feito de diversos materiais condutores, tais como platina, carbono, titânio/ aço inoxidável, entre outros. A platina, por apresentar um sobrepotencial baixo, é comumente utilizada como catalisador (KUNDU *et al.*, 2013). No entanto, a platina pode sofrer de envenenamento catalítico sobretudo por sulfatos que são frequentemente encontrados em águas residuárias (LOGAN *et al.*, 2008). Isso reduz drasticamente a efetividade do catalisador uma vez que ele não pode participar da reação da forma esperada (HEGEDUS e MCCABE, 1981).

Ligas de aço inoxidável tem se apresentado como candidatas promissoras para substituir a platina, uma vez que aço inoxidável tem um custo relativamente baixo em relação a platina, e fácil acesso. Além disso, o aço inoxidável mantém uma considerável, estabilidade quando inserido em soluções alcalinas e apresenta, tal como a platina, sobrepotencial baixo (KUNDU *et al.*, 2013). A Tabela 2 apresenta um resumo de diversos trabalhos envolvendo a produção de biohidrogênio envolvendo uma CEM.

Tabela 2 – Produção de hidrogênio em células de eletrólise microbiana

Potencial (V)	Nº de câmaras	Substrato	Eficiência coulombica (%)	Produtividade Biohidrogênio (m ³ /m ³ .d)	Referência
0,4	1	Acetato de sódio	92	1,02	(1)
0,6	1	Acetato de sódio	90	1,99	(1)
0,8	1	Acetato de sódio	92	3,12	(1)
0,5	2	Acetato de Sódio	92	0,02	(2)
0,8	1	Glicerol	35	0,021	(3)
0,8	1	Leite	52	0,086	(3)
0,8	1	Amido	15	0,0	(3)
0,8	1	Glicerol+leite+amido	28,8	0,94	(3)
0,5	2	Esgoto doméstico	16,8	-	(4)
Variável	1	Esgoto sintético	75	0,003	(5)
1,1	2	Esgoto doméstico	55	0,015	(6)
0,6	1	Efluente de reator anaeróbio	-	1,31	(7)
1,0	2	Água residuária de suínocultura	30	0,061	(8)

(1) Call e Logan, 2008; (2) Rozendal *et al.*, 2006; (3) Montpart *et al.*, 2014; (4) Ditzig *et al.*, 2006; (5) Gil-Carrera *et al.*, 2012; (6) Heidrich *et al.*, 2012; (7) Wu *et al.*, 2012; (8) Jia *et al.*, 2010

Call e Logan (2008), apresentam uma CEM com uma única câmara e avalia como a variação da tensão fornecida pela fonte externa influência na produção de gás. Como os resultados apresentados demonstraram que quanto maior a tensão externa fornecida, maior a produção de gás. Uma vez que o tempo de batelada é reduzido, fenômenos como a reciclagem de hidrogênio e o consumo de hidrogênio por organismos hidrogenotróficos não ocorrem de forma tão pronunciada. Entretanto, é necessária a introdução de uma maior quantidade de energia no sistema, fazendo com que menos energia gasta pela oxidação no ânodo seja utilizada.

Rozendal et al (2006) estudaram uma CEM de duas câmaras separadas por uma membrana de troca catiônica em uma tensão fixa. Por mais que se tenha uma eficiência coulombica alta, a produção volumétrica de hidrogênio é baixa. Segundo os autores, isso se deve à baixa eficiência catódica de hidrogênio, isto é, a conversão de elétrons em H_2 no cátodo. Isso se deve à difusão de hidrogênio por meio da membrana, passando da câmara catódica para a anódica, onde pode ser consumido ou reoxidado.

Montpart et al (2014) estudaram a degradação de substratos complexos em reatores de uma célula. As baixas produções volumétricas de gás para glicerol, leite e amido ocorreram devido à alta proliferação de microrganismos metanogênicos, que consomem o hidrogênio produzido.

Ditzig et al (2006) avaliaram a degradação de esgoto sanitário real, em uma CEM de duas câmaras. Nesse estudo, os resultados de produção de gás são apresentados não em produção volumétrica e sim em produção mássica de hidrogênio por consumo de DQO. Segundo os autores, a produção máxima de gás obtida foi de 0,0125 mg H_2 / mg DQO, aproximadamente 10% da produção máxima teórica de 0,126 mg H_2 / mg DQO (DITZIG *et al.*, 2006).

Gil-Carrera et al (2012) estudaram a degradação de esgoto sanitário sintético, com alta ou baixa condutividade, em um reator de câmara única. Os autores utilizaram um algoritmo para o ajuste da tensão fornecida pela fonte, de forma a se manter a maior densidade de corrente na câmara. Dessa forma, os autores identificaram que soluções com baixa condutividade e baixa concentração de acetato reduzem a eficiência de produção de hidrogênio, uma vez que o acetato é uma fonte de carbono pronta para consumo pelos microrganismos metanogênicos acetoclásticos que podem estar presentes no ânodo. Assim, para a utilização de uma CEM para o tratamento de esgoto sanitário, seria mais interessante que o esgoto passasse por um processo de fermentação, para que os compostos orgânicos presentes sejam oxidados e a concentração de acetato na alimentação da célula seja maior.

Heidrich et al (2012) estudaram a degradação de esgoto sanitário doméstico em um reator de duas câmaras, de fluxo contínuo, em escala piloto. De acordo com os autores, o reator foi capaz de tratar, em média, 34% da DQO afluente.

Wu et al (2012) estudaram a produção de hidrogênio utilizando como substrato a solução efluente de um reator anaeróbio, rica em ácido acético. Os autores discutem que a produção volumétrica de hidrogênio mais alta que outros trabalhos encontrados na literatura se deve ao fato que se utilizar um efluente com alta concentração de ácido acético, um substrato mais simples e mais facilmente oxidado pelas bactérias no ânodo e a utilização do nanopartículas de níquel como catalisador no cátodo.

Jia et al (2010) estudaram a produção de hidrogênio utilizando como substrato água residuária de suinocultura em uma CEM de duas câmaras. O estudo mostra que a água de suinocultura gera um potencial anódico maior quando comparada ao acetato, devido a presença de compostos orgânicos complexos e poliméricos, que são de difícil digestão. Assim, a densidade de corrente no reator é menor e a consequentemente a produção de hidrogênio também é reduzida.

Nota-se a diversidade de possibilidades de aplicações de uma CEM para tratamento de efluentes, podendo ser utilizada para o tratamento de efluentes brutos ou efluentes oriundos de um tratamento prévio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Configuração da célula

A célula foi construída em uma única câmara de 0,25 L de volume útil, com vedação feita por um selo de butila e tampa roscada. Os eletrodos foram fixados à tampa utilizando fio de aço inoxidável, além da fixação de uma agulha com mangueira conectada ao sistema de medição de gás produzido. A Figura 2 apresenta o esquema da montagem experimental da CEM e a Figura 3 apresenta a fotografia da CEM em operação.

Figura 2 – Esquema da montagem experimental da CEM

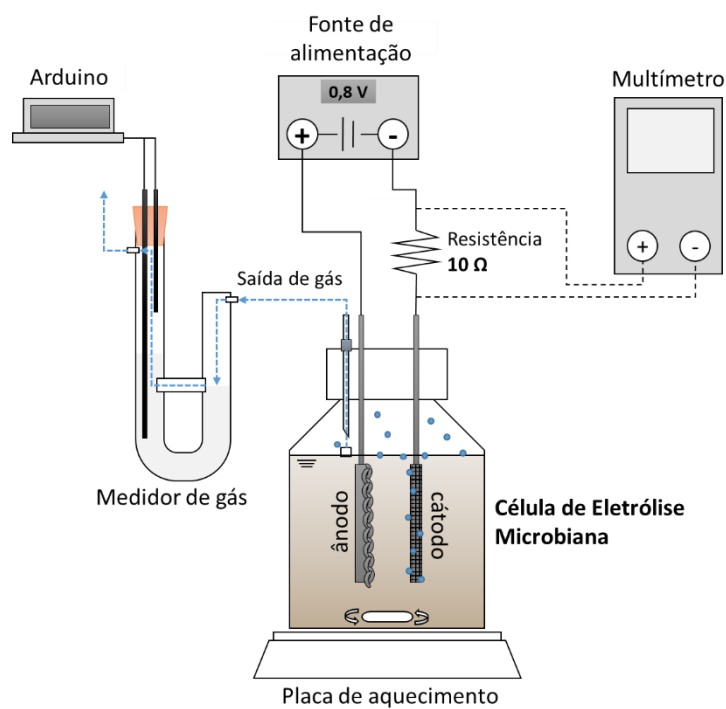


Figura 3 – CEM em operação

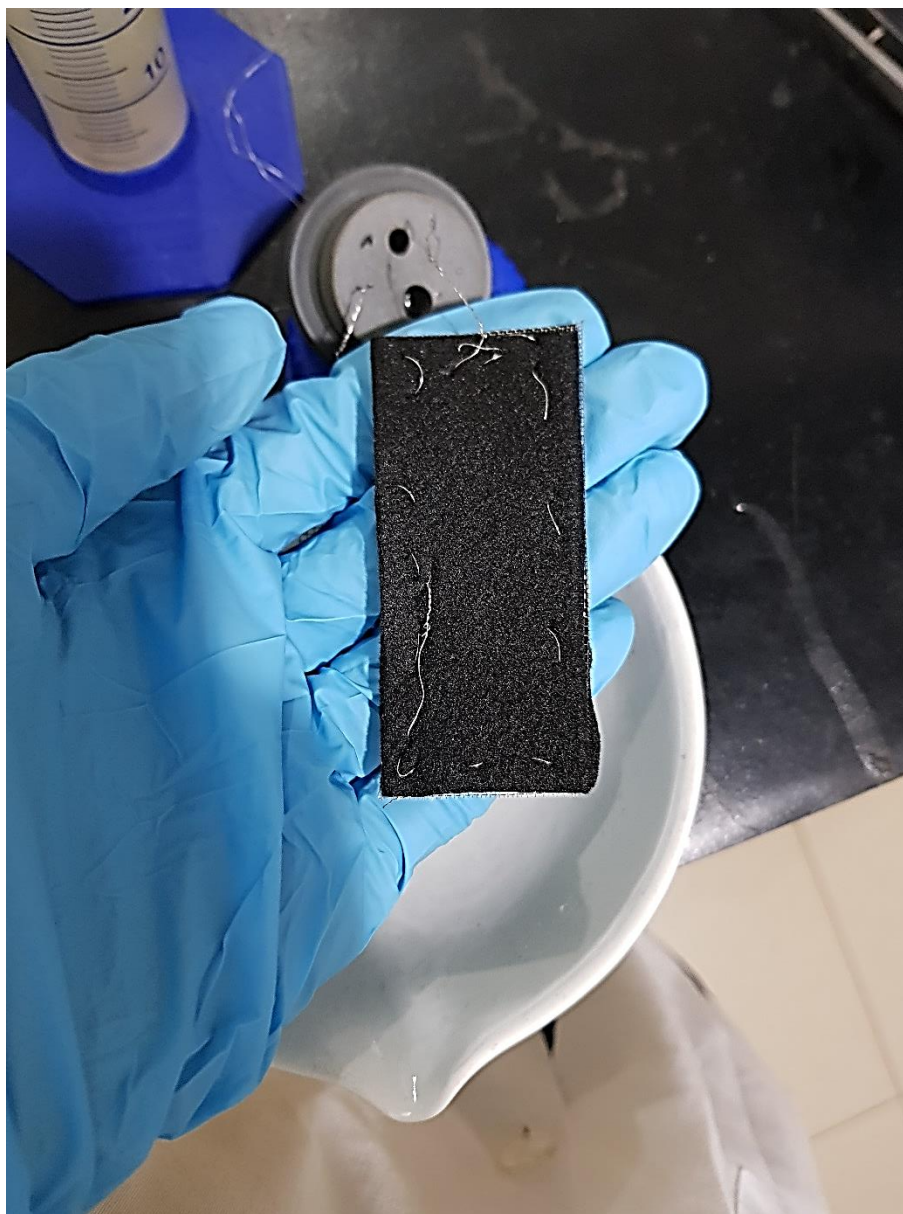


(1) Multímetro; (2) Fonte de alimentação; (3) CEM; (4) Agitador magnético aquecido; (5) Sistema de aquisição de dados; (6) Medidor de gás

Fonte: O autor, 2020.

O ânodo foi confeccionado em um feltro de carbono fixado em uma malha de aço inoxidável com $7 \times 3 \text{ cm}^2$ de área. O cátodo foi feito em tecido de carbono impermeável, com $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de platina, utilizada como catalisador. O tecido foi fixado em uma malha de aço inoxidável, também com dimensões $7 \times 3 \text{ cm}^2$. As Figura 4, Figura 5 e Figura 6 apresentam, respectivamente, o feltro de carbono, os eletrodos fixados a malha de aço inoxidável, e os eletrodos em sua configuração operacional.

Figura 4 - Feltro de carbono



Fonte: O autor, 2020.

Figura 5 – Feltros fixados a malha de aço



Fonte: O autor, 2020.

Figura 6 - Eletrodos montados em configuração de operação



Fonte: O autor, 2020.

A tensão foi suprida a CEM mediante a utilização de uma fonte de alimentação (Hikari®, HF-3205S). O terminal positivo foi conectado ao ânodo, enquanto o terminal negativo foi conectado ao cátodo. Em série com o cátodo, foi associada uma resistência externa de $10\ \Omega$, onde a tensão elétrica foi medida a cada 250 s, utilizando um multímetro digital (Hikari® HM-2920).

4.2. Inóculo e substrato

Para a inoculação do reator foi utilizado lodo proveniente de reator UASB aplicado ao tratamento de vinhaça de cana de açúcar. O lodo foi aquecido a 100 °C por 15 minutos, como forma de pré tratamento para arqueias metanogênicas.

Como meio de alimentação, foi utilizado vinhaça acidificada proveniente de reator anaeróbio produtor de H₂ operado à 37 °C, com pH efluente de 4,6. A caracterização do efluente é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização da vinhaça acidificada

Componente	Concentração (mg/L)
DQO	13000
Carboidratos	800
Ácido Lático	75
Acetona	6,45
Metanol	37,87
Etanol	25,04
Ácido Acético	2667,82
Ácido Propiônico	842,77
Ácido Isobutírico	25,79
Ácido Butírico	348,20
Ácido valérico	99,31

Para a operação da CEM, o pH foi ajustado para 6,5 utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50%. Para a diluição da vinhaça foi utilizada uma solução tampão fosfato 50mM, e solução nutrientes traço (CALL e LOGAN,2008). A composição da solução tampão fosfato é descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Solução tampão fosfato

Componente	Concentração (g/L)
Na ₂ HPO ₄ ·H ₂ O	2,45
NH ₄ Cl	0,31
KCl	0,13

Fonte: Call e Logan, 2008

4.3. Montagem experimental e operação do reator

Para a partida da CEM, os eletrodos foram imersos em uma solução tampão de fosfato, lodo (1:1 v/v) e ácido acético (1 g/L) e, para garantir a anaerobiose do processo, a solução foi borbulhada com N₂ puro por 20 minutos. Em seguida o reator foi fechado e, sob agitação contínua e temperatura constante em 37,5 °C, foi submetido a um potencial constante de 0,2 V durante um período de 28 dias.

Após esse período, a CEM foi operada em bateladas de 24 horas. Inicialmente, a CEM foi adaptada a vinhaça acidificada mediante a diluição de vinhaça em meio tampão fosfato. A cada batelada, a proporção de vinhaça foi incrementada em 20% (v/v) até que fosse adicionada 100% do volume do reator de vinhaça, sem diluição. Passado o período de adaptação, o reator foi operado sob tensões variando entre 0,8 V a 1,4 V. A temperatura foi controlada em 37,5 °C mediante a utilização de uma placa de aquecimento.

O tempo de batelada foi fixado em 24 horas, para evitar o surgimento de organismos metanogênicos hidrogenotróficos. De acordo com Call e Logan (2008) e Hu et al. (2008), o crescimento de organismos metanogênicos é favorecido conforme o tempo reacional aumenta. A cada batelada, foi feita a troca de 90% do meio líquido por vinhaça acidificada fresca. O lodo sobrenadante foi sedimentado por 30 minutos, permitindo uma concentração de microrganismos maior nos 10% do volume remanescente para a batelada seguinte. Durante a troca do meio reacional, os eletrodos ficaram expostos ao ar por um período de 40 a 60 minutos. Essa exposição ao ar permite eliminação e/ou inibição de microrganismos metanogênicos (LOGAN *et al.*, 2008). Antes do início de cada batelada, N₂ foi borbulhado por 20 minutos com o intuito de eliminar quaisquer resquícios de oxigênio dentro do reator.

4.4. Análises físico-químicas

O volume de gás produzido pelo reator foi medido por meio de um medidor de gás acoplado ao *headspace* da célula, que consistia em um tubo em U preenchido de líquido. O gás produzido desloca a coluna de líquido e quando o líquido atinge o menisco, fecha-se o circuito feito por eletrodos de carbono, e contabiliza-se um pulso de gás. A Figura 7 apresenta o tubo em U utilizado como medidor de gás.

Figura 7 - Tubo em U para a medição de gás



O medidor de gás estava ligado a um sistema de aquisição de dados desenvolvido por Arduino. A Figura 8 apresenta o sistema de aquisição de dados.

Figura 8 - Sistema de aquisição de dados



Fonte: O autor, 2020.

A caracterização do efluente do reator acidogênico produtor de hidrogênio a partir de vinhaça, apresentada na Tabela 3, foi feita segundo as seguintes análises: a concentração de carboidratos pelo método colorimétrico Dubois (1956); o ácido láctico pelo método colorimétrico de Taylor (1996); os ácidos orgânicos (acético, propiônico, isobutírico, isovalérico, valérico e capróico) e os solventes (metanol, etanol e n-butanol) pela cromatografia gasosa (Shimadzu GC-2010®), utilizado um detector de chama (FID) (ADORNO *et al.*, 2014).

4.5. Composição dos gases no *headspace*

A composição dos gases no *headspace* (H₂, N₂, CH₄, CO₂) foi determinada por cromatografia gasosa (Shimadzu GC-2010®).

4.6. Análise de desempenho

A avaliação do desempenho da CEM, baseado na produção de biogás e corrente, assim como o balanço energético foi realizado conforme Call e Logan (2008).

O número teórico total de mols de H₂ produzidos com base na concentração de ácido acético no efluente é calculada pela Equação 1.

$$n_{th} = \frac{b_{H_2/S} \cdot v_L \cdot S}{M_s} \quad \text{Equação 1}$$

Na qual n_{th} é o número de mols teórico, $b_{H_2/S} = 4$ mol/mol é a produção estequiométrica máxima a partir do ácido acético, v_L é o volume líquido do reator em litros, e S é a concentração do substrato adicionado a batelada em g DQO/L. $M_s = 64$ g DQO/mol é o equivalente em DQO para o ácido acético.

A produção e composição de um gás específico foram calculadas a partir da produção total de gás e da fração molar específica é calculada pela Equação 2

$$V_t = (H_s + V_{T,t}) \cdot G_f \quad \text{Equação 2}$$

Na qual V_t é o volume acumulado para um biogás específico em mL, H_s é o volume total de *headspace*, e $V_{T,t}$ é o volume total acumulado no tempo de amostra, e G_f é a fração molar para cada gás medida por cromatografia gasosa.

A corrente foi calculada por meio da 1ª Lei de Ohm (Equação 3).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 3}$$

Na qual R é a resistência em ohms (Ω), V é a diferença de potencial em volts (V), e I é a intensidade da corrente elétrica em ampere (A).

A produção de hidrogênio esperada com base na corrente integrada ao longo do tempo é calculada conforme as Equação 4 e Equação 5.

$$n_{CE} = \frac{\int_{t=0}^t I dt}{2F} \quad \text{Equação 4}$$

$$V_{E,t} = n_{CE} \cdot V_M \quad \text{Equação 5}$$

Na qual n_{CE} é a produção de H_2 catódico no tempo amostrado, baseado na integração da corrente ao longo do tempo, $V_{E,t}$ é o volume de H_2 catódico em mL, V_M é o volume molar corrigido para a temperatura operacional da CEM pela equação dos gases ideais (25491,15 mL/mol a 37,5 °C), e F é a constante de Faraday (96485 C/mol). A porcentagem de H_2 catódico obtido a partir da razão $V_{E,t}/V_t$.

A eficiência coulombica é calculada conforme a Equação 6.

$$C_E = \frac{n_{H_2}}{n_{th}} \quad \text{Equação 6}$$

Na qual n_{H_2} é o número de mols de H_2 produzido por batelada.

A velocidade de produção de H_2 foi normalizada pela área superficial do eletrodo, resultando em uma taxa dada em $L H_2/m^2/d$, e, em relação ao volume útil da CEM em $L H_2/d/L$ reator (LU *et al.*, 2009).

A quantidade de energia, em kJ, adicionada ao sistema pela fonte de alimentação, ajustada para as perdas no resistor é calculada pela Equação 7.

$$W_E = \sum_I^n (IE_{ap}\Delta t - I^2R_{ex}\Delta t) \quad \text{Equação 7}$$

Na qual E_{ap} é o potencial aplicado pela fonte em Volt, Δt (s) é o incremento de tempo para n pontos de dados medidos durante uma batelada e, $R_{ex} = 10 \Omega$ é a resistência externa.

O balanço energético baseado nos calores de combustão foi estimado pela quantidade de energia adicionada pelo substrato.

$$W_S = \Delta H_S \cdot n_S \quad \text{Equação 8}$$

Na qual $\Delta H_S = 870,28 \text{ kJ/mol}$ é o calor de combustão do substrato, e n_S é o número de moles de substrato.

A eficiência energética em relação a energia elétrica adicionada é a razão entre o conteúdo energético do hidrogênio e a energia elétrica necessária.

$$\eta_E = \frac{n_{CE} \cdot \Delta H_{H_2}}{W_E} \quad \text{Equação 9}$$

Na qual $\Delta H_{H_2} = 285,83 \text{ kJ/mol}$ é o conteúdo de energia do H_2 com base no calor de combustão.

A eficiência em relação ao substrato adicionado (η_S) foi calculada conforme as Equação 10 e Equação 11.

$$\eta_S = \frac{W_{H_2}}{W_S} \quad \text{Equação 10}$$

$$W_{H_2} = n_{H_2} \cdot \Delta H_{H_2} \quad \text{Equação 11}$$

A recuperação geral de energia com base nas entradas de eletricidade e substrato (η_{E+S}) foi dada por:

$$\eta_{E+S} = \frac{W_{H_2}}{W_E + W_S} \quad \text{Equação 12}$$

Os percentuais de energia contribuída pela fonte de alimentação (e_E) e substrato (e_S) foram calculados como:

$$e_E = \frac{W_E}{W_E + W_S} \quad \text{Equação 13}$$

$$e_S = \frac{W_S}{W_E + W_S} \quad \text{Equação 14}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

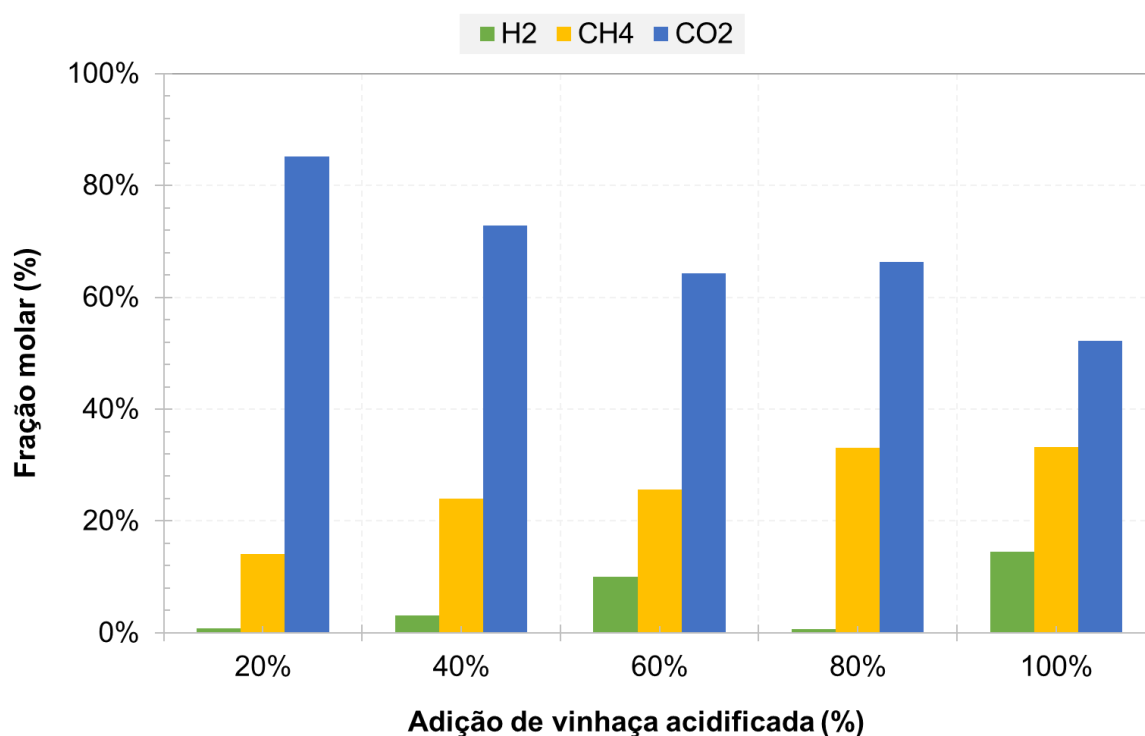
Todos os experimentos foram realizados de forma consecutiva, sendo o potencial aplicado variado a cada batelada, de modo que não foram feitas análises estatísticas para a avaliação do desvio padrão.

Além disso, descarte-se o efeito temporal de aclimação da biomassa ao reator no que se refere ao aumento de desempenho, uma vez que a célula passou 28 dias em modo de aclimação, tempo 5,6 vezes maior que o tempo de operação do reator.

5.1. Partida e adaptação da CEM

Durante o período de adaptação da CEM à vinhaça acidificada, foi avaliada a composição do biogás produzido em cada batelada, conforme a diminuição da diluição da vinhaça adicionada. A Figura 9 apresenta a composição do biogás a 0,8 V de tensão aplicada, conforme o aumento percentual de vinhaça adicionada.

Figura 9 - Composição do biogás pré-operação



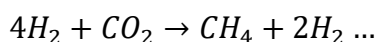
Nesse período, a produção de hidrogênio foi pouco significativa, com concentrações inferiores a 10% em todas as condições de adaptação. Por outro lado, a produção de metano foi crescente conforme o aumento da adição de vinhaça, variando de 14% a 35%.

A baixa porcentagem de hidrogênio na composição do biogás pode ser atribuída ao estabelecimento de microrganismos metanogênicos, uma vez que a célula foi inoculada com uma cultura mista. Além disso, o lodo utilizado para a inoculação do reator, proveniente de um reator anaeróbio para tratamento de vinhaça, já é aclimatado a esse tipo de substrato, de forma que isso pode ter facilitado o reestabelecimento de organismos metanogênicos.

Conforme o aumento da porcentagem de vinhaça acidificada adicionada, verifica-se o aumento da fração molar de metano no biogás. A predominância de metano na composição do biogás pode ser explicada a abundância de substrato disponível para os microrganismos metanogênicos. Por um lado, na vinhaça acidificada são encontrados ácidos graxos voláteis, que poderiam ter sido convertidos em metano sintróficamente por organismos acetoclásticos conforme Reação 12. Por outro lado, metanogênicos hidrogenotróficos poderiam ter usado o hidrogênio e gás carbônico produzidos na CEM para a produção de metano conforme Reação 13 (ISHII *et al.*, 2019).

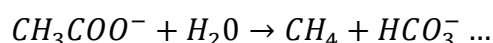
Metanogênese hidrogenotrófica:

Reação 12



Metanogênese acetoclástica:

Reação 13

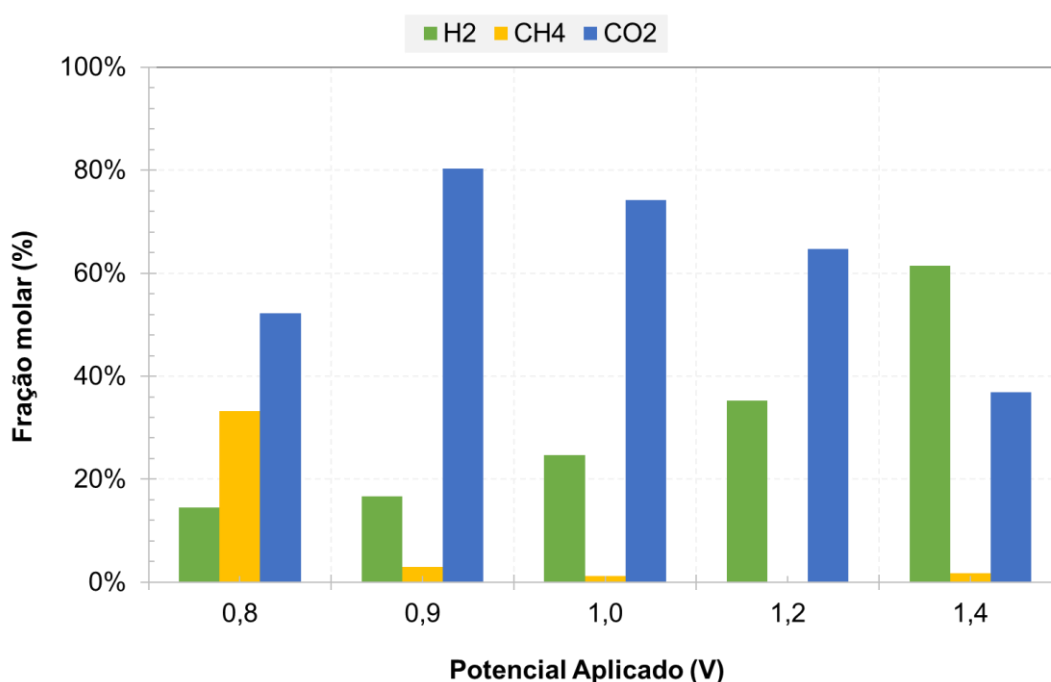


O gás carbônico é produto inerente a atividade biológica, sendo ele um indicativo que os microrganismos estão ativos na célula. Entretanto, nota-se que conforme a porcentagem de vinhaça aumenta, e a porcentagem de metano aumenta na composição do biogás, as porcentagens de CO₂ e H₂ diminuem, corroborando a hipótese de consumo de hidrogênio produzido por organismos hidrogenotróficos.

5.2. CEM operada sob diferentes tensões

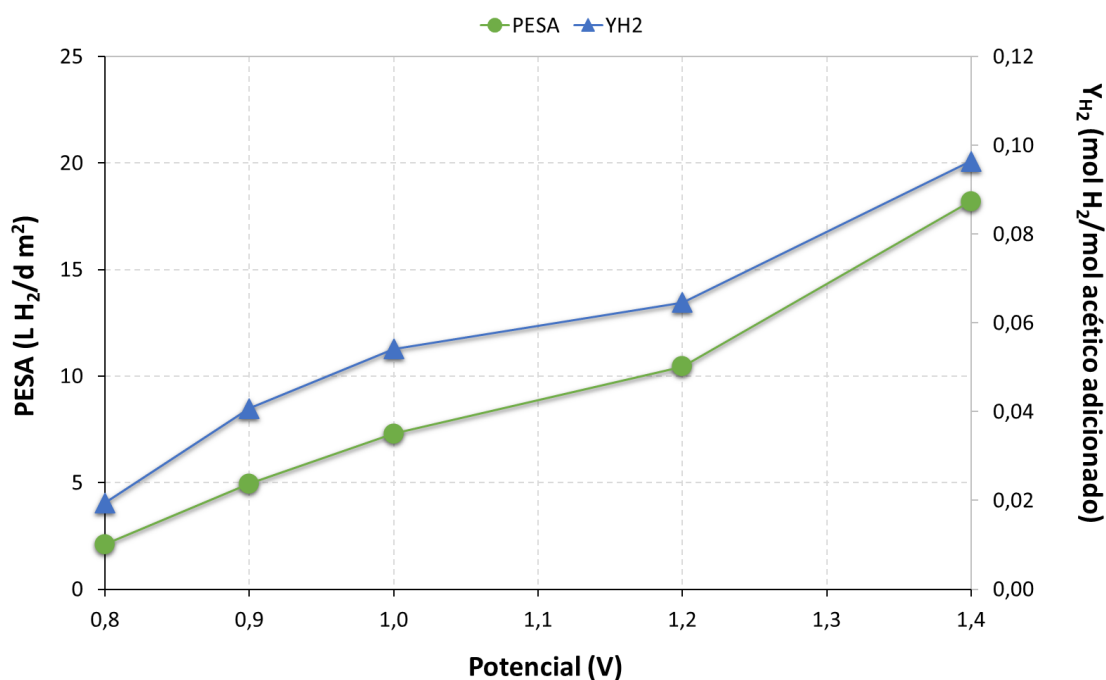
Passado o período de aclimação, a CEM foi operada em potenciais variando entre 0,8 V e 1,4 V. Conforme a Figura 10, com o aumento do potencial aplicado, observa-se um aumento da porcentagem de hidrogênio na composição do biogás e uma queda acentuada na participação de metano, sendo a produção de CH_4 completamente inibida a partir de 1,0 V, indicando que os organismos metanogênicos não foram capazes de competir com os organismos eletroquimicamente ativos. A Figura 10 apresenta a composição do biogás produzido pela célula conforme o potencial aplicado.

Figura 10 - Evolução da composição do biogás - CEM



Nota-se que com o aumento da tensão, há o aumento da participação de hidrogênio na composição do biogás, variando entre 14,5% e 61%.

A velocidade de produção de H_2 , com base na área superficial do eletrodo aumenta conforme o incremento do potencial aplicado. A Figura 11 apresenta a velocidade de produção de hidrogênio com base na área superficial do eletrodo e o rendimento de H_2 em relação ao substrato adicionado, em função do potencial aplicado.

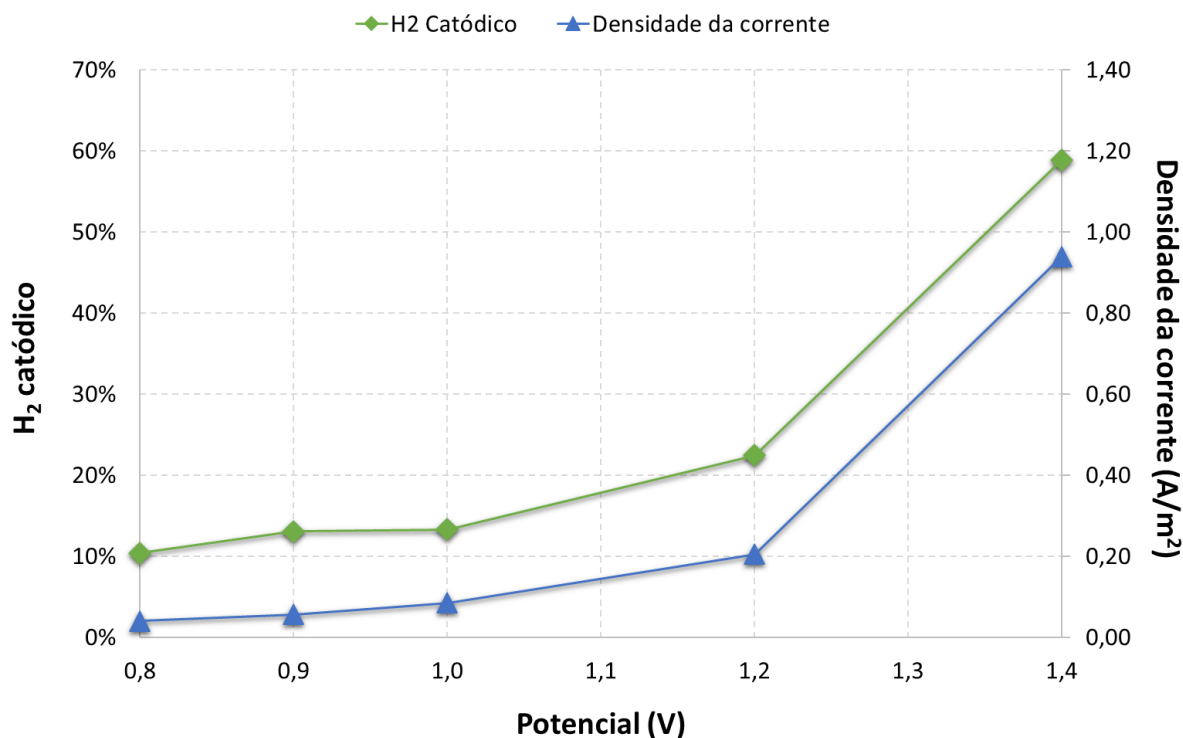
Figura 11 - Velocidade de produção de H₂ e rendimento

Y_{H₂} é o rendimento de hidrogênio e PESA é a velocidade volumétrica diária de produção de hidrogênio, baseada na área superficial do eletrodo.

Verifica-se que a velocidade de produção de hidrogênio varia de 2,10 L H₂/d.m² para 18,20 L H₂/d.m² conforme a tensão aplicada varia de 0,8 V a 1,4 V. A taxa volumétrica de produção de hidrogênio varia de 0,036 m³ H₂/d.m³ de reator a 0,153 m³ H₂/d.m³, valores superiores aos encontrados na literatura para CEM operadas com águas residuárias complexas, conforme os trabalhos (5) Gil-Carrera *et al.*, (6) Heidrich *et al.*, e (8) Jia *et al.*, apresentados na Tabela 1. O rendimento de H₂ aumentou conforme o aumento da tensão aplicada, variando entre 0,02 mol H₂/mol de ácido acético a 0,10 mol H₂/mol de ácido acético quando operada a 1,4 V.

A Figura 12 apresenta a recuperação catódica de hidrogênio conforme a variação do potencial aplicado.

Figura 12 – Densidade de corrente e hidrogênio catódico



A razão entre o hidrogênio catódico e o total de hidrogênio produzido varia entre 10% e 59%, para 8,0 V e 1,4 V, respectivamente. Isso indica que o 59% do total de hidrogênio produzido foi obtido pela via bioeletroquímica, tendo o ácido acético como substrato. Dada a complexidade do efluente utilizado, 41% de H₂ restante foi proveniente de outra rota metabólica, como, por exemplo, a fermentação dos carboidratos remanescentes.

Na CEM, ambos os microrganismos, exoeletrogênicos e fermentadores se estabelecem no eletrodo, entretanto, somente os organismos exoeletrogênicos são beneficiados pelo potencial externo aplicado (CALL e LOGAN, 2008; HU *et al.*, 2008).

A Tabela 5 apresenta o balanço energético para os potenciais aplicados na CEM. A eficiência energética foi avaliada em termos de calor de combustão (em kJ) do hidrogênio produzido, energia aplicada e considerando o ácido acético no afluente como substrato principal.

Tabela 5 – Eficiência energética em relação a energia elétrica

P	n_{CE}	W_E	W_{H2 catódico}	η_E
(V)	(mol)	(kJ)	(kJ)	(%)
0,8	0,00004	0,00587	0,01088	185
0,9	0,00005	0,01892	0,03123	165
1,0	0,00008	0,01897	0,02815	148
1,2	0,00019	0,04463	0,05529	124
1,4	0,00088	0,23506	0,25224	107

É possível notar que a eficiência energética é sempre superior a 100% para todas as tensões aplicadas. Isso indica que a energia recuperada na forma de hidrogênio produzido pelo reator é maior que a energia fornecida para os organismos para a conversão do acetato.

Os processos eletrolíticos da água apresentados na seção 3.1, atingem eficiências energéticas entre 50% e 70%, isto é, a energia recuperada na forma de hidrogênio produzido é menor que a energia aplicada para a ocorrência da reação.

A Tabela 6 apresenta o balanço global de energia, levando em consideração a energia adicionada pela fonte externa e a energia produzida pela utilização do substrato adicionado pelos microrganismos anódicos.

Tabela 6 – Recuperação global de energia

P	n_{H2}	E_C	η_s	η_{e + s}	e_E	e_s
(V)	(mol)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,8	0,00035	0,80	1,05%	1,05%	0,06	~100
0,9	0,00041	0,92	1,21	1,21	0,10	~100
1,0	0,00060	1,3	1,78	1,78	0,20	~100
1,2	0,00086	1,9	2,55	2,54	0,46	~100
1,4	0,00150	3,37	4,45	4,34	2,38	97,62

A eficiência coulombica indica a eficiência na captura de elétrons provenientes da utilização do substrato como corrente elétrica para a redução de hidrogênio do cátodo. A eficiência de 3,37% obtida para 1,4 V, esse valor é menor frente aos valores obtidos em trabalhos com águas residuárias complexas, como os trabalhos (3) Montpart *et al.*, 2014, (4) Ditzig *et al.*, 2006, (5) Gil-Carrera *et al.*, 2012 e (8) Jia *et al.*, 2010, apresentados na Tabela 2, que encontram eficiências coulombicas de 28,5%, 16,8%, 75%, 55% e 30%, respectivamente.

As baixas eficiências coulombicas podem ser atribuídas a uma inibição por excesso de substrato, visto a elevada carga orgânica específica na célula, isto é, a relação alimento/microrganismos é muito alta. Uma vez que os organismos exoeletrogênicos estão limitados a área superficial do eletrodo (21cm²), e a DQO total de entrada é de 13000 mg/L e, em particular, 2667,82 mg/L de ácido acético.

A inibição por excesso de substrato também pode explicar a baixa eficiência global, pois há uma grande quantidade de substrato disponível e poucos microrganismos para consumi-lo.

Analisando as contribuições energéticas percentuais, nota-se que quanto maior a tensão fornecida pela fonte, maior é a parcela de energia utilizada derivada da fonte, enquanto para potenciais menores, a parcela energética derivada do substrato é maior.

6. CONCLUSÃO

A utilização de uma CEM para a produção de hidrogênio a partir de vinhaça acidificada apresentou uma taxa volumétrica máxima de produção de hidrogênio de 0,153 m³ H₂/d.m³ e rendimento de 0,10 mol H₂/mol de substrato adicionado na célula sob tensão aplicada de 1,4 V. A CEM apresentou elevada recuperação de energia na forma de hidrogênio quando comparado com a quantidade de energia adicionada pela fonte externa.

As baixas eficiências globais foram atribuídas à elevada carga orgânica específica. Aumentar a área superficial do eletrodo poderia aumentar a quantidade de microrganismos eletroativos, melhorando a eficiência global do processo.

Desta forma, a tecnologia bioeletroquímica se apresenta como uma alternativa com grande potencial para a incrementar a produção de hidrogênio e recuperação de energia de efluentes, sobretudo como unidade sequencial a um sistema de tratamento fermentativo.

Além disso, propõe-se a utilização da CEM como uma nova forma de tratamento da vinhaça, de maneira conjugada aos processos de acidificação.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- ADORNO, Maria Angela Tallarico et al. Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 5, n. 07, p. 406, 2014.
- ANZOLA ROJAS, Mérida Del Pilar. Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- BABU, V. Lalit; MOHAN, S. Venkata; SARMA, P. N. Influence of reactor configuration on fermentative hydrogen production during wastewater treatment. *international journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 8, p. 3305-3312, 2009.
- BAIN, Richard L. Biomass Gasification Overview. NREL National Renewable Energy Laboratory. US DOE United States Departamento of Energy, p.48, 2004.
- BUSBY, Rebecca L. Hydrogen and fuel cells: a comprehensive guide. Pennwell Books, 2005.
- Call, D.F., Merrill, M.D., Logan, B.E., 2009a. High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2179–2183.
- CHEN, Wen-Hsing. Biological hydrogen production by anaerobic fermentation. 2006.
- CHENG, Shaoan; LOGAN, Bruce E. High hydrogen production rate of microbial electrolysis cell (MEC) with reduced electrode spacing. *Bioresource technology*, v. 102, n. 3, p. 3571-3574, 2011.
- CHENG, Shaoan; LOGAN, Bruce E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 104, n. 47, p. 18871-18873, 2007.
- DAS, Debabrata; VEZIROĞLU, T. Nejat. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, n. 1, p. 13-28, 2001.
- DITZIG, Jenna; LIU, Hong; LOGAN, Bruce E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 13, p. 2296-2304, 2007.
- DOCTER, A.; LAMM, A. Gasoline fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, v. 84, n. 2, p. 194-200, 1999.
- DUBOIS, Michel et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
- FERNANDES, Bruna Soares. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FERRAZ JÚNIOR, Antônio Djalma Nunes. Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FUESS, Lucas Tadeu. Biodigestão anaeróbia termofílica de vinhaça em sistemas combinados do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GIL-CARRERA, L. et al. Microbial electrolysis cell scale-up for combined wastewater treatment and hydrogen production. *Bioresource technology*, v. 130, p. 584-591, 2013.

GOLTSOV, V. A.; VEZIROGLU, T. N.; GOLTSOVA, L. F. Hydrogen civilization of the future a new conception of the IAHE. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 2, p. 153-159, 2006.

GOMES NETO, E.H. Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível. *Brasil H2 Fuel Cell Energy*. Curitiba, PR. 2005.

HALLENBECK, Patrick C.; BENEMANN, John R. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, n. 11, p. 1185-1193, 2002.

HALLENBECK, Patrick C.; GHOSH, Dipankar. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward. *Trends in biotechnology*, v. 27, n. 5, p. 287-297, 2009.

HAWKES, Freda R. et al. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 2, p. 172-184, 2007.

HEGEDUS, L. Louis; MCCABE, Robert W. Catalyst Poisoning. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 23, n. 3, p. 377-476, 1981.

HEIDRICH, E. S. et al. Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 97, n. 15, p. 6979-6989, 2013.

HINO, Ryutaro et al. 38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nuclear Engineering and Design*, v. 233, n. 1-3, p. 363-375, 2004.

HOLLADAY, Jamie D. et al. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.

HU, Hongqiang; FAN, Yanzhen; LIU, Hong. Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *Water research*, v. 42, n. 15, p. 4172-4178, 2008.

HUANG, Y., He, Z., MANSFELD, F., 2010. Performance of microbial fuel cells with and without Nafion solution as cathode binding agent. *Bioelectrochemistry* 79, 261– 264.

ISHII, Shun'ichi et al. Bioelectrochemical stimulation of electromethanogenesis at a seawater-based subsurface aquifer in a natural gas field. *Frontiers in Energy Research*, v. 6, p. 144, 2019.

KADIER, Abudukeremu et al. A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, v. 55, n. 1, p. 427-443, 2016.

KAHYAOĞLU, M.; ŞAHİN, Ö.; SAKA, C. Biohydrogen production from waste substrates as a clean energy. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 34, n. 12, p. 1084-1103, 2012.

KIELY, P.D., CUSICK, R.D., CALL, D.F., SELEMBO, P.A., REGAN, J.M., LOGAN, B.E., 2011. Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters. *Bioresour. Technol.* 102, 388–394.

KRAEMER, Jeremy T.; BAGLEY, David M. Optimisation and design of nitrogen-sparged fermentative hydrogen production bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 22, p. 6558-6565, 2008.

KUNDU, Anirban et al. An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1-13, 2012.

LEE, H., RITTMANN, B.E., 2010. Significance of biological hydrogen oxidation in a continuous single-chamber microbial electrolysis cell. *Environ. Sci. Technol.* 44, 948–954.

LEVIN, David B.; PITT, Lawrence; LOVE, Murray. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International journal of hydrogen energy*, v. 29, n. 2, p. 173-185, 2004.

LIMA, Daniel Moureira Fontes. Influência da razão de recirculação na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LIU, Hong; GROT, Stephen; LOGAN, Bruce E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 11, p. 4317-4320, 2005.

LIU, Hong; LOGAN, Bruce E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental science & technology*, v. 38, n. 14, p. 4040-4046, 2004.

LOGAN, Bruce E. et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 23, p. 8630-8640, 2008.

MAINTINGUER, Sandra Imaculada. Obtenção e caracterização filogenética de consórcio bacteriano utilizado em reator anaeróbio em batelada aplicado à produção de hidrogênio. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MONTPART, Nuria et al. Hydrogen production in single chamber microbial electrolysis cells with different complex substrates. *Water research*, v. 68, p. 601-615, 2015.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL et al. The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs. National Academies Press, 2004.

OLIVEIRA, Edna Maria Silva. Tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju usando processos eletroquímicos de oxidação avançada. / Edna Maria Silva Oliveira. – Mossoró, RN, 2015.

PEIXOTO, Guilherme. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PENTEADO, Eduardo Dellosso. Tratamento de águas residuárias em células a combustível microbianas e geração de energia elétrica direta: fundamentos e aplicação. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PETTERSSON, J.; RAMSEY, B.; HARRISON, D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 1, p. 28-34, 2006.

PLAMBECK, J. A. Hydrogen electrodes, oxygen electrodes, and pH. Published online at <http://www.psigate.ac.uk/newsite/reference/plambeck/chem2/1995>, v. 2104, 1995.

ROZENDAL, R.A., HAMELERS, H.V.M., MOLENKAMP, R.J., BUISMAN, C.J.N., 2007. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Res.* 41, 1984–1994.

ROZENDAL, Rene A. et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in biotechnology*, v. 26, n. 8, p. 450-459, 2008.

SHARMA, Mohita et al. Bioelectrocatalyzed reduction of acetic and butyric acids via direct electron transfer using a mixed culture of sulfate-reducers drives electrosynthesis of alcohols and acetone. *Chemical Communications*, v. 49, n. 58, p. 6495-6497, 2013.

SHARMA, Mohita et al. Influence of headspace composition on product diversity by sulphate reducing bacteria biocathode. *Bioresource technology*, v. 165, p. 365-371, 2014.

SONG, Xueping; GUO, Zhancheng. Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas. *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 5, p. 560-569, 2006.

SØRENSEN, Bent. Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications. Academic Press, 2005.

SØRENSEN, Bent. Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications. Academic Press, 2011.

SUZUKI, Y. On hydrogen as fuel gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 7, n. 3, p. 227-230, 1982.

TAYLOR, Kimberley ACC. A simple colorimetric assay for muramic acid and lactic acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 56, n. 1, p. 49-58, 1996.

TOLKIEN, John Ronald Reuel. *The Lord of the Rings [part 3].: The Return of the King*. Allen & Unwin, 1955.

TURNER, John et al. Renewable hydrogen production. *International journal of energy research*, v. 32, n. 5, p. 379-407, 2008.

UTGIKAR, V.; THIESEN, Todd. Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, n. 7, p. 939-944, 2006.

VIJH, A. K.; CONWAY, B. E. Electrode kinetic aspects of the Kolbe reaction. *Chemical Reviews*, v. 67, n. 6, p. 623-664, 1967.

WU, Tingting et al. Hydrogen production with effluent from an anaerobic baffled reactor (ABR) using a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 25, p. 11117-11123, 2013.

YUVARAJ, A. L.; SANTHANARAJ, D. A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode. *Materials Research*, v. 17, n. 1, p. 83-87, 2014.