

Sistemas Bioeletroquímicos: Célula Eletrolítica Microbiana para a Produção de Hidrogênio

Bioelectrochemical Systems: Microbial Electrolysis Cell for Hydrogen Production

Alex S. Castro,^{a,c} Valeria Reginatto,^b Adalgisa R. de Andrade^{a,c,*}

^a Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Laboratório de Eletrocatalise e Eletroquímica Ambiental, Avenida Bandeirantes 3900, CEP 14040-900, Ribeirão Preto-SP, Brasil.

^b Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Laboratório de Biotecnologia Ambiental e Energias Renováveis, Avenida Bandeirantes 3900, CEP 14040-900, Ribeirão Preto-SP, Brasil.

^c UNESP, Instituto de Química, Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos, P.O. Box 355, CEP 14800-900, Araraquara-SP, Brasil

*E-mail: ardandra@usp.br

Recebido: 2 de Dezembro de 2022

Aceito: 25 de Setembro de 2023

Publicado online: 25 de Outubro de 2023

Systems that utilize the ability of microorganisms to receive or produce electrical current are known as *bioelectrochemical systems* (BES). In this review, the microbial electrolysis cell (MEC) will be addressed as an alternative for the sustainable and renewable production of hydrogen (H₂). With varied applications, MEC can generate H₂ from low-cost organic substrates, using residues. In a MEC, microorganisms are used as biocatalysts at the anode to oxidize, usually residual organic matter resulting in CO₂, protons, and electrons. Electrons go through an external circuit, while protons traverse a semipermeable membrane. Both are transported to the cathode where electrons reduce the protons, resulting in H₂. Technological advances in recent decades have led to an improvement in H₂ production yields in MEC. This article presents a didactic view of MEC, introducing definitions, theoretical concepts, and critical factors, such as the development of new cathodes, the form of capture and detection of hydrogen, and experimental conditions of microorganisms, which affect the performance of a MEC.

Keywords: *Bioelectrochemical systems*; biotechnology; electrolysis; hydrogen; microbial electrolysis cells

1. Introdução

A formação de hidrogênio por meio da eletrólise da água, embora seja um processo livre de combustíveis fósseis, requer uma alta demanda energética. Assim, geralmente aplica-se uma voltagem entre 1,2 e 2,0 V vs. ERH nas condições normais de temperatura e pressão.¹ Isto faz com que a obtenção de H₂, pela quebra da ligação química entre os átomos de hidrogênio e oxigênio da água, seja um processo caro. Alguns esforços têm sido feitos no sentido de empregar energia solar ou energia eólica para tornar a eletrólise da água mais sustentável.^{2,3}

Nas últimas décadas, processos biológicos também vêm se tornando uma alternativa para produção de H₂.⁴⁻⁶ A fermentação de compostos orgânicos (denominada fermentação escura), na qual bactérias fermentativas convertem carboidratos em hidrogênio, vem sendo amplamente estudada.⁷⁻¹⁵ A quantidade de H₂ obtida neste processo ainda é considerada baixa;¹⁶ com um máximo teórico de 4 mol de H₂ por mol de matéria orgânica oxidada. Assim, uma alternativa para o baixo desempenho do processo fermentativo é o desenvolvimento de sistemas híbridos, utilizando bactérias combinadas com outros sistemas, para expandir as possibilidades tecnológicas de produção do H₂.¹⁷

Entre os sistemas híbridos estão a célula eletrolítica microbiana (MEC, do inglês *microbial electrolysis cell*). Desde a primeira publicação em 2008,¹⁸ os estudos a respeito do desenvolvimento de MECs vêm apresentando progressos. A variedade de fontes de combustível e o alto rendimento tornam a MEC uma abordagem promissora para a produção de H₂, principalmente a partir de resíduos com baixo valor econômico, como águas residuais e resíduos agroindustriais.¹⁹

Assim, esse artigo apresenta uma abordagem didática para descrever conceitos teóricos que envolvem as MECs, dando ênfase na arquitetura do sistema com o objetivo visando mostrar o desenvolvimento destes reatores na produção de hidrogênio.

1.1. Sistemas bioeletroquímicos e MEC: definição, conceitos teóricos e termodinâmicos

Sistemas bioeletroquímicos (BES, do inglês *bioelectrochemical systems*) abrangem diversas tecnologias envolvendo o uso de microrganismos como biocatalisadores e a eletroquímica, nestas estão as células de combustível microbianas (MFC, do inglês *microbial fuel cell*) para produção de energia, eletrodialise microbiana (MEDC, do inglês *microbial electro dialysis cells*) e as MECs.^{20,21}

Os microrganismos usados como catalisadores podem ser compostos por diferentes tipos de bactérias, como, por exemplo, as *metanogênicas*, capazes de produzir metano para o meio extracelular e as *acetogênicas*, capazes de produzir acetato em meio anaeróbico. Podemos encontrar também bactérias eletroativas (EAB, do inglês *electroactive bacteria*) capazes em aceitar elétrons — denominadas eletrogêneas — e as exoeletrogênicas, com capacidade de transferir elétrons extracelularmente. Assim, a seleção de bactérias exoeletrogênicas como catalisadores torna-se favorável para uma MEC por gerar CO_2 , elétrons e prótons (H^+) com o intuito de produzir produtos químicos de alto valor agregado,²² especialmente em hidrogênio, e outros produtos, tais como metano e etanol.^{23,24}

Nas MECs as reações bioquímicas (oriundas da fermentação escura) ocorrem concomitantemente à eletrólise.²⁵ Assim, parte da demanda energética é suprida pelo metabolismo das bactérias exoeletrogênicas que, por meio da oxidação da matéria orgânica no compartimento anódico, geram CO_2 , elétrons e prótons.^{22,26} Dentro desta perspectiva, muita energia é economizada para conduzir o processo de formação do H_2 . Além disso, devido o metabolismo dos microrganismos, torna-se possível a produção de subprodutos da oxidação da matéria orgânica.²⁷⁻²⁹

A arquitetura da MEC usada é similar às células eletrolíticas tradicionais, que consistem em um ânodo e um cátodo, onde um filme de microrganismo cresce em um dos eletrodos ou em ambos, sendo os compartimentos, normalmente, separados por uma membrana permeável a prótons.^{22,30,31}

No ânodo ocorre a oxidação (por exemplo, oxidação de acetato ou resíduos orgânicos), enquanto a redução ocorre no cátodo (com formação de H_2). O meio utilizado geralmente é uma solução aquosa, constituída de vários eletrólitos necessários para aumentar a condutividade da solução no processo eletrolítico e fonte de carbono apropriadas para o desenvolvimento dos microrganismos no biofilme.^{20,30}

A Figura 1 apresenta um esquema de uma MEC, na qual a oxidação de compostos orgânicos é catalisada por microrganismos na câmara anódica, combinada com a produção do hidrogênio na câmara catódica.³² Este processo é possível, pois a liberação de elétrons por bactérias exoeletrogênicas é combinada com prótons, oriundos da oxidação, para formar gás hidrogênio no cátodo como produto²⁶ a partir de um potencial aplicado (E_{ap}).

Para entender melhor o cálculo energético na produção de hidrogênio em um dispositivo MEC; tomaremos o exemplo prático do uso de acetato (CH_3COO^-) como fonte de carbono inicial, (sob as seguintes condições experimentais: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 7; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $p\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$). Para oxidação completa do acetato as reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo são descritas abaixo.^{26,32}

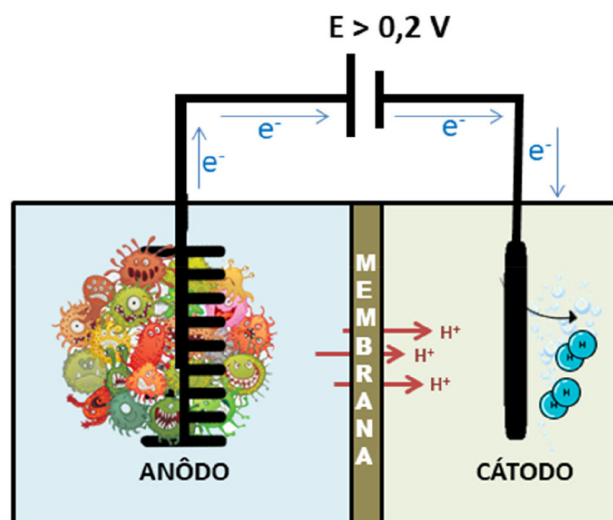
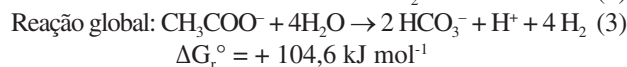
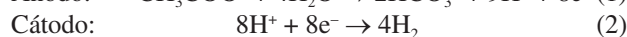


Figura 1. Representação de uma MEC para produção de hidrogênio.
FONTE: Autor



A formação de hidrogênio não é espontânea (ΔG_r° positivo) e, portanto, é necessário fornecer ao sistema uma energia adicional para que a reação ocorra.

Os potenciais teóricos calculados para as Equações 1 e 2 isto é, ânodo e cátodo estão mostrados nas Equações 4 e 5:

$$E_{\text{an}}^0 = \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \right) \quad (4)$$

$$E_{\text{cat}} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[p\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (5)$$

$E_{\text{an}}^0 = 0,187 \text{ V}$, $E_{\text{cat}}^0 = 0 \text{ V}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$, $T(\text{K})$, aplicando-se esses valores para as condições determinadas temos que o potencial do ânodo é igual a $-0,279 \text{ V}$ e o potencial do cátodo igual a $-0,414 \text{ V}$. Para que a eletrólise ocorra o potencial aplicado deve ser superior ao potencial de equilíbrio (E_{eq}) da reação (Equação 6).³³⁻³⁵

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} \quad (6)$$

Aplicando os valores calculados para o E_{an} e E_{cat} temos que o potencial de equilíbrio é dado pela Equação 7:

$$E_{\text{eq}} = (-0,414 \text{ V}) - (-0,279 \text{ V}) = -0,14 \text{ V} \quad (7)$$

Em condições de operação o potencial aplicado (E_{ap}) será sempre maior que o potencial de equilíbrio (E_{eq}) devido a perdas internas no sistema: sobrepotencial anódico (η_a) que inclui a resistência de transferência eletrônica da bactéria,

sobrepotencial catódico (η_c), perdas ôhmicas, resistências da membrana e solução (i_R),^{33,35} como apresentado na Equação 8.

$$E_{ap} = E_{eq} + \eta_a + \eta_c + i_R \quad (8)$$

A formação quantitativa de hidrogênio em uma MEC pode ser diretamente proporcional ao potencial aplicado, sendo que este deve ser maior ao apresentado na Equação 7. No entanto, este aumento pode levar à alteração no metabolismo ou ainda, a ruptura e morte celular.^{36,37}

Em células de eletrólise convencionais, empregando catalisadores inorgânicos, por exemplo, a platina, os processos de eletrólise da água para formação de H₂, apresentam eficiência na faixa de 40 a 70%.^{25,38,39} Em contrapartida, em uma MEC, ao usar microrganismos como catalisador, a eficiência da oxidação da matéria orgânica apresenta está na faixa de 60 a 90%.^{25,40,41} Isso se torna possível devido à junção de reações biológicas e eletroquímicas que favorecem a oxidação completa da matéria orgânica.²⁹

1.2. A arquitetura das MECs

A eficiência na produção de hidrogênio em MECs está intrinsecamente ligada à arquitetura do sistema,^{31,42} uma vez que cada componente individual pode causar resistência ao fluxo de corrente e aumentar as perdas ôhmicas líquidas do

sistema. Assim, os componentes que formam uma MEC devem ser feitos de materiais biocompatíveis, quimicamente inertes e capazes de se sustentar nas condições ambientais extremas que prevalecem no sistema.^{26,32}

Nos últimos anos, diferentes configurações de MECs, apresentadas na Figura 2, foram desenvolvidas para melhorar os rendimentos da produção de H₂.

Os primeiros projetos incluíam MEC do tipo H com portas de coleta de gás para a câmara do cátodo,^{33,43} posteriormente, MECs de câmara única ou câmaras duplas foram comumente empregadas. A Tabela 1 sintetiza algumas vantagens e desvantagens dessas duas configurações das MECs.

Em MECs de câmara dupla, para manter a pureza do hidrogênio, ânodo e cátodo são separados fisicamente por membranas de troca iônica. As membranas mais comuns utilizadas são membranas de troca de prótons (PEM, do inglês *proton exchange membrane*), membranas de troca aniônica (AEM, do inglês *anion exchange membrane*), membranas bipolares, membranas de mosaico de carga, etc.^{43,44}

As membranas dificultam a difusão dos substratos, hidrogênio e de microrganismos entre as câmaras anódica e catódica, permitindo, preferencialmente, o transporte de prótons entre os eletrodos. Além disso, atuam como separador para evitar curto-circuito entre os eletrodos na MEC.⁴⁴

Experimentalmente, por facilitar a difusão de prótons e por ser resistente em pH na faixa de 6 – 7 (condição ideal

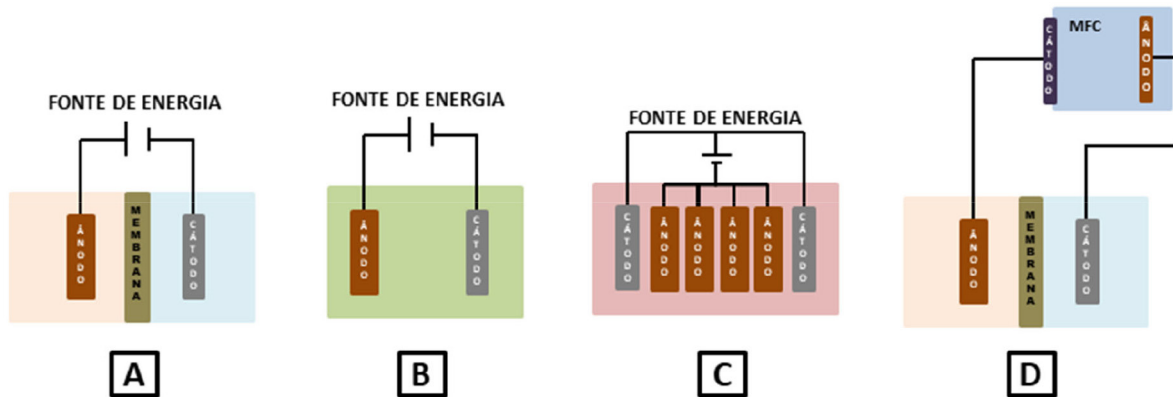


Figura 2. Representação dos modelos de reatores MEC, na qual (A) MEC de duas câmaras com membrana de troca iônica; (B) MEC de câmara única sem membrana; (C) MEC de câmara única com configuração multianódica; e (D) um sistema acoplado MFC-MEC onde o MFC atua como fonte de alimentação. AEM = membrana de troca aniônica; PEM = membrana de troca de prótons; MFC = célula de combustível microbiana. FONTE: Adaptado de Varanasi *et al.* (2018)³³

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de diferentes configurações de MEC

Câmara Única	Câmara Dupla
Vantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Redução de perdas potenciais; • Densidades de corrente e taxas de produção de H₂ mais altas. 	<ul style="list-style-type: none"> • A membrana impede a difusão de H₂ do cátodo para o ânodo; • Aumento da pureza do H₂.
Desvantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Produção concomitante de metano; • Baixa pureza de H₂. 	<ul style="list-style-type: none"> • Distância entre os eletrodos aumenta a resistência do sistema; • Aumento do custo total de produção de H₂.

para a sobrevivência da microbiota), a membrana mais comumente usada é a membrana de troca de prótons de Nafion.^{18,19,23,24,26,32,33,45}

Membranas de troca aniônica, como AMI-7001,⁴⁶ membranas de troca seletiva de cátions monovalentes CSO,⁴⁷ Ultrex CMI-17000⁴⁸ e Ultrex CMI-7000⁴⁹ listam os tipos de membranas testadas nos reatores MEC, sendo que a escolha da membrana depende dos parâmetros nos quais a MEC opera e do interesse na formação de subprodutos específicos na câmara anódica.⁵⁰⁻⁵³

Em contrapartida, o uso de membrana aumenta a resistência interna do sistema e causa desequilíbrio de pH entre os dois eletrodos. A mudança de pH pode afetar negativamente a atividade bacteriana tanto na câmara anódica quanto na catódica,⁵⁴ levando também a densidades de corrente mais baixas em uma determinada tensão aplicada.⁴⁵

Outra desvantagem pode ser a incrustação de íons na membrana, que pode diminuir a transferência de elétrons dos microrganismos para o material anódico, e consequentemente, a produção de hidrogênio no cátodo.³³

1.3. Câmara anódica

Exercendo o papel de biocatalisador, bactérias exoeletrogênicas utilizam o ânodo comoceptor de elétrons extracelular para realizar a respiração anaeróbia.³⁰ Portanto, é essencial que o material utilizado para o ânodo seja condutor, não corrosivo, barato e de natureza biocompatível. Eletrodos à base de carbono vêm sendo amplamente usados como coletores de elétrons em MECs.^{26,32,33}

Devido à porosidade, eletrodos de feltro de carbono, bucha de carbono, entre outros,⁵⁵ oferecem densidades de corrente mais alta em comparação com os eletrodos

planares, como pode ser visto na Tabela 2. Isso ocorre porque eletrodos porosos fornecem áreas de alta superfície para fixação de bactérias.³⁰

O crescimento dos microrganismos no ânodo é feito a partir de um inóculo, suspensão de microrganismos para auxiliar o início da oxidação microbiana. Podem-se usar fontes de microrganismos mistas (quando populações de microrganismos diferentes estão presentes) ou culturas puras (quando apenas uma espécie de microrganismo está presente), cuja vantagens e desvantagens^{28,64-66} são apresentadas na Tabela 3. Assim, os microrganismos de interesse são colocados em um meio de cultura contendo nutrientes para promover o crescimento microbiano.^{18,23,24,64}

Existe uma grande variedade de meios de cultura, em sua maioria compostos de sais e extrato de levedura, como o comumente usado meio Lovley,⁶⁷⁻⁶⁹ composto por uma combinação de cloretos, carbonatos, fosfatos, entre outros sais.³³

Por fim, é necessário que haja matéria orgânica (substrato) para que esta seja metabolizada pelos microrganismos. O processo de transferência de elétrons e prótons pelas bactérias ao ânodo é complexo.⁷⁰ As bactérias exoeletrogênicas oxidam o substrato, os elétrons produzidos no catabolismo intracelular são transportados até a membrana celular e os elétrons são capturados pelo coletor de elétrons (eletrodo de trabalho/ânodo) e transferidos para o cátodo.^{30,64}

A transferência de elétrons da matéria orgânica (substrato) para o eletrodo é essencial,⁷¹ pois, a interação dos microrganismos com os componentes do sistema bioeletroquímico desempenha um papel crucial na produção dos produtos. Portanto, a compreensão da transferência de elétrons extracelular microbianos (EET, do inglês *extracellular electron transfer*) oferece vantagem adicional

Tabela 2. Densidade de corrente dos suportes comumente usados como coletor de elétrons em MECs

Material	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	REF
Papel de carbono	0,025 – 0,09	56,57
Tecido de carbono	0,05 - 0,74	58–60
Feltro de carbono	0,7	61
Bucha de carbono	0,8 – 1,3	62,63

Tabela 3. Vantagens e desvantagens do uso de culturas mistas e puras para formação do biofilme no ânodo de uma MEC

Culturas Mistas	Culturas Puras
Vantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Fornece maior valor de tensão (V) durante o processo de oxidação da matéria orgânica; • Alta variedade de subprodutos; • Maior tempo do ciclo de vida com formação de um biofilme mais estável 	<ul style="list-style-type: none"> • Por ser um consócio microbiano de espécie conhecida, apresenta: • Reprodutibilidade; • Reação redox específicas; • Mecanismo de reações bioquímicas conhecidas;
Desvantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Complexidade para entender o mecanismo das reações 	<ul style="list-style-type: none"> • Vulnerabilidade por necessitar de manipulação em sistema estéril

para desenvolver novas estratégias para projetar MECs de maneira eficaz.^{72,73}

A Figura 3 apresenta um esquema do processo EET.⁷⁴ Nele, os microrganismos exoeletrogênicos, oxidam matéria orgânica usada como substrato e, elétrons são transferidos para enzimas respiratórias pelo NADH.^{74,75} Esses elétrons fluem por uma cadeia respiratória, movendo prótons através de uma membrana interna. Os prótons fluem de volta para a célula através da enzima ATPase criando ATP e os elétrons são finalmente liberados para umceptor de elétrons.⁷⁶

1.4. Mecanismos de transferência de elétrons

A transferência de elétrons para o ânodo por (I) via direta (DET, do inglês *direct electron transfer*), ou seja, pelo contato dos microrganismos ou por suas proteínas de membrana associadas à cadeia transportadora de elétrons

com o ânodo, requer o contato físico entre a célula e o ânodo. Este mecanismo pode envolver transportadores de elétrons ligados à membrana e apêndices condutores chamados *nanofios*.^{20,30,66,74} Tem sido demonstrado que proteínas redox ativa, como, por exemplo, citocromo do tipo C e proteínas ferro-enxofre, localizadas na membrana externa⁷⁴ estão envolvidos nesta via e (II) por via indireta empregando substâncias mediadoras (MET, do inglês *mediated electron transfer*) produzidas pelos próprios microrganismos ou adicionadas ao meio, como corantes.^{20,30,74}

A Figura 4 apresenta os mecanismos de transferência de elétrons por bactérias eletroativas, microrganismos capazes de transferir elétrons extracelulares.

Enquanto os elétrons percorrem o circuito externo, os prótons, oriundos da oxidação do substrato, atravessam a membrana trocadora de prótons e geram o hidrogênio no cátodo. Portanto, a escolha do substrato é essencial para determinar o rendimento final de hidrogênio.^{20,30,74} Pode-

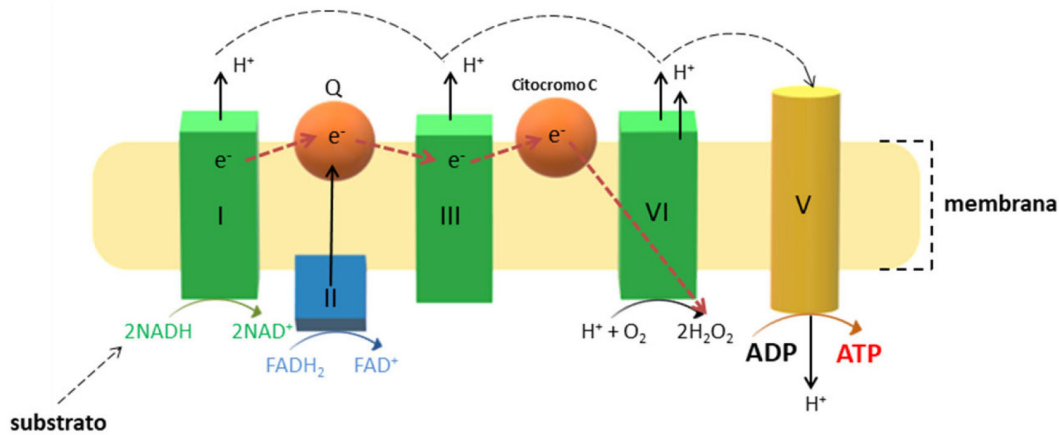


Figura 3. Representação da transferência de elétrons extracelulares microbianos, onde (I) NADH desidrogenase; (II) succinato-coenzima Q redutase (succinato desidrogenase); (III) citocromo redutase; (IV) citocromo oxidase; (V) ATP sintase. FONTE: adaptado de Uría Moltó (2012)⁷⁴

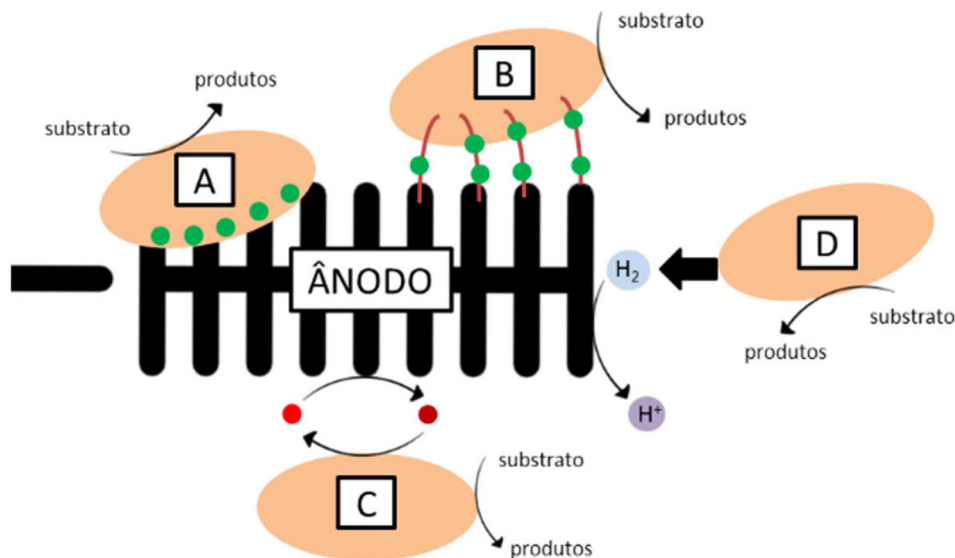


Figura 4. Representação dos mecanismos de transferência de elétrons por bactérias eletroativas. Onde: (A) transferência direta de elétrons por proteínas ligadas à membrana, (B) nanofios, (C) transferência de elétrons mediada e (D) produtos finais de fermentação. FONTE: adaptado de Uría Moltó (2012)⁷⁴

se empregar desde carboidratos simples até substratos complexos, como biomassa (celulose). No entanto, a eficiência de conversão depende do tipo de substrato utilizado.^{17,30,33} A Tabela 4 sumariza o número de mol teóricos de elétrons e prótons (H⁺) fornecidos pela oxidação de alguns dos substratos mais usados em MECs.⁷⁷

Ao aplicar uma voltagem maior que a definida na equação (7) os elétrons são transportados para o cátodo, sendo posteriormente usados para produzir hidrogênio por redução dos prótons. O transporte de cátions através da solução compensa o transporte externo de elétrons.^{33,78}

1.5. Câmara catódica

O ambiente do cátodo em MECs também deve ser mantido na ausência de O₂ para evitar a formação de H₂O em vez de H₂.^{79,80} Além disso, o pH pode influenciar no desempenho geral da reação de desprendimento de hidrogênio,^{31,81} pois qualquer mudança nos potenciais redox no cátodo pode levar a altos sobrepotenciais.⁸² A temperatura também tem um efeito significativo no desempenho das MECs, pois a cinética da formação de hidrogênio é fortemente dependente da temperatura.⁸³

1.6. Reação de Desprendimento de Hidrogênio (HER)

A escolha do material do cátodo bem como os parâmetros operacionais da câmara catódica está intrinsecamente ligada à reação de desprendimento de hidrogênio (HER).^{31,80,81} Portanto, é fundamental entendermos seu mecanismo.

A HER, representada na Figura 5, pode ocorrer por duas vias, limitantes para a taxa de produção de hidrogênio em MECs, pois envolve a transferência de massa entre as interfaces do cátodo.^{33,80}

A primeira etapa do mecanismo é a reação eletroquímica de Volmer (conhecida como reação de descarga), na qual a transferência de e⁻ do circuito externo para o cátodo é acoplada à adsorção de H⁺ do eletrólito para o cátodo, que no que lhe concerne leva à produção do átomo de H adsorvido na superfície do eletrodo (Equação 9).^{84,85} O destino deste átomo de H adsorvido depende do tipo de material, presença ou ausência de catalisador, ou das condições experimentais.^{33,84,86}

A segunda etapa da formação de H₂ pode ocorrer por meio de uma reação química (reação de Tafel) ou uma reação eletroquímica (reação de Heyrovsky).^{33,80,86} Se a reação de Tafel for favorecida, dois átomos de H adsorvidos se combinam na superfície do eletrodo para formar H₂

Tabela 4. Quantidade teórica de prótons gerados em uma MEC, de acordo com o substrato fornecido no ânodo. **FONTE:** Adaptado de Selembo *et al.* (2009)⁷⁷

Substrato	Reação
Acetato	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$
Glicerol	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ + 14e^-$
Glicose	$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-$
Lactato	$C_3H_6O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 12H^+ + 12e^-$
Propano-1,3-diol	$C_3H_8O_2 + 4H_2O \rightarrow 3CO_2 + 16H^+ + 16e^-$
Propionato	$C_3H_6O_2 + 4H_2O \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ + 14e^-$

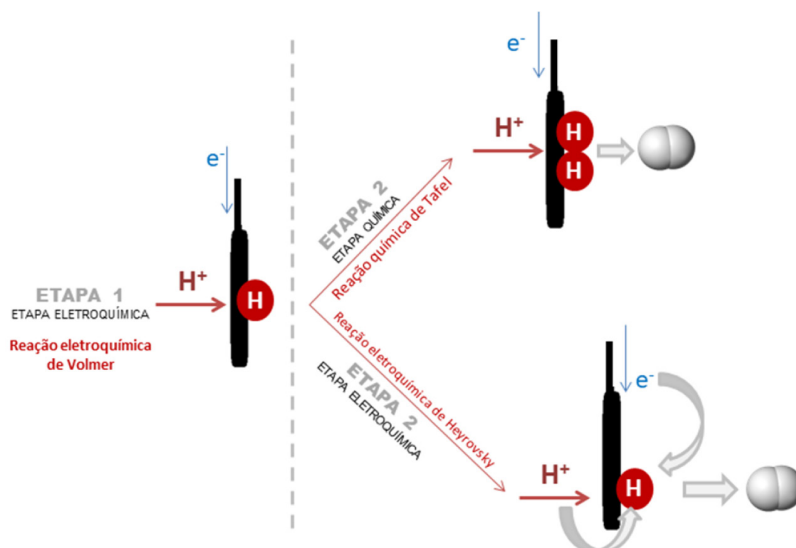
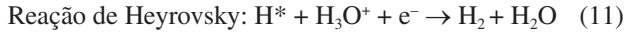


Figura 5. Mecanismo da reação de desprendimento de hidrogênio. **FONTE:** Adaptado de Varanasi *et al.* (2018)³³

(Equação 10), ao passo que, se a reação de Heyrovsky for favorecida (Equação 11), o átomo de H adsorvido é recombinado com H^+ e e^- para produzir H_2 .^{34,35,52,87}



Em condições alcalinas, a HER é favorecida pela etapa de adsorção e dissociação através da qual H^* é produzido devido à quebra da ligação H–O–H.^{52,84,85,87,88} Portanto, a etapa determinante que produz H^* é a reação de Volmer. Em contrapartida, sob condições ácidas, a reação que ocorre no cátodo envolve a redução do íon hidrônio à molécula de hidrogênio. Assim, a reação de desprendimento do hidrogênio é favorecida através da transferência de elétrons (na reação de Heyrovsky) ou pela recombinação dos dois prótons absorvidos (na reação de Tafel).^{88–90} A ocorrência das etapas de Tafel ou Heyrovsky irá depender da força da ligação de H^* com a superfície do material catódico.

1.7. O sobrepotencial da HER

O sobrepotencial da HER é o potencial extra, além do potencial termodinâmico, necessário para conduzir a reação a uma determinada densidade de corrente.^{34,52,80} O sobrepotencial total (η) pode ser definido como a soma do sobrepotencial de concentração (η_c) e ativação (η_a), como apresentado na Equação 12:⁸⁰

$$\eta = \eta_c + \eta_a \quad (12)$$

η_a pode ser expresso como a energia associada à reação eletroquímica real na interface do eletrodo. O sobrepotencial de ativação pode ser melhorado pelo uso de catalisadores específicos que compreendem sítios ativos para desprendimento de H_2 .⁸⁰

Já o η_c pode ser expresso pela energia associada à diferença de concentração de reagentes e produtos entre o volume da solução e a superfície do eletrodo.⁸⁰ Quando o H_2 é produzido (corrente catódica líquida), o reagente (H^+) deve ser transportado da solução para a superfície do cátodo, e os produtos devem ser transportados da superfície do eletrodo para a solução.⁸⁰ Quando a reação de transferência de carga é rápida, o transporte não acompanha a reação na superfície do cátodo, as concentrações superficiais de reagentes e produtos diferem das concentrações em massa surgindo um sobrepotencial de concentração η_c .³¹

O η_c pode ser diminuído através da melhoria do transporte de massa. O transporte de massa é a soma do transporte por difusão, migração e convecção, que pode ser expresso matematicamente com a equação de Nernst-Planck⁸⁰ (Equação 13). Em alguns casos, o transporte de massa pode ser limitado a 1 ou 2 termos, por exemplo, a migração pode ser diminuída através do uso de um eletrólito suporte. O efeito do transporte por convecção pode ser

considerado na espessura da camada de difusão.^{52,80,87,88}

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (13)$$

Com $J_i(x)$ o fluxo da espécie i à distância x da superfície ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D_i o coeficiente de difusão da espécie i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), $\partial C_i(x)/\partial x$ o gradiente de concentração na distância x , z_i a carga da espécie i , C_i a concentração da espécie i (mol.m^{-3}), $\partial \phi(x)/\partial x$ o gradiente de potencial na distância x , e $v(x)$ a velocidade de fluxo linear do eletrólito (m.s^{-1}).^{34,35}

No equilíbrio termodinâmico ($\eta = 0$), as taxas da reação eletroquímica de oxidação e redução são as mesmas (equilíbrio dinâmico) e cada uma é igual à densidade de corrente de troca. Qualquer desvio do equilíbrio (isto é, aplicação de um sobrepotencial) resultará em uma reação líquida de oxidação ou redução. Assim, quanto maior o valor da densidade de corrente de troca, maior a taxa de reação do eletrodo em qualquer sobrepotencial.⁸⁰

O coeficiente de transferência é outro parâmetro importante na cinética do eletrodo, porque determina como o sobrepotencial afeta a taxa de reação do eletrodo,⁸⁰ e está relacionado com a simetria da barreira de energia da reação do eletrodo. Um coeficiente de transferência de 0,5 implica uma barreira de energia simétrica, resultante em uma parte anódica e catódica simétrica da curva η - J . Um coeficiente de transferência $> 0,5$ resulta em um aumento mais acentuado da parte catódica, enquanto um coeficiente de transferência $< 0,5$ resulta em um aumento mais acentuado da parte anódica da curva η - J . O coeficiente de transferência é tipicamente entre 0,3 e 0,7, e muitas vezes um valor de 0,5 pode ser assumido.^{80,84}

1.8. Influência do sobrepotencial na escolha do material para cátodo

Rozendal *et al.*⁹¹ relataram que o cátodo é responsável por 47% do total de despesas de capital para o desenvolvimento de MECs. Assim, o desenvolvimento de cátodos com bom desempenho para a produção de hidrogênio com baixo custo de produção é o foco de vários estudos. Inúmeros trabalhos empregam carbono com alguma porcentagem de metais, como, por exemplo, o cátodo de carbono com 40% de Platina.^{21,33,92–94}

Catalisadores metálicos são comumente empregados em cátodos de células eletrolíticas. Especificamente para a HER, materiais condutores enriquecidos com porcentagem de metais do bloco d da tabela periódica pode ser uma alternativa para diminuir os custos da fabricação de reatores.⁹⁵

Savla *et al.* (2022)⁹⁵ apresentam a atividade catalítica de diferentes metais *versus* a força de ligação metal-H. Esta curva, em forma de “vulcão” (Figura 6A), é baseada do princípio de *Sabatier* (ao qual um catalisador ideal não deve se ligar muito fortemente aos produtos ou se ligar aos reagentes muito fracamente),⁹⁵ e é muito útil para avaliar a

eficiência dos metais nas reações de formação de hidrogênio.

No ponto máximo da curva encontra-se a condição ideal onde a ligação metal-H não é tão fraca, portanto, o metal pode ser suficientemente coberto com H adsorvido (H_{ads}). A força da ligação de adsorção não passiva a superfície permitindo que o produto H_2 libere o sítio ativo do metal logo após a reação.^{59,95,96} Assim, os metais dos grupos 8, 9 e 10 do bloco *d* da tabela periódica, têm sobrepotenciais baixos para o HER,^{95,97,98} pois podem ser encontrados próximos ou ponto ideal da curva.

Para alcançar efeito catalítico sinérgico, estudos vêm apresentando^{95,99–104} ligas de metais do lado direito do bloco *d* (por exemplo, Fe, Co, Ni) com metais do lado esquerdo (por exemplo, W, Mo). Nestes estudos, o aumento da área de superfície específica do cátodo vem sendo investigada. Resultados satisfatórios mostram que através do aumento da área de superfície específica de um cátodo de metal, uma maior taxa de produção de H_2 pode ser alcançada em um determinado sobrepotencial. No entanto, a atividade catalítica intrínseca do metal não é aumentada por tal modificação (exceto no caso de um catalisador nanoestruturado).^{80,84,89,90}

Essencialmente, um aumento na área de superfície específica aumenta a densidade de corrente aparente (densidade de corrente com base na área projetada do cátodo), enquanto mantém a densidade de corrente real (densidade de corrente com base na área de superfície real). Altas áreas superficiais específicas podem ser obtidas através do uso de feltros metálicos e espumas.^{80,88}

Ainda é possível notar na Figura 6 que os metais do grupo Pt (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) têm uma alta atividade catalítica, portanto, um baixo sobrepotencial para o HER, fazendo com que, principalmente a platina, seja o catalisador mais promissor para a reação de desprendimento de hidrogênio.⁹⁵

No entanto, os custos associados tornam seu uso impraticável para fins de grande escala.^{33,95} Várias alternativas à platina, como ligas à base de níquel,^{33,96} eletrodos de difusão de gás,³³ foram relatadas, embora sua eficiência seja muito menor em comparação com os eletrodos de platina. Materiais como folha de cobre,¹⁰⁵ tecido de carbono,¹⁰⁶ nanofolhas de grafeno,¹⁰⁷ disco de grafite,¹⁰⁸ níquel *foam*,⁹⁶ carvão ativado,¹⁰⁹ estão na lista dos vários

catalisadores metálicos utilizados em cátodos para a reação de desprendimento de hidrogênio em sistemas MECs.

Recentemente, os chamados biocátodos (cátodos que utilizam bactérias como catalisadores) também têm sido explorados em MECs para produção de hidrogênio, servindo como uma alternativa de baixo custo aos catalisadores metálicos.¹¹⁰ Outra área em ascensão é o uso da química computacional para tentar prever a atividade catalítica de ligas¹¹¹ na produção de hidrogênio em MECs.

A Figura 6B apresenta o gráfico de vulcão modificado descrito por Savla *et al.*,⁸² no qual a energia de ligação do hidrogênio e a medida da atividade catalítica foram plotadas nos eixos *x* e *y*, respectivamente. O gráfico apresenta três bifurcações: (i) a inclinação à esquerda, onde o catalisador e os intermediários estão fortemente ligados; (ii) uma região de ligação ideal (a região mais alta) onde o catalisador e os intermediários estão ligados nem muito forte, nem muito fraco, na qual os catalisadores nesta região seguem o princípio de *Sabatier* e também são considerados um dos melhores catalisadores para uma determinada reação, e (iii) a inclinação à direita, onde os catalisadores e os intermediários estão fracamente ligados.⁹⁵

2. Condições Operacionais das Câmaras

Experimentalmente, por conta de facilitar a difusão de prótons e por ser resistente em pH na faixa de 6–7 (condição ideal para a sobrevivência da microbiota),^{112,113} a membrana mais comumente usada é a membrana de troca de prótons de Nafion.^{18,19,23,24,26,32,33,45} Porém, membranas de troca aniônica, como AMI-7001,⁴⁶ membranas de troca seletiva de cátions monovalentes CSO,⁴⁷ Ultrex CMI-17000⁴⁸ e Ultrex CMI-7000⁴⁹ listam os tipos de membranas testadas até agora nos reatores MEC, sendo que a escolha da membrana depende dos parâmetros nos quais uma MEC opera.^{3,66,114}

Em relação à câmara anódica, o pH pode afetar a atividade microbiana, pois os microrganismos são sensíveis a mudanças do pH do meio e pequenas variações podem causar alterações no metabolismo microbiano, e consequentemente à oxidação da matéria orgânica. A

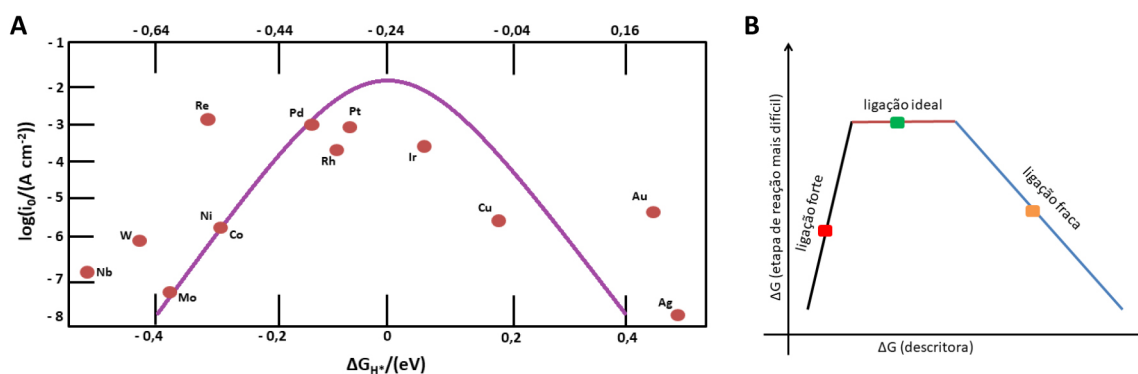


Figura 6. (A) Curva de "vulcão" da atividade catalítica dos metais versus a força de ligação metal-H e (B) capacidade de ligação de diferentes catalisadores com os intermediários. FONTE: Adaptado de Savla *et al.* (2022)⁹⁵

maioria dos estudos de MEC descrevem o funcionamento em condições de pH próximo de 7.¹¹⁵⁻¹¹⁷

Além do pH, variações de temperatura afetam o crescimento e a taxa de transferência de elétrons das bactérias exoeletrogênicas, podendo levar a mudanças na comunidade e/ou na atividade microbiana e, conseqüentemente, no desempenho do reator.¹¹⁶⁻¹²⁰ Normalmente, a operação dos reatores é realizada à temperatura ambiente.^{66,118-122}

Em relação à câmara catódica, na operação de uma MEC para produção de H₂, em comunidades microbianas mistas, onde bactérias fermentativas e arqueias metanogênicas estão presentes no compartimento anódico, a metanogênese (etapa final do processo de biodegradação anaeróbia da matéria orgânica em CH₄ e CO₂) pode se estabelecer.³⁰ Esses microrganismos, capazes de transformar acetato ou CO₂ em metano, limitam a produção do H₂ no cátodo.^{123,124} Por isso, a operação do sistema em pH abaixo de 7, baixo tempo de retenção hidráulico em reatores contínuos, uso de membranas, etc., são estratégias descritas para a inibição da formação de CH₄ e aumento da fração de prótons que devem ser coletados no cátodo.^{66,114,125}

3. Medindo a Produção de H₂ na MEC

Diferentes métodos têm sido usados para identificar e quantificar o hidrogênio produzido em MEC.⁹⁵ Em geral, a escolha da técnica apropriada depende do tamanho do reator e da sensibilidade e capacidade do aparelho de medição de gás.

O volume de H₂ produzido por uma MEC pode ser medido, por exemplo, pelo método de liberação contínua de gás baseado no deslocamento de água, representado na Figura 7A, no qual o compartimento (A) é preenchido de água e colocado invertido no compartimento (B). O compartimento no qual o gás é formado é equipado com tubulação com saída no compartimento (A). Assim, à medida que o hidrogênio é produzido, ele sai pela tubulação e desloca a água no compartimento (A).¹¹¹

Outra técnica de baixo custo é conhecida como método Owen, no qual, usa-se um dispositivo para coleta de gás, representado na Figura 7B. Neste, pode ser usado

manômetros de pressão calibrados, ou compartimento de coleta ligado ao *headspace* do reator, que ainda pode ser acoplado a outros equipamentos (como cromatógrafo a gás) para quantificação dos gases produzidos em reatores anaeróbios em escala de laboratório. No entanto, o método requer calibração cuidadosa do volume de gás *versus* pressão, e a medição precisa de gases específicos é dificultada pelo fato de que a calibração está relacionada à composição e solubilidade do gás, temperatura, volume do *headspace* e razão entre volume de líquido e gás.¹²⁶

Indiretamente, a relação entre a quantidade de produto formado (H₂) e substrato consumido fornece o desempenho da MECs na produção de H₂. Este pode ser obtida de várias maneiras, Logan *et al.* descrevem diferentes parâmetros, como rendimento, recuperação catódica de H₂, eficiência coulômbica, etc.¹⁸

O rendimento de H₂ pode ser estimado como:

$$Y_{H_2} = \frac{\eta_{H_2}}{\eta_S} \quad (14)$$

onde η_{H_2} é o número de mol de hidrogênio produzido e η_S é o número de mol de substrato consumido.

O número de mol de hidrogênio produzido é calculado como:

$$\eta_{H_2} = \frac{V_{H_2} P}{RT} \quad (15)$$

onde V_{H_2} é o volume (L) de hidrogênio produzido, P é a pressão atmosférica (bar), R é a constante universal do gás (8,314 J.K⁻¹.mol) e T é a temperatura (K).

Rearranjando a Equação 14, temos:

$$Y_{H_2} = \left[\frac{\text{molH}_2}{\text{mols}} \right] = \frac{V_{H_2} P M_S}{RT \Delta C_S} \quad (16)$$

onde M_S é a massa do substrato e ΔC_S é a diferença na concentração do substrato ao longo de um tempo t.

Quando se realiza a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) ao longo de um período de tempo durante a operação da MEC, o rendimento de hidrogênio

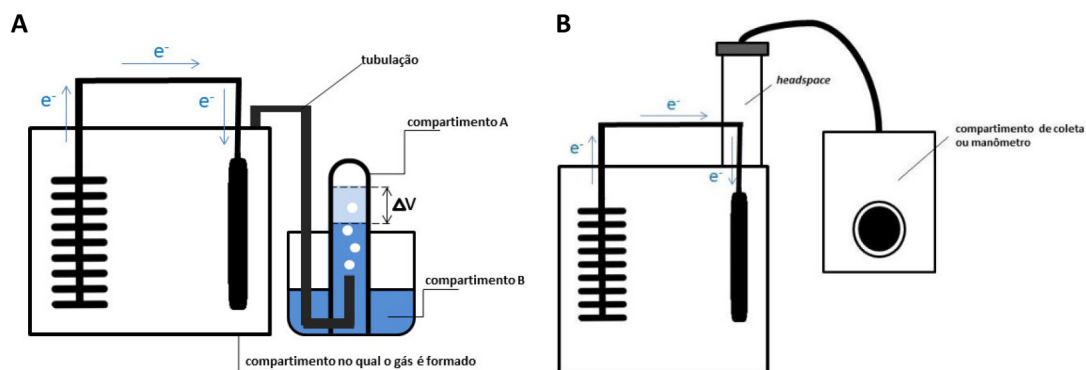


Figura 7. (A) representação do método de liberação contínua de gás baseado no deslocamento de água e (B) representação do método Owen (método intermitente). FONTE: Adaptada de Rani *et al.* (2022) & Pena *et al.* (2022)^{111,126}

com base na massa DQO pode ser dado como:

$$Y_{H_2} = \left[\frac{gH_2}{gDQO} \right] = \frac{V_{H_2} PM_{H_2}}{RT \Delta DQO} \quad (17)$$

A recuperação total de hidrogênio é dada como:

$$R_{H_2} = C_E R_{cat} \quad (18)$$

onde C_E é a eficiência coulômbica e R_{cat} é a recuperação catódica de hidrogênio.

Esses dois parâmetros podem ser calculados como:

$$C_E = \left(\frac{n_{CE}}{n_{th}} \right) \quad (19)$$

onde n_{th} é o número de mols de hidrogênio que podem ser teoricamente produzidos e $n_{CE} = C_p / (2F)$ é o número de mols de hidrogênio que podem ser produzidos a partir da corrente medida (C_p é o total de coulombs calculado pela integração da corrente ao longo do tempo, F é a constante de Faraday e 2 é o número de mol de elétrons por mol de hidrogênio).

Assim,

$$R_{cat} = \left(\frac{n_{H_2}}{n_{CE}} \right) \quad (20)$$

onde n_{H_2} é o número total de mols de H_2 produzidos.

3.1. Quantidade de H_2 produzido em MECs

Por fim, cabe ressaltarmos a quantidade de hidrogênio formado em reatores MEC. A Tabela 5 mostra uma síntese de alguns estudos empregando diferentes substratos e culturas puras ou mistas no ânodo, para geração de bio- H_2 no cátodo. A voltagem aplicada em sistemas MEC viabiliza muito a aplicação futura em escalas industriais, uma vez que, em comparação à voltagem aplicada em sistemas de hidrólise da água (1,2 a 2,0 V), temos uma economia de energia de aproximadamente 70%.

3.2. Outras aplicações das MECs

Nos últimos tempos as MECs vêm sendo investigadas para a formação de outros subprodutos de valor agregado. Após várias abordagens serem testadas para reduzir o desenvolvimento de CH_4 em MECs, as quais na sua

Tabela 5. Produção quantitativa de hidrogênio em MECs

Substrato	Cultura Microbiana/ Bioânodo	Tipo do Eletrodo		Produção de H_2	Voltagem Aplicada	Ref.
		Ânodo	Cátodo			
Acetato	Mista	FG	Pt	0,02 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,5 V	32
		FG	Ti	0,052 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,8 V	127
		TC	TC	0,53 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,6 V	128
		TC	TC	2,0 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,6 V	
		FB	E _{inox}	1,7 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,5 V	129
		BG	TC	0,0087 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,8 V	130
		GG	Pt	1,58 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	1,0 V	131
		FC	N/E	0,59 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹		
		FC	N/E	0,35 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,9 V	132
		FC	N/E	0,58 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹		
		FC	N/E	1,50 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹		
		FC	TC	4,3 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,6 V	56
		FG	Ni Foam	50 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	1,0 V	96
		BG	TC	1,99 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,6 V	133
Glicose	Mista	BG	TC	3,12 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,8 V	
		BG	TC	0,37 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,8 V	77
		BG	TC	0,83 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,5 V	77
		BG	TC	1,83 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,9 V	
Glicerol	Pura (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	FC	TC	0,25 m ³ H ₂ m ⁻³ dia ⁻¹	0,6 V	134
		FC	TC	0,46 L H ₂ dia ⁻¹	0,8 V	135
		FG	Pt	0,6 L H ₂ dia ⁻¹	0,5 V	77
	Mista	FC	Bio-C	1,7 L H ₂ dia ⁻¹	1,0 V	136

FG = Feltro de grafite | TC = Tecido de carbono | FC = Fibras de carbono | GG = Grânulos de grafite | BG = Buchas de grafite | E_{inox} = escova de aço inoxidável | Bio-C = Bio-cátodo | N/E = não especificado

maioria acabaram sendo exaustiva e ineficaz em termos energéticos,^{50,51,137-140} a produção de CH₄ através de MECs passou a ser estudada, uma vez que oferece vantagens quando comparada ao processo de digestão anaeróbica,^{139,140} refletindo na economia energética do processo.^{50,51,137,138}

Com os estudos acerca da possibilidade em se usar microrganismos como catalisadores em cátodos, surgiram vários novos caminhos para aplicações das MECs. Van Eerten-Jansen *et al.* (2013)¹⁴¹ e Park *et al.* (2018)¹⁴² apresentaram os primeiros estudos mostrando o processo de eletrorredução microbiana para formação de etanol (C₂H₅OH) usando biocátodos. Thygesen *et al.* (2010)¹⁴³ estimaram que aproximadamente 178 kg de C₂H₅OH e 20 kg de H₂ poderiam ser produzidos a partir de uma tonelada de palha. Porém, outros estudos⁴⁸ apontam para a coprodução de vários outros produtos concomitantes ao C₂H₅OH, e consequentemente baixos rendimento do mesmo ainda é um desafio nesta aplicação. Além disso, o mecanismo de formação do C₂H₅OH por via eletroquímica ainda não está claro, dificultando sua ampliação e reprodução de MEC na produção deste.^{141,142}

4. Perspectivas e Considerações Finais

Apesar do grande número de artigos publicados na última década sobre os avanços no desenvolvimento das MECs, as eficiências descritas ainda são muito baixas para competir com as tecnologias existentes para produção de hidrogênio.⁹⁵ Embora estudos para aplicação em larga escala tenham sido relatados recentemente, nos quais reatores com volume de 20-50 litros vêm sendo descrito na literatura,^{56,94,121,133,144,145} essa tecnologia ainda está longe de ser implementada em escala prática.

Estudos mais recentes mostram ainda que o desenvolvimento das MEC é multidisciplinar e colaborativo, sendo este, um pré-requisito para entender e superar as possíveis limitações e aumentar a produtividade desses sistemas. Entre as perspectivas apresentadas até o momento, há o relato do aumento na produção de hidrogênio pela diminuição na resistência interna com redução no espaçamento entre o ânodo e o cátodo, além de estudos sobre o efeito do uso de diferentes tampões na produção de hidrogênio e resistência à solução.^{33,66}

Os aspectos tecno-econômicos, como custos de material, cinética de reação, pureza do hidrogênio, etc., também são considerados do desenvolvimento das MECs e continuam sendo os principais desafios no desenvolvimento dos sistemas e tornar o processo economicamente viável.³³

Estudos sobre o controle dos meios de alimentação, da tensão para determinar o sucesso do processo também são primordiais. Normalmente, uma fonte de alimentação de corrente contínua (CC) é usada,³³ em escala de laboratório, o uso de potenciostatos como fonte de tensão de entrada para os sistemas vem sendo descrito na literatura.⁹⁵ A vantagem de usar o potenciostato como fonte de alimentação

é o controle do potencial, evitando flutuações durante a operação das MECs.³³

As MECs vêm se mostrando uma tecnologia versátil que oferece várias aplicações, além da produção de hidrogênio, que foi abordada nesta revisão. Usando diferentes potenciais definidos, alterando a comunidade microbiana ou modificando a arquitetura do sistema, as MECs podem ser recanalizadas para fornecer a aplicação desejada.^{21-24,26,33,43,118} O uso de biocátodos bacterianos também abrem novos caminhos para ampliar o escopo de aplicações para tecnologias baseadas em MEC.⁹⁵ Todos os estudos apresentados e muitos outros apontam que as diversas aplicações dos sistemas MECs indicam uma ampla gama de oportunidades para que essas tecnologias sejam comercializadas em um futuro próximo.^{3,66,114}

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) (Processos: 2014/50945-4, 2019/24916-0, 2021/010134-7 e 2022/04024-0), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (INCT 465571/2014-0).

Referências Bibliográficas

1. Silva, H. A.; Silva, M. S.; *Resumos do II Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, Natal, Brasil, 2015. [[Link](#)]
2. Escapa, A.; Gómez, X.; Tartakovsky, B.; Morán, A.; Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: Case study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18641. [[Crossref](#)]
3. Sürer, M. G.; Arat, H. T.; Advancements and current technologies on hydrogen fuel cell applications for marine vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 19865. [[Crossref](#)]
4. de 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* **2014**, *37*, 857. [[Crossref](#)]
5. Kim, J. P.; Kim, K. R.; Choi, S. P.; Han, S. J.; Kim, M. S.; Sim, S. J.; Repeated production of hydrogen by sulfate re-addition in sulfur deprived culture of *Chlamydomonas reinhardtii*. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13387. [[Crossref](#)]
6. Ran, C.; Zhang, F.; Sun, H.; Zhao, B.; Effect of culture medium on hydrogen production by sulfur-deprived marine green algae *Platymonas subcordiformis*. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **2009**, *14*, 835. [[Crossref](#)]
7. Kamalaskar, L. B.; Dhakephalkar, P. K.; Meher, K. K.; Ranade, D. R.; High biohydrogen yielding *Clostridium* sp. DMHC-

- 10 isolated from sludge of distillery waste treatment plant. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10639. [[Crossref](#)]
8. Tai, J.; Adav, S. S.; Su, A.; Lee, D. J.; Biological hydrogen production from phenol-containing wastewater using *Clostridium butyricum*. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13345. [[Crossref](#)]
 9. Skonieczny, M. T.; Yargeau, V.; Biohydrogen production from wastewater by *Clostridium beijerinckii*: Effect of pH and substrate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 3288. [[Crossref](#)]
 10. Beckers, L.; Hiligsmann, S.; Hamilton, C.; Thonart, P.; Fermentative hydrogen production by *Clostridium butyricum* CWBI1009 and *Citrobacter freundii* CWBI952 in pure and mixed cultures. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* **2010**, *14*. [[Link](#)]
 11. Mandal, B.; Nath, K.; Das, D.; Improvement of biohydrogen production under decreased partial pressure of H₂ by *Enterobacter cloacae*. *Biotechnology Letters* **2006**, *28*, 831. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 12. Jayasinghearachchi, H. S.; Sarma, P. M.; Singh, S.; Aginihotri, A.; Mandal, A. K.; Lal, B.; Fermentative hydrogen production by two novel strains of *Enterobacter aerogenes* HGN-2 and HT 34 isolated from sea buried crude oil pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7197. [[Crossref](#)]
 13. Ghosh, D.; Hallenbeck, P. C.; Fermentative hydrogen yields from different sugars by batch cultures of metabolically engineered *Escherichia coli* DJT135. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7979. [[Crossref](#)]
 14. Niu, K.; Zhang, X.; Tan, W. S.; Zhu, M. L.; Characteristics of fermentative hydrogen production with *Klebsiella pneumoniae* ECU-15 isolated from anaerobic sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 71. [[Crossref](#)]
 15. Reginatto, V.; Antônio, R. V.; Fermentative hydrogen production from agroindustrial lignocellulosic substrates. *Brazilian Journal of Microbiology* **2015**, *46*, 323. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 16. Chookaew, T.; Prasertsan, P.; Ren, Z. J.; Two-stage conversion of crude glycerol to energy using dark fermentation linked with microbial fuel cell or microbial electrolysis cell. *New Biotechnology* **2014**, *31*, 179. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 17. Fonseca, E. U.; Kim, K. Y.; Rossi, R.; Logan, B. E.; Improving microbial electrolysis stability using flow-through brush electrodes and monitoring anode potentials relative to thermodynamic minima. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 9514. [[Crossref](#)]
 18. Logan, B. E.; Call, D.; Cheng, S.; Hamelers, H. V. M.; Sleutels, T. H. J. A.; Jeremiassé, A. W.; Rozendal, R. A.; Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 8630. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 19. Zeppilli, M.; Villano, M.; Majone, M.; Microbial electrolysis cell to enhance energy recovery from wastewater treatment. *Chemical Engineering Transactions* **2015**, *43*, 2341. [[Crossref](#)]
 20. Kumar, P.; Kuppam, C.; *Bioelectrochemical Systems - Principles and Processes.*, 1a. ed, Springer: 2020. [[Link](#)]
 21. Kadier, A.; Simayi, Y.; Abdeshahian, P.; Azman, N. F.; Chandrasekhar, K.; Kalil, M. S.; A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal* **2016**, *55*, 427. [[Crossref](#)]
 22. Rabaey, K.; Rozendal, R. A.; Microbial electrosynthesis - Revisiting the electrical route for microbial production. *Nature Reviews Microbiology* **2010**, *8*, 706. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 23. Kadier, A.; Simayi, Y.; Kalil, M. S.; Abdeshahian, P.; Hamid, A. A.; A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renewable Energy* **2014**, *71*, 466. [[Crossref](#)]
 24. Lu, L.; Ren, Z. J.; Microbial electrolysis cells for waste biorefinery: A state of the art review. *Bioresource Technology* **2016**, *215*, 254. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 25. Nakagama, A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, **2017**. [[Link](#)]
 26. Khosravanipour Mostafazadeh, A.; Drogui, P.; Brar, S. K.; Tyagi, R. D.; Bihan, Y. le; Buelna, G.; Microbial electrosynthesis of solvents and alcoholic biofuels from nutrient waste: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5*, 940. [[Crossref](#)]
 27. Boshagh, F.; Rostami, K.; van Niel, E. W. J.; Application of kinetic models in dark fermentative hydrogen production—A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 21952. [[Crossref](#)]
 28. Mahmoud, R. H.; Gomaa, O. M.; Hassan, R. Y. A.; Bioelectrochemical frameworks governing microbial fuel cell performance: Technical bottlenecks and proposed solutions. *RSC Advances* **2022**, *12*, 5749. [[Crossref](#)]
 29. Radhika, D.; Shivakumar, A.; Kasai, D. R.; Koutavarapu, R.; Peera, S. G.; Microbial Electrolysis Cell as a Diverse Technology: Overview of Prospective Applications, Advancements, and Challenges. *Energies* **2022**, *15*, 2611. [[Crossref](#)]
 30. Logan, B. E.; Rossi, R.; Ragab, A.; Saikaly, P. E.; Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. *Nature Reviews Microbiology* **2019**, *17*, 307. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 31. Lawson, K.; Rossi, R.; Regan, J. M.; Logan, B. E.; Impact of cathodic electron acceptor on microbial fuel cell internal resistance. *Bioresource Technology* **2020**, *316*, 123919. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 32. Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Euverink, G. J. W.; Metz, S. J.; Buisman, C. J. N. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1632. [[Crossref](#)]
 33. Varanasi, J. L.; Veerubhotla, R.; Pandit, S.; Das, D.; Biohydrogen Production Using Microbial Electrolysis Cell: Recent Advances and Future Prospects; Mohan, S. V.; Varjani, S.; Pandey, A., eds.; *Microbial Electrochemical Technology - Sustainable Platform for Fuels, Chemicals and Remediation - Biomass, Biofuels and Biochemicals*. Elsevier, 2019, cap. 5.7. [[Crossref](#)]
 34. Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M.; *Eletroquímica Moderna 2A: Fundamentos de Eletrônica*. Ed. Nova York: Kluwer Academic, 2000.
 35. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Métodos eletroquímicos: fundamentos e aplicações.*, 2a. ed, 2001.

36. Zhang, Y.; *Tese de Doutorado*, Technical University of Denmark, **2012**. [[Link](#)]
37. Wang, K.; Sheng, Y.; Cao, H.; Yan, K.; Zhang, Y.; Impact of applied current on sulfate-rich wastewater treatment and microbial biodiversity in the cathode chamber of microbial electrolysis cell (MEC) reactor. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *307*, 150. [[Crossref](#)]
38. Zeng, K.; Zhang, D.; Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, *36*, 307. [[Crossref](#)]
39. Palhares, D. D. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, 2016. [[Link](#)]
40. Shen, R.; Liu, Z.; He, Y.; Zhang, Y.; Lu, J.; Zhu, Z.; Si, B.; Zhang, C.; Xing, X. H.; Microbial electrolysis cell to treat hydrothermal liquefied wastewater from cornstalk and recover hydrogen: Degradation of organic compounds and characterization of microbial community. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 4132. [[Crossref](#)]
41. Li, X.; Jin, X.; Zhao, N.; Angelidaki, I.; Zhang, Y.; Efficient treatment of aniline containing wastewater in bipolar membrane microbial electrolysis cell-Fenton system. *Water Research* **2017**, *119*, 67. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
42. Baek, G.; Rossi, R.; Logan, B. E.; Changes in electrode resistances and limiting currents as a function of microbial electrolysis cell reactor configurations. *Electrochimica Acta* **2021**, *388*, 138590. [[Crossref](#)]
43. Kadier, A.; Simayi, Y.; Abdeshahian, P.; Azman, N. F.; Chandrasekhar, K.; Kalil, M. S.; A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal* **2016**, *55*, 427. [[Crossref](#)]
44. Madram, A. R.; Fathollahi Zonouz, A.; Pouretedal, H. R.; Effect of temperature on kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-P-C cathodes in alkaline solution Article Information. *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell* **2014**, *4*, 215. [[Crossref](#)]
45. Sugnaux, M.; Happe, M.; Cachelin, C. P.; Gasperini, A.; Blatter, M.; Fischer, F.; Cathode deposits favor methane generation in microbial electrolysis cell. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *324*, 228. [[Crossref](#)]
46. Cheng, S.; Xing, D.; Call, D. F.; Logan, B. E.; Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 3953. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
47. Zhen, G.; Kobayashi, T.; Lu, X.; Xu, K.; Understanding methane bioelectrosynthesis from carbon dioxide in a two-chamber microbial electrolysis cells (MECs) containing a carbon biocathode. *Bioresource Technology* **2015**, *186*, 141. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
48. Hou, Y.; Zhang, R.; Luo, H.; Liu, G.; Kim, Y.; Yu, S.; Zeng, J.; Microbial electrolysis cell with spiral wound electrode for wastewater treatment and methane production. *Process Biochemistry* **2015**, *50*, 1103. [[Crossref](#)]
49. Xafenias, N.; Mapelli, V.; Performance and bacterial enrichment of bioelectrochemical systems during methane and acetate production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 21864. [[Crossref](#)]
50. Wang, Y.; Bao, Y.; Hu, Y.; Recent progress in improving the yield of microbially enhanced coalbed methane production. *Energy Reports* **2023**, *9*, 2810. [[Crossref](#)]
51. Ghaderikia, A.; Taskin, B.; Yilmazel, Y. D.; Start-up strategies of electromethanogenic reactors for methane production from cattle manure. *Waste Management* **2023**, *159*, 27. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
52. Lao, M.; Li, P.; Jiang, Y.; Pan, H.; Dou, S. X.; Sun, W.; From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **2022**, *98*, 107231. [[Crossref](#)]
53. Policastro, G.; Cesaro, A.; Fabbicino, M.; Photo-fermentative hydrogen production from cheese whey: Engineering of a mixed culture process in a semi-continuous, tubular photo-bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 21038. [[Crossref](#)]
54. Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Euverink, G. J. W.; Metz, S. J.; Buisman, C. J. N.; Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1632. [[Crossref](#)]
55. Xie, X.; Criddle, C.; Cui, Y.; Design and fabrication of bioelectrodes for microbial bioelectrochemical systems. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 3418. [[Crossref](#)]
56. Call, D.; Logan, B. E.; Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 3401. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
57. Liu, H.; Hu, H.; Chignell, J.; Fan, Y.; Microbial electrolysis: Novel technology for hydrogen production from biomass. *Biofuels* **2010**, *1*, 129. [[Crossref](#)]
58. Wrana, N.; Sparling, R.; Cicek, N.; Levin, D. B.; Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *Journal of Cleaner Production* **2010**, *18*, S105. [[Crossref](#)]
59. Cheng, S.; Logan, B. E.; Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *PNAS* **2007**, *104*, 18871. [[Crossref](#)]
60. Lalauette, E.; Thammannagowda, S.; Mohagheghi, A.; Maness, P. C.; Logan, B. E.; Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 6201. [[Crossref](#)]
61. Hu, H.; Fan, Y.; Liu, H.; Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *Water Research* **2008**, *42*, 4172. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
62. Logan, B. E.; Call, D.; Cheng, S.; Hamelers, H. V. M.; Sleutels, T. H. J. A.; Jeremiasse, A. W.; Rozendal, R. A.; Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 8630. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
63. Sleutels, T. H. J. A.; Ter Heijne, A.; Buisman, C. J. N.; Hamelers, H. V. M.; Bioelectrochemical systems: An outlook for practical applications. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1012. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
64. Greenman, J.; Mendis, B. A.; Gajda, I.; Ieropoulos, I. A.; Microbial fuel cell compared to a chemostat. *Chemosphere* **2022**, *296*, 133967. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
65. Gong, L.; Amirdehi, M. A.; Sonawane, J. M.; Jia, N.; Torres De Oliveira, L.; Greener, J.; A biomembrane grown in situ for

- improved microfluidic microbial fuel cell performance using a pure culture *Geobacter sulfurreducens* electroactive biofilm. *ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage*; 17 January 2022, Version 1. [\[Crossref\]](#)
66. Prathiba, S.; Kumar, P. S.; Vo, D. V. N.; Recent advancements in microbial fuel cells: A review on its electron transfer mechanisms, microbial community, types of substrates and design for bio-electrochemical treatment. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131856. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 67. Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P.; Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese. *Applied and Environmental Microbiology* **1988**, *54*, 6 [\[Crossref\]](#)
 68. Mancílio, L. B. K.; Ribeiro, G. A.; Lopes, E. M.; Kishi, L. T.; Martins-Santana, L.; de Siqueira, G. M. V.; Andrade, A. R.; Guazzaroni, M. E.; Reginatto, V.; Unusual microbial community and impact of iron and sulfate on microbial fuel cell ecology and performance. *Current Research in Biotechnology* **2020**, *2*, 64. [\[Crossref\]](#)
 69. Lovley, D. R.; Anaerobes into Heavy Metal: Dissimilatory Metal Reduction in Anoxic Environments. *Trends in Ecology & Evolution* **1993**, *8*, 213. [\[PubMed\]](#)
 70. Parameswaran, P.; Bry, T.; Popat, S. C.; Lusk, B. G.; Rittmann, B. E.; Torres, C. I.; Kinetic, electrochemical, and microscopic characterization of the thermophilic, anode-respiring bacterium *Thermincola ferriacetica*. *Environmental Science & Technology* **2013**, *47*, 4934. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 71. Dai, H.; Yang, H.; Liu, X.; Jian, X.; Liang, Z.; Electrochemical evaluation of nano-Mg(OH)₂/graphene as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cell. *Fuel* **2016**, *174*, 251. [\[Crossref\]](#)
 72. Lu, L.; Hou, D.; Fang, Y.; Huang, Y.; Ren, Z. J.; Nickel based catalysts for highly efficient H₂ evolution from wastewater in microbial electrolysis cells. *Electrochimica Acta* **2016**, *206*, 381. [\[Crossref\]](#)
 73. Yin, J.; Fan, Q.; Li, Y.; Cheng, F.; Zhou, P.; Xi, P.; Sun, S.; Ni-C-N Nanosheets as Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 14546. [\[Crossref\]](#)
 74. Moltó, N. U.; *Tese de Doutorado*, Universitat Autònoma de Barcelona, 2012. [\[Link\]](#)
 75. Wang, W.; Zhang, B.; He, Z.; Bioelectrochemical deposition of palladium nanoparticles as catalysts by *Shewanella oneidensis* MR-1 towards enhanced hydrogen production in microbial electrolysis cells. *Electrochimica Acta* **2019**, *318*, 794. [\[Crossref\]](#)
 76. Lu, S.; Tan, G.; Zhu, X.; H₂ Evolution Catalysts for Microbial Electrolysis Cells. *ACS Symposium Series* **2020**, *1342*, 27. [\[Crossref\]](#)
 77. Selembo, P. A.; Perez, J. M.; Lloyd, W. A.; Logan, B. E.; High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5373. [\[Crossref\]](#)
 78. Van Eerten-Jansen, M. C. A. A.; Heijne, A.; Buisman, C. J. N.; Hamelers, H. V. M.; Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: Long-term performance and perspectives. *International Journal of Energy Research* **2012**, *36*, 809. [\[Crossref\]](#)
 79. Kiely, P. D.; Cusick, R.; Call, D. F.; Selembo, P. A.; Regan, J. M.; Logan, B. E.; Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 388. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 80. Jeremiasse, A. W.; *Tese de Doutorado*, Wageningen University, 2011. [\[Link\]](#)
 81. Rossi, R.; Baek, G.; Logan, B. E.; Vapor-Fed Cathode Microbial Electrolysis Cells with Closely Spaced Electrodes Enables Greatly Improved Performance. *Environmental Science & Technology* **2022**, *56*, 1211. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 82. Yossan, S.; Xiao, L.; Prasertsan, P.; He, Z.; Hydrogen production in microbial electrolysis cells: Choice of catholyte. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 9619. [\[Crossref\]](#)
 83. Tang, Z. Q.; Liao, L. W.; Zheng, Y. L.; Kang, J.; Chen, Y. X.; Temperature effect on hydrogen evolution reaction at Au electrode. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2012**, *25*, 469. [\[Crossref\]](#)
 84. Agwamba, E. C.; Louis, H.; Isang, B. B.; Ogunwale, G. J.; Ikenyirimba, O. J.; Adeyinka, A. S.; Pristine fullerene (C₂₄) metals (Mo, Fe, Au) engineered nanostructured materials as an efficient electro-catalyst for hydrogen evolution reaction (HER): A density functional theory (DFT) study. *Materials Chemistry and Physics* **2023**, *297*, 127374. [\[Crossref\]](#)
 85. Huang, J.; Hao, M.; Mao, B.; Zheng, L.; Zhu, J.; Cao, M.; The Underlying Molecular Mechanism of Fence Engineering to Break the Activity–Stability Trade-Off in Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie - International Edition* **2022**, *61*, e202114899. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 86. Morales-Guio, C. G.; Stern, L. A.; Hu, X.; Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6555. [\[Crossref\]](#)
 87. Lao, M.; Li, P.; Jiang, Y.; Pan, H.; Dou, S. X.; Sun, W.; From fundamentals and theories to heterostructured electrocatalyst design: An in-depth understanding of alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* **2022**, *98*, 107231. [\[Crossref\]](#)
 88. Liu, J.; Wang, Z.; Kou, L.; Gu, Y.; Mechanism Exploration and Catalyst Design for Hydrogen Evolution Reaction Accelerated by Density Functional Theory Simulations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2023**, *11*, 467. [\[Crossref\]](#)
 89. Zhang, X. Y.; Xie, J. Y.; Ma, Y.; Dong, B.; Liu, C. G.; Chai, Y. M.; An overview of the active sites in transition metal electrocatalysts and their practical activity for hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 132312. [\[Crossref\]](#)
 90. Li, J.; Sun, J.; Li, Z.; Meng, X.; Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting in hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 29685. [\[Crossref\]](#)
 91. Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Rabaey, K.; Keller, J.; Buisman, C. J. N.; Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* **2008**, *26*, 450. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
 92. Jafary, T.; Daud, W. R. W.; Ghasemi, M.; Kim, B. H.; Carmona-Martínez, A. A.; Bakar, M. H. A.; Jahim, J. M.; Ismail, M.; A

- comprehensive study on development of a biocathode for cleaner production of hydrogen in a microbial electrolysis cell. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *164*, 1135. [[Crossref](#)]
93. HaoYu, E.; Cheng, S.; Scott, K.; Logan, B.; Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts. *Journal of Power Sources* **2007**, *171*, 275. [[Crossref](#)]
 94. Gil-Carrera, L.; Escapa, A.; Mehta, P.; Santoyo, G.; Guiot, S. R.; Morán, A.; Tartakovsky, B.; Microbial electrolysis cell scale-up for combined wastewater treatment and hydrogen production. *Bioresource Technology* **2013**, *130*, 584. [[Crossref](#)]
 95. Savla, N.; Guin, M.; Pandit, S.; Malik, H.; Khilari, S.; Mathuriya, A. S.; Gupta, P. K.; Thapa, B. Sen; Bobba, R.; Jung, S. P.; Recent advancements in the cathodic catalyst for the hydrogen evolution reaction in microbial electrolytic cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 15333. [[Crossref](#)]
 96. Jeremiasse, A. W.; Hamelers, H. V. M.; Saakes, M.; Buisman, C. J. N.; Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12716. [[Crossref](#)]
 97. Lu, L.; Ren, N.; Xing, D.; Logan, B. E.; Hydrogen production with effluent from an ethanol-H₂-coproducing fermentation reactor using a single-chamber microbial electrolysis cell. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *24*, 3055. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 98. Lu, L.; Xing, D.; Xie, T.; Ren, N.; Logan, B. E.; Hydrogen production from proteins via electrohydrogenesis in microbial electrolysis cells. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *25*, 2690. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 99. Gao, C.; Liu, L.; Yang, F.; Development of a novel proton exchange membrane-free integrated MFC system with electric membrane bioreactor and air contact oxidation bed for efficient and energy-saving wastewater treatment. *Bioresource Technology* **2017**, *238*, 472. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 100. Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Molenkamp, R. J.; Buisman, C. J. N.; Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research* **2007**, *41*, 1984. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 101. Guo, K.; PrévotEAU, A.; Rabaey, K.; A novel tubular microbial electrolysis cell for high-rate hydrogen production. *Journal of Power Sources* **2017**, *356*, 484. [[Crossref](#)]
 102. Park, S. G.; Chae, K. J.; Lee, M.; A sulfonated poly(arylene ether sulfone)/polyimide nanofiber composite proton exchange membrane for microbial electrolysis cell application under the coexistence of diverse competitive cations and protons. *Journal of Membrane Science* **2017**, *540*, 165. [[Crossref](#)]
 103. Nam, J. Y.; Tokash, J. C.; Logan, B. E.; Comparison of microbial electrolysis cells operated with added voltage or by setting the anode potential. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10550. [[Crossref](#)]
 104. Choi, M. J.; Yang, E.; Yu, H. W.; Kim, I. S.; Oh, S. E.; Chae, K. J.; Transition metal/carbon nanoparticle composite catalysts as platinum substitutes for bioelectrochemical hydrogen production using microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 2258. [[Crossref](#)]
 105. Jeremiasse, A. W.; Bergsma, J.; Kleijn, J. M.; Saakes, M.; Buisman, C. J. N.; Cohen Stuart, M.; Hamelers, H. V. M.; Performance of metal alloys as hydrogen evolution reaction catalysts in a microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10482. [[Crossref](#)]
 106. Selembo, P. A.; Merrill, M. D.; Logan, B. E.; Hydrogen production with nickel powder cathode catalysts in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 428. [[Crossref](#)]
 107. Hou, Y.; Zhang, B.; Wen, Z.; Cui, S.; Guo, X.; He, Z.; Chen, J.; A 3D hybrid of layered MoS₂/nitrogen-doped graphene nanosheet aerogels: An effective catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 13795. [[Crossref](#)]
 108. Harnisch, F.; Sievers, G.; Schröder, U.; Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *89*, 455. [[Crossref](#)]
 109. Zhang, B.; Wen, Z.; Ci, S.; Chen, J.; He, Z.; Nitrogen-doped activated carbon as a metal free catalyst for hydrogen production in microbial electrolysis cells. *RSC Advances* **2014**, *4*, 49161. [[Crossref](#)]
 110. Jeremiasse, A. W.; Hamelers, H. V. M.; Buisman, C. J. N.; Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode. *Bioelectrochemistry* **2010**, *78*, 39. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 111. Rani, G.; Banu, J. R.; Kumar, G.; Yogalakshmi, K. N.; Statistical optimization of operating parameters of microbial electrolysis cell treating dairy industry wastewater using quadratic model to enhance energy generation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 37401. [[Crossref](#)]
 112. Halfeld, G. G.; de Almeida, E. J. R.; Reginatto, V.; de Andrade, A. R.; Acclimatization of a microbial consortium into a stable biofilm to produce energy and 1,3-propanediol from glycerol in a microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 21241. [[Crossref](#)]
 113. de Almeida, E. J. R.; Halfeld, G. G.; Reginatto, V.; de Andrade, A. R.; Simultaneous energy generation, decolorization, and detoxification of the azo dye Procion Red MX-5B in a microbial fuel cell. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 106221. [[Crossref](#)]
 114. Baş, F.; Kaya, M. F.; 3D printed anode electrodes for microbial electrolysis cells. *Fuel* **2022**, *317*, 123560. [[Crossref](#)]
 115. Call, D. F.; Logan, B. E.; A method for high throughput bioelectrochemical research based on small scale microbial electrolysis cells. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *26*, 4526. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
 116. Zhang, C.; Yue, H.; Huang, Z.; Li, S.; Wu, G.; Xinbin Ma, X.; Gong, J.; Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO₂: Enhanced Metal-Support Interaction and Catalytic Stability. *Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, *1*, 161. [[Crossref](#)]
 117. Merrill, M. D.; Logan, B. E.; Electrolyte effects on hydrogen evolution and solution resistance in microbial electrolysis cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *191*, 203. [[Crossref](#)]
 118. Zhu, G.; Wu, T.; Jha, A. K.; Zou, R.; Liu, L.; Huang, X.; Liu, C.; Review of bio-hydrogen production and new application in the pollution control via microbial electrolysis cell. *Desalination and Water Treatment* **2014**, *52*, 5413. [[Crossref](#)]

119. Omid, H.; Sathasivan, A.; Optimal temperature for microbes in an acetate fed microbial electrolysis cell (MEC). *International Biodeterioration & Biodegradation* **2013**, *85*, 688. [[Crossref](#)]
120. Zhang, Y.; Angelidaki, I.; Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges. *Water Research* **2014**, *56*, 11. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
121. Borole, A. P.; Mielenz, J. R.; Estimating hydrogen production potential in biorefineries using microbial electrolysis cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 14787. [[Crossref](#)]
122. Shui, X.; Jiang, D.; Zhang, H.; Zhang, X.; Yang, J.; Lei, T.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Effect of light perturbation on the photo-fermentative hydrogen production of biomass from giant reed. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *351*, 131481. [[Crossref](#)]
123. Kadier, A.; Kalil, M. S.; Chandrasekhar, K.; Mohanakrishna, G.; Saratale, G. D.; Saratale, R. G.; Kumar, G.; Pugazhendhi, A.; Sivagurunathan, P.; Surpassing the current limitations of high purity H₂ production in microbial electrolysis cell (MECs): Strategies for inhibiting growth of methanogens. *Bioelectrochemistry* **2018**, *119*, 211. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
124. Chae, K. J.; Choi, M. J.; Kim, K. Y.; Ajayi, F. F.; Chang, I. S.; Kim, I. S.; Selective inhibition of methanogens for the improvement of biohydrogen production in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13379. [[Crossref](#)]
125. Clauwaert, P.; Verstraete, W.; Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2009**, *82*, 829. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
126. Sánchez-Peña, P.; Rodríguez, J.; Gabriel, D.; Baeza, J. A.; Guisasaola, A.; Baeza, M.; Graphene functionalization with metallic Pt nanoparticles: A path to cost-efficient H₂ production in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 15397. [[Crossref](#)]
127. Chae, K. J.; Choi, M. J.; Lee, J.; Ajayi, F. F.; Kim, I. S.; Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5184. [[Crossref](#)]
128. Hu, H.; Fan, Y.; Liu, H.; Hydrogen production in single-chamber tubular microbial electrolysis cells using non-precious-metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8535. [[Crossref](#)]
129. Call, D. F.; Merrill, M. D.; Logan, B. E.; High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 2179. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
130. Lee, H. S.; Torres, C. I.; Parameswaran, P.; Rittmann, B. E.; Fate of H₂ in an upflow single-chamber microbial electrolysis cell using a metal-catalyst-free cathode. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 7971. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
131. Xiao, L.; Wen, Z.; Ci, S.; Chen, J.; He, Z.; Carbon/iron-based nanorod catalysts for hydrogen production in microbial electrolysis cells. *Nano Energy* **2012**, *1*, 751. [[Crossref](#)]
132. Guo, K.; Tang, X.; Du, Z.; Li, H.; Hydrogen production from acetate in a cathode-on-top single-chamber microbial electrolysis cell with a mpor cathode. *Biochemical Engineering Journal* **2010**, *51*, 48. [[Crossref](#)]
133. Lee, H. S.; Rittmann, B. E.; Significance of biological hydrogen oxidation in a continuous single-chamber microbial electrolysis cell. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 948. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
134. Badia-Fabregat, M.; Rago, L.; Baeza, J. A.; Guisasaola, A.; Hydrogen production from crude glycerol in an alkaline microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 17204. [[Crossref](#)]
135. Nivedhan, K.; Ellentala, A.; Srivastava, N.; Raj, M. A. L. A.; Patil, J. H.; Hydrogen production from glycerol using microbial electrolysis cell. *International Journal of Research in Engineering and Technology* **2014**, *3*, 583. [[Link](#)]
136. Baeza, J. A.; Martínez-Miró, À.; Guerrero, J.; Ruiz, Y.; Guisasaola, A.; Bioelectrochemical hydrogen production from urban wastewater on a pilot scale. *Journal of Power Sources* **2017**, *356*, 500. [[Crossref](#)]
137. An, J.; Yun, S.; Wang, W.; Wang, K.; Ke, T.; Liu, J.; Liu, L.; Gao, Y.; Zhang, X.; Enhanced methane production in anaerobic co-digestion systems with modified black phosphorus. *Bioresource Technology* **2023**, *368*, 128311. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
138. Chen, Y.; Yang, D.; Liu, R.; Li, L.; Liu, H.; Dai, X.; Chen, Y.; Thermophilic anaerobic digestion of kitchen waste driven by microbial electrolysis cell (MEC): Digestion performances, anodic microorganisms distribution and current utilization efficiency. *Energy Conversion and Management* **2023**, *279*, 116747. [[Crossref](#)]
139. Villano, M.; Scardala, S.; Aulenta, F.; Majone, M.; Carbon and nitrogen removal and enhanced methane production in a microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology* **2013**, *130*, 366. [[Crossref](#)]
140. Villano, M.; Monaco, G.; Aulenta, F.; Majone, M.; Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 9467. [[Crossref](#)]
141. Van Eerten-Jansen, M. C. A. A.; Veldhoen, A. B.; Plugge, C. M.; Stams, A. J. M.; Buisman, C. J. N.; Heijne, A.; Microbial community analysis of a methane-producing biocathode in a bioelectrochemical system. *Archaea* **2013**, *2013*, ID 481784. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
142. Park, J.; Lee, B.; Tian, D.; Jun, H.; Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology* **2018**, *247*, 226. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
143. Thygesen, A.; Thomsen, A. B.; Possemiers, S.; Verstraete, W.; Integration of microbial electrolysis cells (MECs) in the biorefinery for production of ethanol, H₂ and phenolics. *Waste and Biomass Valorization* **2010**, *1*, 9. [[Crossref](#)]
144. Selemba, P. A.; Merrill, M. D.; Logan, B. E.; The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *190*, 271. [[Crossref](#)]
145. Hou, Y.; Luo, H.; Liu, G.; Zhang, R.; Li, J.; Fu, S.; Improved hydrogen production in the microbial electrolysis cell by inhibiting methanogenesis using ultraviolet irradiation. *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 10482. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]