

BIOTRATAMENTO DE VINHAÇA SINTÉTICA E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE UTILIZANDO UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL MICROBIANA

Cristiane Angélica Ottoni

Instituto de Biociências - Câmpus do Litoral
Paulista – UNESP
São Vicente – São Paulo

Marta Filipa Simões

Departamento de Biologia, Edge Hill University
Ormskirk, United Kingdom

Jonas Gomes dos Santos

Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de
São Paulo, BIONANO
São Paulo-São Paulo

Luciana Peixoto

Centro de Engenharia Biológica, Universidade do
Minho
Braga-Portugal

Rodrigo Fernando Brambilla de Souza

Departamento de Química, Universidade Federal
do Amazonas
Manaus-Amazonas

Almir Oliveira Neto

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
IPEN/CNEN
São Paulo-São Paulo

António Guerreiro de Brito

Departamento de Ciências e Engenharia de
Biosistemas, Universidade de Lisboa
Lisboa-Portugal

Alfredo Eduardo Maiorano

Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de
São Paulo, BIONANO
São Paulo-São Paulo

RESUMO: O Brasil é um dos maiores produtores de etanol no mundo, no entanto, durante o processo de obtenção deste combustível, elevadas quantidades de vinhaça são geradas, em média, para cada litro de etanol produzido são gerados 13 litros deste resíduo. A vinhaça possui propriedades físicas e químicas que podem desencadear efeitos nocivos à biota, deste modo, existe um interesse crescente em identificar novas tecnologias para o seu tratamento. A utilização de células a combustível microbianas (CCMs) apresenta um enorme potencial, uma vez que, pode promover simultaneamente o tratamento deste resíduo e a biogeração de energia elétrica, pela conversão da energia química disponível nesses substratos biodegradáveis diretamente em eletricidade, por meio da ação catalítica de bactérias eletrogênicas aderidas ao eletrodo. Neste contexto, o presente estudo avaliou a utilização de uma CCM de câmara dupla no tratamento de vinhaça sintética. Durante a operação deste reator foi detectada uma máxima densidade de potência de $330 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ e uma redução na demanda química de oxigênio (DQO) em 58,8% após 28 dias. Diante destes resultados preliminares, a tecnologia CCM pode ser considerada promissora no tratamento da vinhaça, contudo, estudos a respeito da configuração, tipo de inóculo e formas de operação da CCM são necessários

para que amplie sua eficiência.

PALAVRAS-CHAVE: Vinhaça sintética, Célula Combustível Microbiana, Bactéria Redutora de sulfato, Demanda Química de oxigênio, Densidade de potência.

ABSTRACT: Brazil is one of the largest producers of ethanol in the world, however, during the process of obtaining ethanol, high quantities of vinasse are generated, on average, for each liter of ethanol produced, 13 liters of this residue is generated. Vinasse has physical and chemical properties that can trigger harmful effects on biota, so there is a growing interest in identifying new technologies for its treatment. The use of microbial fuel cells (CCMs) presents a very high potential, since it can simultaneously promote the treatment of this residue and the biogenesis of electric energy, by converting the available chemical energy in these biodegradable substrates and directly into electricity, by means of the action of electrogenic bacteria adhered to the electrode. In this context, the present study evaluated the use of a double chamber CCM in the treatment of synthetic vinasse. During the operation of this reactor, a maximum power density of 330 mW m⁻² and a reduction in chemical oxygen demand (COD) was detected at 58.8% after 28 days. Considering these preliminary results, CCM technology may be considered promising in the treatment of vinasse, however, studies regarding the configuration, type of inoculum and forms of CCM operation are necessary to increase its efficiency.

KEYWORDS: Synthetic vinasse, Microbial Fuel Cell, Sulfate-reducing bacteria, chemical oxygen demand, power density.

1 | INTRODUÇÃO

O aumento das necessidades energéticas mundiais, o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e os problemas ambientais relacionados ao uso contínuo destes combustíveis definem um novo panorama para o século XXI e determinam que novas políticas referentes a fontes de energia sejam adotadas. O alarmante crescimento da procura por fontes de energia, associado à incerteza quanto à disponibilidade e ao preço do petróleo conduzem à adoção de práticas para o desenvolvimento e exploração de novos recursos energéticos para a manutenção do crescimento sustentável da sociedade (SÁ *et al.*, 2014; HASSAN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2012). Dentre os biocombustíveis obtidos de matérias-primas renováveis, o etanol da cana-de-açúcar pode dar uma contribuição substancial em termos de quantidade produzida e impacto ambiental (MORAES *et al.*, 2014; HARDE *et al.*, 2014).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Segundo dados do Anuário Brasileiro da Cana-de-açúcar (2012), na safra 2012/2013, estima-se que tenham sido produzidos 596,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em 8,5 milhões de hectares (2,1 % a mais do que o ciclo anterior) o que representa uma produtividade média de 70 toneladas por hectare. (MORIMOTO; RIZK, 2014; MARTÍNEZ *et al.*, 2013). No ano

de 2012, foi produzido um total de 23,5 bilhões de litros de etanol. Contudo, muito embora o etanol seja um recurso renovável, por cada litro produzido são gerados, aproximadamente, 13 L de vinhaça. Considerando esses números, cerca de 305,5 bilhões de litros de vinhaça foram gerados em 2012 (LAZARO *et al.*, 2014).

A vinhaça é um resíduo da produção do etanol que apresenta um baixo valor de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), uma alta Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH baixo e é rica em substâncias orgânicas e minerais, com predominância do potássio (Tabela 1). Esta complexa composição pode causar alterações nas propriedades físicas e químicas dos solos que recebem descargas frequentes deste resíduo, resultando em efeitos nocivos à agricultura e à biota em geral (SANTOS *et al.*, 2014; SYDNEY *et al.*, 2014; POTENTINI *et al.*, 2006).

A carga orgânica da vinhaça provoca a proliferação de microrganismos que consomem o oxigênio dissolvido na água, desencadeando assim, a destruição da fauna e flora aquática e reduzindo também a possibilidade do consumo da água dos locais contaminados. Além disso, o descarte de vinhaça nos cursos de água contribui para o agravamento de doenças endêmicas, como a malária, amebíase e esquistossomose, além do odor desagradável (LAIME *et al.*, 2011). A vinhaça pode ser também uma fonte significativa de emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, devido à decomposição aeróbia e anaeróbica da matéria orgânica que ocorre durante o transporte, armazenamento temporário ou até mesmo descarte deste resíduo (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Parâmetros	Valores*	Parâmetros	Valores*
pH	3,9	As	na**
DBO	5046	Ba	0,41
DQO	13380	Cd	na**
Potássio	2056	Cr	0,04
Sódio	50,2	Cu	0,35
Sulfato	710	Hg	0,0019
Cálcio	719		
Magnésio	237		
Fósforo total	190		
Dureza	2493		

Tabela 1. Características físico-químicas da vinhaça. Adaptado de CHRISTOFOLETTI *et al.* (2013).

*Valores expressos em mg/L, exceto o pH.

** na: dados não avaliados.

O uso da vinhaça em bioprocessos apresenta potencialidade, visto que, este resíduo é rico em carbono e em alguns sais de potássio e de cálcio, tornando-se um substrato importante para o crescimento microbiano (CAMPOS *et al.*, 2014; HIGA *et al.*, 2014). Recentemente, a vinhaça foi descrita como fonte de carbono para a produção de biossurfactantes (LIMA; SOUZA, 2013; OLIVEIRA; GARCIA-CRUZ, 2013). O tratamento de vinhaça por meio de digestão anaeróbia é uma abordagem

promissora, uma vez que os subprodutos desse processo, metano (CH₄) e outros gases são produzidos em quantidade suficiente para produzir (3,6 a 10,6) MW de electricidade quando a DBO da vinhaça assume valores entre (17.000 e 50.000) mg/L, porém, tal processo ainda não é viável economicamente (HIGA *et al.*, 2014). A Tabela 2 resume as principais alternativas para o uso da vinhaça oriunda da cana-de-açúcar com as suas principais vantagens e desvantagens.

Além das aplicações listadas, a utilização da tecnologia de Células a Combustível Microbianas (CCMs) apresenta-se como promissora para o biotratamento deste efluente. Esta tecnologia promove simultaneamente o biotratamento de resíduos e a produção de energia elétrica, sendo ambientalmente sustentável (HIDALGO *et al.*, 2014). Diversos substratos, tais como glicose, sacarose e xilose; e, até mesmo, substratos complexos, tais como a palha de milho hidrolisada, águas residuais domésticas, efluentes de processamento de alimentos, de papel reciclado e matéria orgânica do sedimento aquático, têm sido utilizados em CCMs para a geração de energia elétrica e tratamento de resíduos (ZHANG *et al.*, 2011; PANT *et al.*, 2010; RACHINSKI *et al.*, 2010).

Processo/uso final	Vantagens	Desvantagens
Fertirrigação	Baixo custo Fácil de ser implementada	Elevado valor de transporte Falta de estudos sobre as consequências a longo prazo
Rações animais	Baixo custo Fácil de ser implementada	Poucos estudos
Biodigestão/Biogás	Produção de energia Redução da DBO Efluente utilizado como fertilizante	Custo elevado Tecnologia de ponta
Combustão em caldeiras	Eliminação completa Produção de energia Recuperação de potássio em cinzas	Poucos estudos Teste em pequena escala
Produção de proteínas	Alimentos	Custo elevado

Tabela 2. Aplicação de vinhaça: vantagens e desvantagens. Adaptado de CHRISTOFOLETTI *et al.* (2013).

As CCMs utilizam bactérias eletroquimicamente ativas que oxidam espécies orgânicas e inorgânicas convertendo-a em electricidade (JADHAV *et al.*, 2014; PEIXOTO *et al.*, 2013). Tipicamente, as CCMs compreendem dois compartimentos, um anódico e outro catódico, separados por uma membrana condutora de íons (CAMPO *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2010). O compartimento anódico de uma CCM é um reator de biofilme. O material utilizado no ânodo deve compartilhar propriedades comuns com outros reatores de biofilme, ou seja, alta área superficial específica, alta porosidade e com propensão limitada à incrustação ou à corrosão. Além disto, o ânodo deve ser altamente condutor, o que sugere ser constituído de prata, cobre, ouro, alumínio ou mesmo carbono; este último, por razões econômicas e de biocompatibilidade, é geralmente o selecionado, quer na forma de papel, tecido ou grânulos. O material

selecionado para o cátodo é normalmente o mesmo utilizado no ânodo, sendo frequentemente revestido com um catalisador para aumentar a velocidade de redução de oxigênio (LEFEBVRE *et al.*, 2011).

Mediante ao atual cenário de crise energética e da necessidade de utilização de resíduos, este estudo objetivou avaliar a potencial utilização da tecnologia CCM no tratamento de vinhaça reduzindo os impactos deste problema nacional.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O protótipo de uma CCM de câmara dupla foi desenvolvido conforme apresentado na Figura 2. Os eletrodos foram constituídos de tecido de carbono (2,5 cm x 2,5 cm) aderidos a uma tela metálica. Neste sistema, a distância entre os eletrodos foi considerada nula, uma vez que, apenas uma membrana de permuta iônica (Nafion 117, DuPont Co.) foi utilizada para separar as câmaras anódica e catódica. Em acréscimo, os eletrodos foram conectados a uma resistência fixa de 1000 Ω (PEIXOTO *et al.*, 2013). Ambos os compartimentos possuíam o volume de trabalho de 50 mL. O compartimento anódico foi preenchido com vinhaça sintética (melaço) e inoculado com cultura pura de bactérias redutoras de sulfato (BRS-IPT 032) em volumes de 2, 4 e 6 mL. O compartimento catódico foi preenchido com meio sintético (tampão fosfato). Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 a cada 24 horas. Os açúcares foram medidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com uma coluna Aminex HPX-87C (300 x 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories) e um sistema composto por: um detector diferencial de índice de refração e um processador de dados com registro (Waters, EUA). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada a cada 7 dias usando o kit HEXIS. O experimento foi realizado por um período de 28 dias em triplicata. Na CCM utilizada como controle não foi inserida BRS ao ânodo).

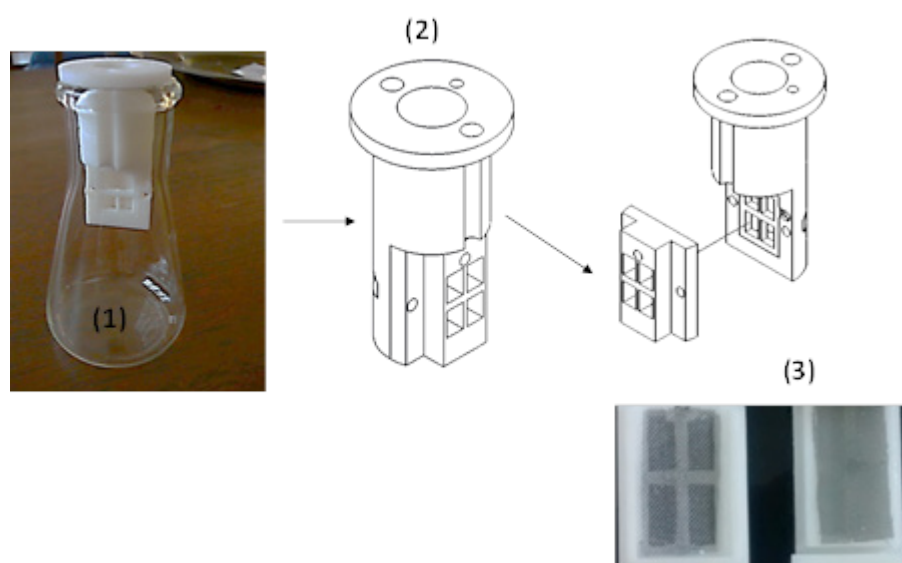


Figura 1. Representação esquemática da Célula a Combustível Microbiana: (1) câmara anódica; (2) câmara catódica; (3) eletrodos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a relação entre a concentração de inóculo e a atividade da MFC observada foi direta e linear (Fig. 2A). Os maiores valores de densidade de potência (Fig. 2B) foram detectados na CCM contendo a maior concentração de inóculo, correspondente a $330 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. Nenhuma atividade foi detectada no controle durante o período do estudo.

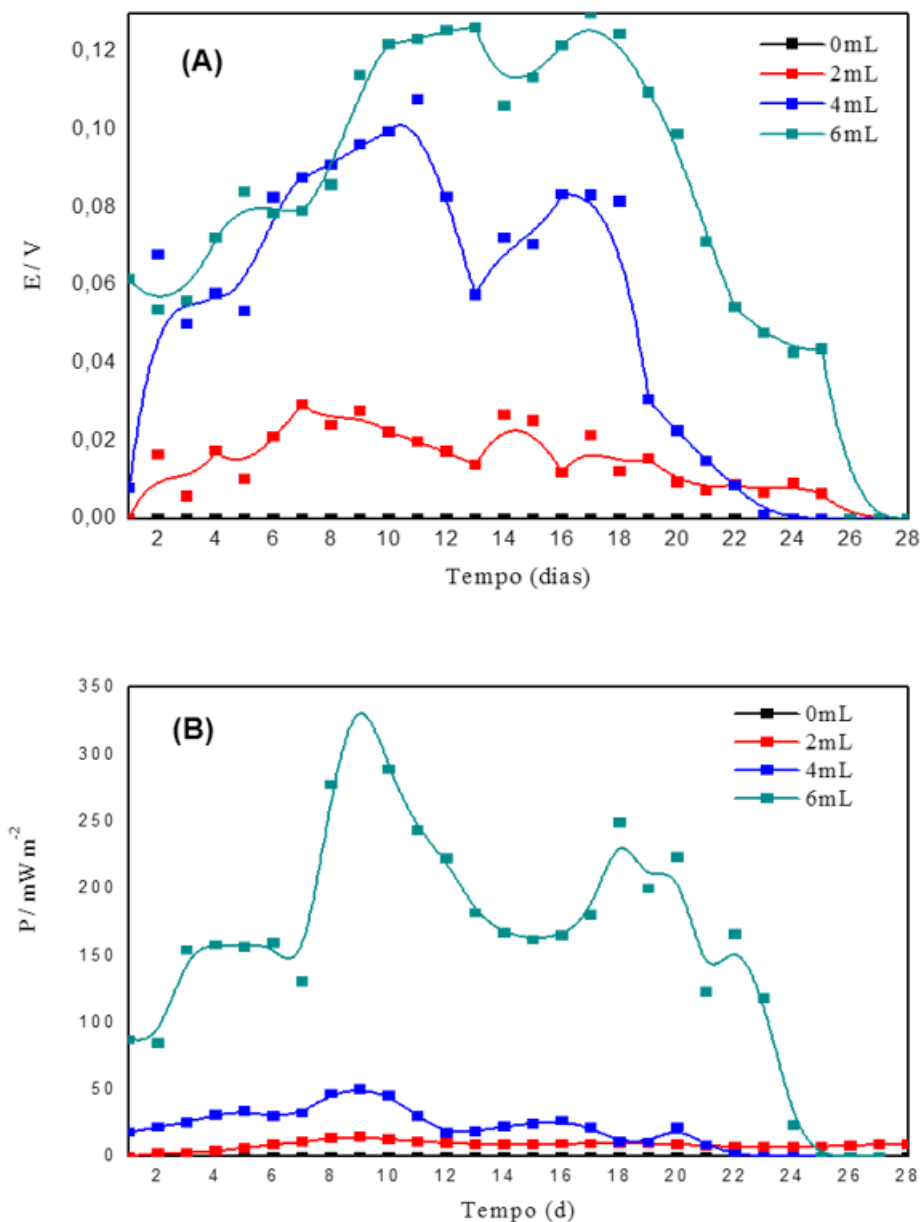


Figura 2. (A) Variação de circuito aberto; (B) Densidade de potência ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$).

O perfil de consumo dos açúcares que compunham a vinhaça sintética durante o processo foi também analisado (Fig. 3A, B, C). O tempo de consumo dos monossacarídeos ocorreu entre o sétimo e o décimo quarto dias, enquanto que, o consumo de sacarose ocorreu entre o oitavo e o vigésimo primeiro dia.

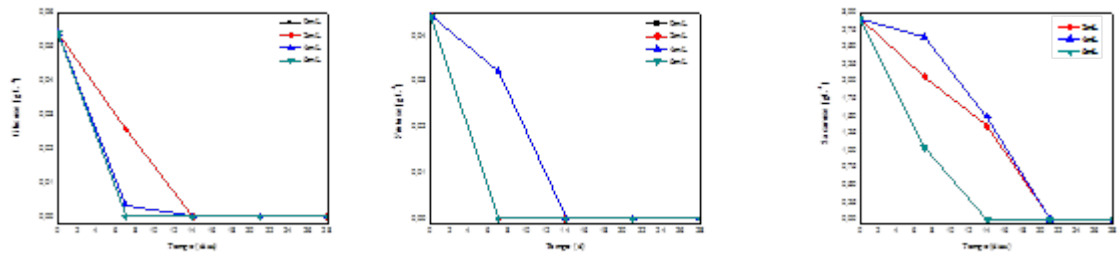


Figura 3. Consumo de açúcares: (A) glicose; (B) frutose; (C) sacarose.

Ao avaliar o desempenho da CCM para a redução da DQO (Fig. 4), foi detectado um valor próximo a 58,8%, o que pode ser justificado pelo reduzido tempo de condução do experimento executado em um único ciclo.

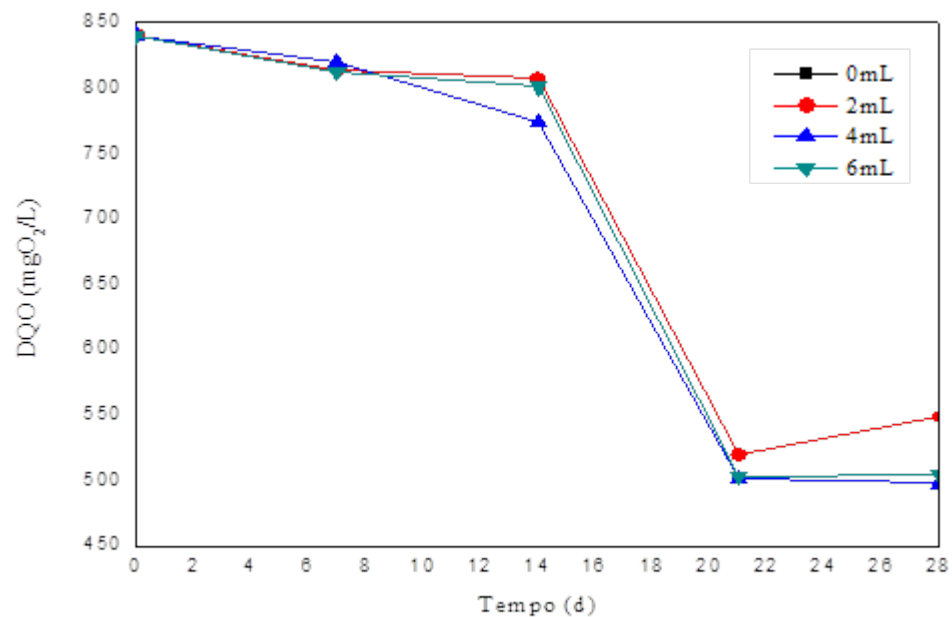


Figura 4. Redução da demanda química de oxigênio (DQO) de vinhaça na CCM ao longo de 28 dias de operação.

4 | CONCLUSÃO

Por meio da análise de nossos resultados preliminares, foi possível identificar a potencial aplicação da tecnologia CCM para o tratamento da vinhaça. No entanto, mais estudos sobre o melhor tipo de inóculo a ser utilizado no ânodo, de soluções com diferentes composições a serem utilizadas no cátodo, assim como, configurações e formas operação da CCM são necessários.

Para além dos fatores supracitados, são infimos os relatos em literatura que destacam esta técnica como forma de tratamento da vinhaça, tornando deste modo, um desafio para grupos emergentes trabalhos com tal abordagem.

REFERÊNCIAS

- CAMPO A.G.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.A.; FERNÁNDEZ, F.J.; LOBATO, J. Microbial fuel cell with an algae-assisted cathode: A preliminary assessment. *Journal of Power Sources*, v.242, p.638-645, 2013.
- CAMPOS, C.R.; MESQUITA, V.A.; SILVA, C.F.; SCHWAN, R.F. Efficiency of physicochemical and biological treatments of vinasse and their influence on indigenous microbiota for disposal into the environment. *Waste Management*, v.34, p.2036-2046, 2014.
- CHRISTOFOLETTI, C.A.; ESCHER, J.P.; CORREIA, J.E.; MARINHO, J.F.U.; FONTANETTI, C.S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management*, v.33, p.2752-2761, 2013.
- HARDE, S.M.; BANKAR, S.B.; OJAMO, H.; GRANSTRÖM, T.; SINGHAL, R.S.; SURVASE, S.A. Continuous lignocellulosic ethanol production using *Coleus forskohlii* root hydrolysate. *Fuel*, v.126, p.77-84, 2014.
- HASSAN, S.H.A.; GAD EL-RAB S.M.F.; RAHIMNEJAD, M.; GHASEMI, M.; JOO, J-H.; SIK-OK, Y.; KIM, I.S.; OH, S-E. Electricity generation from rice straw using a microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, p.9490-9496, 2014.
- HIDALGO, D.; TOMMASI, T.; CAUDA, V.; PORRO, S.; CHIODONI, A.; BEJTKA, K.; RUGGERI, B. Streamlining of commercial Berl saddles: A new material to improve the performance of microbial fuel cells. *Energy*, v.71, p.615-623, 2014.
- HIGA, M.; CALDERANI, D.A.; LOPES, K.S. Electric power generation from anaerobic digestion of the sugar cane vinasse - Case study. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v.6, p.83-91, 2014.
- JADHAV, D.A.; GHADGE, A.N.; GHANGREKAR, M.M. Simultaneous organic matter removal and disinfection of wastewater with enhanced power generation in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, v.163, p.328-334, 2014.
- LAIME, E.M.O.; FERNANDES, P.D.; OLIVEIRA, D.C.S.; FREIRE, E.A. Technological possibilities for the disposal of vinasse: a review. *Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas*, v.5, p.16-29, 2011.
- LAZARO, C.Z.; PERNA, V.; ETCHEBEHERE, C.; VARESCHE, M.B.A. Sugarcane vinasse as Martínez substrate for fermentative hydrogen production: The effects of temperature and substrate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, p.6407-6418, 2014.
- LEFEBVRE, O.; UZABIAGA, A.; CHANG, I.S.; KIM, B-H.; NG, H.Y. Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment-A review and discussion from energetic consideration. *Applied and Microbiology and Biotechnology*, v.89, p.259-270, 2011.
- LIMA, A.M.; SOUZA, R.R. Use of Sugar Cane Vinasse as Substrate for Biosurfactant Production Using *Bacillus subtilis* PC. *Chemical Engineering Transaction*, v.37, p.673-678, 2013.
- MARTÍNEZ, S.H.; EIJCK, J.; CUNHA, M.P.; GUILHOTO, J.J.M.; WALTER, A.; FAIJ, A. Analysis of socio-economic impacts of sustainable sugarcane-ethanol production by means of inter-regional Input-Output analysis: Demonstrated for Northeast Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.28, p.290-316, 2013.
- MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO P.E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Applied Energy*, v. 113, p.825-835, 2014.

MORIMOTO, L.H.; RIZK, M.C.; Remoção de DQO da vinhaça utilizando processo oxidativo avançado e radiação UV solar. *IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*. Centro de Eventos, Porto Alegre, 2014.

NAVA, J.L.; BUTRÓN, E.; GONZÁLEZ, I. Importance of hydrodynamic conditions on the electrochemical incineration of cresols, indigo textile dye and vinasses present in industrial wastewater using a filter-press-type FM01-LC reactor with BDD electrodes. *Journal of Environmental Management*, v.18, p.221-230, 2008.

OLIVEIRA, J.G.; GARCIA-CRUZ, C.H. Properties of a biosurfactant produced by *Bacillus pumilus* using vinasse and waste frying oil as alternative carbon sources. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.56, p.155-160, 2013.

OLIVEIRA, B.G.; CARVALHO, J.L.N.; CERRI, C.E.P.; CERRI, C.C.; FEIGL, B.J. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. *Geoderma*, v.200-201, p.77-84, 2013.

PANT, D.; BOGAERT, G.V.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology* v.101, p1533-1543, 2010.

PEIXOTO, L.; RODRIGUES, A.L.; MARTINS, G.; NICOLAU, A.; BRITO, A.G.; SILVA, M.M.; PARPOT, P.; NOGUEIRA, R. A flat microbial fuel cell for decentralized wastewater valorization: process performance and optimization potential. *Environmental Technology*, v.34, p.1947-1956, 2013.

PEIXOTO, L.J.S. Microbial Fuel Cells for autonomous systems: kinetics and technological advances in wastewater treatment and sensor applications. 2012. 166 f. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal, 2012.

POTENTINI, M.F.; RODRÍGUEZ-MALAVERA, J. Vinasse biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Environmental Biology*, v.27, p.661-665, 2006.

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

SÁ, L.R.V.; CAMMAROTA, M.C.; FERREIRA-LEITÃO, V.S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia - Aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. *Química Nova*, v. 37, p. 857-867, 2014.

SANTOS, S.C.; ROSA, P.R.F.; SAKAMOTO, I.K.; VARESCHE, M.B.A.; SILVA, E.L. Hydrogen production from diluted and raw sugarcane vinasse under thermophilic anaerobic conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p.9599-9610, 2014.

SHARMA, V.; KUNDU, P.P. Biocatalysts in microbial fuel cells. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 47, p.179-188, 2010.

SYDNEY, E.B.; LARROCHE, C.; NOVAK, A.C.; NOUAILLE, R.; SARMA, S.J.; BRAR, S.K.; LETTI, L.A.J.; SOCCOL, V.T.; SOCCOL, C.R. Economic process to produce biohydrogen and volatile fatty acids by a mixed culture using vinasse from sugarcane ethanol industry as nutrient source. *Bioresource Technology*, v. 159, p. 380-386, 2014.

YANG, F.; HANNA, M.A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol—A byproduct of biodiesel production. *Biotechnology Biofuels*, v. 5, p.1-13, 2012.

ZHANG, Y.; MIN, B.; HUANG, L.; ANGELIDAKI, I. Electricity generation and microbial community response to substrate changes in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, v. 102, p.1166-1173, 2011.