



REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES RELACIONADAS À PRODUÇÃO DE BIO-HIDROGÊNIO POR INTEGRAÇÃO DAS ROTAS BIOLÓGICAS UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

**VICTOR SALOMÃO DOS SANTOS NÓBREGA; ANA KATERINE DE CARVALHO
LIMA LOBATO**

RESUMO

Este estudo aborda a produção de bio-hidrogênio a partir de biomassa lignocelulósica, destacando a importância dada às alternativas sustentáveis diante das emissões significativas de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis não-renováveis. Com mais de 40 bilhões de toneladas de CO₂ acumulados em 2021, o foco na transição para energias renováveis, incluindo o hidrogênio verde, é bem evidente atualmente, porém as rotas biológicas alternativas têm evidenciado bons resultados. O trabalho analisa 434 artigos publicados entre 2019 e 2023, utilizando palavras-chave específicas para selecionar 37 estudos relevantes. As principais rotas exploradas para a obtenção de bio-hidrogênio incluem fermentação escura (FE), célula de eletrólise microbiana (CEM) e foto-fermentação (FF), com ênfase na integração dessas técnicas. A FE destaca-se pela abordagem econômica, mas enfrenta desafios como baixo rendimento teórico. A FF, dependente da incidência de luz, mostra potencial, especialmente quando integrada com a FE. Os resultados revelam a escassez de estudos que explorem a integração de técnicas, indicando uma lacuna na pesquisa. Além disso, a análise de 34 patentes selecionadas para esse trabalho destaca a liderança de universidades chinesas e americanas, evidenciando a importância da colaboração academia-indústria. A produção de hidrogênio a partir de biomassa lignocelulósica surge como uma alternativa promissora para a descarbonização, mas são necessárias mais pesquisas, especialmente de trabalhos experimentais que explorem a integração de técnicas, para impulsionar a transição para fontes de energia mais limpas. Em conclusão, o estudo destaca a viabilidade econômica da fermentação escura, o potencial da foto-fermentação, especialmente quando integrada, e a necessidade de mais pesquisas para impulsionar a aplicação prática e a transição para fontes de energia mais limpas.

Palavras-chave: foto-fermentação; fermentação escura; célula de eletrólise microbiana, biomassa lignocelulósica.

1 INTRODUÇÃO

No último século, o crescimento industrial e populacional resultou em emissões significativas, com mais de 40 bilhões de toneladas de CO₂ acumulados até 2021, gases poluentes como CO₂, CH₄, NO_x, SO_x e outros, provenientes principalmente da queima de combustíveis não-renováveis, representam 93,75% dessa emissão (RITCHIE; ROSER; ROSADO, 2020). O impulso por alternativas sustentáveis no setor energético é evidente, com pesquisas e investimentos direcionados para o desenvolvimento de energias renováveis, incluindo solar, eólica, nuclear e hidrogênio verde, visando a transição energética. O

hidrogênio, com alto conteúdo energético (142 kJ/g), comparado ao gás natural (52 kJ/g), carvão (24 kJ/g) e etanol (29,6 kJ/g), oferecendo oportunidades para descarbonizar a indústria. Previsões indicam uma demanda significativa na indústria de refinamento de petróleo (47 Mt) e na indústria química (65 Mt) até 2030 (IEA, 2022; TIAN et al., 2019).

A obtenção de hidrogênio passa por novos esforços sustentáveis, explorando tecnologias como a eletrólise da água com energias renováveis (hidrogênio verde) e uso de biomassa (hidrogênio musgo) (ARAVINDAN; PRAVEEN, 2023). A produção de bio-hidrogênio a partir de biomassa lignocelulósica, centrada na fermentação de resíduos agroindustriais ricos em celulose (35-55%) e hemicelulose (20-40%), emerge como uma solução promissora para a descarbonização. Apesar de sua alta oferta no mercado, os resíduos agroindustriais demandam pré-tratamentos químicos, físico-químicos, físicos ou biológicos para fracionar o material lignocelulósico (SAHA; BHATTACHARYA; MUKHOPADHYAY, 2022; BHATIA; JAGTAP; BEDEKAR et al., 2021). O trabalho analisa estudos recentes sobre a produção de bio-hidrogênio, destacando tecnologias e resultados.

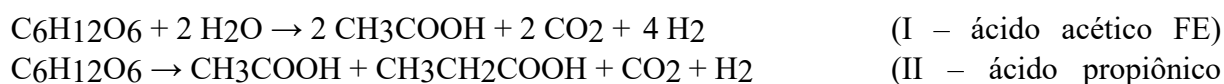
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo baseou-se na análise de 434 artigos publicados entre 2019 e 2023 nas plataformas Elsevier Science Direct, Elsevier SCOPUS, Periódicos CAPES e Google Scholar. Utilizando o esquema de palavras-chave: (integration OR "single stage" OR "two stage" OR sequential) AND "dark fermentation" AND "photofermentation" AND "microbial electrolysis cell" AND "biohydrogen" AND "lignocellulosic". Para a eleição dos artigos, a avaliação de títulos e resumos resultaram em 37 trabalhos para a discussão de resultados sobre a produção de bio-hidrogênio por meio da rota biológica, a partir de biomassa lignocelulósica. Além disso, 52 patentes registradas entre 2008 e 2023 foram avaliadas pelas plataformas EspaseNet e INPI, utilizando o esquema de códigos CPC (*Cooperative Patent Classification*) e palavras-chave: (C01B3/50 OR C12M1/107 OR C12M43/00 OR C12N1/22 OR C12P39/00 OR C12P2203/00 OR Y02E50/00 OR Y02E60/50 OR Y02W10/40 OR C01B3/02) AND ("biohydrogen" AND ("photofermentation" AND "dark fermentation" AND "microbial electrolysis cell")), realizando a análise de títulos e resumo, apenas 34 foram selecionadas para a discussão desse trabalho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

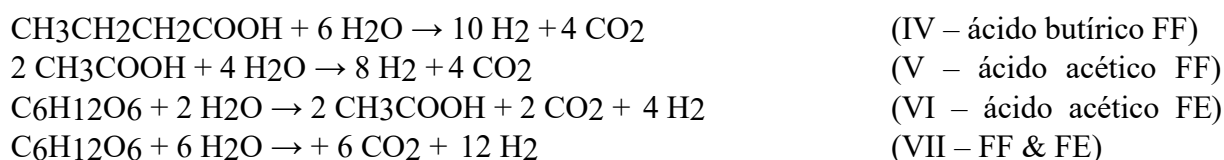
As principais rotas para a obtenção de bio-hidrogênio a partir de resíduos agroindustriais incluem a fermentação escura (FE), célula de eletrólise microbiana (CEM) e foto-fermentação (FF), sendo esta última dependente da incidência de luz. Estudos também destacam a integração entre FE e CEM, bem como FE e FF, com CEM e FF sendo menos exploradas (NABGAN et al., 2021).

A fermentação escura (FE) destaca-se por sua abordagem econômica, utilizando bactérias como *Clostridium spp.*, *Enterobacter spp.*, *Bacillus sp.* e *Thermoanaerobacterium spp.*, para produzir bio-hidrogênio a partir de substratos de baixo custo em biorreatores simples. No entanto, desvantagens incluem baixo rendimento teórico, abaixo do ideal de 4 mols para 1 mol de glicose (I), e a produção simultânea de ácidos graxos, que podem inibir a fermentação ao reduzir o pH (CHANDRAN; MOHAN, 2023; TIAN, 2019). O mecanismo central da FE envolve a conversão de hexoses em ácidos graxos de cadeia curta, consumidos pelas bactérias para gerar ânions, que são então convertidos em bio-hidrogênio pela enzima hidrogenase (FeFe, NiFe ou Fe), sendo a reação de conversão da hexose em ácido acético a mais representativa para o rendimento teórico de Bio-H₂ na FE (NABGAN et al., 2021).



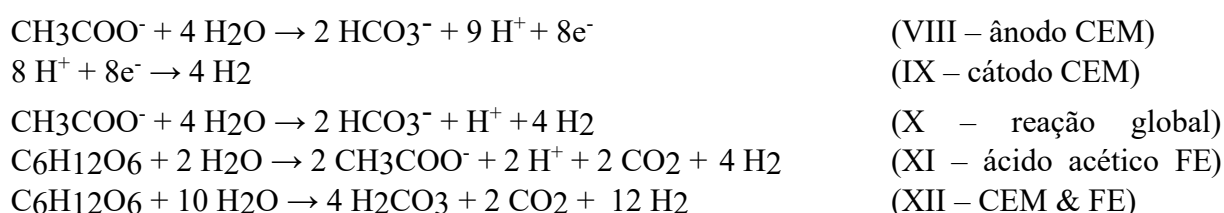


A foto-fermentação (FF) para a produção de bio-hidrogênio é estudada intensivamente, envolvendo bactérias roxas fotossintéticas não sulfonadas, como *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodobacter sulfidophilus*, *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodobacter sphaeroides* spp., *Rhodospirillum rubrum* e *Rhodopseudomonas palustris*, que preferem ácidos orgânicos de pequena cadeia para gerar bio-hidrogênio. O mecanismo central da FF inclui a conversão de elétrons derivados de ácidos graxos em bio-hidrogênio, mediada por enzimas como hidrogenase e nitrogenase. A integração potencial com a fermentação escura (FE) permite a acumulação de até 12 mol de Bio-H₂ (VII), mas o rendimento teórico mais alto é de 10 mol de Bio-H₂/mol de ácido butírico (IV). Estudos exploram a integração da FF com a FE, destacando esquemas de estágio duplo e único, sendo o primeiro mais complexo, mas permitindo o processamento de efluentes que contém compostos inibidores (íons amônio e furfural), enquanto o último, embora menos custoso, dificulta a manutenção e reduz o rendimento de bio-hidrogênio (CHANDRAN; MOHAN, 2023).



Na produção de bio-hidrogênio por fermentação anaeróbica, alguns fatores cruciais como a temperatura, preferencialmente em condição mesofílica (25–40°C), pH em torno de 5,5 e controle da pressão parcial do Bio-H₂, retirando o conteúdo gasoso para otimizar a produção, são críticos tanto na foto-fermentação (FF) quanto na fermentação escura (FE). O tempo de retenção hidráulica (TRH) favorável varia de 6 horas a 1 dia em sistemas contínuos, impactando a seletividade e o rendimento de bio-hidrogênio. Diversos tipos de reatores, como CSTR, AFBR, APBR, ASBR e UASBR, são explorados, sendo o de mistura (CSTR) o mais estudado. Na foto-fermentação (FF), além desses fatores, a luminosidade de fontes como LED, tungstênio, mercúrio e halogênio é crucial, com a luz solar sendo uma opção intermitente (CHANDRAN; MOHAN, 2023; NAGARAJAN et al., 2022; SINGH; DAS, 2019).

A técnica de células eletrolíticas microbianas, desenvolvida nos últimos anos, envolve microrganismos (de gênero *Shewanella*, *Pseudomonas*, *Geobacter*, *Desulfovibrio*, *Clostridium* e *Geothrix*) no ânodo que oxidam substratos, liberando elétrons e prótons (H⁺). Esses elétrons migram para o cátodo por corrente elétrica, enquanto os prótons e CO₂ se movem através da membrana. Com um diferencial de potencial de 0,2 a 0,8V, os prótons são reduzidos a H₂ (IX), destacando-se pela eficiência em relação à eletrólise da água (1,23V–3,5V). O rendimento teórico é de 4 mol de Bio-H₂ por mol de acetato (X), mas a integração com a fermentação escura pode ampliar a produção para até 12 mol de Bio-H₂ (XII) (NABGAN et al., 2021; SRIVASTAVA et al., 2024).



A técnica de células eletrolíticas microbianas (CEM) é influenciada por fatores como pH, reações indesejadas, eletrodos e substratos. Um pH neutro é preferível para evitar inibição em meio ácido, e bactérias acidófilas como *Firmicutes*, *Clostridium*, *Sporanaerobacter*, *Streptococcus* e *Syntrophomonas* podem ser empregadas, mesmo na fermentação escura (FE). A utilização de efluentes da FE como substrato requer diluições para evitar inibição pela alta concentração de matéria orgânica. Na integração com a FE, o uso dos efluentes pode conter bactérias *archaea*, reduzindo o rendimento ao converter Bio-H₂ em CH₄, especialmente em sistemas de célula única (SRIVASTAVA et al., 2024).

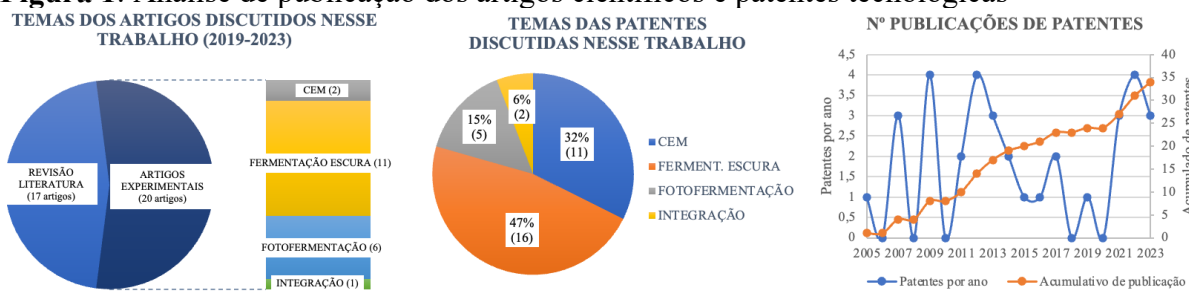
Pré-tratamentos e adição de inibidores (O₂, metil coenzima M redutase – MDR) podem mitigar esse efeito. Desafios com eletrodos incluem a necessidade de um diferencial de potencial específico da reação redox assim como o gerenciamento das perdas no metabolismo bacteriano e na transferência de massa entre o substrato e o eletrodo, sendo comum o uso de platina, molibdênio, níquel ou liga de aço inoxidável. Ânodos alternativos, como grafite e bio-ânodos, estão sendo estudados (SRIVASTAVA et al., 2024).

Um único estudo comparou a integração de foto-fermentação escura (FFE) com foto-fermentação (FF) e fermentação escura (FE) em um modelo de estágio único. O experimento utilizou um consórcio de bactérias (HAU-M1) para FF, composto por 27% de *Rhodospirillum rubrum*, 25% de *Rhodopseudomonas capsulata*, 28% de *Rhodopseudomonas palustris*, 9% de *Rhodobacter sphaeroides*, 11% de *Rhodobacter capsulatus* e *Enterobacter aerogenes* para FE. O substrato foi palhas de milho, com celulase Ctec2 para hidrólise enzimática simultânea. O modelo modificado de Gompertz foi utilizado para avaliar a cinética de produção de bio-hidrogênio (ZHANG et al., 2020).

Os resultados mostraram um acumulado de bio-hidrogênio de 90,13 mL/total de sólidos do substrato (TSS) para a integração, sendo menor que FF (141,42 mL/TSS) e maior que FE (36,08 mL/TSS). A fase lag teve o menor tempo na integração (4,33 h), comparado a FF (5,08 h) e FE (18,16 h), com uma taxa de produção de 3,05 mL/TSS.h, mais alta que FE (1,37 mL/TSS/h) e mais baixa que FF (6,21 mL/TSS/h). A disponibilidade do HAU-M1 durante a FF, suspenso no meio reacional, e sua imobilização na integração explicam o desempenho, apesar da complexidade do consórcio bacteriano, evidenciada pelo longo lag time, o pico de conteúdo de hidrogênio foi alcançado mais rápido na integração (0–12 h) do que na FF (24–36 h) (ZHANG et al., 2020).

A análise de patentes na produção de bio-hidrogênio a partir de biomassa pela via biológica oferece uma visão completa que conecta a pesquisa acadêmica com a aplicação prática. A figura 1 abaixo revela que, dos 20 estudos experimentais, apenas 1 explorou a integração de técnicas (FE e FF em um único estágio) nas rotas biológicas para o bio-hidrogênio, evidenciando oportunidades de estudos experimentais. Na mesma figura, a análise de 34 patentes desde 2005 destaca uma ascensão constante, com foco notável na fermentação escura, devido ao seu apelo custo-benefício. Universidades detêm 16 patentes, sendo de maioria chinesa e americana, indicando sua liderança em uma área tecnologicamente incipiente, porém promissora para a produção de hidrogênio de baixa emissão de carbono. O Brasil não aplicou patentes na área, mas há um registro no país, da Greenfield Speciality Alcohols Inc., relacionado à fermentação escura (FE), indicando lacunas e oportunidades no cenário de patentes.

Figura 1: Análise de publicação dos artigos científicos e patentes tecnológicas



A Figura 1 destaca que apenas duas patentes abordam a integração de técnicas, ambas relacionadas à foto-fermentação (FF) e fermentação escura (FE). A primeira patente (US2012107895A1) descreve um dispositivo de dois estágios (FFE) separados por uma membrana permeável aos efluentes da FE, direcionando para o segundo estágio onde ocorre a FF. O conteúdo gasoso ascendente (Bio-H₂ e CO₂) é extraído do dispositivo. A segunda patente (KR20120126237A) apresenta uma metodologia em dois estágios (FFE) utilizando a *Rhodobacter sphaeroides* KD131, resíduo alimentício como substrato e pH 5,5, resultando em um acumulativo de 5,8 mol Bio-H₂/mol glicose (METHOD, 2012; NAGAMANY *et al.*, 2012). Além disso, uma patente destacada adota um layout de separação com um reator de mistura (CSTR) para a FE, seguido pela extração do conteúdo gasoso ascendente e do primeiro efluente. Este primeiro efluente, contendo microrganismos, biomassa, ácidos graxos e álcoois, é levado para um segundo reator para possível FF, após um processo de decantação para remover material sólido, resultando em um segundo efluente concentrado em ácidos graxos e álcoois (MOHAMED, 2013).

O crescente consumo de combustíveis fósseis devido à Revolução Industrial, além de esgotar recursos limitados, apresenta desafios ambientais. Em resposta, há uma transição para fontes renováveis e aproveitamento de resíduos na produção sustentável de hidrogênio. Apesar de métodos biológicos, como a foto-fermentação, serem explorados, estudos destacam desafios econômicos, como os altos custos associados à produção de H₂ por bactérias fotossintéticas e fermentação de biomassa lignocelulósica (SHARMA *et al.*, 2020).

A viabilidade econômica dessas abordagens é crucial, com custos de produção variando. A comparação entre fermentação escura e foto-fermentação revela custos operacionais significativos, resultando em um custo de produção de H₂ projetado em 3,2 USD/kg, superior aos preços de mercado atuais. Ainda que métodos biológicos ofereçam benefícios ambientais, a pesquisa contínua é necessária para tornar essas tecnologias comercialmente viáveis e competitivas em comparação com abordagens tradicionais de produção de combustíveis (SHARMA *et al.*, 2020).

4 CONCLUSÃO

Em resumo, o estudo destaca a produção de bio-hidrogênio a partir de biomassa lignocelulósica como uma alternativa promissora para reduzir emissões de gases poluentes. Embora haja progresso na pesquisa, a integração de técnicas, como a combinação de fermentação escura e foto-fermentação, é subexplorada, sugerindo oportunidades para futuras pesquisas. Técnicas como fermentação escura, foto-fermentação e células eletrolíticas microbianas foram analisadas, com a fermentação escura mostrando viabilidade econômica e a foto-fermentação apresentando potencial, especialmente quando integrada. Comparando a fermentação escura e a foto-fermentação, projeta-se um custo de produção de H₂ em 3,2 USD/kg, exigindo pesquisa contínua para a competitividade comercial. A liderança em patentes está centrada em universidades chinesas e americanas, destacando a importância da colaboração academia-indústria. O estudo enfatiza a necessidade de mais pesquisas, especialmente na

integração de técnicas, e destaca a importância da aplicação prática para impulsionar a transição para fontes de energia mais limpas.

REFERÊNCIAS

ARAVINDAN, M.; PRAVEEN K. G. Hydrogen towards sustainable transition: A review of production, economic, environmental impact and scaling factors. **Results in Engineering**, 20, 101456, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2023.101456>

BHATIA, S. K.; JAGTAP, S. S.; BEDEKAR, A. A.; BHATIA, R. K.; RAJENDRAN, K.; PUGAZHENDHI, A.; RAO, C. V.; ATABANI, A. E.; KUMAR, G.; YANG, Y. H. Renewable biohydrogen production from lignocellulosic biomass using fermentation and integration of systems with other energy generation technologies. **Science of The Total Environment**, 765, 144429, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.144429>

CHANDRAN, E. M.; MOHAN, E. Sustainable biohydrogen production from lignocellulosic biomass sources — metabolic pathways, production enhancement, and challenges. **Environmental Science and Pollution Research**, 30:46, 30(46), 102129–102157, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S11356-023-29617-Z>

IEA, Global Hydrogen Review. **IEA**, Paris. 2022, Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>, License: CC BY 4.0

METHOD of Biohydrogen Production from Organic Waste KR20120126237A. Depósito: 11 maio 2011. Concessão: 21 nov. 2012. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/047511601/publication/KR20120126237A?q=pn%3DKR20120126237A>.

MOHAMED, HAFEZ HISHAM. **METHOD AND SYSTEM FOR ELECTRO-ASSISTED HYDROGEN PRODUCTION FROM ORGANIC MATERIAL** US2013217089A1. Depósito: 15 fev. 2013. Concessão: 22 ago. 2013. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/048982561/publication/US2013217089A1?q=pn%3DUS2013217089A1>.

NABGAN, W.; TUAN ABDULLAH, T. A.; NABGAN, B.; JALIL, A. A.; NORDIN, A. H.; UL-HAMID, A.; HASSAN, N. S.; HUSSAIN, I.; COELHO, A.; AMIN, A.; IKRAM, M. Catalytic biohydrogen production from organic waste materials: A literature review and bibliometric analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46(60), 30903–30925, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.04.100>

NAGAMANY, NIRMALAKHANDAN; SHUGUANG, DENG; GEOFFREY, SMITH. **Method and Apparatus for Membrane-Based, Two-Stage Gas Production from Solid Biomaterials** US2012107895A1. Depósito: 10 jan. 2012. Concessão: 3 maio 2012. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/045419076/publication/US2012107895A1?q=pn%3DUS2012107895A1>.

NAGARAJAN, S.; JONES, R. J.; ORAM, L.; MASSANET-NICOLAU, J.; GUWY, A. Intensification of Acidogenic Fermentation for the Production of Biohydrogen and Volatile

Fatty Acids—A Perspective. **Fermentation**, Vol. 8, Page 325, 8(7), 325, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/FERMENTATION8070325>

RITCHIE, H.; ROSER, M.; ROSADO, P. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. **Our World in Data**, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>

SAHA, R.; BHATTACHARYA, D.; MUKHOPADHYAY, M. Enhanced production of biohydrogen from lignocellulosic feedstocks using microorganisms: A comprehensive review. **Energy Conversion and Management**, X, 13, 100153, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2021.100153>

SHARMA, S.; BASU, S.; SHETTI, N. P.; AMINABHAVI, T. M. Waste-to-energy nexus for circular economy and environmental protection: Recent trends in hydrogen energy. **Science of The Total Environment**, 713, 136633, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.136633>

SINGH, V.; DAS, D. Potential of Hydrogen Production From Biomass. **Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation**, 123–164, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814251-6.00003-4>

SRIVASTAVA, P.; GARCÍA-QUISMONDO, E.; PALMA, J.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C. Coupling dark fermentation and microbial electrolysis cells for higher hydrogen yield: Technological competitiveness and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, 52, 223–239, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.04.293>

TIAN, H.; LI, J.; YAN, M.; TONG, Y. W.; WANG, C. H.; WANG, X. Organic waste to biohydrogen: A critical review from technological development and environmental impact analysis perspective. **Applied Energy**, 256, 113961, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2019.113961>

ZHANG, T.; JIANG, D.; ZHANG, H.; JING, Y.; TAHIR, N.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q. Comparative study on bio-hydrogen production from corn stover: Photo-fermentation, dark-fermentation and dark-photo co-fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45(6), 3807–3814, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.170>