



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
MATERIAIS – PPGE3M

INFLUÊNCIA DE RESÍDUOS DE BIOMASSA DE AGROINDÚSTRIAS NA OBTENÇÃO DE
GASES ENERGÉTICOS ASSISTIDO POR PROCESSO ELETROLÍTICO

Johnlee Inácio Pacheco

Orientadora: Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Porto Alegre

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
MATERIAIS – PPGE3M

INFLUÊNCIA DE RESÍDUOS DE BIOMASSA DE AGROINDÚSTRIAS NA OBTENÇÃO DE
GASES ENERGÉTICOS ASSISTIDO POR PROCESSO ELETROLÍTICO

Johnlee Inácio Pacheco

Dissertação desenvolvida no Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas, submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, modalidade Acadêmica.

Agência Financiadora: CNPq 2021

Porto Alegre
2021

Orientadora:– Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa PPGE3M – UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira – UFRGS

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi - UFRGS

Dr. Gustavo Chacón - UFRGS

*Dedico este trabalho a minha mãe, Elisabeti;
minha namorada, Eloísa;
meus amigos por acreditarem nos meus sonhos
e a todas as milhões de vítimas da pandemia de COVID-19 ao redor do mundo.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa pela confiança e apoio integral a todo o trabalho.

Aos idealizadores desse projeto, Felipe Antônio Lucca Sánchez, Diego Tarragó, José Jurado e Vânia Caldas de Sousa; e aos alunos de iniciação científica Leandro Perini, Juliana Soares e Sabrina Forte.

Aos pesquisadores Felipe Antônio Lucca Sánchez, Wellington Douglas Gonçalves e Gustavo Chacón, pela participação em todo o trabalho.

Aos colegas do Labiomat que contribuíram de alguma forma com o trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, bem como ao Laboratório de Biomateriais e Cerâmica Avançada - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais / PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil e Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

*“...É mil volts a descarga de tanta luta,
adaga que rasga com força bruta.
Deus, por que a vida é tão amarga
na terra que é casa da cana-de-açúcar?...
...Quem costuma vir de onde eu sou
às vezes não tem motivos pra seguir.
Mas, eu sei que vai, que o sonho te traz
coisas que te faz prosseguir.”*

Emicida e Rael

RESUMO

A geração de energia por usinas termelétricas movidas a biomassa no Brasil cresceu cerca de 3% nos últimos três anos. Em 2016, 8,8% da energia elétrica do Brasil foi gerada a partir da biomassa como insumo. No entanto, a geração de resíduos tem motivado o planejamento e a utilização de processos eletroquímicos para avaliar os gases obtidos (principalmente hidrogênio e monóxido de carbono) como fontes de energia limpa. Embora já existam processos termoquímicos que utilizam biomassa como fonte de energia, poucos relatos sobre o estudo desse processo por eletrólise estão disponíveis. Neste trabalho, descrevemos um processo de eletrólise de água utilizando um eletrolisador de tipo alcalino e resíduos de biomassa (bagaço de cana, casca de arroz e bagaço de malte) como fonte de obtenção de gases com potencial uso como fontes de energia limpa. Para tais fins, a influência da concentração de massa no comportamento da solução eletroquímica foi avaliada. A voltametria cíclica mostrou que o aumento da concentração de resíduos de biomassa diminui a corrente total do sistema. Em contrapartida, concentrações de bagaço de cana de 0,1% e 1% aumentaram a corrente. As análises de eficiência faradáica e densidade de corrente parcial confirmaram os resultados obtidos na voltametria cíclica para produção de hidrogênio, com menor eficiência faradáica para hidrogênio e valores de corrente reduzidos no sistema quando a concentração de resíduo de biomassa é maior. A eficiência de produção do monóxido de carbono formado no ânodo aumentou com a concentração do bagaço de cana (2,01 para 5,21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) com 1% da biomassa em solução. Nas misturas entre bagaço de cana e malte, a densidade de corrente parcial para hidrogênio diminuiu com o aumento da concentração de biomassa, mas para monóxido de carbono, obteve-se um aumento expressivo de 1,66 para 4,91 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Palavras-chave: eletrolisador, geração gasosa, eficiência faradáica, resíduo de biomassa, eletroquímica

ABSTRACT

Energy generation from biomass-fired thermoelectric power plants in Brazil has grown by around 3% in the last three years. In 2016, 8.8% of Brazil's electricity was generated from biomass as an input. However, the generation of waste has motivated the planning and use of electrochemical processes to evaluate the gases obtained (mainly hydrogen and carbon monoxide) as sources of clean energy. Although thermochemical processes already exist that use biomass as an energy source, few reports on the study of this process by electrolysis are available. In this work, we describe a water electrolysis process using an alkaline type electrolyser and biomass residues (sugarcane bagasse, rice husk and malt bagasse) as a source of obtaining gases with potential use as clean energy sources. For such purposes, the influence of mass concentration on the behavior of the electrochemical solution was evaluated. Cyclic voltammetry showed that increasing the concentration of biomass residues decreases the total current of the system. On the other hand, sugarcane bagasse concentrations of 0.1% and 1% increased the current. The faradaic efficiency and partial current density analyzes confirmed the results obtained in cyclic voltammetry for hydrogen production, with lower faradaic efficiency for hydrogen and reduced current values in the system when the biomass residue concentration is higher. The production efficiency of the carbon monoxide formed at the anode increased with the concentration of sugarcane bagasse (2.01 to 5.21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) with 1% of the biomass in solution. In the mixtures between sugarcane bagasse and malt, the partial current density for hydrogen decreased with increasing biomass concentration, but for carbon monoxide, there was a significant increase from 1.66 to 4.91 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Keywords: electrolyzer, gas generation, faradaic efficiency, biomass residue, electrochemistry

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1. Representação da ligação da hemicelulose à celulose e lignina.....	18
Fig. 3.1. Fluxograma representativo das classificações das biomassas e seus respectivos processamentos.....	21
Fig. 3.2. Sistema básico de eletrólise alcalina da água.....	31
Fig. 3.3. Principais componentes da voltametria cíclica.....	34
Fig. 4.1. Fluxograma das etapas do trabalho e seus respectivos procedimentos.....	38
Fig. 4.2. a) Fig. 4.2. Resíduo de biomassa seco em estufa (bagaço de cana-de-açúcar como exemplo) (a); moagem inicial do resíduo usando liquidificador (b); moagem fina usando moinho de bolas planetário (c); resíduos de biomassa peneirados em malha 60, sendo bagaço de cana-de-açúcar em (d); casca de arroz em (e) e bagaço de malte em (f).....	39
Fig. 4.3. a) Eletrodos após usinagem fabricados para realizar as análises de Tafel e voltametria cíclica (a); eletrodos após usinagem fabricados para realizar as análises de cronoamperometria (b).....	40
Fig. 4.4. Eletrolisador com eletrodos de trabalho de Ti e eletrodo de referência de Ag/AgCl, projetado para realizar as análises de voltametria cíclica e Tafel (a); Eletrolisador com eletrodos de trabalho de Ti e eletrodo de referência de Ag/AgCl, projetado para realizar as análises de cronoamperometria e retirada de amostras para cromatografia gasosa (b).....	41
Fig. 4.5. KOH (a) e preparo da solução eletrolítica de KOH em água deionizada com agitação magnética (b).....	42
Fig. 4.6. Obtenção dos coeficientes angulares numa curva por análise de Tafel.....	43
Fig. 4.7. Análises de Tafel e voltametria cíclicas para as diferentes soluções contendo resíduos de biomassa.....	44
Fig. 4.8. Análises de cronoamperometria realizadas nas diferentes soluções contendo resíduos de biomassa.....	45
Fig. 4.9. Camada oxidada formada nos eletrodos de titânio após a reação de eletrólise.....	46
Fig. 4.10. a) Gases gerados pelo processo eletrolítico nas análises cronoamperométricas (a); cromatógrafo gasoso Agilent 7890 GC utilizado para quantificar os gases gerados (b) e micro seringa Hamilton utilizada para as coletas gasosas (c).....	47
Fig. 5.1. Imagens MEV de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes ampliações em (a); (b) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e MEV em (c).....	50
Fig. 5.2. Imagens MEV da casca de arroz com diferentes ampliações em (a); (b) e EDS e MEV em (c).....	51

Fig. 5.3. Imagens de microscopia de bagaço de malte com diferentes ampliações em (a); (b) e EDS e MEV em (c).....	52
Fig. 5.4. Espectros de infravermelho por transformadas de Fourier de bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e bagaço de malte moídos e secos antes do processo de eletrólise assistida por solução alcalina.....	54
Fig. 5.5. Variação da concentração de biomassa em solução pela constante de Tafel para reação catódica (a) e variação da concentração de biomassa em solução pela constante de Tafel para reação anódica (b).....	55
Fig. 5.6. Voltametria cíclica com ampliações para as concentrações de 0%, 0,01%, 0,1% e 1% de cana-de-açúcar (a); casca de arroz (b); bagaço de malte (c), e para as concentrações de biomassa de 0,01% (d); 0,1% (e) e 1% (f) em uma solução de KOH 0,5 M.....	56
Fig. 5.7. Densidade de corrente parcial para hidrogênio (a) e densidade de corrente parcial para monóxido de carbono (b) após 60 min de cronoamperometria para diferentes concentrações de biomassa.....	60
Fig. 5.8. Densidade de corrente em função do tempo obtidos pelo processo de cronoamperometria da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa da solução.....	61
Fig. 5.9. Densidade de corrente parcial para hidrogênio após 60 minutos de cronoamperometria para as diferentes biomassas e para a mistura de bagaço de cana-de-açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.....	62
Fig. 5.10. Densidade de corrente parcial para monóxido de carbono após 60 minutos de cronoamperometria para as diferentes biomassas e para a mistura de bagaço de cana-de-açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição de alguns resíduos de biomassa.....	17
Tabela 3.1. Eletrodos utilizados na eletrólise alcalina.....	32
Tabela 5.1. Composição elementar de resíduos de biomassa analisados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	53
Tabela 5.2. EF para hidrogênio e monóxido de carbono e densidade de corrente para cada concentração de biomassa e tempo de cronoamperometria (SI = solução inicial, solução KOH 0,1 M sem adição de resíduo de biomassa).....	58

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

μ	Micro
%m	Porcentagem em massa
μA	Microampere
μL	Microlitro
A	Ampere
b	Slope
ba	Inclinação de Tafel anódica
bc	Inclinação de Tafel catódica
C	Coulomb
CC	Corrente Contínua
cm^{-1}	Número de onda
cm^2	Centímetro quadrado
dec	Década
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EF	Eficiência faradáica
Eq	Equação
F	Constante de Faraday
FID	Detector por ionização de chama
Fig.	Figura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier
GC	Cromatografia Gasosa
H^+	Íon hidrônio
H_2	Gás hidrogênio
I	Corrente
I_{corr}	Corrente de corrosão
j	Densidade de corrente
j_i	Densidade de corrente parcial
j_{ICO}	Densidade de corrente parcial para monóxido de carbono
j_{H_2}	Densidade de corrente parcial para hidrogênio
keV	Quilo Elétron-volt
kg	Quilograma
kW/h	Quilowatt-hora
M	Molar
m^2	Metro quadrado
mA	Miliampere
MEC	Eletrolisador com célula microbiana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minutos
MJ	Megajoule
mL	Mililitro
mm	Milímetro

mV	Milivolt
n	Número de elétrons
NIRS	Região de Infravermelho Próximos
O ₂	Gás oxigênio
°C	Graus Celsius
OH ⁻	Íon hidroxila
PEMEC	Célula eletrolítica utilizando membrana trocadora de prótons
pH	Potencial Hidrogeniônico
s	Segundos
SI	Solução Inicial
t	Tempo
TCD	Detector de condutividade térmica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
V	Volt
v	Volume de injeção
vs.	Versus
y	Área do cromatógrafo
ΔE	Diferença de potencial
ΔI	Diferença de corrente
π	Constante irracional Pi

PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO

1. Trabalhos publicados/submetidos em eventos científicos

1.1 - Pacheco, J. I., Sánchez, F. A. L., Gonçalves, W. D., Chacón, G., & Sousa, V. C. de. (2021). Influence of biomass waste from agro-industries on obtaining energetic gases assisted by chronoamperometric process. In International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.045>, aceito em outubro de 2021.

1.2 - Pacheco; Johnlee Inácio, Sánchez; Felipe Antônio Lucca, Gonçalves; Wellington D.; Chacón; Gustavo, Sousa; Vânia Caldas de. Avaliação da eficiência faradáica e densidade de corrente parcial dos gases hidrogênio e monóxido de carbono em soluções eletrolíticas contendo misturas de bagaço de cana de açúcar e malte por processo de cronoamperometria. Anais do III Congresso Online de Engenharia de Materiais., 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021. ISBN: 978-65-89908-00-5. Pg 1 a 9. 2021

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XII
PUBLICAÇÕES GERADAS.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Biomassas.....	21
3.1.1 Vegetais não lenhosos.....	22
3.1.1.1 Sacarídeos.....	22
3.1.1.2 Celulósicos.....	22
3.1.1.3 Amiláceos.....	22
3.1.1.4 Oleaginosas.....	22
3.1.1.5 Aquáticos.....	23
3.1.2 Resíduos da agroindústria.....	23
3.1.2.1 Resíduos lignocelulósicos.....	24
3.1.2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar.....	24
3.1.2.1.2 Casca de arroz.....	24
3.1.2.1.3 Bagaço de malte.....	25
3.1.3 Geração de energia utilizando biomassas.....	25
3.1.3.1 Hidrogênio.....	26
3.1.3.2 Monóxido e Dióxido de Carbono.....	28
3.2 Eletrólise.....	29
3.2.1 Eletrólito para eletrólise de água.....	29
3.2.2 Eletrolisadores.....	30
3.2.2.1 Eletrolisadores Alcalinos.....	30
3.2.2.1.1 Eletrodos e Eletrólitos usados na Eletrólise Alcalina.....	32
3.2.3 Análise por Tafel.....	33
3.2.4 Voltametria Cíclica.....	33
3.2.5 Cronoamperometria.....	34

3.2.6 Eficiência faradáica.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Materiais.....	37
4.2 Metodologia.....	37
4.2.1 Preparação e beneficiamento dos resíduos.....	38
4.2.2 Construção dos eletrolisadores e configuração experimental.....	39
4.2.3 Preparação das soluções.....	41
4.3 Caracterização.....	42
4.3.1 Caracterização dos resíduos de biomassa.....	42
4.3.2 Avaliação da cinética das reações por análises de Tafel e voltametria cíclica.....	43
4.3.3 Análises de por cronoamperometria.....	44
4.3.4 Análise da produção de gases por cronoamperometria utilizando cromatografia.....	46
4.3.5 Análises de eficiência faradáica (EF) e densidade de corrente parcial.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. Caracterização de resíduos de biomassa.....	49
5.1.1 Análise morfológica e composição elementar.....	49
5.1.2 Análise por FTIR dos resíduos de biomassa.....	53
5.2. Influência dos resíduos de biomassa sobre a cinética das reações catódica e anódica pela Análise de declividade Tafel.....	55
5.3. Efeito da adição da biomassa sobre a cinética das reações por análise de voltametria cíclica.....	56
5.4. Eficiência de produção gasosa.....	57
5.4.1 Eficiência de produção gasosa sem mistura das biomassas.....	57
5.4.2 Avaliação da eficiência gasosa após mistura das biomassas.....	61
6. CONCLUSÕES.....	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

Os processos biotecnológicos estão experimentando uma tendência cada vez maior de uso eficiente e agregação de valor aos resíduos naturais. Os resíduos agroindustriais estão atraindo interesse como um estoque renovável abundante e de baixo custo. O acúmulo de resíduos se apresenta como um fator negativo quando se trata de problemas ecológicos e econômicos. No entanto, pode ser considerada uma fonte renovável utilizada para bioconversão [1]. No Brasil, houve um crescimento de 3% na geração de energia por usinas térmicas movidas a biomassa entre 2018 e 2019 [2]. Em 2016, 8,8% da eletricidade no Brasil foi gerada com biomassa como fonte energética [3]. Segundo a Agência Internacional de Energia, o Brasil ocupa o terceiro lugar mundial na geração de energia renovável [4].

Entre os vários tipos de biomassas, a biomassa lignocelulósica é uma fonte orgânica abundante e uma matéria-prima promissora para a produção sustentável de bioquímicos, biocombustíveis, bioetanol e outros produtos de alto valor agregado [5]. Biomassas lignocelulósicas são compostas principalmente de três pseudo-componentes: hemicelulose, celulose e lignina [6-9]. Como exemplo de biomassa com estas características podem-se citar o bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e bagaço de malte, entre outros. Esses materiais possuem composições semelhantes [10-12], componentes e estruturas químicas características das biomassas lignocelulósicas, conforme relatado na Tabela 1.1 e Fig. 1.1. Além disso, metabólitos secundários ativos, proteínas unicelulares, enzimas e ácidos orgânicos podem ser gerados por meio dessas três matérias-primas (bagaço de cana, casca de arroz e bagaço de malte) [13]. Outra forma de aplicação destes tipos de biomassa consiste na produção de bioenergia [14]. Novos métodos que utilizam biomassa como insumo economizam energia devido à facilidade de uso e economia de custos [15, 16].

Tabela 1.1. Composição de alguns resíduos de biomassa.

Resíduo	Celulose (massa %)	Hemicelulose (massa %)	Lignina (massa %)	Referência
Bagaço de cana	43,0	26,0	22,0	Rocha et al. [10]
Casca de arroz	35,0	25,0	20,0	Shukla et al. [11]
Bagaço de malte	15,1	32,5	13,4	Dehnavi et al. [12]

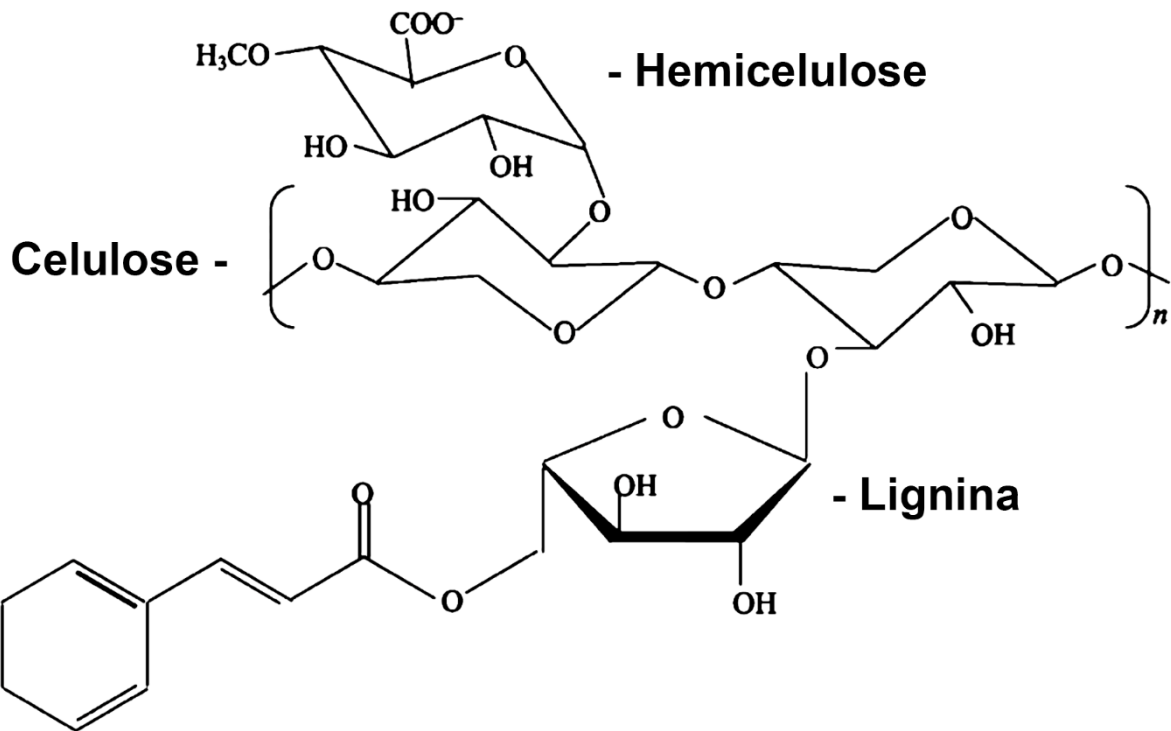


Fig. 1.1. Representação da ligação da hemicelulose à celulose e lignina.

O bagaço da cana-de-açúcar pode fornecer a geração de calor e eletricidade sem altos custos adicionais. Uma tonelada de matéria-prima moída resulta em 250 kg de bagaço e 204 kg de palha e pontas [17]. No Brasil, o bagaço da cana-de-açúcar é o subproduto agrícola lignocelulósico mais significativo. Nas safras 2015/2016, foram processadas mais de 650 milhões de toneladas [18]. Atualmente, existem estudos desenvolvidos para analisar a produção de papel a partir de fontes de celulose [19, 20] e bagaço de cana-de-açúcar [21-23]. Em 2011, 2–5% de todos os produtos fabricados globalmente de celulose e papel usavam bagaço de cana-de-açúcar como fonte lignocelulósica [24].

A casca de arroz representa 20% da massa total desse grão [25]. Se descartados incorretamente, esses resíduos podem gerar gases contaminantes do ar, como metano ou dióxido de carbono. Alguns usos frequentes da casca de arroz são ração para aves em incubadoras, aditivos na indústria de cimento e fertilizantes. No entanto, a questão do descarte não tem sido resolvida de forma adequada apenas com essas medidas, possibilitando a utilização da geração de energia como alternativa viável [26].

Quando usados como insumos para geração de eletricidade, o bagaço, a palha e os resíduos conferem vantagens ecológicas em relação ao gás natural, petróleo e carvão como fontes de energia não renováveis. O bagaço de cana é atualmente o principal componente utilizado nas unidades da indústria sucroalcooleira [27]. Biomassas, como glicose e palha de trigo, podem ser oxidadas por Fe^{3+} [28].

A indústria cervejeira gera compostos orgânicos de alto valor nutricional e conteúdo mineral. Os resíduos desses produtos podem ser usados como matéria-prima de baixo custo em muitos processos de fermentação industrial [29]. Cerca de 20 kg de malte úmido são produzidos por 100 L de cerveja produzida [30]. Entre os resíduos produzidos pelas indústrias cervejeiras, os mais comuns são levedura residual, grão gasto e lama de terra diatomácea [29, 31].

Considerando as características de fácil obtenção e economia de biomassa, novos métodos que usam estes resíduos como combustível para a produção sustentável do hidrogênio são considerados econômicos [32, 33]. Embora o hidrogênio seja o elemento mais abundante no universo, ele não pode ser encontrado em seu estado gasoso na atmosfera [34]. Como a água é um recurso facilmente acessível, a eletrólise atraiu o interesse da comunidade científica como uma ferramenta poderosa para reduzir os custos de produção de hidrogênio como fonte de energia renovável [35]. A produção do hidrogênio baseado em combustível fóssil não é uma fonte de energia renovável e seus subprodutos são prejudiciais ao meio ambiente [36-38]. O monóxido de carbono pode reagir com a água para gerar gás hidrogênio altamente energético. Se ele reage com o hidrogênio, produz produtos químicos de interesse, como álcoois ou hidrocarbonetos [39]. A biomassa também pode ser convertida em biogás ou biocombustíveis líquidos, como o etanol e o biodiesel, que podem ser queimados para obter energia [40].

Portanto, considerando a importância do reaproveitamento desses resíduos e seu potencial energético, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de resíduo de biomassa lignocelulósicos na produção de hidrogênio e monóxido de carbono por meio da aplicação de corrente por um processo de cronoamperometria.

O presente tema foi iniciado pelo pesquisador Felipe Antônio Lucca Sánchez durante o desenvolvimento do pós-doutorado no âmbito do projeto Ciência sem Fronteiras, coordenado pela Professora Vânia Caldas de Sousa e pelo pesquisador visitante José Ramon Jurado Egea. O objetivo inicial consistiu na utilização de materiais de baixo custo, variando o tipo de eletrodos e usando a casca de arroz como resíduo da biomassa para produção de hidrogênio por eletrólise para funcionamento de uma célula a combustível. No presente trabalho, o projeto foi adaptado para um sistema fixo de eletrolisadores com eletrodos de titânio, para comparar diretamente a produção gasosa de cada resíduo de biomassa utilizado, abrangendo também os resíduos de cana-de-açúcar e malte.

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de bagaço de biomassa na produção de hidrogênio e monóxido de carbono por meio da aplicação de corrente mediante um processo de cronoamperometria. Para isto, será avaliado e comparado o comportamento energético na formação gasosa de cada biomassa analisada, assim como sua interferência na densidade de corrente de cada solução, verificando se os resultados obtidos nas diferentes análises possuem correlação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição elementar, morfologia e os grupos funcionais presentes nos três diferentes tipos de resíduos usados no trabalho: bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e bagaço de malte.
- Analisar o comportamento cinético das soluções contendo resíduos de biomassa através de análises de potenciometria com voltametria cíclica e Tafel.
- Avaliar a carga gerada no processo de cronoamperometria, dessa forma, obter dados de densidade de corrente no sistema.
- Verificar se existe efeito sinérgico entre os melhores resultados obtidos no que se refere a produção de gases hidrogênio e monóxido de carbono, além da evolução de corrente nas soluções das mesmas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassas

As biomassas podem ser separadas em três principais grupos: Vegetais não lenhosos; vegetais lenhosos e resíduos orgânicos, conforme representado na Fig. 3.1, que além de apresentar as principais fontes, apresenta também os principais processos de conversão da biomassa em subprodutos energéticos.

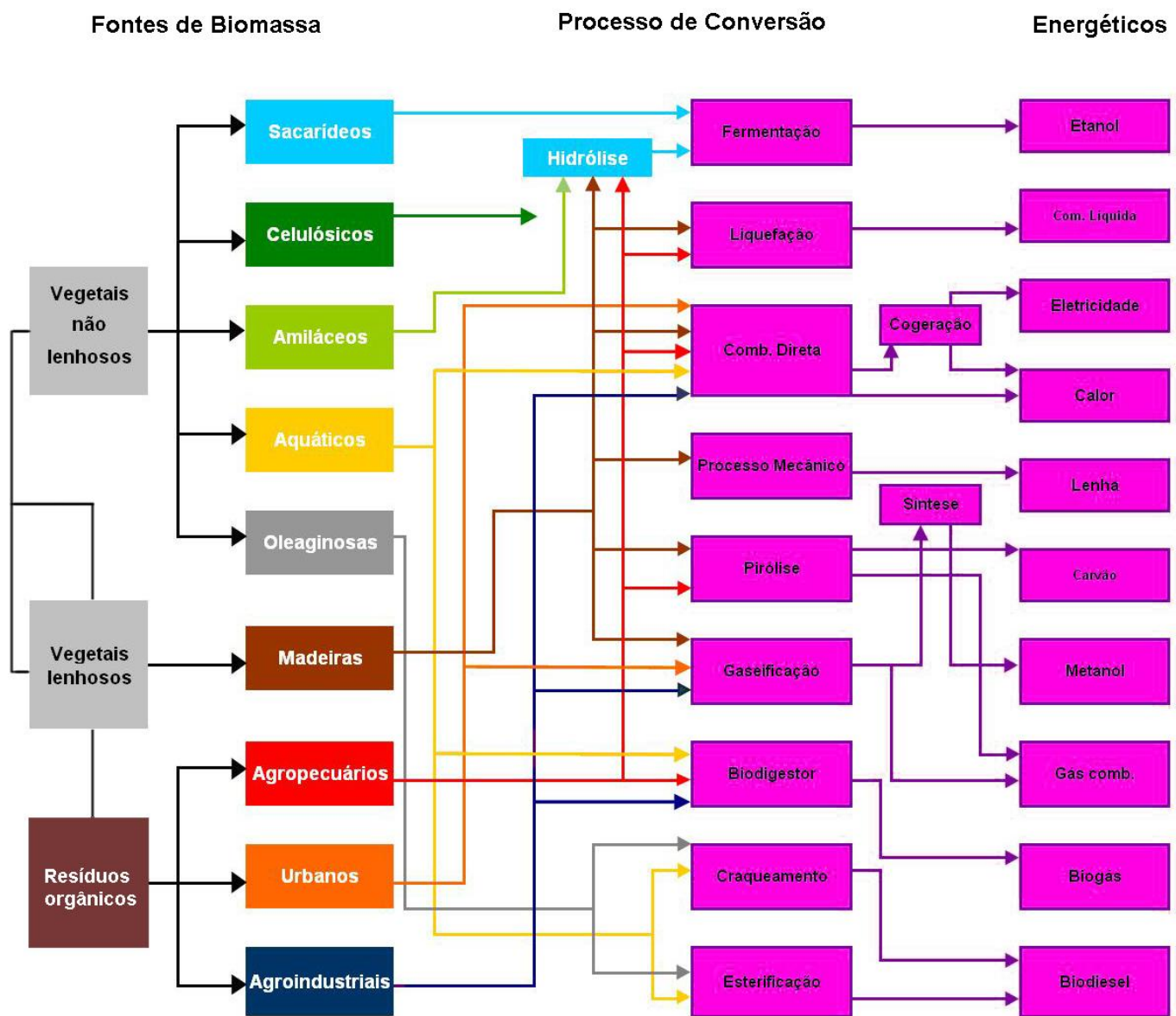


Fig. 3.1. Fluxograma representativo das classificações das biomassas e seus respectivos processamentos [41].

3.1.1 Vegetais não lenhosos

Os vegetais não lenhosos possuem maior umidade que os lenhosos e, geralmente, esses materiais passam por um processo primário de beneficiamento. São produzidos através de safras anuais e são divididos em cinco grandes grupos: oleaginosas, sacarídeos, celulósicos, amiláceos e aquáticos, divididos com base em seu tipo de tecido de armazenamento. Um exemplo desse grupo é a cana-de-açúcar, que possui seu valor energético devido a presença de amido, açúcares, lipídeos e celulose em sua constituição. Os grupos com maiores potenciais energéticos são: glucídios (amido e sacarose); lipídeos (graxas vegetais) e os protídeos (proteínas). Para transformar tecnologicamente biomassa em energia, é de fundamental importância conhecer o processo sob o qual a energia proveniente do sol é armazenada nas plantas [42].

3.1.1.1 Sacarídeos

São os vegetais que possuem açúcares como constituinte do seu tecido de armazenamento. A combinação das moléculas de glicose e frutose origina a sacarose, que são açúcares utilizados geralmente em processos fermentáveis, como é o caso da produção de etanol. Entre os principais exemplos desse grupo, estão a beterraba e a cana-de-açúcar.

3.1.1.2 Celulósicos

Todos os vegetais possuem celulose como constituinte da sua parede celular. Entretanto, o grupo dos celulósicos abrange apenas os vegetais que possuem apenas a celulose como fonte energética. Em casos pontuais, é necessário hidrolisar esses vegetais para que os carboidratos presentes possam ser utilizados na sua forma mais simples. Podem ser citados como exemplos desse grupo o capim e a grama.

3.1.1.3 Amiláceos

Seu tecido de armazenamento energético é o amido. Para obter açúcares capazes de passar pelo processo de fermentação, os carboidratos complexos que constituem o amido precisam ser transformados. Exemplos usuais desse grupo são: batata doce, mandioca e milho.

3.1.1.4 Oleaginosas

Grupo dos vegetais que contém gorduras e óleos capazes de serem extraídos para utilização. O principal ponto distinto entre o óleo e a gordura são seus respectivos estados físicos

quando submetidos a temperatura ambiente, sendo os óleos líquidos e as gorduras sólidas na faixa de temperatura em torno de 20°C. Possuem como constituintes principais os triglicerídeos, que é o produto gerado pela condensação do glicerol e ácidos graxos. Entre os exemplos desse grupo, podem ser citados: óleo de mamona; de soja e de girassol.

3.1.1.5 Aquáticos

Grupo formado por plantas aquáticas que apresentam potencial energético para bioconversão. Os exemplos mais comuns são: algas e aguapés [43].

No presente trabalho, as biomassas lenhosas não serão abordadas por não terem sido usadas como insumo no processo eletrolítico. Biomassas residuais de origem lignocelulósicas foram utilizadas, considerando suas respectivas disponibilidades de obtenção e potenciais energéticos.

3.1.2 Resíduos da agroindústria

Resíduos naturais resultantes dos processos agroindustriais, se não descartados de maneira correta, podem acarretar em sérios problemas de poluição. Muitas vezes, por falta de alternativas viáveis, são descartados de forma incorreta na natureza. Esse descarte inadequado também acaba desperdiçando materiais com valor agregado, gerando não só problemas ambientais, quanto econômicos e de gestão [44]. Porém, uma grande parcela desses resíduos tem potencial para serem reutilizados em outros métodos de produção, como é o caso da produção de aditivos alimentares baseados em recursos naturais. Existem estudos sobre a composição desses resíduos naturais com o propósito de reutilizá-los em processos secundários após seus usos primários [45]. Existem diversas formas de realizar a reutilização sustentável desses subprodutos. Entre elas, estão: rações, fertilizantes, produção de etanol, óleos essenciais, aditivos e enzimas [46-50].

Alguns estudos avaliaram compostos naturais com propriedades antioxidantes e bactericida ao pesquisarem sobre o desenvolvimento de novos aditivos naturais para substituir os sintéticos usados previamente em processos tecnológicos. Os aditivos sintéticos possuem relação direta com os desenvolvimentos de cânceres em animais e humanos, uma vez que são capazes de alterar lipídios e enzimas [51]. Motivados por esses fatores, pesquisas estão sendo feitas com o intuito de substituir os aditivos sintéticos por naturais, sendo os resíduos agroindustriais uma possível fonte de matéria prima [52-65].

3.1.2.1 Resíduos lignocelulósicos

Por serem os recursos orgânicos em maior quantidade no planeta, os materiais lignocelulósicos possuem enorme potencial para serem utilizados como insumos na produção alimentícia, químicos, biofertilizantes e biocombustíveis [66,67]. Entre as principais biomassas utilizadas, estão: casca de aveia, bagaço de cana-de-açúcar, eucalipto, milho e casca de arroz. Esses resíduos possuem, em média, 20 a 40% de hemicelulose, 40 a 60% de celulose e 15 a 25% de lignina [68].

Em geral, a celulose é o componente principal presente nas biomassas. Suas cadeias formam fibrilas e possuem ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila, na parte interna e externa das cadeias, formando a cristalinidade celulósica. As fortes ligações entre as cadeias de glicose tendem a impedir uma hidrólise expressiva, fazendo com que apenas hidrólises parciais ocorram [69].

3.1.2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

Possui fibras lignocelulósicas formada por carboidratos estruturais que são encontrados na parede celular da célula vegetal, constituindo aproximadamente 77,5% da massa seca do seu bagaço. Entre suas fibras constituintes, possui 44 a 50% de celulose, 24 a 30% de hemicelulose e 10 a 20% de lignina [70,71].

Também possui outros componentes e impurezas, como cinzas, amidos, pectinas, graxas e alcaloides, representando 5% em massa de sua composição. Sua formação fibrosa apresenta alta resistividade a microrganismos por possuir ligações de hidrogênio, o que dificulta sua hidrólise e impede a formação de moléculas de tamanho menor e com potencial digestivo [72].

3.1.2.1.2 Casca de arroz

É um revestimento natural que protege o desenvolvimento do grão. É constituída de: epiderme externa (composta por células silificadas) e interna, célula parênquima esponjosa e fibra hipoderme com parede celular composta por lignina [73]. A sílica presente na casca de arroz é predominantemente amorfa [74].

É composta também por cinzas, com teores de 80 a 90% de sílica; 5% de óxido de potássio; 4% de pentóxido de fósforo e 1 a 2% de óxido de cálcio. Também possui pequenas quantidades de magnésio, ferro, sódio e componentes orgânicos [75]. Possui calor específico em torno de 15 MJ/Kg [76]. A presença de materiais voláteis (aproximadamente 74%) torna possível seu uso como combustível [75].

3.1.2.1.3 Bagaço de malte

É um coproduto gerado no processo cervejeiro. Trata-se de um material lignocelulósico com ampla abundância. Pode ter seu uso destinado para a alimentação de animais. O bagaço de malte é rico em carboidratos e possui alto valor agregado [77], além de fibras dietéticas e proteínas [78].

3.1.3 Geração de energia utilizando biomassas

É preciso classificar as biomassas quanto às suas características para utilizá-las da melhor forma como insumo para produzir energia de forma eficiente. Também é usado como critério para classificação energética das biomassas suas respectivas rotas tecnológicas de utilização e seu nível de desenvolvimento tecnológico. Sua utilização como fonte energética possui uma vasta gama de processos disponíveis, tais como:

- Termoquímicos: pirólise, liquefação e gaseificação;
- Combustão direta: pode ser feita usando processos físicos de secagem, compressão e classificação;
- Processos biológicos: fermentação e digestão anaeróbia.

Algumas biomassas possuem um processo complexo de classificação. Entre eles estão:

- Resíduos vegetais no seu processo primário de transição para carvão vegetal;
- Óleos vegetais derivados de árvores.

As biomassas e seus potenciais energéticos podem ser classificados como:

- Primários: materiais e produtos gerados exclusivamente pela natureza (cana-de-açúcar e lenha, por exemplo)
- Secundários: combustíveis gerados por processos de conversão de energéticos primários (carvão vegetal obtido da madeira; álcool obtido da fermentação de biomassas, por exemplo) [42].

Existem muitas classificações dos potenciais energéticos. Porém, não é possível avaliar e classificar todos os aspectos existentes. Entretanto, é de fundamental importância que sejam realizadas análises coerentes sobre a origem e aplicação da biomassa em questão, para possibilitar o conhecimento de seu potencial e seu impacto. Existe uma grande tendência de evolução econômica gerada pelas inovações sustentáveis a partir da produção de bioenergia usando biomassa. Porém, seu baixo poder competitivo econômico comparado aos combustíveis fósseis dificulta a sua implementação [79].

3.1.3.1 Hidrogênio

Combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) atendem a maior parte da demanda mundial de energia atual e estão se esgotando rapidamente. Além disso, seus produtos de combustão estão causando um problema global de poluição. Muitos cientistas concordam que a solução para esses problemas globais seria substituir o sistema fóssil existente pelo sistema de energia gerado por hidrogênio [80]. O hidrogênio é o elemento mais simples conhecido pelo homem e o gás mais abundante do universo. O gás hidrogênio é mais leve do que o ar e, como resultado, sobe para a atmosfera. Isso responde ao fato de o hidrogênio como gás (H_2) não ser encontrado na sua forma molecular na atmosfera, apenas na forma composta com outros elementos. Hidrogênio combinado com carbono forma diferentes compostos químicos, como alcanos (metano, propano), carvão e petróleo. O hidrogênio também é encontrado em biomassas [81].

A quantidade de energia produzida durante a combustão do hidrogênio é maior do que a liberada por qualquer outro combustível para uma mesma base de massa, com um valor de aquecimento inferior 2,4; 2,8 e 4 vezes maior do que metano; gasolina e carvão, respectivamente. O hidrogênio não é uma fonte de energia, mas um portador. Pode ser produzido não apenas de combustíveis fósseis, mas também a partir de biomassa e água. O transporte (principalmente rodoviário e aéreo) é responsável por mais de 20% das emissões antropogênicas de dióxido de carbono [80-82]. Apontar este problema ambiental substancial, o uso de energias renováveis, incluindo combustíveis alternativos e biocombustíveis, deve reduzir o dióxido de carbono geral nas emissões geradas pelo setor de transportes. As previsões até 2050 apontam a necessidade de todas as categorias de energias renováveis responderem por aproximadamente 27% do consumo total de combustível para transporte [83].

O hidrogênio tem estado intimamente ligado ao setor de transportes, e relacionado a várias operações (hidrotreatamentos) no refino de petróleo bruto. Também é explorado como um reagente/agente de processamento para a produção de combustíveis alternativos (por exemplo, liquefação de microalgas) [84-86]. O hidrogênio também pode ser usado como um combustível limpo, sua combustão gera apenas vapor de água como subproduto [87-89]. Além de refino de petróleo bruto (representando mais de 33% do consumo de hidrogênio), o hidrogênio pode ser utilizado em diversas aplicações, principalmente na produção de amônia (27%) e produção de metanol (11%) [90].

As previsões do mercado apontam que a produção do gás hidrogênio aumentará significativamente nos próximos anos, com um crescimento de 5 a 10% ao ano de 2050. Sua demanda industrial também deve aumentar, especialmente para a produção de amônia e aço [91]. Essas previsões também demonstram um aumento do uso de hidrogênio na fabricação de novos biocombustíveis (de algas ou materiais vegetais) que irão impactar o mercado de hidrogênio e exigir

maiores volumes de produção nos próximos anos. Com uma política pública adequada e criação de novas infraestruturas, uma economia baseada em hidrogênio poderá surgir após 2030 [92]. Mais de 98% do hidrogênio é produzido de recursos fósseis, usando gás natural (76% da produção global), ou gaseificação de carvão (22%) [93].

Outras opções baseadas em recursos renováveis estão atualmente em escala piloto ou em fase comercial pela divisão da água e geração de hidrogênio usando biomassa, particularmente de matéria-prima lignocelulósica. A biomassa lignocelulósica é derivada de produtos agroalimentares, resíduos agrícolas, resíduos marinhos e subprodutos florestais [94]. A produção anual de resíduos agrícolas lignocelulósicos foi estimada em aproximadamente 4,6 bilhões de toneladas, das quais apenas 25% são utilizadas [95]. As biomassas têm atraído atenção por sua abundância e baixo custo. A produção de hidrogênio a partir da biomassa permite um aumento na produção e quantidade, contribuindo para a capacidade econômica, aumentando o número de fontes e reduzindo as emissões de gases causadores do efeito estufa.

O dióxido de carbono liberado durante o processo de geração de hidrogênio derivado de biomassa é usado durante a fotossíntese para o crescimento de plantas (sem considerar o dióxido de carbono produzido do processo fóssil de hidrogênio) [96]. Recentemente, Wei Liu, Congmin Liu, Parikshit Gogoi e Yulin Deng et al. começaram a desenvolver diversos tipos de tecnologia para a produção de hidrogênio utilizando biomassas lignocelulósicas [97] como processos termoquímicos, conversões biológicas e assistidos eletroquimicamente.

Entre as técnicas de conversão mais recentes, os métodos eletroquímicos, incluindo a eletrólise de biomassa, apresentam resultados promissores em termos de rendimento em escala de laboratório, enquanto consomem menos eletricidade do que a eletrólise de água convencional. Esse mecanismo recentemente desenvolvido permite a produção de hidrogênio a um custo semelhante à eletrólise da água. Combinado com a produção limpa e de baixo custo da energia eólica ou solar, o gás hidrogênio pode ser produzido em áreas com grandes quantidades de biomassa [98].

A conversão eletroquímica também é possível para biomassa. A diferença entre a eletrólise da água e da biomassa está na reação que ocorre no ânodo pois a matéria-prima é oxidada ao invés de produzir oxigênio gasoso provindo da água. A eletrólise da biomassa pode ser realizada por meio de duas tecnologias diferentes:

- Célula eletrolítica utilizando membrana trocadora de prótons (PEMEC);
- Eletrolisador com célula microbiana (MEC).

Ambos PEMECs e MECs são comumente usados para moléculas de base biológica, como etanol e glicerol. Moléculas poliméricas, como celulose ou serragem de madeira, não podem ser convertidas diretamente por eletrólise. A conversão da matéria orgânica ocorre no ânodo por uma

reação de oxidação liberando prótons (H^+), enquanto a reação de redução ocorre no cátodo, permitindo a formação de H_2 [99]. Os sistemas PEMEC contêm uma membrana polimérica que transfere prótons para o compartimento catódico para obter uma fração gasosa com alto teor de hidrogênio [100]. Nos sistemas MEC, a oxidação da matéria orgânica para a produção de H^+ é realizada utilizando microrganismos eletroquimicamente ativos como catalisadores, tornando o processo um sistema “bioeletroquímico” [101]. Os sistemas PEMEC clássicos requerem um catalisador com custo elevado, constituídos de metais nobres, que são extremamente sensíveis ao monóxido de carbono e outras impurezas liberadas pela biomassa durante a eletrólise. Além disso, os PEMECs consomem um grande volume de moléculas alcalinas para neutralizar os ácidos orgânicos produzidos durante a eletrólise da biomassa, aumentando o custo do processo.

As mesmas descobertas foram relatadas para sistemas MEC, onde os microrganismos não podem usar diretamente a biomassa. Esta deve ser fermentada e convertida em ácidos orgânicos ou álcoois, e apenas essas moléculas podem ser convertidas em H_2 por meio do MEC. Além disso, embora seu consumo elétrico seja inferior ao da eletrólise da água, a taxa de conversão do MEC é muito lenta para que o processo seja economicamente competitivo. Essas desvantagens retardaram o desenvolvimento de sistemas de eletrólise que produzem hidrogênio proveniente de biomassa [102]. Mesmo que o consumo elétrico possa ser reduzido usando bioetanol em vez de água (por exemplo, Chen et al. reduziu em 26,5 kWh/kg de H_2 , convertendo etanol usando nanopartículas de paládio depositadas em nanotubos de titânio), o balanço de energia total é impactado pela produção do bioetanol. Na verdade, essa questão diminui o interesse neste processo devido ao fato de que a produção economicamente viável de bioetanol a partir de biomassa ainda é um desafio, especialmente para biomassas lignocelulósicas [103].

3.1.3.2 Monóxido e Dióxido de Carbono

O monóxido de carbono pode ser utilizado para a produção de boro utilizando óxido de boro [104]. É possível extrair a energia indireta do monóxido de carbono pela sua oxidação em dióxido de carbono e, posteriormente, utilizar o dióxido de carbono para a produção de derivados químicos ou petroquímicos. O monóxido de carbono é identificado como potencial gerador de calor para uma produção mais limpa de energia utilizando-o como combustível. O dióxido de carbono possui potencial para produzir produtos valiosos como ureia e metanol [105].

Após a separação de SO_x , NO_x e CO_2 do ar ambiente, o CO obtido pode ser oxidado em CO_2 para a geração de calor. O calor gerado pode ser utilizado dentro de edifícios para manter a temperatura ambiente. Considerando as indústrias que estão produzindo CO_2 em excesso (em relação ao CO), após a separação do CO e do CO_2 das emissões industriais, é necessário estocar CO até que certa quantidade seja acumulada para gerar o calor que pode sanar a demanda

industrial. As indústrias produtoras de açúcar podem usar o CO₂ como um agente antimicrobiano, indústrias de fertilizantes podem utilizá-lo para a preparação de ureia [106], sequestro de CO₂ para o desenvolvimento de plantas [107], fixação de CO₂ do crescimento de microalgas na produção de biocombustíveis e/ou tratamento de águas residuais [108]. Além disso, atualmente, vários pesquisadores estão trabalhando em diferentes processos para converter CO₂ em metanol [109] ou de volta em CO [110].

Embora estes processos que envolvem a produção de CO sejam bastante promissórios, o uso de biomassas em processos eletrolíticos visando sua produção não foram observados na literatura.

3.2 Eletrólise

Para iniciar o processo eletrolítico, uma fonte de energia elétrica precisa ser conectada diretamente a dois eletrodos, que podem ser, por exemplo, de materiais inertes como irídio ou platina. Após a inserção dos eletrodos em um eletrólito contendo água, o oxigênio passará a formar-se no ânodo e o hidrogênio no cátodo [111]. Considerando que a eficiência faradáica obtida seja a ideal, será produzido o dobro de hidrogênio comparado à produção de oxigênio, sendo ambos proporcionais à corrente elétrica total incidente na solução. Porém, existem também reações secundárias cujos produtos podem afetar diretamente a eficiência faradáica do sistema com a formação de produtos secundários [112].

A eletrólise da água pura necessita de energia excedente (sobrepotencial) para ultrapassar todas as barreiras que impedem a sua ativação. Se o sobrepotencial não for aplicado, o processo de eletrólise ocorre de forma muito lenta ou pode não iniciar, uma vez que a água tem sua autoionização limitada. Comparada à água do mar, a água pura é mil vezes menos condutiva. Em diversos casos, as células eletrolíticas não possuem os catalisadores necessários para a ativação eletrolítica. A eficiência de um processo eletrolítico é maior quando se adicionam eletrocatalisadores e um eletrólito como ácido, base ou sal. Pelo fato de o hidrogênio ter uma produção facilitada utilizando combustíveis fósseis, o processo de eletrólise é pouco usado na indústria [113].

3.2.1 Eletrólito para eletrólise de água

Deve-se tomar cuidado ao escolher um eletrólito, pois um ânion do eletrólito compete com os íons hidroxila para liberar um elétron. Um ânion do eletrólito com menor potencial de eletrodo padrão será oxidado ao invés da hidroxila, e o gás oxigênio não será produzido; da mesma forma, um cátion com um potencial de eletrodo padrão maior do que um íon de hidrogênio será reduzido, e assim o gás hidrogênio não será produzido.

Os cátions a seguir têm potencial de eletrodo padrão menor do que H^+ e, portanto, são adequados para uso como cátions eletrolíticos: Li^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} . O sódio e o lítio são frequentemente usados por serem sais solúveis e de baixo custo.

Se um ácido for usado como eletrólito, o cátion será o H^+ , e não há competidor para o H^+ criado pela dissociação da água. O ânion mais comumente usado é o sulfato (SO_4^{2-}), por ter dificuldade em oxidar com o potencial padrão de oxidação desse íon para o íon peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$) de +2,01 V.

Ácidos fortes como o sulfúrico (H_2SO_4) e bases fortes como hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) são frequentemente usados como eletrólitos devido às suas fortes habilidades de condução elétrica.

Um eletrólito de polímero sólido também pode ser usado, como Nafion®. Quando aplicado com um catalisador especial em cada lado da membrana, pode dividir eficientemente a molécula de água utilizando apenas uma tensão de 1,5 V. Vários outros sistemas de eletrólitos sólidos têm sido testados e desenvolvidos com sistemas de eletrólise que estão disponíveis atualmente [114].

3.2.2 Eletrolisadores

A produção de hidrogênio por eletrólise da água comumente ocorre em três tipos de eletrolisadores [115,116]:

- Alcalinos;
- Membrana de Troca de Prótons;
- Óxido sólido.

Com o avanço da tecnologia, a escala dos eletrolisadores vem sendo aumentada rapidamente (de megawatt à gigawatt). Custos relacionados à produção energética dos eletrolisadores tendem a serem reduzidos pela metade entre 2040-2050. Contudo, acredita-se que o hidrogênio renovável tende a tornar-se a opção com menor custo no fornecimento de hidrogênio limpo para diversas aplicações sustentáveis [117].

3.2.2.1 Eletrolisadores Alcalinos

Os eletrolisadores alcalinos possuem um patamar consolidado no que se refere a produção com taxas significativas baseadas em fontes renováveis. Entretanto, no que se refere à produção de hidrogênio, a produção precisa se dar em unidades maiores do que as utilizadas atualmente, fazendo com que surjam mais linhas de pesquisa sobre a produção de hidrogênio com a eletrólise assistida por água.

Geralmente, o hidróxido de potássio, com concentrações em massa ao redor de 30%, é usado no preparo da solução alcalina dentro do eletrolisador. As condições de pressão são em torno de 25-30 bar e a temperatura de operação varia de 65 a 100°C. Também há registros de projetos que utilizam altas pressões ou projetos que utilizam pressão atmosférica [115,116].

Os eletrolisadores alcalinos operam com densidades de corrente que variam de 300 a 1000 A/m². Ao se aumentar a densidade de corrente do sistema, aumentam-se também as perdas ôhmicas e os sobrepotenciais, acarretando em uma eletrólise menos eficiente, uma vez que a energia elétrica é convertida em calor [118].

Na eletrólise alcalina, os elétrons deslocam-se do polo negativo da fonte energética da parte externa até o cátodo. Posteriormente, os elétrons serão consumidos pelos prótons de hidrogênio, formando o gás H₂. Para balancear a carga elétrica, os ânions de hidróxido depositam no ânodo os elétrons que irão fluir para o polo positivo da fonte energética externa, dando origem ao gás O₂ [116,118] (Fig. 3.2).

É preciso aprimorar a produção de hidrogênio por processos eletrolíticos no que diz respeito a: operabilidade, portabilidade, longevidade, segurança, eficiência energética e custos associados a operação e instalação [118].

Esse processo eletrolítico pode ser observado na Fig. 3.2 abaixo:

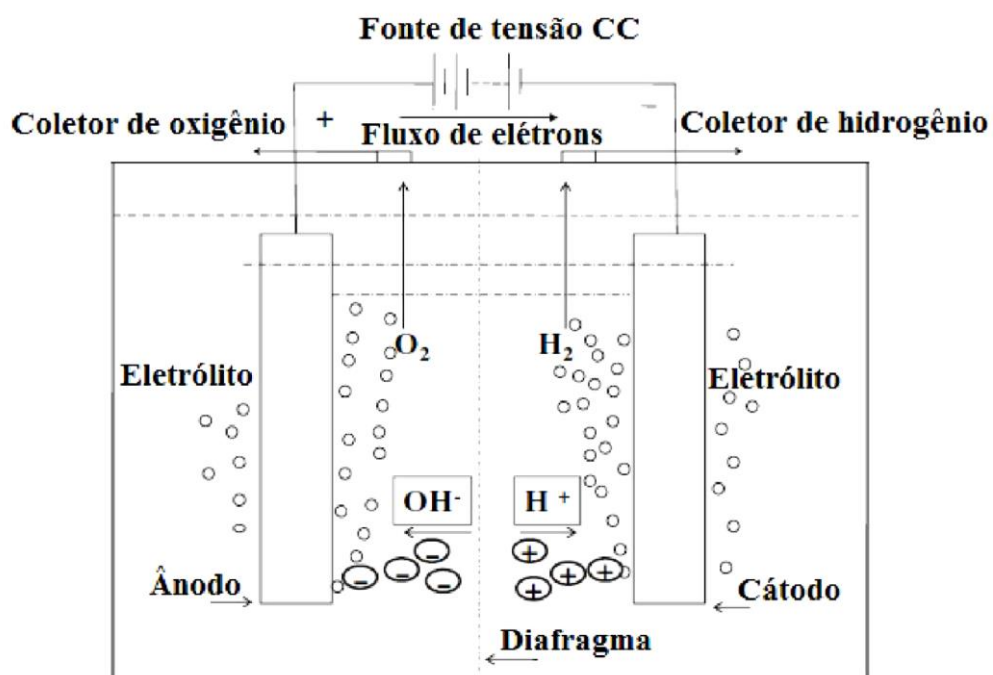


Fig. 3.2. Sistema básico de eletrólise alcalina da água [118].

Os eletrolisadores de membrana de troca de prótons e óxido sólidos não serão abordados no presente trabalho pois o eletrolisador usado nesse estudo foi o alcalino.

3.2.2.1.1 Eletrodos e Eletrólitos usados na Eletrólise Alcalina

Os eletrolisadores alcalinos são constituídos por eletrodos imersos em uma solução alcalina e separados por uma membrana [119]. No processo eletrolítico assistido por água, o eletrólito precisa conduzir a corrente elétrica sem perdas ôhmicas significativas. Soluções de íons compostas por sulfato possuem baixa condutividade. Já os eletrólitos ácidos geram corrosão nos eletrodos. A corrosão e reações secundárias são as adversidades centrais ocorridas com os eletrodos [120]. Se a concentração molar dos eletrólitos for elevada, tanto eletrólitos ácidos quanto básicos podem ocasionar oxidação dos eletrodos [121]. O eletrólito de uso mais comum utilizado em eletrolisadores usuais é composto por uma solução de KOH em concentração de 25 a 30% [118,121,122].

Uma grande quantidade de materiais pode ser utilizada para constituir eletrodos na eletrólise alcalina. A escolha de diferentes tipos de eletrodos pode alterar parâmetros como:

- Resistência à corrosão;
- Resistência elétrica;
- Nível de atividade;
- Durabilidade.

Eletrodos de ouro e platina são ótimos exemplos de eletrodos, devido a suas propriedades adequadas para a solicitação proposta. Porém, possuem alto custo que faz com que não sejam utilizados no processo de eletrólise alcalina em nível industrial. Geralmente, são usados eletrodos de níquel ou cobalto, por possuírem custo mais baixo que o ouro e a platina, estabilidade química e resistência a corrosão [121].

Na literatura existe uma vasta gama de eletrodos usados na eletrólise alcalina, principalmente utilizando aços. Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Eletrodos utilizados na eletrólise alcalina.

Eletrodos utilizados	Referência
Níquel	Ahmad e Shenawy et al. (2006) [122]
Aço inoxidável	Olivares e Ramírez et al. (2007) [123]
Aço doce	Djafour et al. (2011) [124]
Aço galvanizado, cobre, titânio e chumbo	Fatouh et al. (2013) [125]
Grafite	Guerra et al. (2015) [126]

3.2.3 Análise por Tafel

Os experimentos voltamétricos podem produzir informações termodinâmicas e cinéticas significativas [127, 128]. No entanto, a extração desses dados geralmente não é fácil. Em muitos casos, a medição dos parâmetros físico-químicos pode ser totalmente alcançada por meio de uma simulação do sistema. Porém, devido à facilidade e conveniência, é muito comum que os experimentos voltamétricos sejam analisados usando procedimentos matematicamente analíticos. Destes métodos analíticos, a análise Tafel é uma alternativa entre as ferramentas eletroquímicas disponíveis. A análise de Tafel de um voltamograma fornece uma medida do coeficiente de transferência do sistema eletroquímico [129, 130].

Primeiro, sob condições apropriadas, o coeficiente de transferência pode fornecer informações sobre o mecanismo eletroquímico [131]. Classicamente, a análise de Tafel tem sido usada com grande efeito na análise e elucidação da atividade catalítica de várias superfícies metálicas para a reação de evolução de hidrogênio [132,133]. O coeficiente de transferência é um parâmetro adimensional e descreve como a taxa de uma reação de oxidação ou redução interfacial varia em função do potencial aplicado, com a ressalva de que a concentração do reagente na superfície do eletrodo é inalterada em relação ao seu valor na solução [134].

3.2.4 Voltametria Cíclica

Nos estudos voltados para eletroquímica, a primeira análise realizada geralmente é a voltametria cíclica, devido aos rápidos resultados gerados sobre os processos de redução e oxidação dos materiais eletroativos contidos no sistema, abrangendo uma vasta gama de potenciais [135]. Nas análises por voltametria cíclica, a resposta gerada pela tensão em um eletrodo é alimentada repetidas vezes por um potencial de onda triangular (Fig.3.3). O potencial de inversão se dá quando ocorre a reversão da varredura após a repetição do ciclo de excitação. A oxidação ou redução controlada pela difusão de um ou mais componentes da solução definirá a faixa de potenciais de inversão.

Existem dois tipos de varredura na voltametria cíclica:

- Varredura direta: parte do potencial inicial ($E_{inicial}$) para o potencial final (E_{final});
- Varredura reversa: os tempos dos ciclos possuem variação menores que 1 milissegundo até variações maiores que 100 segundos [136,137].

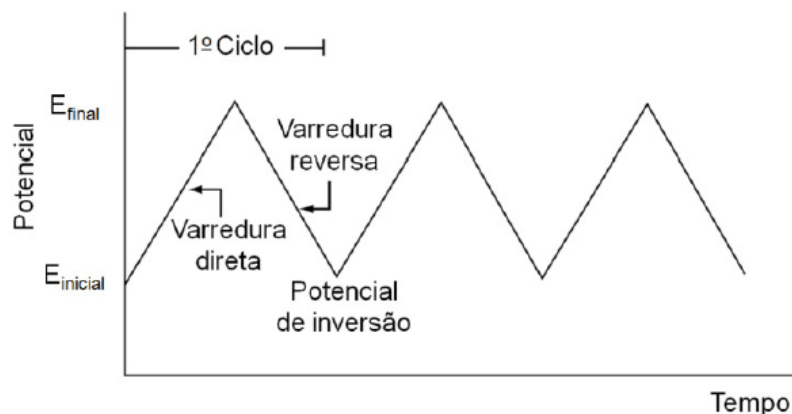


Fig. 3.3. Principais componentes da voltametria cíclica.

3.2.5 Cronoamperometria

Para avaliar a geração gasosa pelo processo eletrolítico de solução alcalina contendo resíduo de biomassa, pode-se usar a análise por cronoamperometria que possibilita a aplicação de tensão constante para registrar o valor de densidade de corrente no sistema em função do tempo e calcular a carga em pontos específicos do ensaio.

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica na qual o potencial do eletrodo de trabalho é escalonado e a corrente resultante dos processos faradáicos que ocorrem no eletrodo (causada pelo escalonamento de potencial) é registrada em função do tempo. A relação funcional entre a resposta da corrente e o tempo é medida após a aplicação de uma etapa de potencial simples ou dupla ao eletrodo de trabalho do sistema eletroquímico. Informações limitadas sobre a identidade das espécies eletrolisadas podem ser obtidas a partir da razão da corrente de oxidação do pico vs. a corrente de redução de pico. No entanto, como acontece com todas as técnicas pulsadas, a cronoamperometria gera correntes de carga, que decaem exponencialmente com o tempo. A corrente Faradáica é gerada por eventos de transferência de elétrons e decai conforme descrito na equação de Cottrell, descrita pela equação 1:

$$I_t = \frac{nFAC_O D_O^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{Eq-1}) [138]$$

Onde:

I_t = corrente em um determinado tempo (A/s);

n = número de elétrons (e^-);

F = Constante de Faraday (C);

A = área do eletrodo em contato com a solução (cm^2);

C = concentração das espécies oxidadas (mol/cm^3);

D = coeficiente de difusão das espécies oxidadas (cm^2/s);

π = constante irracional Pi;

t = tempo (s).

Geralmente, um sistema formado por três eletrodos é usado. Como a corrente é integrada em intervalos de tempo relativamente mais longos, a cronoamperometria oferece uma melhor relação entre sinal e ruído em comparação com outras técnicas amperométricas [135,138,139].

Existem dois tipos de cronoamperometria comumente usados:

- Cronoamperometria de potencial controlado;
- Cronoamperometria de corrente controlada.

Antes de executar a cronoamperometria de potencial controlado, voltametrias cíclicas são executadas para determinar o potencial de redução das soluções estudadas. Geralmente, a cronoamperometria usa eletrodos de área fixa, que são adequados para estudar processos de eletrodos de reações químicas acopladas, especialmente o mecanismo de reação da eletroquímica orgânica [140].

3.2.6 Eficiência faradáica

A eficiência faradáica descreve a eficiência com a qual a carga (elétrons) é transferida em um sistema que facilita uma reação eletroquímica. A constante de Faraday correlaciona carga com a quantidade de moles de matéria (quantidade de substância) e elétrons. Este fenômeno foi originalmente compreendido com o trabalho de Michael Faraday e expresso em suas leis da eletrólise [138].

As eficiências faradáicas mais altas estão correlacionadas com a remoção minuciosa de contaminantes do sistema. O grau de passivação do eletrodo e o crescimento severo da camada superficial pode afetar adversamente a eficiência faradáica, desencadeando reações secundárias ou interrompendo a corrente do sistema [141]. Portanto, a relação entre a eficiência faradáica e a passivação é importante para o entendimento da eficácia eletroquímica.

Baixas eficiências faradáicas têm sido observadas em altas densidades de corrente, o que tem sido atribuído à evolução anódica indesejada de O_2 que pode ser confirmada pela formação de bolhas no ânodo [142]. Baixas eficiências faradáicas também foram relatadas para experimentos realizados em pH 9, possivelmente causada pela evolução de O_2 , que é mais favorável em condições alcalinas [143].

O uso de eletrodos de diferentes tipos de aço também pode afetar a eficiência faradáica. Por exemplo, as impurezas contendo Ni, V e Cr podem ser oxidadas preferencialmente sobre $Fe_{(0)}$. Poucos estudos compararam o uso de eletrodos de diferentes purezas de aço ou alumínio. Porém,

foi descoberto que o uso de um eletrodo de ferro de maior pureza não aumentou a eficiência faradáica. No entanto, o uso de metal de baixa pureza pode ser problemático devido à liberação de impurezas tóxicas na água [141].

A biomassa e seus derivados são substâncias facilmente oxidadas e, quando adicionados ao eletrólito de uma célula eletrolítica, podem ser convertidos em produtos químicos de valor agregado no ânodo em um potencial de oxidação inferior ao do eletrolisador de água convencional. Logo, a produção de hidrogênio e a síntese eletroquímica são alcançadas simultaneamente em um eletrolisador de biomassa, dando origem à vantagem única de baixo consumo de energia e baixo custo. Outro ponto positivo do eletrolisador contendo biomassa é que ele fornece proteção ecológica ao transformar matérias-primas que estão presentes como ameaças ao meio ambiente, como a urina, em energia limpa e produtos químicos.

Portanto, considerando toda a revisão estudada e analisada, é de fundamental importância que o processo eletrolítico seja realizado nas condições adequadas para que os gases possam ser gerados de maneira eficiente e rigorosa nos experimentos do trabalho presente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho será apresentado com as etapas de processamento e análises em ordem cronológica de suas execuções.

Neste trabalho foram usados diferentes resíduos de biomassa que foram inicialmente beneficiados e caracterizados para posterior utilização nos eletrolisadores montados especificamente para a realização desta pesquisa. Após o beneficiamento e caracterização dos resíduos, foram construídos dois eletrolisadores com eletrodos de titânio puro para realizar as análises de Tafel, voltametria cíclica e cronoamperometria. Simultaneamente às análises de cronoamperometria, foram realizadas as análises por cromatografia gasosa.

Todas as análises realizadas neste trabalho utilizaram os mesmos parâmetros como: temperatura ambiente, condição atmosférica e aplicação de tensão para cada diferente análise individual, de forma que os valores pudessem ser comparados, dando margem para que análises diretas pudessem ser feitas entre os resíduos de biomassa quanto ao seu comportamento na reação eletrolítica.

4.1 Materiais

Compostos lignocelulósicos como bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e bagaço de malte, foram escolhidos como resíduos de biomassa para serem utilizados neste projeto devido à sua ampla utilização no cenário agrícola brasileiro e regional, além do baixo índice de reaproveitamento dos resíduos gerados após seus usos primários. O bagaço da cana-de-açúcar foi obtido de um comerciante local em Osório, Rio Grande do Sul, Brasil. A casca de arroz utilizada foi obtida em uma agroindústria de plantio e processamento de arroz em Palmares do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil. Já o bagaço de malte foi adquirido da indústria brasileira de malte e cevada Agraria em Guarapuava, Paraná, Brasil, utilizada no processo tradicional da produção de cerveja artesanal.

4.2 Metodologia

A Fig. 4.1 apresenta um fluxograma dos procedimentos usados para o desenvolvimento deste trabalho, cujas etapas serão discutidas subsequentemente.

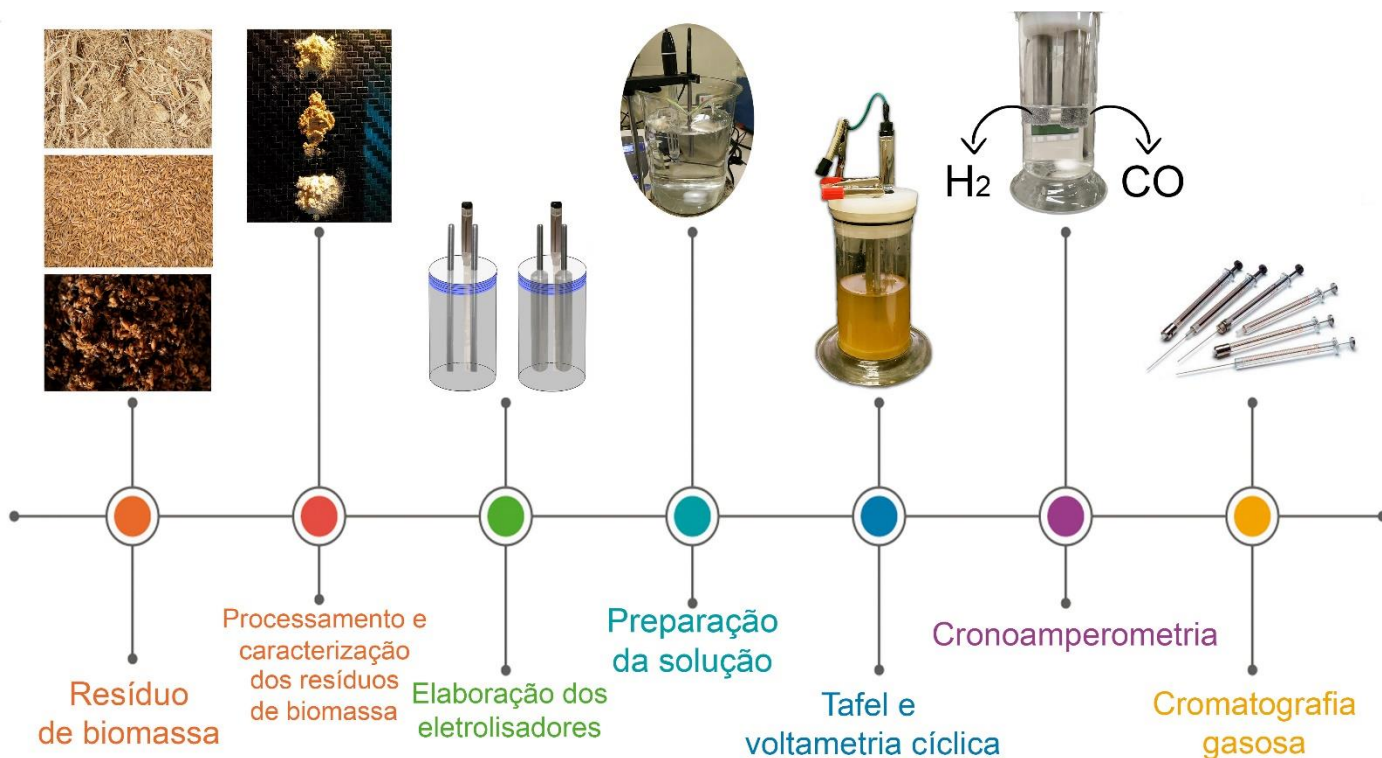


Fig. 4.1. Fluxograma das etapas do trabalho e seus respectivos procedimentos.

4.2.1. Preparação e beneficiamento dos resíduos

As três diferentes biomassas foram separadas e posteriormente secas em estufa a 60°C para que todo líquido excedente pudesse ser evaporado. Depois, foram trituradas inicialmente em liquidificador (Philips Walita PH800) e cominuídas em moinho de bolas planetário (Moinho 2 Módulos CT-12242) no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER) e, em seguida, peneiradas em peneira com malha 60, de forma que os tamanhos das partículas passassem a ser menores que 0,25 mm, conforme apresentadas na Fig. 4.2.

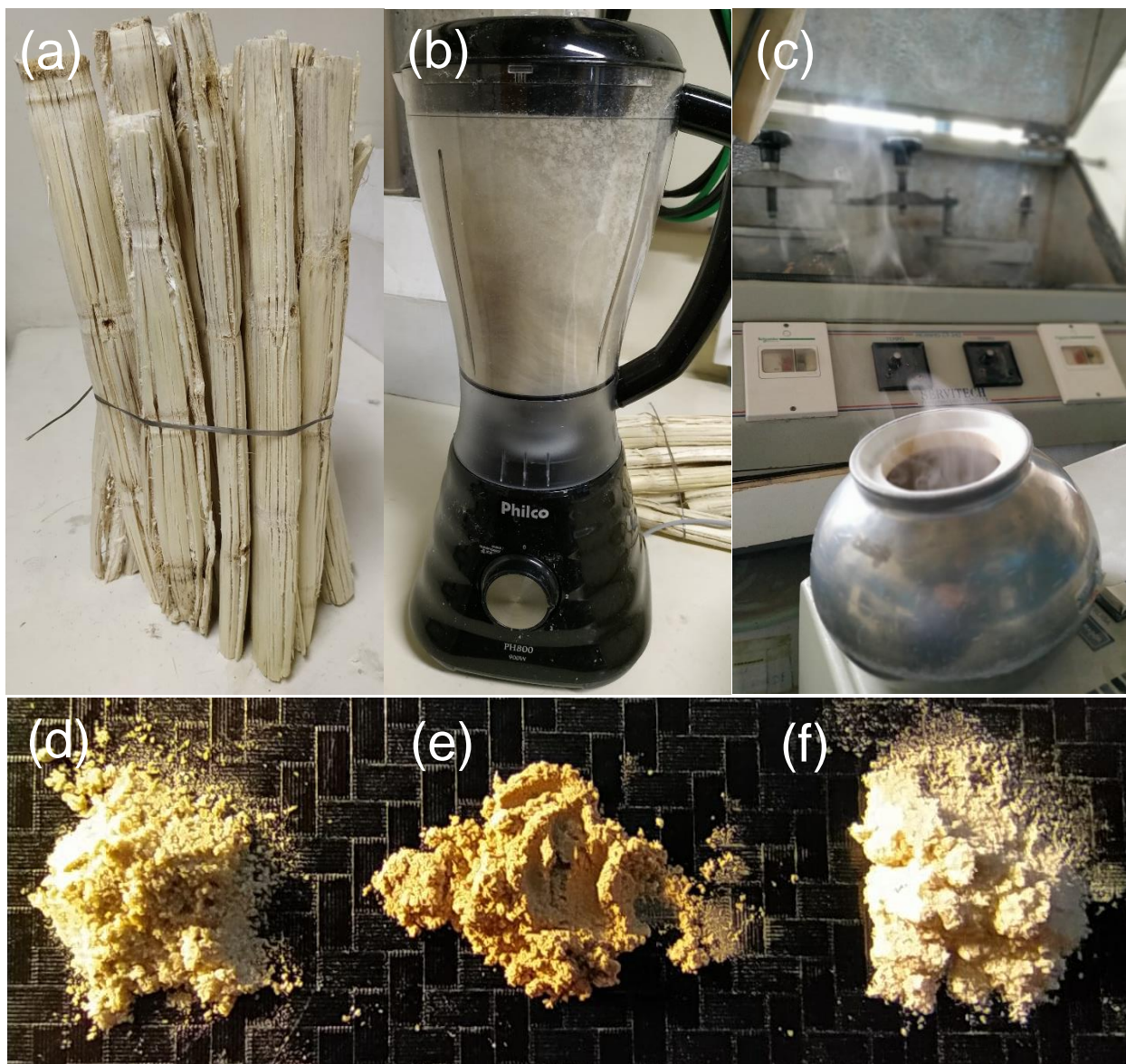


Fig. 4.2. Resíduo de biomassa seco em estufa (bagaço de cana-de-açúcar como exemplo) (a); moagem inicial do resíduo usando liquidificador (b); moagem fina usando moinho de bolas planetário (c); resíduos de biomassa peneirados em malha 60, sendo bagaço de cana-de-açúcar em (d); casca de arroz em (e) e bagaço de malte em (f).

4.2.2 Construção dos eletrolisadores e configuração experimental

Para realizar a eletrólise e posterior identificação dos gases gerados foi necessário construir dois eletrolisadores para realizar as análises potenciométricas e de cronoamperometria.

Primeiramente, um cilindro de titânio puro foi usado para originar dois eletrodos com diâmetro de 5mm e dois eletrodos de 15 mm, conforme demonstrados na Fig. 4.3 abaixo:

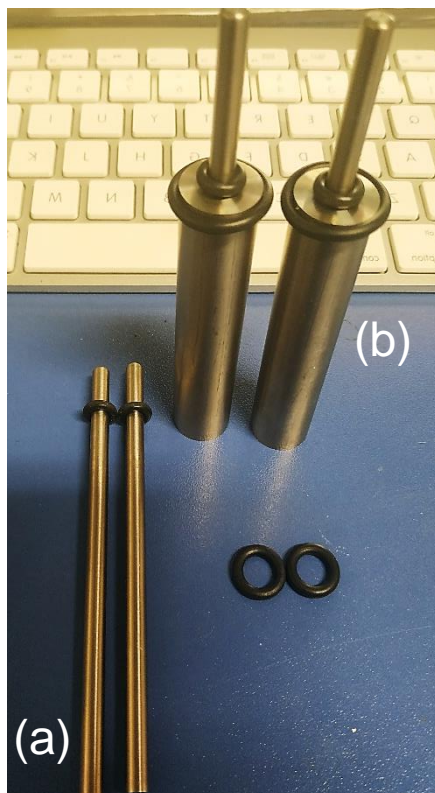


Fig. 4.3. Eletrodos após usinagem fabricados para performar as análises de Tafel e voltametria cíclica (a); eletrodos após usinagem fabricados para performar as análises de cronoamperometria (b).

Os dois eletrolisadores com capacidade para 285 ml de volume, demonstrados na Fig.4.4, foram construídos com vidro de boro silicato e com tampas de polietileno de ultra alto peso molecular, enquanto eletrodos de referência de Ag/AgCl foram usados em todas as análises. Para a realização das análises de cinética e de voltametria cíclica, foram utilizados eletrodos de trabalho e contra eletrodos de Ti (afastados por 2,65 cm, com 5 mm de diâmetro e 3,31 cm² de área exposta para cada eletrodo). Para realização das análises cronoamperométricas, foram usados eletrodos de trabalho e contra eletrodos de Ti (afastados por 2,65 cm, com 15 mm de diâmetro e com 11,1 cm² de área exposta para cada eletrodo), com septo Thermogreen™ LB-2 para vedação e coleta posterior dos gases com micro seringa estanque.

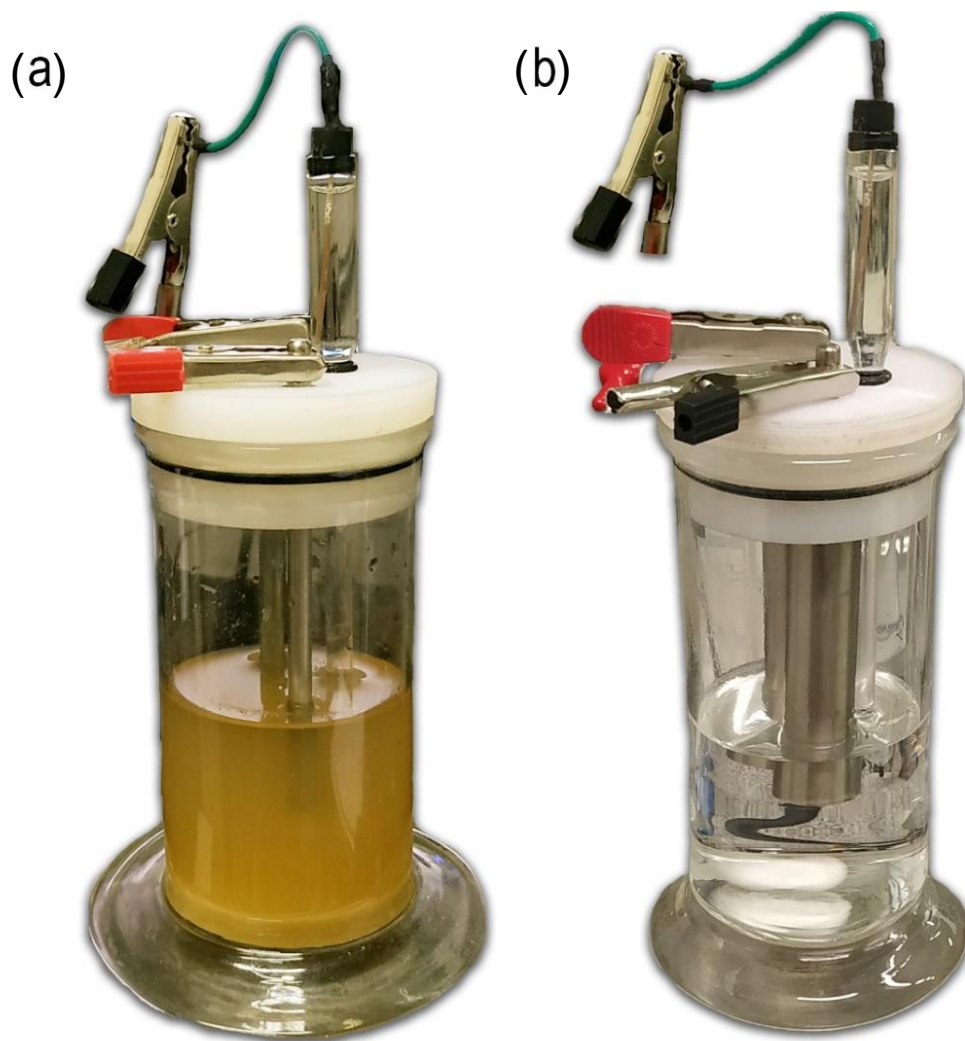


Fig. 4.4. Eletrolisador com eletrodos de trabalho de Ti e eletrodo de referência de Ag/AgCl, projetado para realizar as análises de voltametria cíclica e Tafel (a); Eletrolisador com eletrodos de trabalho de Ti e eletrodo de referência de Ag/AgCl, projetado para realizar as análises de cronoamperometria e retirada de amostras para cromatografia gasosa (b).

4.2.3. Preparação das soluções

Para realizar as análises de cinética e voltametria, foi preciso aumentar a condutividade das soluções contendo resíduos de biomassa, optando-se por utilizar, de forma padronizada, soluções salinas como eletrólito.

As análises iniciais foram realizadas utilizando o sal KCl dissolvido em água deionizada na concentração de 0,5 M. Porém, houve oxidação severa dos eletrodos e atingiu-se o limite operacional nas análises por cronoamperometria. Logo, optou-se pela utilização de KOH, por ser menos condutivo que o sal de KCl.

Para preparar as soluções eletrolíticas, foi dissolvido KOH com auxílio de um agitador magnético a temperatura ambiente em água deionizada para as concentrações molares de 0,5 e 0,1

M. A solução eletrolítica foi constituída por 100 ml de KOH 0,5 M para as análises de Tafel e voltametrias cíclicas e 100 ml de KOH 0,1 M para as análises por cronoamperometria.

Foram utilizadas quatro diferentes concentrações em massa de cada resíduo, sendo elas de: 0%, 0,01%, 0,1% e 1% de biomassa em solução.

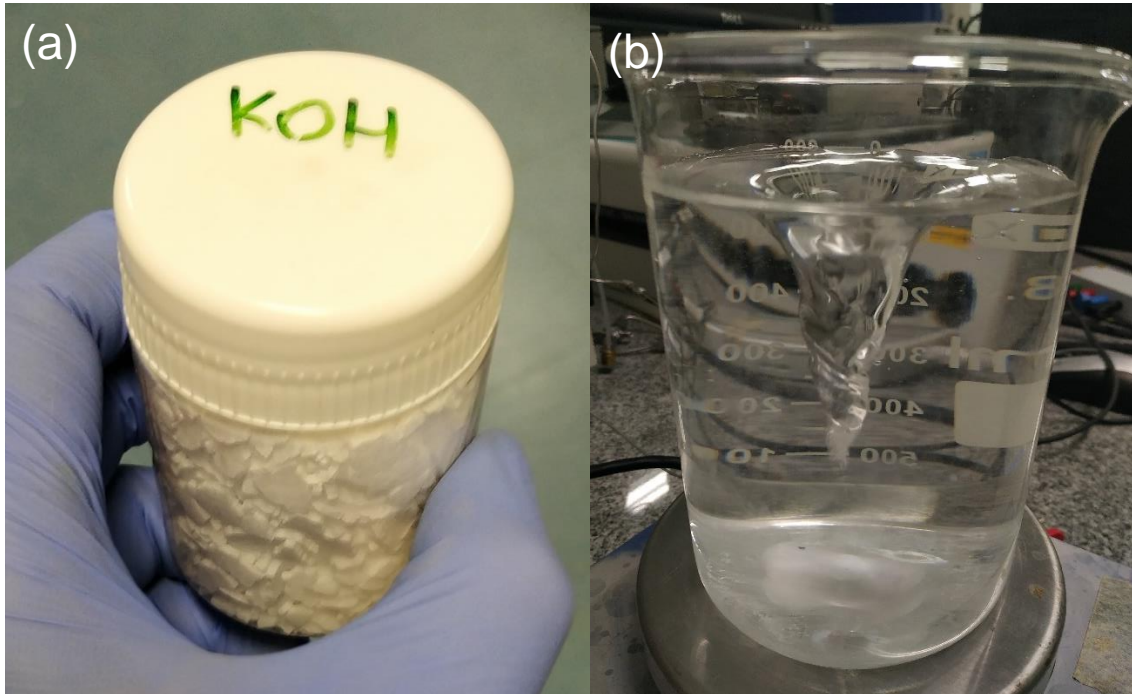


Fig. 4.5. KOH (a) e preparo da solução eletrolítica de KOH em água deionizada com agitação magnética (b).

4.3. Caracterização

4.3.1 Caracterização dos resíduos de biomassa

A composição elementar da biomassa utilizada foi obtida usando o método de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Oxford Instruments, SwiftED3000). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000, com feixes de 5 e 15 keV, depositando o pó de cada resíduo de biomassa sobre fita de carbono.

As análises das ligações químicas foram realizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) / espectrômetro de espectroscopia próxima ao infravermelho (NIRS), PERKIN-ELMER, FRONTIER, com resolução de 8 cm^{-1} e varredura de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, utilizando discos de KBr para analisar os pós de cada resíduo.

4.3.2 Avaliação da cinética das reações por análises de Tafel e voltametria cíclica

As análises por Tafel e voltametria cíclica avaliam a cinética das reações redox e o desenvolvimento de corrente pela tensão aplicada no sistema.

A curva de polarização gerada com a varredura do potencial de circuito aberto resulta em um gráfico de potencial vs. o logaritmo da corrente registrada, de acordo com a Fig.4.6 abaixo:

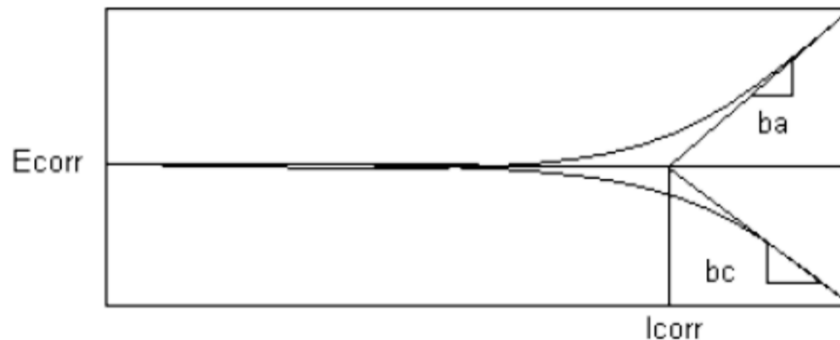


Fig. 4.6. Obtenção dos coeficientes angulares numa curva por análise de Tafel [144].

Nas análises por Tafel, os coeficientes angulares da reação anódica (*ba*) e da reação catódica (*bc*) indicam a tendência cinética da reação, Fig. 4.6. Valores maiores de *ba* indicam uma cinética mais lenta para a reação anódica. Valores maiores de *bc* indicam uma cinética mais lenta para a reação catódica.

As inclinações de Tafel são usadas para calcular a corrente de corrosão, dada pela equação 2 abaixo:

$$I_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2,303(ba+bc) R_p} \quad (\text{Eq-2})$$

Onde:

I_{corr} = corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

ba = inclinação de Tafel anódica (mV/dec)

bc = inclinação de Tafel catódica (mV/dec)

2,303 = logaritmo natural (10)

$R_p = \Delta E / \Delta I$

ΔE = diferença de potencial (V)

ΔI = diferença de corrente (μA)

Nas análises de voltametria cíclica, são plotados os pontos relativos à última das três varreduras realizadas na análise. Valores de corrente maiores com o aumento dos valores de tensão indicam soluções mais condutoras.

As medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato / galvanostato Autolab / PGSTAT101, de acordo com a Fig. 4.7. Todas as soluções contendo biomassa e KOH 0,5 M foram homogeneizadas com agitador magnético por 10 minutos antes de iniciar as análises. As análises por Tafel foram realizadas a uma velocidade de 1 mV/s com uma faixa de - / + 200 mV vs. potencial de circuito aberto. A análise de voltametria cíclica foi realizada com uma faixa de corrente de 1 mA por 60 s com uma variação de tensão aplicada de -2 a 1.1 V.

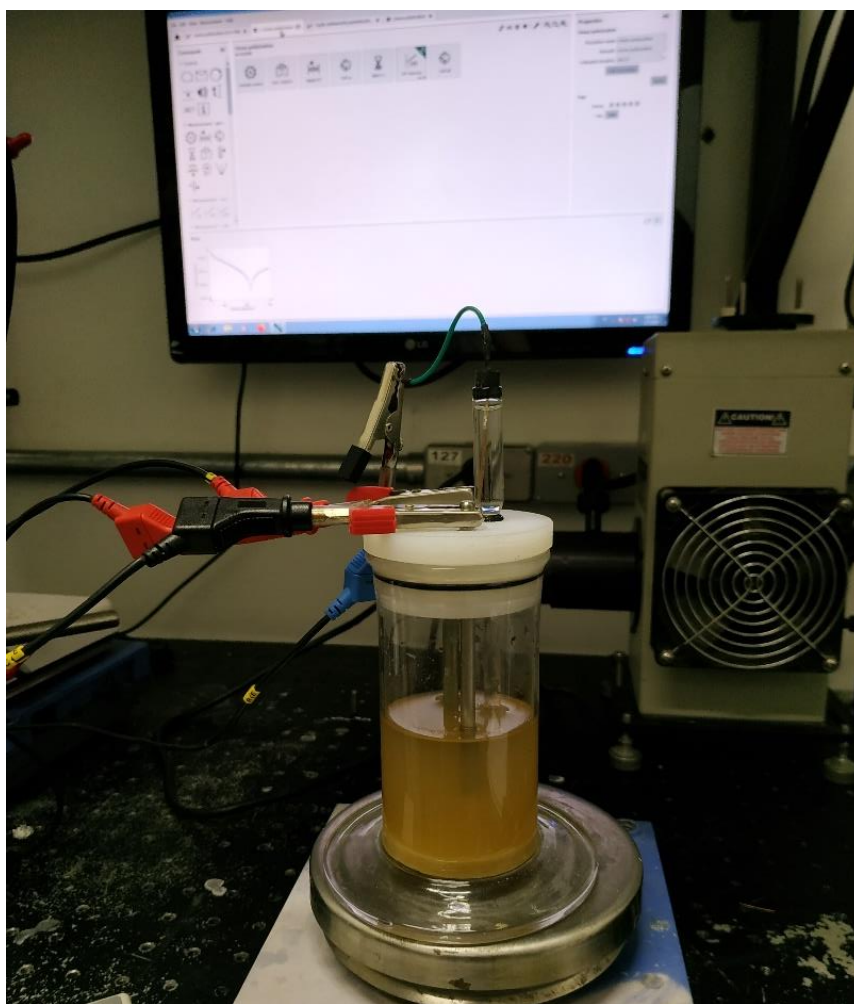


Fig. 4.7. Análises de Tafel e voltametria cíclicas para as diferentes soluções contendo resíduos de biomassa.

4.3.3. Análises por cronoamperometria

Nas análises de cronoamperometria reveladas na Fig. 4.8, um potencial de -1,8 V foi aplicado durante 60 minutos com amostras coletadas a cada 15 minutos para serem analisadas por cromatografia gasosa simultaneamente. As soluções foram preparadas seguindo as mesmas

proporções das análises potenciométricas, exceto para a concentração de KOH que passou a ser de 0,1 M devido às limitações operacionais do equipamento e configurações utilizadas.

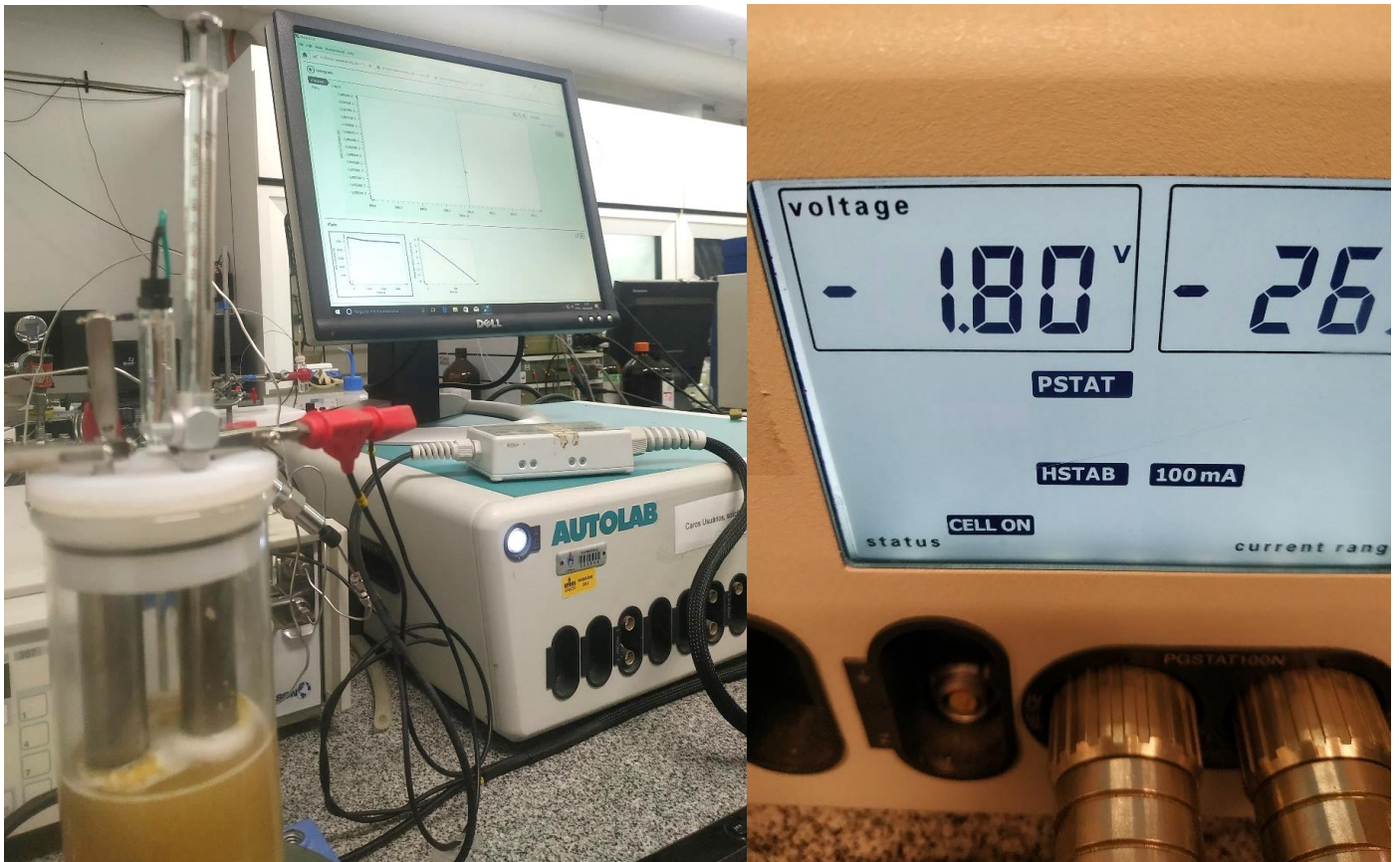


Fig. 4.8. Análises de cronoamperometria realizadas nas diferentes soluções contendo resíduos de biomassa.

Após cada análise por cronoamperometria, os eletrodos foram lixados para retirar a camada passivada de cor azulada formada na área superficial em contato com o eletrólito, conforme demonstrado na Fig. 4.9, com o intuito de manter as mesmas condições prévias de análise. Como discutido anteriormente, a camada oxidada pode afetar significativamente os valores de carga obtidos pela análise de cronoamperometria e, por esse motivo, devem ser evitadas.



Fig. 4.9. Camada oxidada formada nos eletrodos de titânio após a reação de eletrólise.

4.3.4. Análise da produção de gases por cronoamperometria utilizando cromatografia

O eletrolisador foi purgado com gás argônio antes de todas as análises para que os gases atmosféricos não interferissem no cálculo das quantificações gasosas. A quantificação da fase gasosa produzida foi realizada por meio de cromatógrafo a gás (Agilent 7890 GC), utilizando coluna Porapak-Q malha 80/100 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) conectado em série com detector por ionização de chama (FID). As amostras foram preparadas para avaliar a quantificação dos gases produzidos: hidrogênio e monóxido de carbono. Os demais gases (nitrogênio, vapor d'água, metano, etileno, etano, propano, oxigênio e dióxido de carbono) também foram mensurados, porém, não foram obtidos resultados significativos de produção e não foram abordados nesse trabalho.

As medidas foram realizadas em intervalos de 15 minutos do tempo de eletrólise, utilizando-se uma micro seringa estanque (Hamilton Série 700) com volume máximo de 50 μL por análise para a coleta das amostras.

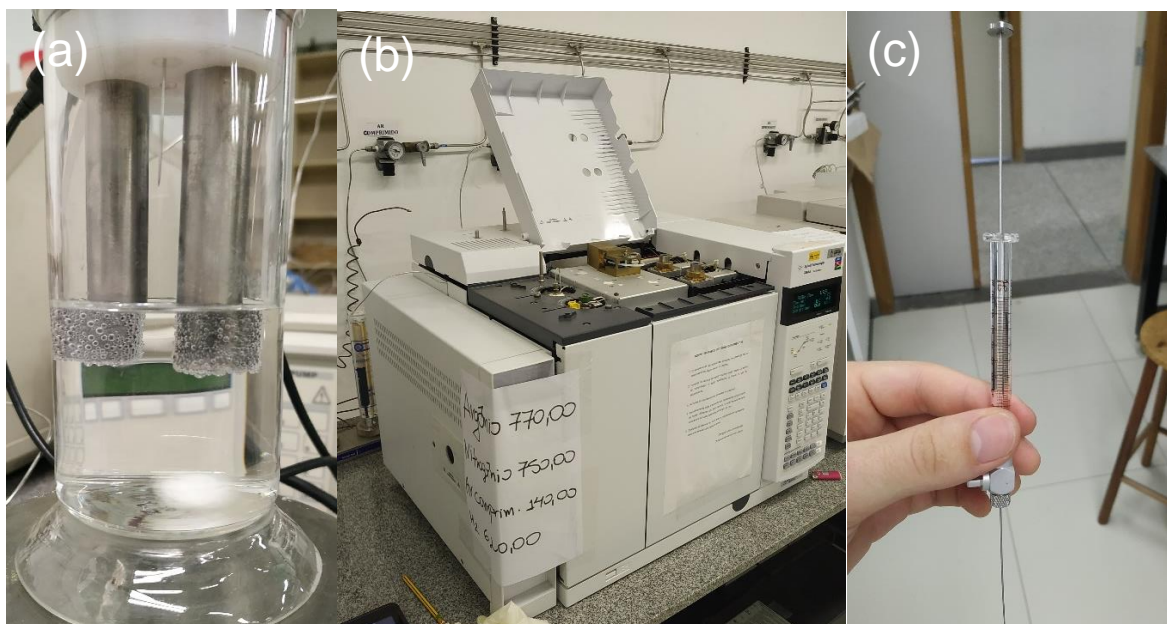


Fig. 4.10. Gases gerados pelo processo eletrolítico nas análises cronoamperométricas (a); cromatógrafo gasoso Agilent 7890 GC utilizado para quantificar os gases gerados (b) e micro seringa Hamilton utilizada para as coletas gasosas (c).

4.3.5. Análises de eficiência faradáica (EF) e densidade de corrente parcial

Neste trabalho, valores de EF foram calculados para dois gases: hidrogênio e monóxido de carbono. A EF foi calculada de acordo com a equação 3 abaixo:

$$EF = \frac{\left[F \left(\left(\frac{y}{b} \right) 10^{-6} \right) n \right]}{I.t} \quad (\text{Eq-3})$$

Onde:

F = constante de Faraday (C/mol);

y = área do pico do cromatograma (área);

b = slope (área/ μmol);

v = volume de injeção (ml);

n = elétrons transferidos (e^-);

I = corrente aplicada (A);

t = tempo de eletrólise (s).

A área do cromatógrafo (y) foi obtida pela realização do cálculo pela integração manual da área do pico correspondente ao gás relacionado ao tempo de retenção característico. O slope (b),

é obtido com um ensaio de calibração no cromatógrafo para obter os resultados de área por μmol relativos ao gás de estudo.

Para correlacionar a EF obtida com a densidade de corrente encontrada no sistema, a densidade de corrente parcial foi calculada para os dois gases: hidrogênio e monóxido de carbono, de acordo com a equação 4 abaixo:

$$j_i = EF \cdot \left(\frac{I}{A}\right) \quad (\text{Eq-4})$$

Onde:

j_i = densidade de corrente parcial (A/cm^2);

EF = Eficiência Faradáica (n, eficiência);

I = corrente aplicada (A);

A = área do eletrodo em contato com a solução (cm^2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização de resíduos de biomassa

5.1.1 Análise morfológica e composição elementar

Com o intuito de avaliar a morfologia e os elementos químicos dos resíduos de biomassa utilizados, análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foram realizadas nos resíduos de biomassa já secos e moídos e são apresentadas nas Figs. 5.1-3.

Conforme observado nas Figs. 5.1-3, todas as micrografias obtidas mostraram aglomerados de partículas com tamanhos inferiores a 100 μm .

O formato de “agulha” é observado na estrutura morfológica do bagaço da cana-de-açúcar na Fig. 5.1, com aspecto fibroso e quebradiço, além de uma pequena tendência a forma tubular, de acordo com o que foi observado previamente na literatura [145].

A amostra de casca de arroz apresentada na Fig. 5.2 apresentou o menor tamanho de partícula em comparação com as demais, possuindo composição elementar distinta, de acordo com as nuances observadas nas cores das imagens, geradas pelo contraste químico. Os tons mais escuros estão possivelmente relacionados com a presença de oxigênio e carbono (constituintes mássicos principais da casca de arroz de acordo com as análises por EDS). Já as partes claras podem ser possivelmente justificadas pela presença de silício, por ser o elemento mais pesado na parte externa da epiderme [146].

O bagaço de malte, apresentado na Fig. 5.3, possui superfície heterogênea e irregular, com pequenas cavidades que remetem à formação de poros. O bagaço de malte apresentou uma superfície menos fibrosa do que o bagaço de cana-de-açúcar, podendo ser justificada pela possibilidade de que a origem do bagaço de malte utilizado possa ser constituída em maior parte pela polpa do grão (parte menos fibrosa) ao invés da casca (parte mais fibrosa) [147,148]. Os pontos brilhantes observados nas micrografias podem estar relacionados com a presença de silicatos, que representam cerca de 25% dos minerais contidos no bagaço de malte [147,149].

A casca de arroz (Fig. 5.2) e o bagaço de malte (Fig. 5.3) apresentaram formatos esféricos na maioria das partículas presentes, com predominância de tamanhos maiores de aglomerados para o bagaço de malte ao ser comparado com a casca de arroz.

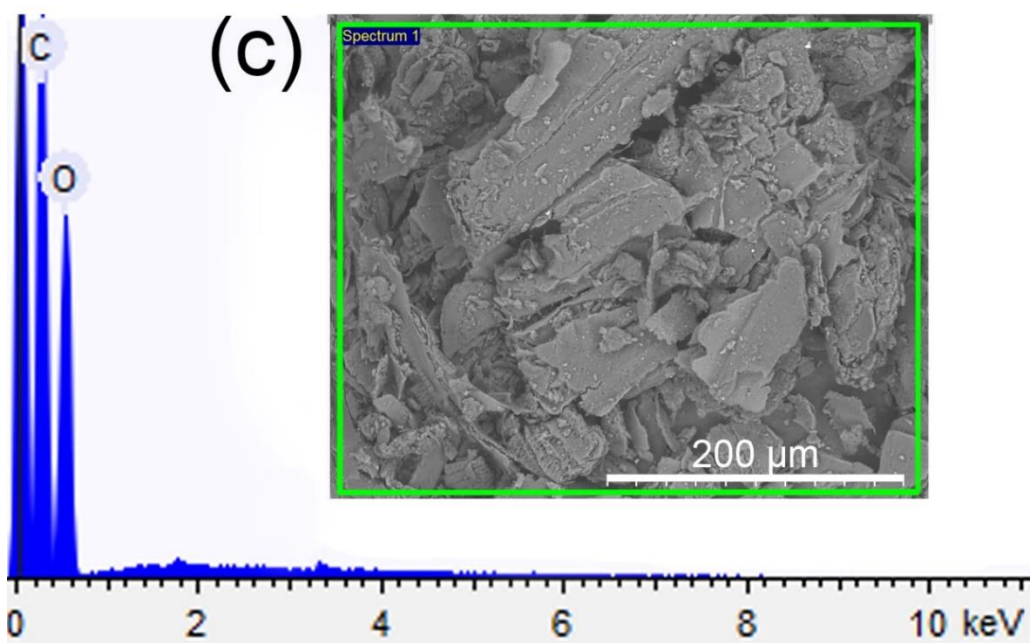
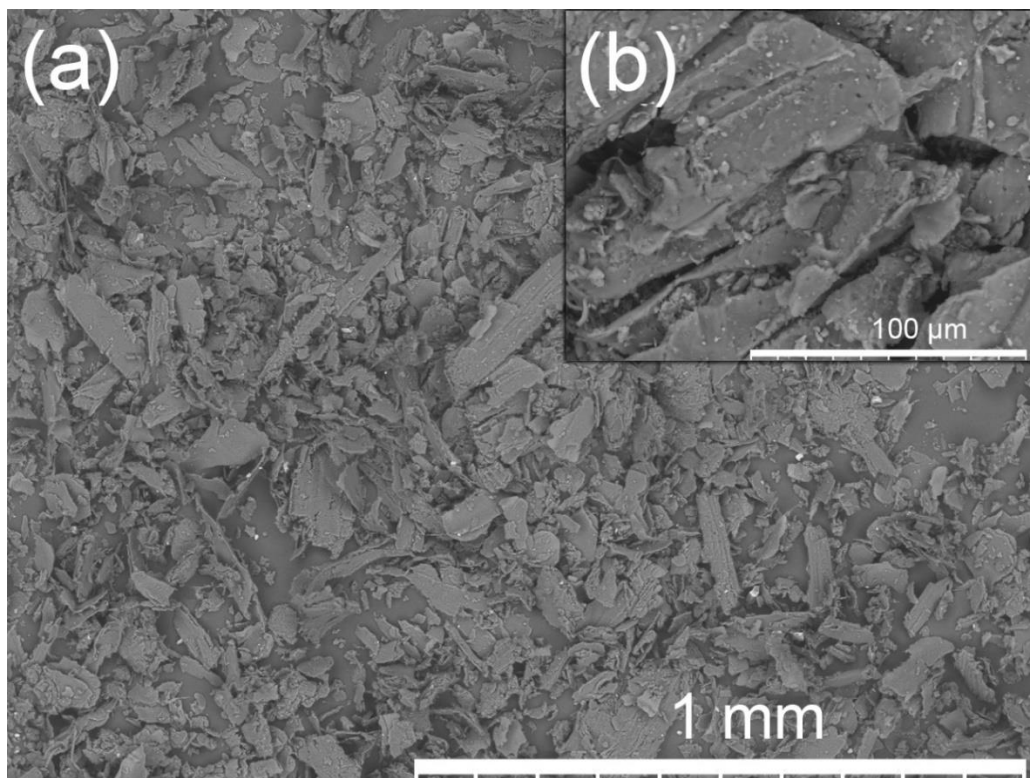


Fig. 5.1. Imagens MEV de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes ampliações em (a); (b) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e MEV em (c).

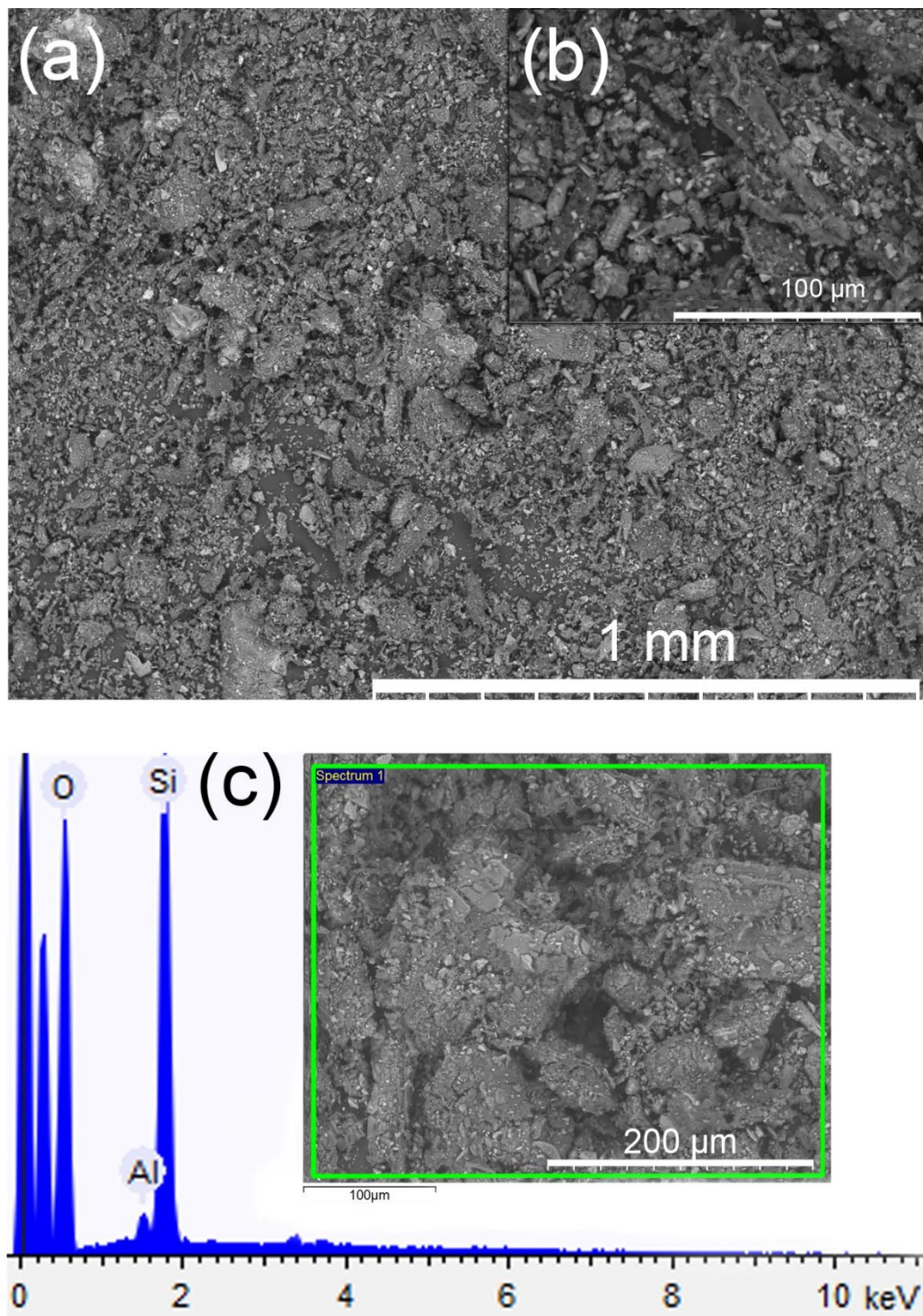


Fig. 5.2. Imagens MEV da casca de arroz com diferentes ampliações em (a); (b) e EDS e MEV em (c).

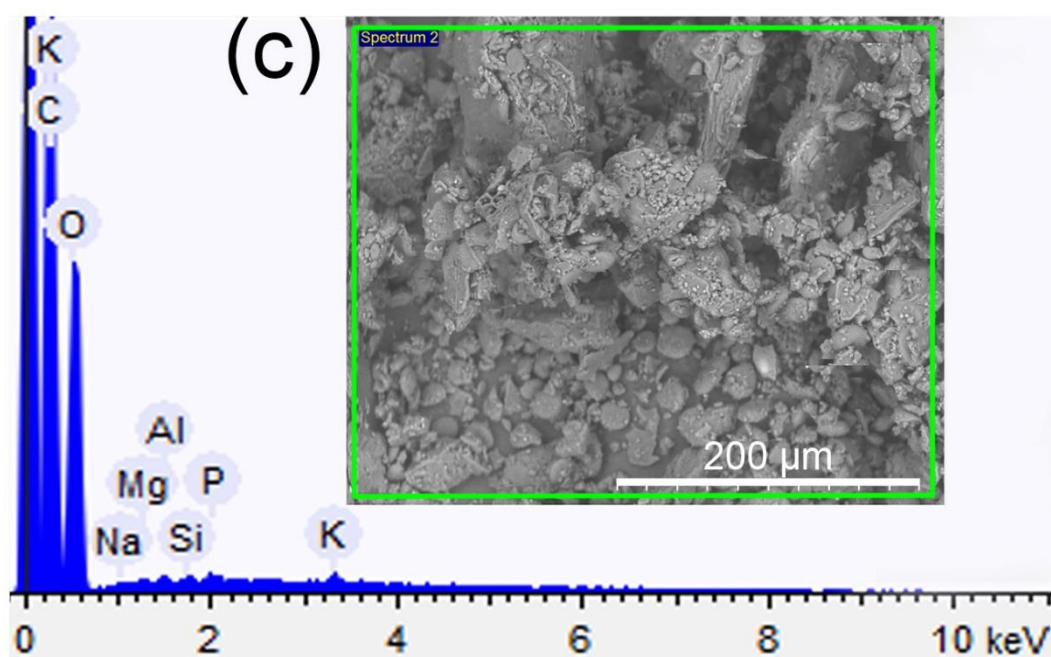
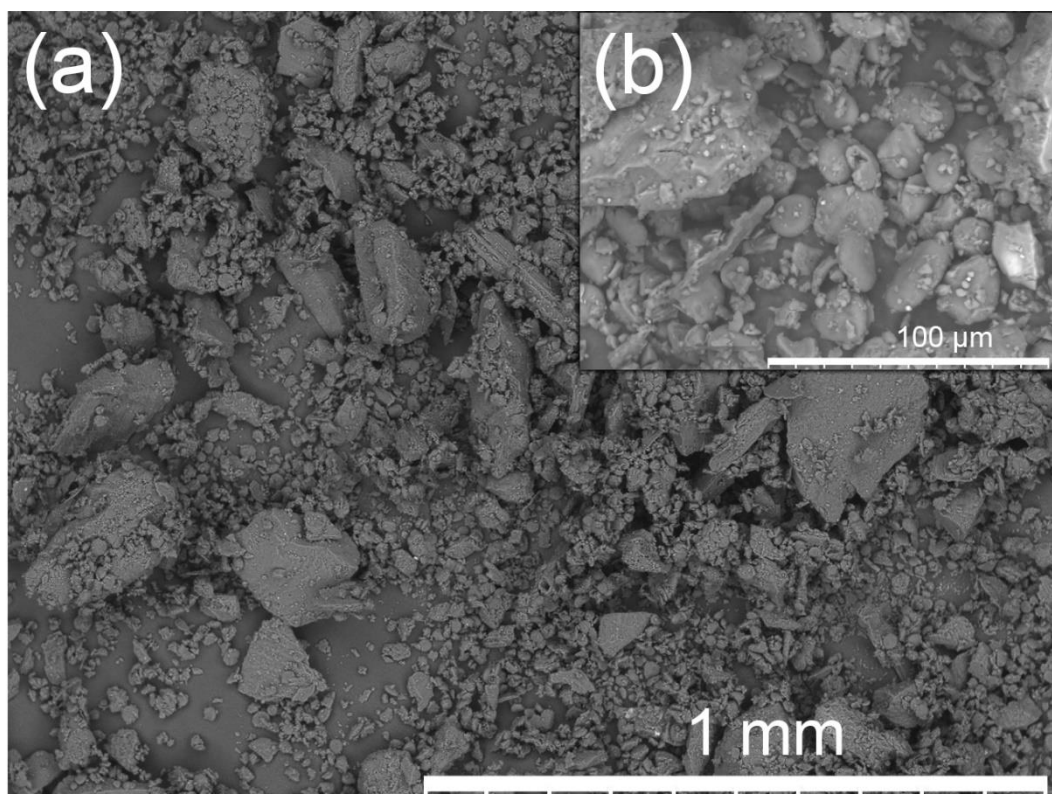


Fig. 5.3. Imagens de microscopia de bagaço de malte com diferentes ampliações em (a); (b) e EDS e MEV em (c).

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados da composição elementar dos resíduos de biomassa analisados por EDS (realizado em toda a região das microestruturas obtidas por MEV identificadas nas Figs. 5.1.c; 5.2.c e 5.3.c).

Tabela 5.1. Composição elementar de resíduos de biomassa analisados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Biomassa	C	O	K	Na	Mg	Al	Si	P
Bagaço de cana	56,53	43,47	-	-	-	-	-	-
Casca de arroz	52,71	41,30	-	-	-	0,35	5,64	-
Bagaço de malte	42,65	56,37	0,27	0,03	0,1	0,21	0,14	0,25

*porcentagem atômica

O oxigênio e o carbono estão presentes em todos os resíduos, e o silício está presente no resíduo da casca de arroz e no bagaço do malte, com maior percentual no resíduo da casca de arroz, que também apresentou um pequeno percentual de alumínio (0,35%). Além disso, potássio, magnésio, sódio e fósforo estão presentes no resíduo do malte. Os elementos encontrados na análise por EDS e suas respectivas porcentagens são semelhantes aos encontrados na literatura [150-152].

Os resultados plotados nas figuras subsequentes seguem os relativos padrões de cores: vermelho para o bagaço da cana-de-açúcar, verde para a casca de arroz e azul para o bagaço do malte.

5.1.2 Análise por FTIR dos resíduos de biomassa

As análises de FTIR foram realizadas nas três biomassas antes que o processo eletrolítico fosse realizado para avaliar as ligações químicas presentes nos resíduos, plotadas na Fig. 5.4.

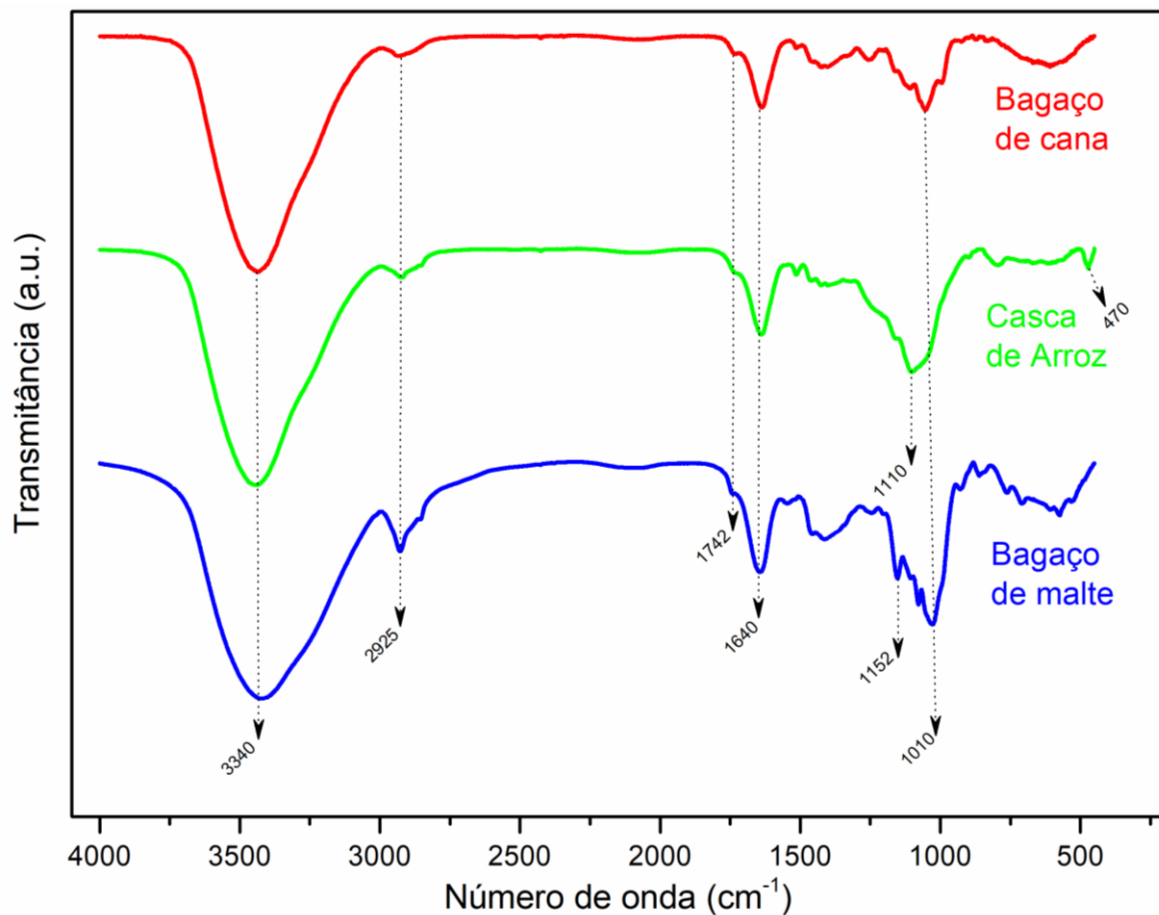


Fig. 5.4. Espectros de infravermelho por transformadas de Fourier de bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e bagaço de malte moídos e secos antes do processo de eletrólise assistida por solução alcalina.

Para todos os resíduos, uma banda em comum revela a presença de lignina orgânica, celulose e grupos orgânicos de hemicelulose, tais como: uma banda larga centrada em 3340 que indica grupos de alongamento O-H e HNH, em 2925 cm^{-1} um alongamento C-H de C-Hx alifático, uma banda discreta centrada em 1742 cm^{-1} indicando um alongamento C=O de compostos de carboxila e cetonas, uma banda larga e não intensa centrada em 1640 cm^{-1} próprias do alongamento C=O, sinais em 1100 e 1010 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento C-O-C em celulose e hemicelulose e a banda de absorvância observada em 1053 cm^{-1} podem estar relacionadas ao alongamento C-O dos grupos carboxila e à flexão da banda de vibração dos grupos hidroxila [153-157]. Na casca de arroz, uma absorvância em 470 cm^{-1} revela a presença de grupos Si-O-Si que são compostos de silicato comuns na estrutura da casca de arroz [155]. No bagaço de malte, foi observada uma banda de absorvância característica em 1152 cm^{-1} e é atribuída à estrutura molecular dos carboidratos, como a amilose e amilopectina presente nos grãos de cevada, sendo um possível remanescente no resíduo após o processo de fabricação da cerveja artesanal [158].

5.2. Influência dos resíduos de biomassa sobre a cinética das reações catódica e anódica pela Análise de declividade Tafel

Os três resíduos de biomassa foram adicionados a uma solução de KOH 0,5 M e analisados separadamente por extrapolação de Tafel, onde os valores de b_a são obtidos a partir do coeficiente de Tafel para a polarização anódica, e b_c a partir do coeficiente de Tafel para a polarização catódica. As análises são realizadas para observar suas influências na cinética das reações catódica e anódica, mostradas na Fig. 5.5.

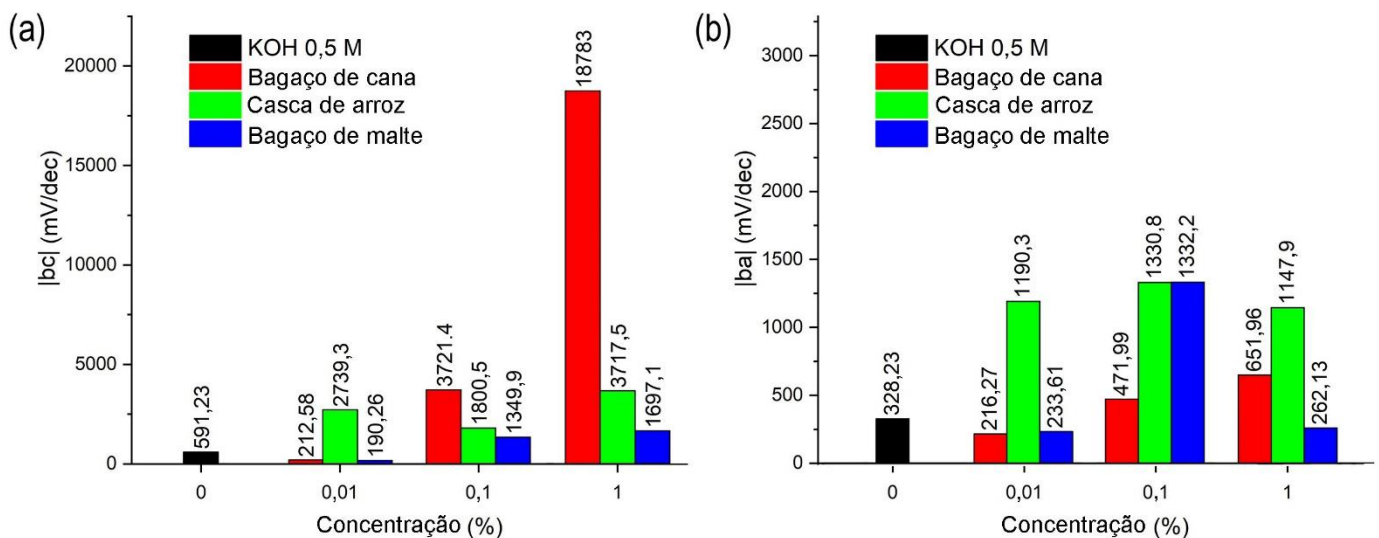


Fig. 5.5. Variação da concentração de biomassa em solução pela constante de Tafel para reação catódica (a) e variação da concentração de biomassa em solução pela constante de Tafel para reação anódica (b).

Os valores maiores de b_c e b_a representam cinéticas de reação mais lentas, sendo possíveis indicadores de soluções mais resistivas, impedindo a movimentação de íons e tendendo a diminuir a densidade de corrente presente no sistema. O aumento da cinética favorece a formação gasosa da solução, uma vez que os íons conseguem ter sua locomoção favorecida por uma solução menos resistiva eletricamente.

Os valores de Tafel observados para a reação catódica plotados na Fig.5.5a revelaram uma cinética mais lenta com a adição de concentrações maiores de biomassa devido ao aumento da declividade de Tafel para a curva catódica (b_c). Porém, para a cana-de-açúcar e bagaço de malte, as adições de 0,01% de biomassa contribuíram positivamente para a cinética mais rápida na inclinação catódica, exceto para a casca de arroz, que teve efeito oposto em relação às outras duas biomassas, diminuindo intensamente a cinética com adição de 0,01% de biomassa em solução.

Conforme observado na Fig. 5.5b, a cinética na inclinação anódica (b_a) foi positivamente afetada pela adição de 0,01% de bagaço de cana e de malte na solução. Um efeito adverso foi

observado com a adição de 0,01% de casca de arroz, com redução da cinética. A cinética foi afetada negativamente pela concentração de 0,01% de biomassa no sistema em comparação com a concentração de 0,1%, principalmente para o bagaço de malte. Na solução contendo 1% de biomassa, o bagaço de cana diminuiu a cinética em relação à concentração de 0,1%. No entanto, a casca de arroz e o bagaço de malte obtiveram uma melhora na cinética total do sistema.

5.3. Efeito da adição da biomassa sobre a cinética das reações por análise de voltametria cíclica

Análises individuais de voltametria cíclica foram realizadas para todos os resíduos de biomassa estudados. De uma perspectiva global, os processos resultam das reações de redução e oxidação.

Na Fig. 5.6 são apresentados os resultados da voltametria cíclica para todas as concentrações de biomassa utilizadas neste trabalho (0,01; 0,1 e 1%), com uma comparação das curvas voltamétricas entre as diferentes concentrações da mesma biomassa (Figs. 5.6a-c) e uma avaliação da comparação direta entre diferentes biomassas com as mesmas concentrações de massa (Figs. 5.6d-f).

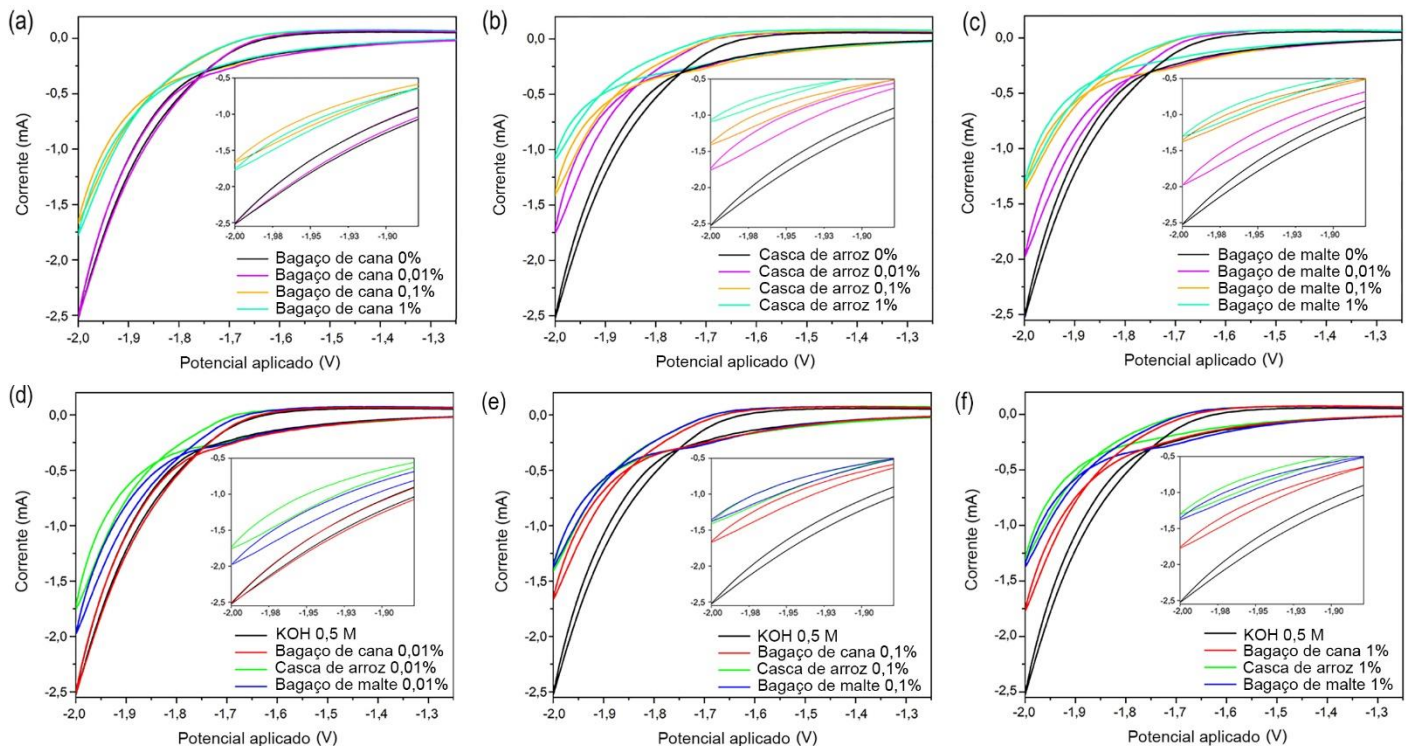


Fig. 5.6. Voltametria cíclica com ampliações para as concentrações de 0%, 0,01%, 0,1% e 1% de cana-de-açúcar (a); casca de arroz (b); bagaço de malte (c), e para as concentrações de biomassa de 0,01% (d); 0,1% (e) e 1% (f) em uma solução de KOH 0,5 M.

Os resultados mostraram que, assim como nos obtidos por Tafel, o aumento na concentração de biomassa leva a uma diminuição na corrente do sistema, o que pode indicar uma menor eficiência de produção gasosa com concentrações maiores de biomassa na solução, devido ao aumento da resistividade das soluções. A redução da corrente do sistema encontrada nesses resultados impede que os íons hidrogênio se movam mais rapidamente através do eletrólito para resultar na formação de gás. Diversos motivos podem explicar o declínio da corrente com o aumento da concentração de biomassa. Um deles é que a biomassa pode não ter sido oxidada de forma eficaz devido ao baixo potencial usado no processo eletrolítico. Também não houve adição de agentes oxidantes ou tratamento térmico prévio, tornando o sistema mais resistivo. Entretanto, ao comparar as curvas de 0,1% e 1% de biomassa em solução na Fig. 5.6f, o bagaço de cana apresentou comportamento melhor que os demais, com uma corrente do sistema maior para a concentração de 1%. Esta observação pode indicar uma formação de gases mais eficiente neste sistema quando comparado com a concentração de 0,1%.

Em outro estudo [159], foi constatado por Yang et al. que ao aumentar a concentração de glicose em uma solução contendo 1 M Fe^{3+} e HCl, ocorreu um aumento na corrente do sistema entre potenciais de 0,1 a 1,2 V. Neste estudo, as soluções foram pré-aquecidas, e uma membrana PEMEC foi utilizada para realizar a troca de prótons em uma reação redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, oxidando a biomassa por meio de um agente oxidante que resultou em correntes mais altas devido à oxidação da glicose.

O bagaço de cana se comportou de maneira mais condutiva, enquanto a casca de arroz foi mais resistiva no desenvolvimento da corrente na solução eletrolítica. Para a concentração de 1% de biomassa, a casca de arroz e o bagaço de malte apresentaram comportamentos bastante semelhantes, o que não foi observado em 0,01% e 1%, em que o bagaço de malte apresentou menor resistividade comparado a casca de arroz.

Os resultados obtidos mostraram variações de resultados para cada concentração específica, mas com correlação coerente aos resultados obtidos nas análises de cinética por Tafel.

5.4. Eficiência de produção gasosa

5.4.1 Eficiência de produção gasosa sem mistura das biomassas

As soluções passaram pelo processo de cronoamperometria em diferentes concentrações por 60 minutos cada, e as amostras foram coletadas a cada 15 minutos para as respectivas análises cromatográficas, sem interromper o processo cronoamperométrico.

Com os valores das áreas dos picos obtidos para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono utilizando cromatografia gasosa e os valores de carga obtidos nas análises por

cronoamperometria, foi possível calcular a EF e a densidade de corrente, conforme mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. EF para hidrogênio e monóxido de carbono e densidade de corrente para cada concentração de biomassa e tempo de cronoamperometria (SI = solução inicial, solução KOH 0,1 M sem adição de resíduo de biomassa).

	Concentrations (%)										
	0	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1		1
Tempo (min)	SI*	Bagaço de cana			Casca de arroz			Bagaço de malte			
15	52,97	53,59	44,45	37,29	24,84	24,90	33,65	41,95	35,85	53,78	EF H ₂ (%)
30	58,11	56,96	48,24	44,61	36,88	40,34	42,61	51,88	46,33	54,08	
45	58,96	57,50	49,06	45,93	41,93	43,17	45,47	57,56	48,07	54,41	
60	55,23	54,84	51,66	46,38	43,80	44,38	46,30	56,36	48,34	52,59	
15	0,37	0,13	0,14	0,67	0,41	0,18	0,07	0,38	0,14	0,25	EF CO (%)
30	0,12	0,06	0,10	0,35	0,19	0,10	0,10	0,18	0,10	0,12	
45	0,07	0,02	0,08	0,42	0,12	0,09	0,12	0,13	0,10	0,16	
60	0,04	0,02	0,07	0,33	0,14	0,09	0,12	0,09	0,09	0,12	
15	2,98	3,47	2,00	1,27	1,42	1,33	1,12	1,72	1,27	2,30	j (A/cm ²)
30	7,62	8,03	4,11	2,69	3,33	3,02	2,31	4,12	2,68	4,61	
45	12,88	13,45	6,27	4,17	5,51	4,83	3,48	6,91	4,16	6,92	
60	18,76	18,56	8,48	5,68	7,93	6,71	4,65	10,01	5,71	9,22	

Na Tabela 5.2 é mostrada uma comparação direta da eficiência faradáica e a densidade de corrente (j) entre a SI e as soluções com adição de resíduos de biomassa. Para a EF relacionada à produção de hidrogênio, o bagaço da cana-de-açúcar se manteve estável com a adição de 0,01% de biomassa, com queda na EF na concentração de 0,1% e principalmente em 1%, atingindo a EF de 37,29% nos primeiros 15 min de cronoamperometria e média de 46,38% ao final da análise.

A casca de arroz apresentou valores de EF para hidrogênio mais afetados negativamente em 0,01% e 0,1% do que o bagaço de cana-de-açúcar, mas apresentou uma média muito próxima ao bagaço da cana após 60 min (46,30%). Em contrapartida, o bagaço de malte teve melhor desempenho que os demais para concentrações de 0,01% e 1%, obtendo médias de 56,36% e 52,59%, respectivamente.

Para a EF relacionada à produção de monóxido de carbono, o bagaço de cana destacou-SE das demais biomassas e teve um desempenho melhor que a SI para a concentração de 1%, onde a SI obteve uma eficiência de 0,04%. O bagaço de cana atingiu 0,33%, ambos após 60 min do teste de cronoamperometria.

A casca de arroz e o bagaço de malte obtiveram resultados muito semelhantes aos obtidos na SI, com diminuição da EF com o aumento do tempo de eletrólise. A densidade de corrente do sistema diminuiu com o aumento da concentração de biomassa na solução para todos os casos, exceto para o bagaço de malte, que foi maior na concentração de 1% do que o bagaço de cana e casca de arroz, provavelmente gerado por uma maior taxa de oxidação do que as demais. Esse resultado está de acordo com o resultado obtido nas análises de Tafel, onde a concentração de 1% de bagaço de malte obteve os melhores resultados de cinética para a reação anódica.

Relacionando os valores de densidade de corrente obtidos na Tabela 5.2 com as curvas de voltametria cíclica contidas na Fig. 5.6, a mesma tendência de diminuição da densidade de corrente no sistema foi observada ao aumentar a concentração de resíduo de biomassa para todos os três diferentes resíduos e tempos de análise cronoamperométrica. A única exceção foi a concentração de 1% de bagaço de malte, com valores maiores de densidade de corrente que as concentrações de 0,01% e 0,1%, mas abaixo dos valores encontrados na SI.

A densidade de corrente parcial (Fig. 5.7) foi calculada para os gases produzidos durante o processo de eletrólise da solução, possibilitando a avaliação da eficiência de geração de gás pela área efetiva do eletrodo.

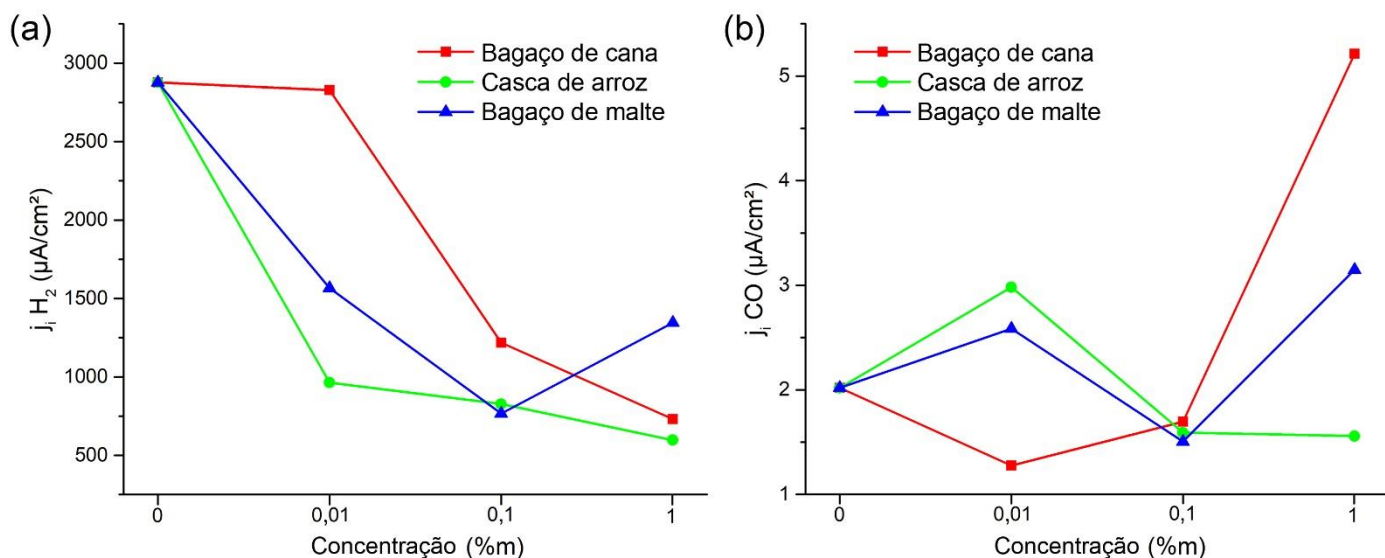


Fig. 5.7. Densidade de corrente parcial para hidrogênio (a) e densidade de corrente parcial para monóxido de carbono (b) após 60 min de cronoamperometria para diferentes concentrações de biomassa.

Os valores obtidos mostrados na Fig. 5.7a denotam que a densidade de corrente parcial para hidrogênio diminui com o aumento da concentração de resíduo de biomassa. No entanto, o bagaço de malte aumentou a densidade de corrente parcial para hidrogênio de 770 para 1350 $\mu A/cm^2$ com o aumento da concentração de biomassa de 0,1% para 1%, mas consideravelmente inferior aos 2880 $\mu A/cm^2$ obtidos sem a adição de biomassa na solução. Em geral, o resíduo de biomassa na solução tende a diminuir a densidade de corrente do sistema e, conseqüentemente, diminuir a EF e a densidade de corrente parcial para a concentração correspondente. No entanto, a tensão aplicada no sistema provavelmente não é suficiente para quebrar as ligações C-H contidas nas estruturas residuais e gaseificar íons de hidrogênio livres, além da ausência de agentes oxidantes na solução para oxidar as biomassas e aumentar a densidade de corrente no meio.

A Fig. 5.7b mostra que a densidade de corrente parcial para monóxido de carbono manteve valores estáveis com a variação da concentração de resíduo de biomassa nas soluções. O aumento mais significativo na densidade de corrente parcial foi com bagaço de cana com 1% de resíduo na solução, atingindo 5,21 $\mu A/cm^2$ após 60 min de cronoamperometria. Os melhores valores para a casca de arroz e bagaço de malte foram obtidos em 0,01% (2,98 $\mu A/cm^2$) e 1% (3,14 $\mu A/cm^2$), respectivamente. Seguindo a tendência de evolução do monóxido de carbono, soluções mais concentradas contendo bagaço de cana podem ser capazes de gerar maiores volumes de monóxido de carbono para ser utilizado como fonte de energia de forma mais eficiente. Os valores de densidade de corrente parcial para monóxido de carbono com a concentração de 1% em massa relacionam-se de forma direta aos valores obtidos na voltametria cíclica para a mesma concentração. Os resultados foram melhores para o bagaço de cana-de-açúcar, intermediários para o bagaço de malte e piores para a casca de arroz.

5.4.2. Avaliação da eficiência gasosa após mistura das biomassas

Como os resultados obtidos nas análises individuais do bagaço de cana-de-açúcar e malte tiveram resultados positivos nas análises de densidade de corrente parcial e EF, esses dois resíduos foram misturados em mesmas proporções para avaliar se há efeito sinérgico nos resultados. De acordo com a Fig. 5.7b, o bagaço de cana-de-açúcar teve resultados positivos na densidade de corrente parcial para monóxido de carbono na concentração de 1% após 60 minutos de cronoamperometria, atingindo $5,21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Já o bagaço de malte, teve bons resultados de densidade de corrente parcial para monóxido de carbono para a concentração de 0,01% em 45 e 60 minutos ($3,34$ e $2,58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente) e na concentração de 1% em 15 minutos de eletrólise ($6,41 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Dessa forma, foram analisados os valores de densidade de corrente em função do tempo para cada diferente concentração dos resíduos de biomassa formados pela mistura em iguais proporções do bagaço de cana-de-açúcar e malte, apresentados na Fig. 5.8.

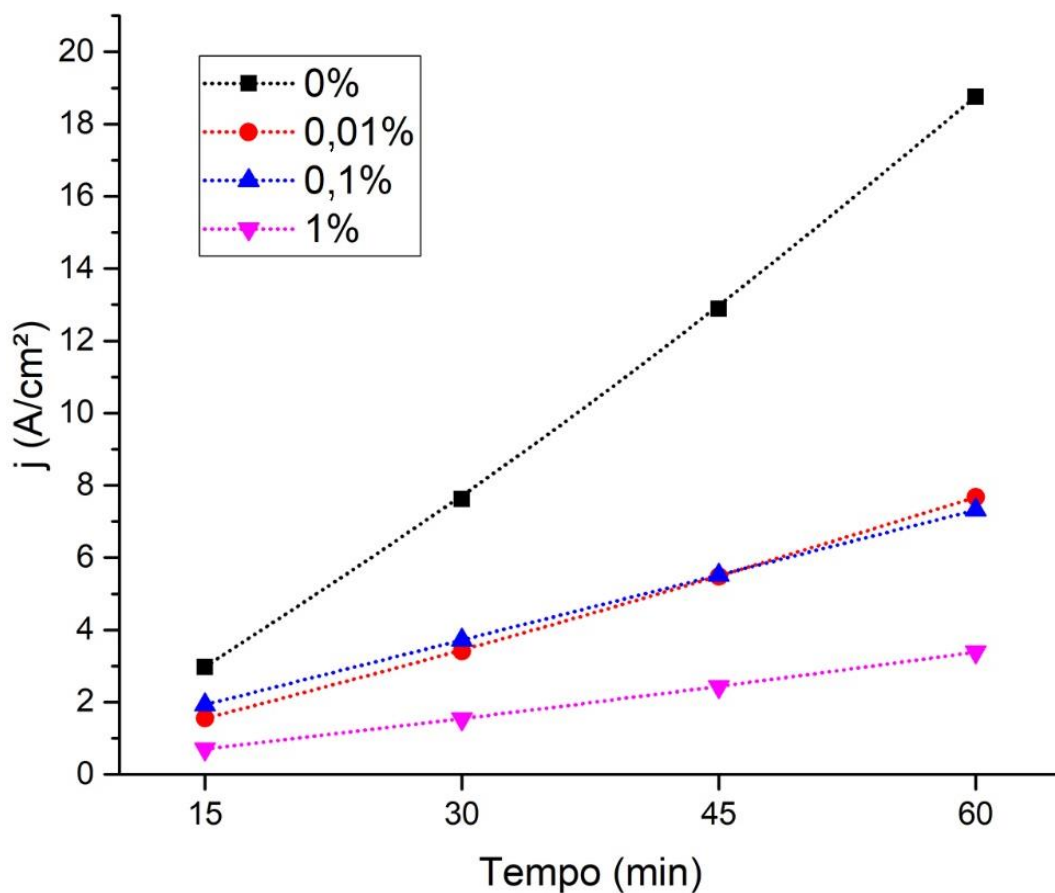


Fig. 5.8. Densidade de corrente em função do tempo obtidos pelo processo de cronoamperometria da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa da solução.

Os valores de densidade de correntes mostrados na Fig. 5.8. apresentam uma tendência direta entre a diminuição de densidade de corrente no sistema e o aumento na concentração de biomassa em solução, tornando a solução mais resistiva com o aumento na concentração da mistura de resíduos de biomassa. Como as análises não passaram por aquecimento prévio e não houve adição de agentes oxidantes, as soluções podem não ter obtido o potencial aplicado suficiente para que os resíduos oxidassem de forma mais eficaz, aumentando a densidade de corrente no sistema. As concentrações de 0,01% e 1% tiveram resultados muito similares, apresentando uma queda acentuada ao ser comparada a SI (0% de biomassa) com 0,1 M de KOH.

Da mesma forma que as densidades de corrente das biomassas e suas respectivas concentrações em massa foram analisadas individualmente, na Fig. 5.9 se ilustrou o comportamento da EF das soluções contendo a mistura de bagaço de cana-de-açúcar e de malte em função da concentração dos resíduos de biomassa, utilizando a densidade de corrente parcial para hidrogênio após 60 minutos de aplicação de tensão utilizando o processo de cronoamperometria.

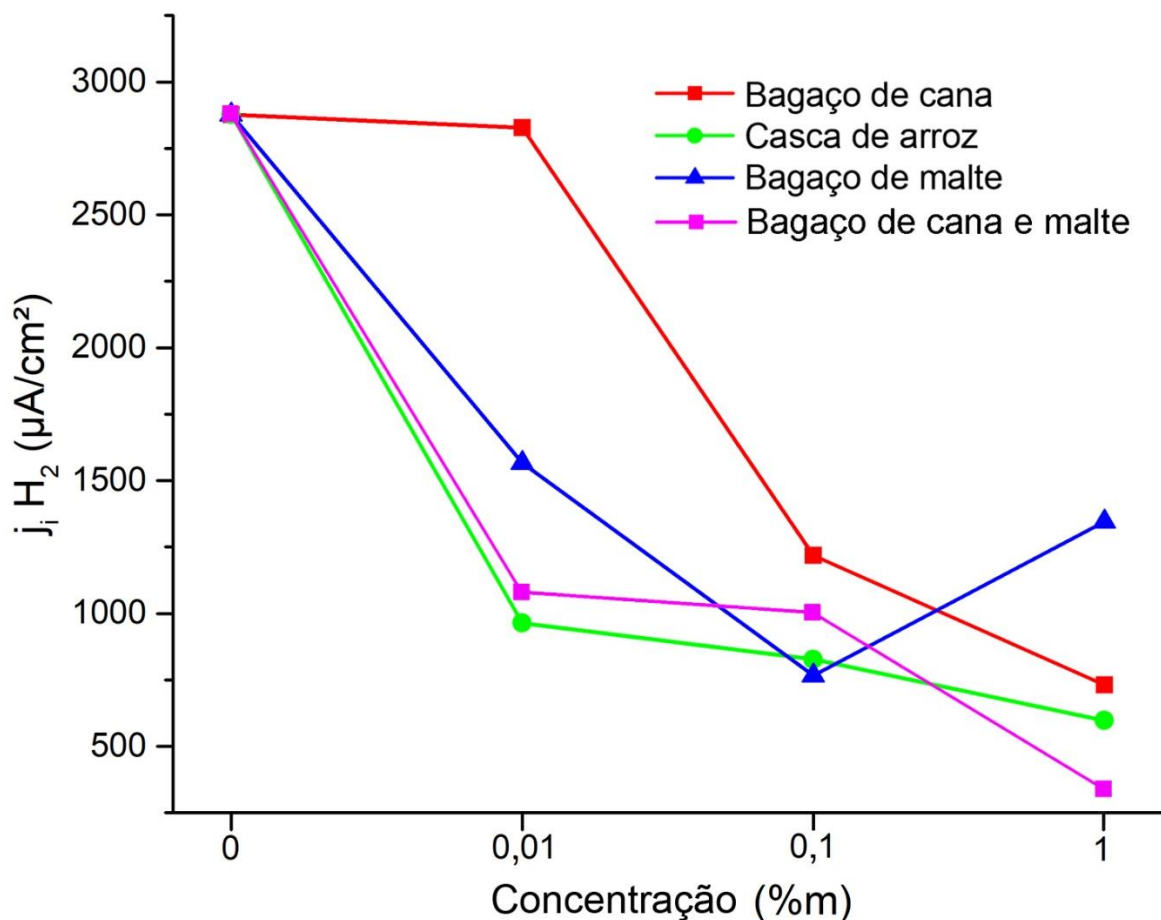


Fig. 5.9. Densidade de corrente parcial para hidrogênio após 60 minutos de cronoamperometria para as diferentes biomassas e para a mistura de bagaço de cana-de-açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.

Os valores obtidos mostrados na Fig. 5.9 revelam que a densidade de corrente parcial para hidrogênio tende a diminuir com o aumento da concentração de resíduos de biomassa, de forma coerente com os resultados de densidade de corrente obtidos na Fig. 5.8. No entanto, é importante considerar que existe a possibilidade de que a tensão aplicada no sistema não seja suficiente para quebrar as ligações C-H contidas nas estruturas de resíduos e gaseificar íons de hidrogênio livres.

O rendimento de hidrogênio utilizando biomassa é baixo, uma vez que o conteúdo de hidrogênio na biomassa também é baixo (aproximadamente 6% contra 25% para o metano) e a energia é baixa devido ao teor de oxigênio de aproximadamente 40% da biomassa. Mais da metade do hidrogênio resultante da biomassa vem da divisão da água, fazendo com que o conteúdo de energia da matéria prima seja uma limitação inerente ao processo [84].

Também foram realizadas as análises de densidade de corrente parcial para monóxido de carbono, apresentadas na Fig. 5.10.

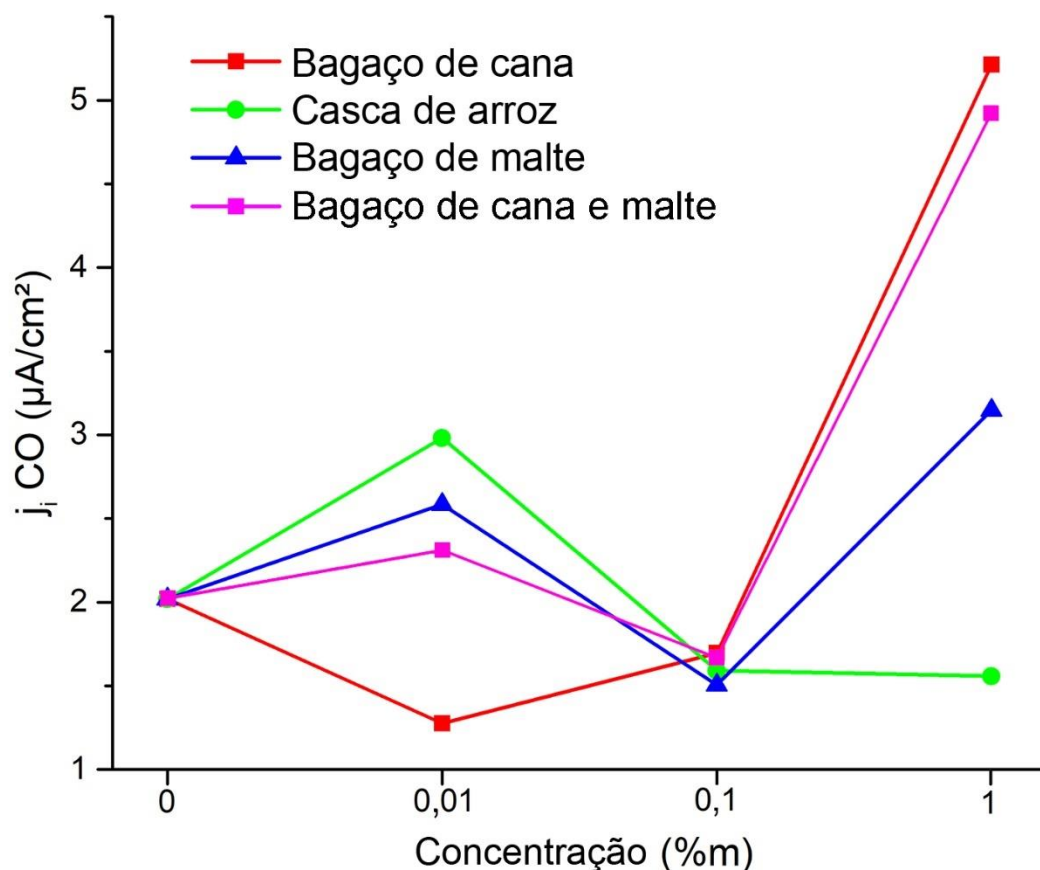


Fig. 5.10. Densidade de corrente parcial para monóxido de carbono após 60 minutos de cronoamperometria para as diferentes biomassas e para a mistura de bagaço de cana-de-açúcar e malte para as concentrações de 0; 0,01; 0,1 e 1% em massa.

Podemos observar que, mesmo com a diminuição de densidade de corrente no sistema com o aumento de concentração de biomassa, a densidade de corrente parcial para o monóxido de carbono obteve valores expressivos ($5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para a concentração de 1% de biomassa em solução. Esse resultado indica a formação gasosa mais eficiente para monóxido de carbono mesmo em correntes mais baixas, sendo esse um ponto positivo do processo, uma vez que serão necessários valores menores de tensão aplicada no processo de eletrólise por cronoamperometria, visando a formação gasosa. Esses resultados foram muito similares aos obtidos ao usar apenas o bagaço de cana-de-açúcar individualmente, mas como valores melhores para a concentração de 0,01% ($2,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para a mistura de cana-de-açúcar com malte.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho conseguiu avaliar o efeito gerado pela adição de bagaço de biomassa na produção de gases de hidrogênio e monóxido de carbono.

As análises de Tafel e voltametria cíclica mostraram uma tendência de diminuição da cinética e da corrente do sistema com o aumento da concentração de resíduo de biomassa na solução.

Na análise da EF e densidade de corrente parcial, observou-se uma diminuição da eficiência de produção de hidrogênio com o aumento da concentração de resíduos de biomassa. Porém, houve um aumento na eficiência da produção de monóxido de carbono com o aumento da concentração de resíduo de biomassa oriundo do bagaço da cana-de-açúcar, abrindo um novo leque de possibilidades de estudos de aumento das concentrações de biomassa, temperaturas e tensões aplicadas.

Nas misturas entre bagaço de cana-de-açúcar e malte, a densidade de corrente parcial para hidrogênio diminuiu com o aumento da concentração de biomassa, mas para monóxido de carbono, obteve-se um aumento expressivo de 1,66 para 4,91 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esse mesmo comportamento foi observado nas análises de densidade de corrente parcial apenas do bagaço de cana-de-açúcar, mas não foi identificada a presença de sinergismo ao misturar os dois bagaços.

De acordo com a maioria dos relatos da literatura, a eletrólise de biomassa baseada no uso de catalisador à base de metal de transição ainda requer uma tensão muito acima da eletrólise de H_2O teórica para produzir o gás H_2 , o que acaba tornando-se um desafio a ser superado nas evoluções dos estudos nesse assunto, uma vez que o aumento de tensão no sistema acarretaria em um aumento de energia e custo, além de potencializar problemas relacionados a corrosão e formação de subprodutos indesejados [160].

Portanto, com esta pesquisa foi possível concluir que resíduos da biomassa podem ser usados para gerar gases de hidrogênio e monóxido de carbono com maior eficiência desde que seja aumentada a condutividade do eletrólito e que os resíduos de biomassa possam ser oxidados durante o processo eletrolítico.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar se existe efeito sinérgico ao fazer misturas entre todos os resíduos de biomassa utilizados no trabalho;
- Variar tensão e temperatura para verificar a influência na produção de gás e oxidação dos resíduos;
- Usar outros tipos de eletrodos de trabalho durante o processo eletroquímico;
- Avaliar a composição molecular do resíduo gerado após a eletrólise e comparar com o resíduo antes do processo eletrolítico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Koopmans, A and Koppejan, J 1997: Agricultural and forest residues – generation, utilization, and availability. Regional Consultation on Modern Applications of Biomass Energy. 6 -10 January 1997. Kuala Lumpur, Malaysia.
- [2] União Nacional da Bioenergia [online], disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/02/21/geracao-a-biomassa-aumentou-3-em-2019-afirma-ccee.html>, acessado em Agosto de 2021.
- [3] U.S. Energy Information Administration. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=30472>, acessado em Agosto de 2021.
- [4] Renewable Brazil: Country is world leader in clean energy [online], disponível em: <http://www.brazil.gov.br/about-brazil/news/2018/03/renewable-brazil-country-is-world-leader-in-clean-energy/#content>, acessado em Agosto de 2021.
- [5] Limayem, A., & Ricke, S. C. (2012). Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), 449–467. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.002>
- [6] Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B., & Zhang, Q. (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion and Management*, 89, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>
- [7] Chen, D., Gao, A., Cen, K., Zhang, J., Cao, X., & Ma, Z. (2018). Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion and Management*, 169, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
- [8] Chen, D., Gao, A., Ma, Z., Fei, D., Chang, Y., & Shen, C. (2018). In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield. *Bioresource Technology*, 253, 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.009>
- [9] Chen, D., Mei, J., Li, H., Li, Y., Lu, M., Ma, T., & Ma, Z. (2017). Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products. *Bioresource Technology*, 228, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.088>
- [10] Rocha, M. R., Vasseur, D. A., Hayn, M., Holschneider, M., & Gaedke, U. (2010). Variability patterns differ between standing stock and process rates. *Oikos*, 120(1), 17–25. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0706.2010.18786.x>
- [11] Shukla, S. K. (2013). Preparation And Characterization Of Cellulose Derived From Rice Husk For Drug Delivery. *Advanced Materials Letters*, 4(9), 714–719. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.2415>

- [12] Dehnavi, G.Z., Laucerica, J.L., Rodríguez, D., Beatón, M., Taherzadeh, M.J., Martin, C. (2011): Fractionation of the main components of barley spent grains from a microbrewery, *Cellulose Chem. Technol*, 45(5-6): 339-345
- [13] Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Soccol, V. T., Vandenberghe, L. P. S., & Mohan, R. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. *Bioresource Technology*, 74(1), 81–87. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00143-1](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00143-1)
- [14] Nanda, S., N. Vo, D.-V., & Sarangi, P. K. (Eds.). (2020). *Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-1804-1>
- [15] Klass, D.L. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, (1998).
- [16] Johansson, T B, Kelly, H, Reddy, A K.N., and Williams, R H. *Renewable energy: Sources for fuels and electricity*. United States: N. p., 1993.
- [17] RAÍZEN. 2015. Geração de energia elétrica a partir da cana-de-açúcar. Clipping Raízen [online], Disponível em: <http://www.raizen.com.br>, acessado em Agosto de 2021.
- [18] Matsuoka, S., Ferro, J., & Arruda, P. (2010). The Brazilian Experience of Sugarcane Ethanol Industry. In *Biofuels* (pp. 157–172). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7145-6_9
- [19] Bryant, C.; Yassumoto, W. Y. Bagasse-based ethanol from Brazil gearing up for export market. *Int. Sugar J.* 2009, 111 (1331), 696+.
- [20] EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2011 e ano base 2010 [online]. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf, acessado em Agosto de 2021.
- [21] WADE. World Alliance for Decentralized Energy. Bagasse cogeneration global review and potential [online]. Disponível em: http://www.cogen.com.br/content/upload/1/documentos/paper/2004/Bagasse_Cogeneration_062004.pdf, acessado em Agosto de 2021.
- [22] ISO. International Sugar Organization. [online]. Disponível em: <https://www.isosugar.org>; 2021, acessado em Agosto de 2021.
- [23] CONAB. Cana-de-açúcar: Acompanhamento da safra brasileira 2018/2019. Companhia Nacional de Abastecimento, 5(4), 75 [online], disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar/item/download/25631_78a68ec25e726ef2c565b0991a1e4a0d, acessado em Agosto de 2021.

- [24] IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística Levantamento Sistemático da Produção Agrícola [online]. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=78>, acessado em Agosto de 2021.
- [25] Chungsangunsit, Thipwimon & Gheewala, Shabbir & Patumsawad, Suthum. (2004). Environmental Profile of Power Generation from Rice Husk in Thailand.
- [26] Henrique da, O., Cristine, T., Maria, C., da Rocha, F., & Cristina Rodrigues, M. (n.d.). Potencial energético da biomassa da casca de arroz no brasil.
- [27] Paulo Sergio Vasconcelos, & Lucio Guido Tapia Carpio. (2017). Bagasse, Straws, Tips and Vinasse: From Sugarcane Waste to a Clean and Renewable Bioenergy Source. *International Journal Advances in Social Science and Humanities - IJASSH*, Vol.5(Issue 3), 27–37.
- [28] Gong, J., Liu, W., Du, X., Liu, C., Zhang, Z., Sun, F., Yang, L., Xu, D., Guo, H., & Deng, Y. (2016). Direct Conversion of Wheat Straw into Electricity with a Biomass Flow Fuel Cell Mediated by Two Redox Ion Pairs. *ChemSusChem*, 10(3), 506–513. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601441>
- [29] Thiago, R. dos S. M., Pedro, P. M. de M., & Eliana, F. C. S. (2014). Solid wastes in brewing process: A review. *Journal of Brewing and Distilling*, 5(1), 1–9.
- [30] Reinold, M. R. (1997). Manual prático de cervejaria. Aden Editora e Comunicações, 1, 1–149.
- [31] Khan, A. W., Rahman, M. S., & Ano, T. (2009). Application of malt residue in submerged fermentation of *Bacillus subtilis*. *Journal of Environmental Sciences*, 21, S33–S35. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(09\)60030-9](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60030-9)
- [32] D.L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. (1998). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-410950-6.x5000-4>
- [33] Johansson, T B, Kelly, H, Reddy, A K.N., and Williams, R H. *Renewable energy: Sources for fuels and electricity*. United States: N. p., 1993. Web.
- [34] Mormirla, M., & Veziroglu, T. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>
- [35] Hordeski, M.F.: *Alternative Fuels: The Future of Hydrogen*. CRC Press (2008)
- [36] Heinzl, A., Vogel, B., Hübner, P., 2002. Reforming of natural gas—hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems. *Journal of Power Sources* 105, 202–207. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00940-5](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00940-5)
- [37] Steinberg, M., 1989. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy* 14, 797–820. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(89\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90018-9)

- [38] Stiegel, G.J., Ramezan, M., 2006. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology* 65, 173–190.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.002>
- [39] Brookhaven National Laboratory. Converting CO₂ into usable energy [online], disponível em: [https://phys.org/news/2018-03-co2-usable-energy.html#:~:text=Imagine%20if%20carbon%20dioxide%20\(CO,day%2Dto%2Dday%20life.,](https://phys.org/news/2018-03-co2-usable-energy.html#:~:text=Imagine%20if%20carbon%20dioxide%20(CO,day%2Dto%2Dday%20life.,) acessado em Agosto de 2021.
- [40] EIA. Biomass explained [online], disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/#:~:text=Biomass%20can%20also%20be%20converte,then%20be%20burned%20for%20energy.&text=Biodiesel%20is%20produced%20from%20vegetable,vehicles%20and%20as%20heating%20oil,> acessado em Agosto de 2021.
- [41] Balanço Energético Nacional - BEN. Brasília: MME, 1982 [online], disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/20/046/20046693.pdf , acessado em Agosto de 2021.
- [42] Nogueira, L. A.; Lora, H. *Dendroenergia: fundamentos e aplicações*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 200 p.
- [43] IEE USP - Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo - Fontes de biomassa [online], disponível em: <http://gbio.webhostusp.sti.usp.br/?q=pt-br/livro/fontes-de-biomassa> , acessado em agosto de 2021.
- [44] Mirabella, N., Castellani, V., & Sala, S. (2014). Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner Production*, 65, 28–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.051>
- [45] VIEIRA, G. et al. Teores de carbono em espécies vegetais da caatinga e do cerrado. *Revista Acadêmica: ciências agrárias e ambientais*, Curitiba, v. 7, n. 2, p. 145-155, 2009.
- [46] Ferrari, R. A., Colussi, F., & Ayub, R. A. (2004). Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá-aproveitamento das sementes. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 26(1), 101–102. <https://doi.org/10.1590/s0100-29452004000100027>
- [47] Kobori, C. N., & Jorge, N. (2005). Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. *Ciência e Agrotecnologia*, 29(5), 1008–1014.
<https://doi.org/10.1590/s1413-70542005000500014>
- [48] Alexandrino, A. M., Faria, H. G. de, Souza, C. G. M. de, & Peralta, R. M. (2007). Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27(2), 364–368.
<https://doi.org/10.1590/s0101-20612007000200026>

- [49] Rodrigues, C., Vandenberghe, L. P. de S., Teodoro, J., Oss, J. F., Pandey, A., & Soccol, C. R. (2009). A new alternative to produce gibberellic acid by solid state fermentation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 52(spe), 181–188. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132009000700023>
- [50] Liu, K., Lin, X., Yue, J., Li, X., Fang, X., Zhu, M., Lin, J., Qu, Y., & Xiao, L. (2010). High concentration ethanol production from corncob residues by fed-batch strategy. *Bioresource Technology*, 101(13), 4952–4958. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.013>
- [51] Rocha, F. D., Pereira, R. C., Kaplan, M. A. C., & Teixeira, V. L. (2007). Produtos naturais de algas marinhas e seu potencial antioxidante. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 17(4), 631–639. <https://doi.org/10.1590/s0102-695x2007000400024>
- [52] Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Domínguez, J. M., Sineiro, J., Domínguez, H., José Núñez, M., & Parajó, J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72(2), 145–171. [https://doi.org/10.1016/s0308-8146\(00\)00223-5](https://doi.org/10.1016/s0308-8146(00)00223-5)
- [53] Shaker, E. S. (2006). Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower. *LWT - Food Science and Technology*, 39(8), 883–892. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.06.004>
- [54] Carpenter, R., O'Grady, M. N., O'Callaghan, Y. C., O'Brien, N. M., & Kerry, J. P. (2007). Evaluation of the antioxidant potential of grape seed and bearberry extracts in raw and cooked pork. *Meat Science*, 76(4), 604–610. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.01.021>
- [55] Oliveira, A. C. de, Valentim, I. B., Goulart, M. O. F., Silva, C. A., Bechara, E. J. H., & Trevisan, M. T. S. (2009). Fontes vegetais naturais de antioxidantes. *Química Nova*, 32(3), 689–702. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000300013>
- [56] Sasse, A., Colindres, P., & Brewer, M. S. (2009). Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Cooked, Frozen Pork Patties. *Journal of Food Science*, 74(1), S30–S35. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00979.x>
- [57] Brewer, M. S. (2011). Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10(4), 221–247. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x>
- [58] Shirahigue, L. D., Contreras-Castillo, C. J., Selani, M. M., Nadai, A. P., Mourão, G. B., & Gallo, C. R. (2011). Winery grape-residue extract: Effects on quality and sensory attributes of cooked chicken meat. *Food Science and Biotechnology*, 20(5), 1257–1264. <https://doi.org/10.1007/s10068-011-0173-8>
- [59] Babbar, N., Oberoi, H. S., Uppal, D. S., & Patil, R. T. (2011). Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. *Food Research International*, 44(1), 391–396. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.001>

- [60] Lopes, L.T.A. et al. Composição química e atividade antimicrobiana do óleo essencial e anatomia foliar e caulinar de *Citrus limettoides* Tanaka (Rutaceae). *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v.34, n.4, p.503-511, 2013.
- [61] Arbos, K. A., Stevani, P. C., & Castanha, R. de F. (2013). Atividade antimicrobiana, antioxidante e teor de compostos fenólicos em casca e amêndoa de frutos de manga. *Revista Ceres*, 60(2), 161–165. <https://doi.org/10.1590/s0034-737x2013000200003>
- [62] Camargo, A. C., Vidal, C. M. M., Canniatti-Brazaca, S. G., & Shahidi, F. (2014). Fortification of Cookies with Peanut Skins: Effects on the Composition, Polyphenols, Antioxidant Properties, and Sensory Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(46), 11228–11235. <https://doi.org/10.1021/jf503625p>
- [63] Silva, A. C., & Jorge, N. (2014). Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. *Food Research International*, 66, 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.10.025>
- [64] Camargo, A. C., Schwember, A. R., Parada, R., Garcia, S., Maróstica, M. R., Júnior, Franchin, M., Regitano-d'Arce, M. A. B., & Shahidi, F. (2018). Opinion on the Hurdles and Potential Health Benefits in Value-Added Use of Plant Food Processing By-Products as Sources of Phenolic Compounds. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(11), 3498. <https://doi.org/10.3390/ijms19113498>
- [65] Serrano-León, J. S., Bergamaschi, K. B., Yoshida, C. M. P., Saldaña, E., Selani, M. M., Rios-Mera, J. D., Alencar, S. M., & Contreras-Castillo, C. J. (2018). Chitosan active films containing agro-industrial residue extracts for shelf life extension of chicken restructured product. *Food Research International*, 108, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.031>
- [66] Tengerdy, R. P., & Szakacs, G. (2003). Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, 13(2–3), 169–179. [https://doi.org/10.1016/s1369-703x\(02\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s1369-703x(02)00129-8)
- [67] Winkelhausen, E., & Kuzmanova, S. (1998). Microbial conversion of d-xylose to xylitol. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86(1), 1–14. [https://doi.org/10.1016/s0922-338x\(98\)80026-3](https://doi.org/10.1016/s0922-338x(98)80026-3)
- [68] Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7)
- [69] Fengel, D. and Wegener, G. (1989) *Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 2nd Edition, Walter de Gruyter, Berlin.
- [70] MEDEIROS, J. F. Qualidade da água de irrigação utilizada nas propriedades assistidas pelo "GAT" nos Estados do RN, PB, CE e avaliação da salinidade dos solos. 1992. 173f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1992.

- [71] Maeda, E. M., Zeoula, L. M., Jobim, C. C., Bertaglia, F., Jonker, R. C., Geron, L. J. V., & Henrique, D. S. (2011). Chemical composition, fermentation, in vitro digestibility and in situ degradability of sugar cane silages with *Lactobacillus*, urea and agricultural byproduct. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 40(12), 2866–2877. <https://doi.org/10.1590/s1516-35982011001200034>
- [72] Canilha, L., Carvalho, W., Rocha, G. J. M., Almeida e Silva, J. B., Giulietti, M. 2007. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: XLVII Congresso Brasileiro de Química (CBQ), Natal/RN. 17 a 21 de setembro de 2007.
- [73] Nakata, Y.; Suzuki, M.; Okutani, T.; Kikuchi, M.; Akiyama, T.; Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1989, 97, 842.
- [74] Patel, M., Karera, A., & Prasanna, P. (1987). Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. *Journal of Materials Science*, 22(7), 2457–2464. <https://doi.org/10.1007/bf01082130>
- [75] Armesto, L., Bahillo, A., Veijonen, K., Cabanillas, A., & Otero, J. (2002). Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. *Biomass and Bioenergy*, 23(3), 171–179. [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(02\)00046-6](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(02)00046-6)
- [76] MANSARAY, K. G., & GHALY, A. E. (1998). Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere. *Energy Sources*, 20(7), 653–663. <https://doi.org/10.1080/00908319808970084>
- [77] Mussatto, S. I., Fernandes, M., Milagres, A. M. F., & Roberto, I. C. (2008). Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain. *Enzyme and Microbial Technology*, 43(2), 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.11.006>
- [78] Pierre, P. M. O. Duplo-haplóides: estratégias para obtenção e importância no melhoramento genético do milho. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo, Sete Lagoas*, v. 10, n. 1, p. 1-16, jan. 2011.
- [79] Budzianowski, W. M. (2016). A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1148–1171. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.054>
- [80] T.N. Veziroglu, and S. Sahin, 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 1820-1831.
- [81] EIA. Energy Sources - Hydrogen [online]. Disponível em: <https://www.eia.gov/kids/energy-sources/hydrogen>, acessado em Agosto de 2021.
- [82] Marbán, G., & Valdés-Solís, T. (2007). Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1625–1637. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.017>
- [83] Saxena, R. C., Seal, D., Kumar, S., & Goyal, H. B. (2008). Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(7), 1909–1927. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.03.005>

- [84] Milne, T. A., Elam, C. C., & Evans, R. J. (2002). Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges. Office of Scientific and Technical Information (OSTI). <https://doi.org/10.2172/792221>
- [85] TSAROS, C., ARORA, J., & BURNHAM, K. (1977). The manufacture of hydrogen from coal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2(1), 41–52. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(77\)90065-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(77)90065-9)
- [86] McDonald RM, Swan JE, Donnelly PE, Mills RA, Vaughan SR. Proteinextracted grass and lucerne as feedstocks for transport production. *Transactions of the New Zealand Institution of Engineers, Electrical/Mechanical/Chemical Engineering* 1981;8:59–64.
- [87] SAHA, R., GUPTA, B., & SEN, P. (1984). Production of hydrogen in an autothermal fluidized gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9(6), 483–486. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90100-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90100-9)
- [88] Cocco G, Costantinides A. Produzione di Idrogeno da Biomasse Mediante Pirolisigassificazione. *Rivista Dei Combustibili* 1988;42:255–64.
- [89] Hauserman WB. Relating catalytic coal or biomass gasification mechanisms to plant capital cost components. In: *Hydrogen Energy Progress X, Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference*, Cocoa Beach, FL; 20–24 June 1994.
- [90] Timpe RC, Hauserman WB, Kulas RW, Young BC. Hydrogen Production from Fossil Fuels and Other Regionally Available Feedstocks. In: *Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany; 23–28 June 1996.
- [91] Cox JL, Tonkovich AY, Elliott DC, Baker EG, Hoffman EJ. Hydrogen from Biomass: A Fresh Approach. In: *Proceedings of the Second Biomass Conference of the Americas*, (NREL/CP-200-8098; CONF-9508104), Portland, Oregon; August 1995.
- [92] Caglar A, Demirbas A. Hydrogen-rich gaseous products from tea waste by pyrolysis. *Energy Sources* 2001;23:739–46.
- [93] Modell M, Reid RC, Amin S. Gasification Process. U.S. Patent 4,113,446. September 1978.
- [94] Kammoun, M., Ayeb, H., Bettaieb, T., & Richel, A. (2020). Chemical characterisation and technical assessment of agri-food residues, marine matrices, and wild grasses in the South Mediterranean area: A considerable inflow for biorefineries. *Waste Management*, 118, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.032>
- [95] Dahmen, N., Lewandowski, I., Zibek, S., & Weidtmann, A. (2019). Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *GCB Bioenergy*, 11(1), 107–117. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12586>

- [96] Navarro, R. M., Sanchez-Sanchez, M. C., Alvarez-Galvan, M. C., Fierro, J. L. G., & Al-Zaharani, S. M. (2011). Hydrogen Production from Renewables. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0450>
- [97] Liu, W., Liu, C., Gogoi, P., & Deng, Y. (2020). Overview of Biomass Conversion to Electricity and Hydrogen and Recent Developments in Low-Temperature Electrochemical Approaches. *Engineering*, 6(12), 1351–1363. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.02.021>
- [98] Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q., & Richel, A. (2021). Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, 144, 105920. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>
- [99] Kadier, A., Simayi, Y., Abdeshahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., & Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427–443. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.008>
- [100] Tunold, R., Marshall, A. T., Rasten, E., Tsyppkin, M., Owe, L.-E., & Sunde, S. (2019). Materials for Electrocatalysis of Oxygen Evolution Process in PEM Water Electrolysis Cells. *ECS Transactions*, 25(23), 103–117. <https://doi.org/10.1149/1.3328515>
- [101] Bajracharya, S., Sharma, M., Mohanakrishna, G., Dominguez Benneton, X., Strik, D. P. B. T. B., Sarma, P. M., & Pant, D. (2016). An overview on emerging bioelectrochemical systems (BESs): Technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery, chemical production and beyond. *Renewable Energy*, 98, 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.002>
- [102] Liu, W., Cui, Y., Du, X., Zhang, Z., Chao, Z., & Deng, Y. (2016). High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 467–472. <https://doi.org/10.1039/c5ee03019f>
- [103] Chen, Y. X., Lavacchi, A., Miller, H. A., Bevilacqua, M., Filippi, J., Innocenti, M., Marchionni, A., Oberhauser, W., Wang, L., & Vizza, F. (2014). Nanotechnology makes biomass electrolysis more energy efficient than water electrolysis. *Nature Communications*, 5(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms5036>
- [104] Gökdağ, D., Gürü, M., & Toğrul, T. (2017). A new approach to the manufacturing of elemental boron from boron oxide by carbon monoxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(28), 18028–18033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.013>
- [105] Patel, D. M., Kodgire, P., & Dwivedi, A. H. (2020). Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>

- [106] Mall, I.D. *Petrochemical Process Technology* (2006), Macmillan India. p. 586. ISBN 1403931976, 9781403931979.
- [107] Jones, M. B., & Donnelly, A. (2004). Carbon sequestration in temperate grassland ecosystems and the influence of management, climate and elevated CO₂. *New Phytologist*, 164(3), 423–439. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01201.x>
- [108] Arbib, Z., Ruiz, J., Álvarez-Díaz, P., Garrido-Pérez, C., & Perales, J. A. (2014). Capability of different microalgae species for phytoremediation processes: Wastewater tertiary treatment, CO₂ bio-fixation and low cost biofuels production. *Water Research*, 49, 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.036>
- [109] Martin, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(21), 6261–6265. <https://doi.org/10.1002/anie.201600943>
- [110] Schlager, S., Dibenedetto, A., Aresta, M., Apaydin, D. H., Dumitru, L. M., Neugebauer, H., & Sariciftci, N. S. (2017). Biocatalytic and Bioelectrocatalytic Approaches for the Reduction of Carbon Dioxide using Enzymes. *Energy Technology*, 5(6), 812–821. <https://doi.org/10.1002/ente.201600610>
- [111] Zumdahl, Steven S.; Zumdahl, Susan A. (1 January 2013). *Chemistry*(9th ed.). Cengage Learning. p. 866. ISBN 978-1-13-361109-7.
- [112] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
- [113] Hydrogen Basics - Production. Florida Solar Energy Center. 2007 [online], disponível em: <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm> , acessado em Agosto de 2021.
- [114] Badwal, S. P. S., Giddey, S., & Munnings, C. (2012). Hydrogen production via solid electrolytic routes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2(5), 473–487. <https://doi.org/10.1002/wene.50>
- [115] Gambetta, F. *Análise Técnica e Econômica de Retificadores de Corrente para Produção de Hidrogênio Eletrolítico: Estudo de Caso Aproveitando a EVT da UHE de Itaipu*. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- [116] Ursua, A., Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410–426. <https://doi.org/10.1109/jproc.2011.2156750>

- [117] IRENA (2019), Hydrogen: A renewable energy perspective, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. p. 52. ISBN 978-92-9260-151-5.
- [118] Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>
- [119] Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.
- [120] Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W. *Electrochemistry*. 2. ed. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2007. 531 p.
- [121] Mazloomi, S. K., & Sulaiman, N. (2012). Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), 4257–4263. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.052>
- [122] Ahmad, G. E., & El Shenawy, E. T. (2006). Optimized photovoltaic system for hydrogen production. *Renewable Energy*, 31(7), 1043–1054. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.05.01>
- [123] Olivares-Ramírez, J. M., Campos-Cornelio, M. L., Uribe Godínez, J., Borja-Arco, E., & Castellanos, R. H. (2007). Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3170–3173. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.03.017>
- [124] Djafour, A., Matoug, M., Bouras, H., Boucekima, B., Aida, M. S., & Azoui, B. (2011). Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6), 4117–4124. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.099>
- [125] Fatouh, Md & Shedid, Mohamed & Elshokary, S.. (2013). Effect of operating and geometric parameters on hydrogen production from an alkali electrolyzer.. *International Journal on Power Engineering and Energy (IJPEE)*. 4. 395-399.
- [126] Guerra, L. F. S. *Eletrólise da água para produção de gás de síntese*. 2015. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica - Ramo Processos Químicos) - Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. 2015.
- [127] Scholz, F., Bond, A. M., Compton, R. G., Fiedler, D. A., Inzelt, G., Kahlert, H., Komorsky-Lovrić, Š., Lohse, H., Lovrić, M., Marken, F., Neudeck, A., Retter, U., Scholz, F., & Stojek, Z. (Eds.). (2010). *Electroanalytical Methods*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8>
- [128] Henstridge, M. C., & Compton, R. G. (2012). Direct extraction of kinetic parameters from experimental cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 681, 109–112. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.06.011>

- [129] R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 245.
- [130] R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 259.
- [131] Fletcher, S. (2008). Tafel slopes from first principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(4), 537–549. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0670-8>
- [132] Sheng, W., Gasteiger, H. A., & Shao-Horn, Y. (2010). Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11), B1529. <https://doi.org/10.1149/1.3483106>
- [133] Esposito, D. V., Hunt, S. T., Stottlemeyer, A. L., Dobson, K. D., McCandless, B. E., Birkmire, R. W., & Chen, J. G. (2010). Low-Cost Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Monolayer Platinum on Tungsten Monocarbide Substrates. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(51), 9859–9862. <https://doi.org/10.1002/anie.201004718>
- [134] Batchelor-McAuley, C., & Compton, R. G. (2012). Voltammetry of multi-electron electrode processes of organic species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.01.016>
- [135] Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>
- [136] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A; *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a ed., Bookman, São Paulo, 2002.
- [137] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica, princípios, métodos e aplicações*. Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.
- [138] Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [139] Zoski, Cynthia G. (2007-02-07). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Science. ISBN 978-0-444-51958-0.
- [140] Saveant, J. M., & Vianello, E. (1965). Potential-sweep chronoamperometry: Kinetic currents for first-order chemical reaction parallel to electron-transfer process (catalytic currents). *Electrochimica Acta*, 10(9), 905–920. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(65\)80003-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(65)80003-2)
- [141] Müller, S., Behrends, T., & van Genuchten, C. M. (2019). Sustaining efficient production of aqueous iron during repeated operation of Fe(0)-electrocoagulation. *Water Research*, 155, 455–464. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.060>
- [142] Dubrawski, K. L., van Genuchten, C. M., Delaire, C., Amrose, S. E., Gadgil, A. J., & Mohseni, M. (2015). Production and Transformation of Mixed-Valent Nanoparticles Generated by

Fe(0) Electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 2171–2179.

<https://doi.org/10.1021/es505059d>

[143] Sasson, M. B., Calmano, W., & Adin, A. (2009). Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 704–709.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.057>

[144] Wolyneć, S. (2003). *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: EDUSP. p. 166. ISBN 8531407494.

[145] Soares, L. A. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. 2014. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

[146] Zhang, Y.-C., You, Y., Xin, S., Yin, Y.-X., Zhang, J., Wang, P., Zheng, X., Cao, F.-F., & Guo, Y.-G. (2016). Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 25, 120–127.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.043>

[147] Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43(1), 1–14.

<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>

[148] Lima, V. H. Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir dos resíduos da produção de cerveja. (2016). Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016 [online]. Disponível em:

<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8799> , acessado em Agosto de 2021.

[149] Kunze, W. *Technology Brewing and Malting* (1996). p.726. ISBN 392169034X, 9783921690345.

[150] Lenço, P. C., Ramirez-Quintero, D. A., & Bizzo, W. A. (2020). Characterization of sugarcane bagasse particles separated by elutriation for energy generation. *Renewable Energy*, 161, 712–721. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.046>

[151] Alalwan, H. A., Abbas, M. N., Abudi, Z. N., & Alminshid, A. H. (2018). Adsorption of thallium ion (Tl³⁺) from aqueous solutions by rice husk in a fixed-bed column: Experiment and prediction of breakthrough curves. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 1–13.

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.07.001>

[152] Bledzki, A. K., Mamun, A. A., & Volk, J. (2010). Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties.

Composites Science and Technology, 70(5), 840–846.

<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.022>

- [153] Fontana, K. B., Lenzi, G. G., Watanabe, E. R. L. R., Lenzi, E. K., Pietrobelli, J. A. M. T., & Chaves, E. S. (2016). Biosorption and Diffusion Modeling of Pb(II) by Malt Bagasse. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2016/4210561>
- [154] Fontana, K. B., Chaves, E. S., Sanchez, J. D. S., Watanabe, E. R. L. R., Pietrobelli, J. M. T. A., & Lenzi, G. G. (2016). Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124, 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.012>
- [155] Zhang, Z., Wang, Q., Li, L., & Xu, G. (2020). Pyrolysis characteristics, kinetics and evolved volatiles determination of rice-husk-based distiller's grains. *Biomass and Bioenergy*, 135, 105525. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105525>
- [156] Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., & Chen, Y. (2012). Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, 47, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.034>
- [157] Iftikhar, M., Asghar, A., Ramzan, N., Sajjadi, B., & Chen, W. (2019). Biomass densification: Effect of cow dung on the physicochemical properties of wheat straw and rice husk based biomass pellets. *Biomass and Bioenergy*, 122, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.005>
- [158] Zhang, X., & Yu, P. (2012). Differentiation of mixtures of co-product blend with barley grain based on Fourier transform infrared attenuated total reflection molecular spectroscopy: Carbohydrate molecular spectral profiles and nutritive characteristics in dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 95(11), 6624–6634. <https://doi.org/10.3168/jds.2012-5450>
- [159] Yang, L., Liu, W., Zhang, Z., Du, X., Gong, J., Dong, L., & Deng, Y. (2017). Hydrogen Evolution from Native Biomass with Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple Catalyzed Electrolysis. *Electrochimica Acta*, 246, 1163–1173. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.124>
- [160] Li, Y., Dang, Z., & Gao, P. (2021). High-efficiency electrolysis of biomass and its derivatives: Advances in anodic oxidation reaction mechanism and transition metal-based electrocatalysts. *Nano Select*, 2(5), 847–864. <https://doi.org/10.1002/nano.202000227>