



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102017017381-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102017017381-0

(22) Data do Depósito: 14/08/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 19/03/2019

(51) Classificação Internacional: C12P 3/00; C12R 1/00; C12N 1/22.

(54) Título: PRODUÇÃO DE BIOHIDROGÊNIO A PARTIR DOS RESÍDUOS DO AÇAÍ (SEMENTES E RÁQUILAS) EM REATORES ANAERÓBIOS EM BATELADA

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 24464109000148. Endereço: AV. LOURIVAL MELO MOTA, S/N, TABULEIRO DO MARTINS, MACEIÓ, AL, BRASIL(BR), 57072-970, Brasileira

(72) Inventor: EDUARDO LUCENA CAVALCANTE DE AMORIM; STEPHANE LIMA PEREIRA DE ANDRADE; ANTÔNIO CARLOS SILVA DOS SANTOS.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 14/08/2017, observadas as condições legais

Expedida em: 07/04/2026

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **“Produção de biohidrogênio a partir dos resíduos do açaí (sementes e ráquilas) em reatores anaeróbios em batelada”**

[001] Produzir hidrogênio a partir da utilização das sementes e ráquilas de açaí. A utilização dessa biomassa pré-hidrolisada presente em maior quantidade na região norte e nordeste do Brasil surge como alternativa para a produção de energia renovável e minimização de impactos ambientais gerados pelo seu descarte incorreto, e também do inóculo lodo de reator anaeróbio de estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE) utilizado nos reatores. O procedimento consiste em obtenção e preparo da biomassa antes de colocá-la nos reatores, utilização de pré-tratamentos alcalino (NaOH), pré-tratamento térmico do inóculo, incubação e cromatografia gasosa.

PROBLEMA QUE A INVENÇÃO SE PROPOE A RESOLVER

[002] A busca por fontes de energia para suprir as necessidades energéticas globais aumenta cada vez mais com o crescimento populacional, sendo um dos objetivos principais, diante desse cenário, a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis. Além disso, a preservação ambiental é um dos fatores que influenciam diretamente nessa busca, tendo em vista que os efeitos de combustíveis produzidos por fontes não renováveis causam um maior impacto ambiental. Neste sentido o estudo do uso da biomassa como fonte de energia limpa e renovável tem sido desenvolvido e aprimorado (HAN, W; LIU, D. N; SHI, Y. W; TANG, J. H; LI, Y. F; REN, N. Q. Biohydrogen production from food waste hydrolysate using continuous mixed immobilized sludge reactors. Bioresource Technology, Hangzhou, v.180, p. 54-58, 2015).

[003] A biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica proveniente de fontes vegetais ou animais que pode ser convertida em energia. São recursos renováveis, formados periodicamente, não tendo o tempo como um fator limitante à produção, como acontece com os combustíveis fósseis. Já a biomassa lignocelulósica consiste em resíduos agroindustriais e matéria orgânica gerados diretamente de fontes vegetais ou resultantes de seu processamento (ROSILLO-CALLE, F. e BEZZON, G, 2005, Uso da Biomassa

para Produção de Energia na Indústria Brasileira. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP).

[004] Na Terra o hidrogênio está quase que plenamente na forma de compostos, representando, aproximadamente 70 % da superfície do planeta, sendo considerado o elemento mais abundante do universo (DAS; VEZIROGLU, 2001). Sendo chamado de “ar inflamável”, o mesmo foi identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776 (RIFKIN, J. A economia do hidrogênio. São Paulo, M. Books, 2003). Além disso, sua capacidade de gerar apenas água em sua combustão e seu alto rendimento são características essenciais e devido a estas, ele apresenta-se com uma alternativa promissora para fonte de energia renovável. A obtenção de hidrogênio é bastante flexível, sendo assim, existem vários métodos neste sentido, dentre eles destacam-se os processos físicos ou químicos e também os biológicos (KUMAR, G; BAKONYI, P; PERIYASAMY, S; KIM, S. H; NEMESTÓTHY, N; BÉLAFI-BAKÓ, K. Lignocellulose biohydrogen: Practical challenges and recent progress. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Gyeongbuk, v.44, p. 728-737, 2015).

[005] Devido à possibilidade de utilização de fontes renováveis de energia, a obtenção por via microbiana vem ganhando bastante destaque, pois através desta ocorre o reaproveitamento de materiais residuais, tendo como consequência a diminuição da quantidade de subprodutos armazenados nas indústrias, evitando-se o descarte inadequado desses resíduos no meio ambiente. Para estes processos biológicos temos a fermentação anaeróbia e foto-fermentação, que ocasionam menos impactos ambientais e necessitam de menos energia para a produção do gás, o que diminui o custo do processo (CAMMAROTA, M, C; LEITÃO, V, S, F e SÁ, L, R, V. Hydrogen production by anaerobic fermentation - general aspects and possibility of using brazilian agro-industrial wastes. Rio de Janeiro, RJ 2013).

[006] A fermentação anaeróbia, no entanto, ainda apresenta vantagens em relação aos outros processos, dentre os aspectos mais importantes podemos destacar a simplicidade de execução, taxas mais altas de produção de

hidrogênio e a utilização de resíduos de baixo valor como matérias-primas. Os resíduos de biomassa lignocelulósica, são excelentes matérias primas que podem ser utilizadas com esta finalidade, principalmente por ser uma rica fonte de carbono, além disso, pelas altas quantidades que são geradas anualmente desse tipo de resíduo, estando por volta de 220 bilhões de toneladas (CUI, M; SHEN, J. Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation. Science Direct, Beijing, v.37, p. 1120-1124, 2012), mesmo produzindo através desse método baixas taxas de H₂, ocasionados pela dificuldade que as bactérias encontram de digerir a celulose presente na camada lignocelulósica, o que pode ser corrigido a partir da realização de pré-tratamento da biomassa antes da fermentação (BUNDHOO, M. A. Z; MOHEE, R; HASSAN, M.A. Effects of pre-treatment technologies on dark fermentative biohydrogen production: A review. Journal of Environmental Management, Réduit, v.157, p. 20-48, 2015). Assim, o processo de digestão anaeróbia apresenta-se como uma interessante opção de tratamento de efluentes, tanto no controle da poluição, quanto na possibilidade de recuperação de energia (SILES, J. A; BREKELMANS, M. A; MARTÍN, M. A, CHICA, A. F; MARTÍN, A. Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion. Bioresource Technology, v. 101, p. 9040-9048. 2010).

[007] Desta forma, o presente estudo visa avaliar a sacarificação dos resíduos do açai, utilizando o pré-tratamento alcalino, e a produção de hidrogênio através da fermentação natural em reatores anaeróbios em batelada a partir desses resíduos. Os mesmos são compostos de sementes e ráquilas, estando à utilização dos reatores anaeróbios diretamente ligada ao fato de apresentarem alta eficiência para a produção de hidrogênio e curto tempo de detenção.

CAMPO DE ATUAÇÃO

[008] A utilização do processo da digestão anaeróbia para produzir energia renovável a partir da biomassa verde (resíduos do açai) e tratar o efluente que

seria descartado de forma incorreta no meio ambiente, atua no campo da Engenharia Sanitária.

ESTADO DA TÉCNICA

[009] O açaí vem sendo comercializado nas grandes capitais brasileiras, nas mais diferentes formas (sorvetes, picolés, alimento energético, acompanhado de outras frutas e cereais, bebida energética, geléias, etc.). Em virtude da expansão comercial dessa bebida, muitos produtores brasileiros vêm mostrando interesse no seu cultivo em escala comercial, especialmente os das Regiões Norte e Nordeste, fazendo com que a quantidades de resíduos (caroço e fibras) aumente a cada dia (ROGEZ, H. Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDFPA, 2000. 313p; RODRIGUES, R.B., et al. Total Oxidant Scavenging Capacity of Euterpe oleraceae Mart. (Açaí) Seeds and Identification of Their Polyphenolic Compounds. Journal of Agriculture Food and Chemistry, v. 54, p. 4162–4167, 2006).

[010] Apesar de ser uma fonte de material lignocelulósico renovável, estes resíduos orgânicos representam, atualmente, um grave problema ambiental, tornando-se um grave problema para a administração pública relacionado à destinação final desse rejeito (ROGEZ, H. Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação. Belém: EDFPA, 2000. 313p; RODRIGUES, R.B., et al. Total Oxidant Scavenging Capacity of Euterpe oleraceae Mart. (Açaí) Seeds and Identification of Their Polyphenolic Compounds. Journal of Agriculture Food and Chemistry, v. 54, p. 4162–4167, 2006). No entanto, apesar desse fato importante, pouco se fala a respeito da utilização dos resíduos do açaí como fonte de carboidratos para a produção de hidrogênio.

[011] Seguem alguns trabalhos que estudaram o açaí para as mais diversas finalidades, no entanto, adotando metodologias diferentes das que foram utilizadas nessa pesquisa.

[012] PATENTE PI0901379-2 A-2: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO SACARÍDEA USANDO SEMENTES DE AÇAÍ E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL PELO USO DA SOLUÇÃO SACARÍDEA. TECH

CORPORATION CO, LTDA. NOMURA, M; NAKAMOTO, YOSHINORI. Depósito em 24/04/2009 e Publicação em 03/11/2010.

[013] Descreve um processo para a produção de uma solução sacarídea pelo uso de sementes de açaí que tenham sido convencionalmente dispostas como desperdício e para desenvolvem outro um processo para a produção de etanol pela fermentação da solução sacarídea.

[014] No entanto, esse trabalho não utiliza as ráquias, ou seja, ainda há o descarte desse rejeito que poderia ser também utilizado para a produção de energia renovável, além disso, utiliza enzimas para promover a sacarificação. Porém, sabe-se que os resíduos lignocelulósicos apresentam difícil degradação devido à presença da lignina, por isso, indica-se a utilização de pré-tratamentos químicos, como o alcalino, para otimizar esse processo.

[015] PI 0910088-1 A2: ELEMENTO FILTRANTE A BASE DE CAROÇO DE AÇAÍ, PARA FILTROS DECLORADORES DESTINADOS AO TRATAMENTO DA ÁGUA. G. C. DE LIMA, W.F. LIMA LTDA – ME. COSTA, LINDOMAR. Depósito em 11/12/2009 e Publicação em 17/01/2012.

[016] Trata-se da concepção de um novo elemento filtrante para utilização em filtros decloradores no tratamento de água, proporcionando uma melhoria em todos os parâmetros analisados, como a redução sobremaneira da turbidez da água, tornando-se uma opção simples, economicamente viável e ecologicamente correta, para solucionar o problema da qualidade da água potável, consumida principalmente pela população carente da Amazônia.

[017] Apesar desse trabalho também contribuir para a minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo descarte incorreto da semente do açaí, o mesmo não estuda a possibilidade de utilização dessa biomassa lignocelulósica como fonte de carboidratos para que os microrganismos possam realizar a degradação da matéria orgânica, e conseqüentemente, produzir energia renovável.

[018] PI 1002362-3 A2: BIO-MASSA DE CAROÇO DE AÇAÍ E O PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO. GEERT JAN CARL ALFRED PASCAL BORG. BORG, G.J.C.A. Depósito em 31/03/2010 e Publicação em 11/02/2014.

[019] Utiliza uma nova fonte de energia, através do processo de transformação do caroço de açaí em biocombustível, possibilitando a reutilização de um resíduo que atualmente é descartado como lixo, transformando o mesmo em um produto com valor agregado; servindo como fonte de energia renovável e ambientalmente correto, haja vista que, além de eliminar o lixo que hoje é descartado na natureza, possibilita também a substituição por outros combustíveis que não são ecologicamente corretos.

[020] Para a utilização do caroço do açaí como biocombustível nesse trabalho, foi necessário controlar a umidade dessa biomassa lignocelulósica através da utilização de uma Moega alimentadora. Além disso, são necessários outros equipamentos como: secador rotativo de três estágios e fornalha, sem citar a faixa de temperatura inicial próxima aos 700°C, o que torna o processo de secagem complexo quando comparado ao método utilizado na presente patente, que operou com temperaturas na faixa do 35°C e com estufas trabalhando a 50°C apenas por trinta horas, entre outras facilidades de operação, como a utilização dos reatores anaeróbios em batelada.

DESCRIÇÃO DA ABORDAGEM DO PROBLEMA TÉCNICO

Problema	Soluções
Resíduos líquidos	Tratamento de dejetos líquidos e geração de produtos com valor agregado (biogás e biofertilizante)
Método construtivo	Simplicidade e materiais de baixo custo.
Operação	Simplicidade operacional, sem necessidade de mão de obra especializada; Baixo custo operacional, caracteriza-se por ser uma energia explorada a baixo custo, com tecnologia simples;
Impacto social	Reduz a demanda por combustíveis fósseis para a produção de energia elétrica;

	Valoriza financeiramente os resíduos do açaí (sementes e ráquillas) que serão produzidos cada vez em maior quantidade devido à expansão comercial dos frutos desse produto.
Impactos ambientais	Diminui o descarte incorreto do lodo de ETE (que possui alto poder de degradação ambiental); Utiliza um recurso renovável (biomassa lignocelulósica) como fonte para a produção da energia limpa; Reduz os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis para gerar energia.
Economia	Reduz o custo com energia elétrica

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[021] Figura 1- Procedimento experimental - Reatores Brutos.

[022] Figura 2- Procedimento experimental - Reatores com pré-tratamento alcalino.

[023] Figura 3- Produção acumulada de hidrogênio no reator R50S50.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA

[024] Para iniciar o processo da produção de hidrogênio utilizando reatores anaeróbios em batelada, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Coleta, secagem e trituração da biomassa lignocelulósica (resíduos do açaí);
- Coleta e pré-tratamento térmico do lodo de ETE;
- Preparo da solução alcalina utilizada para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (0,5% (v/v) de NaOH);
- Correção do pH inicial do afluente para 7,0;
- Caracterização do afluente;

- Borbulhamento de Nitrogênio nos reatores;
- Incubação no shaker com agitação de 120 rpm e temperatura em volta de 35 ± 1 °C;
- Cromatografia gasosa;
- Caracterização do efluente.

Preparo da biomassa lignocelulósica e pré-tratamento

[025] Os procedimentos de caracterização da biomassa lignocelulósica iniciaram-se com a desidratação, desta forma os resíduos foram colocados em estufa, a uma temperatura de 50°C. Acompanhando-se a variação de massa através de uma balança analítica. Notou-se que após 30 horas a mesma não possuía variação, desta forma triturou-se a massa seca em um liquidificador. Triturou-se os resíduos até que os mesmos obtivessem um aspecto de pó. A trituração foi realizada para facilitar a assimilação destas pelos microrganismos.

[026] A proporção de resíduo utilizada nos reatores foi de 1g de resíduo seco para 20 mL de solução aquosa. Para os reatores contendo as misturas com pré-tratamento alcalino foi realizado aquecimento, após cerca de 30 min, fez-se um ajuste no pH inicial da mistura dos reatores para 7,0 utilizando diluições de HCl. É importante citar que o pré-tratamento de resíduos de biomassa verde utilizando base (NaOH) é um dos métodos mais eficazes para aumentar o rendimento de hidrogênio, o que justificou a escolha do mesmo para o desenvolvimento do presente trabalho (CUI, M; SHEN, J. Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation. Science Direct, Beijing, v.37, p. 1120-1124, 2012).

Inóculo e pré-tratamento

[027] Como inóculo, utilizou-se o lodo de reatores UASB coletado em uma estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE). Foi realizado um pré-tratamento selecionado devido à sua eficiência já demonstrada em estudos anteriores (SHARMA, Y; LI, B. Optimizing hydrogen production from organic

wastewater treatment in batch reactors through experimental and kinetic analysis. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, Storrs, v. 34, p. 6171- 6180, 2009). O pré-tratamento térmico foi feito da seguinte forma: colocou-se o inóculo em um aquecedor até que a temperatura de 90°C fosse atingida, quando a temperatura foi alcançada manteve-se por 15 min, e em seguida resfriou-se o inóculo até uma temperatura de 25°C, eliminando dessa maneira, a atividade dos microrganismos metanogênicos (MAINTINGUER, S. I; FERNANDES, B. S; DUARTE, I. C. S; SAAVEDRA, N. K; ADORNO, M. A. T; VARESCHE, M. B. A. Fermentative hydrogen production with xylose by *Clostridium* and *Klebsiella* species in anaerobic batch reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, São Carlos, v. 36, p. 13508-13517, 2011).

Temperatura

[028] Todos os reatores utilizados para o processo de produção de hidrogênio foram mantidos sob condições mesofílicas na faixa de 35°C através da utilização de uma incubadora shaker, sendo a temperatura adotada devido a seu efeito positivo na produção de hidrogênio (SHARMA, Y; LI, B. Optimizing hydrogen production from organic wastewater treatment in batch reactors through experimental and kinetic analysis. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, Storrs, v. 34, p. 6171- 6180, 2009). A temperatura age na produção de hidrogênio por estar associada com a atividade microbiana e com a solubilidade do hidrogênio na fase aquosa (FERNANDES, B.S. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo. 2008. 116 f. Tese (Doutorado em engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008). A maior parte dos estudos sobre a influência da temperatura na produção de hidrogênio indicam a faixa mesofílica (de 30 a 40 °C) como a melhor faixa (REIS, C.M. Efeito da velocidade ascensional na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010).

Mistura reacional sem pré-tratamento básico - Reatores Brutos

[029] Foram misturados, em cada reator (volume total de 500 mL), 12,5g de biomassa verde (resíduos de açaí nas composições mássicas adotadas para cada reator), 225 mL de água destilada e 25 mL de inóculo (lodo de ETE). Em seguida, foi feita a caracterização das misturas reacionais a partir de análises físico-químicas. Na pode Figura 1 ser visto o fluxograma simplificado do procedimento experimental para os reatores com mistura reacional sem o pré-tratamento alcalino (reatores brutos).

Mistura reacional com pré-tratamento alcalino - Produção de Hidrogênio

[030] Como as análises foram feitas em duplicata, foram necessários 10 reatores (500 mL) para a realização desse estudo. Foram misturados em cada reator 12,5g de biomassa verde (resíduos de açaí nas composições mássicas adotadas para cada reator), 225 mL de NaOH diluídos em solução aquosa com concentração de 0,5% v/v e 25 mL de inóculo (lodo de ETE). Após a mistura, fez-se o aquecimento das misturas reacionais afim de se obter uma melhora na sacarificação.

[031] O volume ocupado pela mistura foi equivalente a 50% do volume total do recipiente, sendo este valor adotado por ser um volume de segurança utilizado em outros trabalhos, permitindo o armazenamento do gás formado (CUI, M; SHEN, J. Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation. Science Direct, Beijing, v.37, p. 1120-1124, 2012). Além disso, o experimento foi realizado em batelada devido ao maior controle e facilidade de operação (WANG. J; WAN, W. Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. International journal of hydrogen energy, Beijing, n. 34, p. 799-811, 2009) Após o aquecimento, os pH das misturas foram ajustados para 7,0 com a adição de HCl .

[032] Com o auxílio de uma rolha de borracha de butila e lacre de plástico, os reatores foram hermeticamente fechados. A anaerobiose foi estabelecida pela substituição de todo o ar atmosférico presente no *headspace* dos frascos por nitrogênio, procedimento este realizado através do borbulhamento do gás, em seguida foi realizada a etapa da cromatografia dos reatores com a utilização de uma seringa de vidro de 100µL e um cromatógrafo gasoso. O fluxograma

simplificado do procedimento experimental para os reatores contendo mistura com pré-tratamento alcalino está descrito na Figura 2.

Análises físico-químicas

[033] A Tabela 1 apresenta as análises laboratoriais que foram realizadas no decorrer do trabalho para o controle operacional dos reatores utilizados e as respectivas metodologias que foram adotadas para execução das mesmas. Vale ressaltar que a caracterização das amostras foi realizada antes e depois da aplicação dos pré-tratamentos, com exceção do volume de hidrogênio produzido que foi acompanhado diariamente enquanto estava sendo realizada a cromatografia gasosa.

Tabela 1- Ensaios de caracterização realizados para o controle operacional dos reatores

Análise	Metodologia	Frequência
pH DQO Sólidos (sólidos totais – ST, sólidos suspensos totais – SST, sólidos suspensos voláteis – SSV)	APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).	Inicial e Final
Hidrogênio	Medidor MilliGascounter (Ritter) Cromatografia gasosa (MODELO)	2xdia
Ácidos Orgânicos Voláteis e Alcoóis	Cromatografia gasosa (MODELO)	Final
Carboidratos	Dubois <i>et al.</i> (1956)	Inicial e Final

Fonte: Silva (2014)

Método analítico

[034] Os componentes do biogás coletados no headspace dos reatores em batelada, CH₄ e também o H₂, foram determinados através da utilização de um cromatógrafo de gás, equipamento esse que possui um detector de condutividade térmica e uma coluna (Supelco Carboxen 1010 Plot) com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm. Para realizar o processo, é

necessário injetar amostras gasosas coletadas no headspace dos reatores utilizando uma seringa de vidro, na coluna cromatográfica.

[035] O Argônio foi utilizado como o gás de transporte a uma taxa de fluxo de 30 mL / min (MAINTINGUER, S. I; FERNANDES, B. S; DUARTE, I. C. S; SAAVEDRA, N. K; ADORNO, M. A. T; VARESCHE, M. B. A. Fermentative hydrogen production with xylose by Clostridium and Klebsiella species in anaerobic batch reactors. International Journal of Hydrogen Energy, São Carlos, v. 36, p. 13508-13517, 2011). Em cada intervalo, o volume total de produção de biogás foi medido por um método de deslocamento de êmbolo usando uma seringa de vidro de 100 µL. O volume acumulado de hidrogênio foi calculado pela Equação 1:

EQUAÇÃO 1:

$$VH,i = VH,i - 1 + CH,i(VG,i - VG,i - 1) + VH,0(CH,i - CH,i - 1) \quad (1)$$

[036] Onde,

[037] VH,i = volume de hidrogênio acumulado no tempo atual;

[038] $VH,i-1$ = volume de hidrogênio acumulado no tempo anterior;

[039] CH,i = volume de hidrogênio acumulado no headspace do recipiente no tempo atual;

[040] $CH,i-1$ = volume de hidrogênio acumulado no headspace do recipiente no tempo anterior;

[041] VG,i = volume total de biogás no tempo atual;

[042] $VG,i-1$ = volume total de biogás no tempo anterior;

[043] $VH,0$ =volume de hidrogênio acumulado no tempo inicial.

[044] A cromatografia foi realizada durante aproximadamente cinco dias para cada etapa do experimento (totalizando aproximadamente cem horas), sendo

que foram injetadas amostras do gás duas vezes por dia devido ao rápido consumo da biomassa e consequentemente, rápida produção do H₂.

[045] Para que pudessem ser comparados os resultados obtidos das produções de hidrogênio dos reatores durante o experimento, foram calculadas as produções específicas de hidrogênio de cada reator. Essa produção é calculada utilizando-se a Equação 2 e tem o intuito de fornecer a capacidade que uma determinada comunidade microbológica apresenta para converter o substrato em gás, nesse caso, o hidrogênio.

EQUAÇÃO2:

$$PEH = \frac{mLH_2}{gSSVh} \quad (2)$$

[046] Onde:

[047] PEH= Produção específica (mLH₂/gSSVh)

[048] mLH₂/h = Taxa máxima de produção de H₂ por hora

[049] gSSV = Quantidade inicial de biomassa presente nos reatores em grama

Modelo não-linear de Gompertz

[050] Os valores de produção de hidrogênio (H₂) foram ajustados com modelo de regressão não-linear, que neste estudo foi representado pela função sigmoideal de Gompertz, sendo esta função adotada por melhor se ajustar aos dados experimentais (LAY, J. Y; LI, Y. Y; NOIKE, T. Developments of bacterial population and methanogenic activity in a laboratory-scale landfill bioreactor. Water Research, v. 32, n. 12, p. 3673-3679, 1998) - Equação 3. Após a composição da média, os valores de produção de hidrogênio (H₂) foram ajustados, assim, a máxima produção de hidrogênio foi estimada através do ponto de inflexão – ponto no qual ocorre a taxa máxima de variação da função – do modelo de regressão não-linear ajustado aos dados observados.

[051] O Modelo de Gompertz expressa por:

EQUAÇÃO3:

$$y = ae^{-e^{(-k(x-x_c))}} \quad (3)$$

[052] Sendo,

[053] a = Potencial de produção de hidrogênio (mmol);

[054] k = Taxa máxima de produção de hidrogênio (mmol/h);

[055] x = período da fase log (dias) e

[056] e = 2.718281828

RESULTADOS OBTIDOS

Efeito do pré-tratamento básico (NaOH) na sacarificação dos resíduos do açaí

[057] Foi analisado o efeito do pré-tratamento alcalino, utilizando-se como reagente hidróxido de sódio (NaOH) 0,5% v/v, na sacarificação das sementes e ráquillas, bem como das misturas desses resíduos nas composições adotadas.

[058] Todos os reatores com mistura reacional com pré-tratamento alcalino, quando comparados aos seus reatores brutos com mistura sem o pré-tratamento alcalino, apresentaram um aumento considerável na concentração de carboidratos disponíveis para o meio, ou seja, obtiveram uma boa conversão da biomassa lignocelulósica em açúcares solúveis.

[059] A partir dos dados obtidos foi possível calcular a eficiência de sacarificação das misturas de cada reator. Foi observado que no reator R25S75, contendo mistura reacional com composição percentual mássica de 25% ráquillas e 75% sementes, houve uma melhora de 87,99% na eficiência da sacarificação quando comparado ao valor obtido no seu reator bruto.

[060] Com isso, foi possível concluir que a utilização do pré-tratamento alcalino foi bastante eficiente, sendo superior ao valor obtido no experimento de ANDRADE, S. L.P. Produção de hidrogênio a partir da "*nopalea cochenillifera*" (palma forrageira) em reatores anaeróbios em batelada. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017, que obteve uma eficiência de sacarificação de 51,64% utilizando o mesmo pré-tratamento, porém tendo como fonte de carboidratos a palma forrageira.

[061] Em relação às eficiências na remoção de glicose, variaram entre 62,79% e 77,08%. Sendo esses resultados obtidos favoráveis, indicando que os microrganismos consumiram os carboidratos utilizando-os como fonte de energia para a possível produção do hidrogênio, implicando numa diminuição dos impactos gerados por esse tipo de resíduo ao serem descartados de forma incorreta no meio ambiente.

[062] Considerando-se a degradação dos açúcares redutores totais presentes nesses resíduos, as misturas reacionais contidas nos reatores R25S75 foram as que apresentaram melhor resultado para remoção de glicose tendo uma eficiência de 77,08%. Esse resultado está de acordo com os estudos realizados por INFANTES, D; CAMPO, A. G; VILLASEÑOR, J; FERNÁNDEZ, F. J. Influence of pH, temperature and volatile fatty acids on hydrogen production by acidogenic fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, Ciudad Real, v.36, p. 15595-15601, 2011, que testaram uma faixa de variação de pH entre 4 e 6, e concluíram que valores de pH mais próximos a 6,0 aumentam a taxa de fermentação e, conseqüentemente, a eficiência da remoção de carboidratos.

[063] Percebe-se então, que houve um consumo maior da glicose presente no efluente por parte dos microrganismos, que pode ter ocorrido tanto para o seu crescimento como para promover a produção de hidrogênio. Todos os valores das eficiências de remoção (acima de 56%) estão de acordo com dados obtidos por CHEN, W.H; SUNG, S; CHEN, S.Y. Biological hydrogen production in an anaerobic sequencing batch reactor: pH and cyclic duration effects. International Journal of Hydrogen Energy, Ilan, v.34, p. 227-234, 2009, para valores de pH entre 5,5 e 6,7.

Efeito das composições mássicas dos resíduos na produção de hidrogênio

[064] Foi realizada uma análise da eficiência dos resíduos empregados para produção de hidrogênio, para determinar o melhor resíduo utilizado e a melhor composição da mistura dessas biomassas.

[065] A produção específica de cada reator foi também calculada, constatando-se que o experimento obteve o melhor resultado a partir da mistura contendo

50% de semente e 50% de ráquillas (reator R50S50), que alcançou 310,80 mLH₂/gSSVh (Figura 3), sendo esse valor aproximadamente 155% maior que o segundo melhor resultado obtido no reator R75S25.

[066] Uma possível justificativa para este resultado está no processo de sacarificação, onde verificou-se que a mistura contida no reator R50S50 apresentou o menor resultado, dessa maneira, a produção de hidrogênio pode ter sido inibida nos reatores com mais alta eficiência de sacarificação das misturas: R100S0, R75S25, R25S75 e R0S100, devido à formação dos inibidores de fermentação (SIQUEIRA, M. R; REGINATTO, V. Inhibition of fermentative H₂ production by hydrolysis by products of lignocellulosic substrates. *Renewable Energy*, Ribeirão Preto, v. 80, p. 109-116, 2015).

[067] Através dos resultados obtidos no presente trabalho é possível afirmar que a utilização dos resíduos separadamente, para a produção de hidrogênio, possui um rendimento muito inferior, se comparado à utilização da mistura desses numa composição percentual de 50% de cada biomassa.

[068] Além disso, nos reatores com menor eficiência na produção de hidrogênio, a mistura reacional atingiu sua taxa máxima de produção em um dia, desta forma a maior parte dos açúcares restantes no meio foram consumidos pelos microrganismos para promover seu próprio desenvolvimento e que uma boa sacarificação não acarreta necessariamente uma boa eficiência para produção de hidrogênio, pois pode haver a formação de substâncias inibidoras que consomem o hidrogênio produzido.

[069] Vale ressaltar que o resultado obtido neste experimento foi superior à de outros trabalhos realizados com objetivo de produção de hidrogênio a partir da biomassa lignocelulósica. Como exemplo, cita-se o resultado de ZHANG, M-L; FAN, Y-T; XING, Y; PAN, C-M; ZHANG, G-S; LAY, J-J. Enhanced biohydrogen production from cornstalkwastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures. **Biomass e Bioenergy**, Zhengzhou, v. 31, p. 250-254, 2007, que ao realizarem o pré- tratamento ácido a 2% (v/v) utilizando o milho como substrato e inóculo de vaca, alcançaram uma produção específica de hidrogênio

igual a 149,69 mLH₂/gSSVh, e o trabalho desenvolvido por ANDRADE, S. L. P. Produção de hidrogênio a partir da "*nopalea cochenillifera*" (palma forrageira) em reatores anaeróbios em batelada. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017, tendo obtido uma produção específica igual a 286,32 mLH₂/gSSVh ao utilizar como substrato a palma forrageira e tratamento básico a 0,5% v/v e inóculo de suíno.

VANTAGENS DA PATENTE

[070] A patente apresenta como vantagem o fato de utilizar rejeitos que têm se tornado um problema para a gestão dos resíduos sólidos nas regiões onde a comercialização do açaí vem aumentando cada vez mais, e conseqüentemente, a produção e o descarte de seus resíduos, incluindo as sementes e as ráquilas. Logo, utilizar essa biomassa lignocelulósica para a produção de energia renovável, é uma vantagem ambiental e econômica no que diz respeito à produção do hidrogênio.

[071] Acrescenta-se ainda a metodologia aplicada para a otimização da produção do hidrogênio, utilizando o pré-tratamento alcalino com 0,5%(v/v) de NaOH para melhorar o processo da sacarificação dos resíduos, e também, o estudo da variação da proporção mássica da biomassa utilizada em cada reator para melhorar a obtenção do gás, concluindo que fazer o uso de 50% de sementes e 50% de ráquilas otimiza esse procedimento, alcançando produção específica igual a 310,80 mLH₂/gSSVh.

REIVINDICAÇÃO

1. Processo de produção de biohidrogênio em reatores anaeróbios em batelada caracterizado por usar resíduos do açaí (sementes e/ou ráquilas) compreendendo as seguintes etapas:
 - a) Os resíduos do açaí, sementes e/ou ráquilas, são lavados com água e secos em estufa a 50 °C durante 30 horas, até a obtenção da massa seca;
 - b) Trituração da massa seca obtida após secagem dos resíduos do açaí até que seja obtida uma consistência de farinha;
 - c) Pré-tratamento térmico do inóculo, através da adição em um aquecedor até atingir a temperatura de 90 °C; quando essa temperatura é atingida, mantém-se por 15 minutos e, em seguida, o inóculo é resfriado até a obtenção da temperatura de 25 °C;
 - d) Pré-tratamento da biomassa lignocelolósica com NaOH 0,5% (v/v), em todos os reatores, para otimizar o processo de sacarificação e, conseqüentemente, a obtenção de açúcares redutores totais a partir dos resíduos do açaí, sementes e/ou ráquilas;
 - e) Controle do pH inicial igual a 7,0 e utilização de uma temperatura entre 30°C e 35°C durante o período de incubação;
 - f) Preparo das composições percentuais mássicas dos resíduos do açaí, sementes e/ou ráquilas, para mistura reacional em cada reator, sendo elas: 100% de ráquilas (R100S0), 25% de sementes e 75% de ráquilas (R75S25), 50% de semente e 50% de ráquilas (R50S50), 75% de sementes e 25% de ráquilas (R25S75) e por fim 100% de raquilas (R0S100);
 - g) Em todos os reatores, o volume de lodo da Estação de tratamento de Esgoto (ETE), utilizado como inóculo, corresponde a 10% do volume reacional da solução (25 mL);
 - h) Adicionar o inóculo à biomassa tratada conforme percentuais descritos na etapa f.

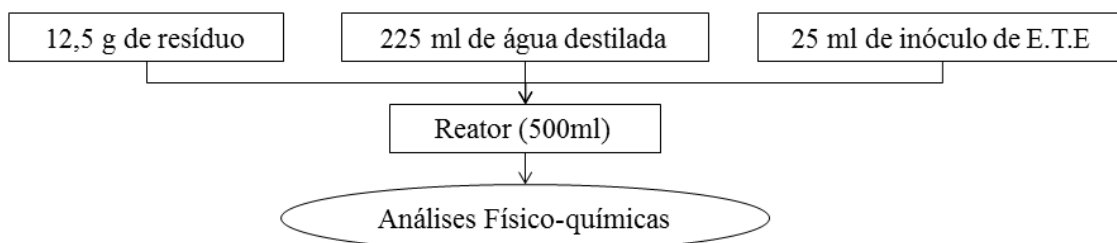
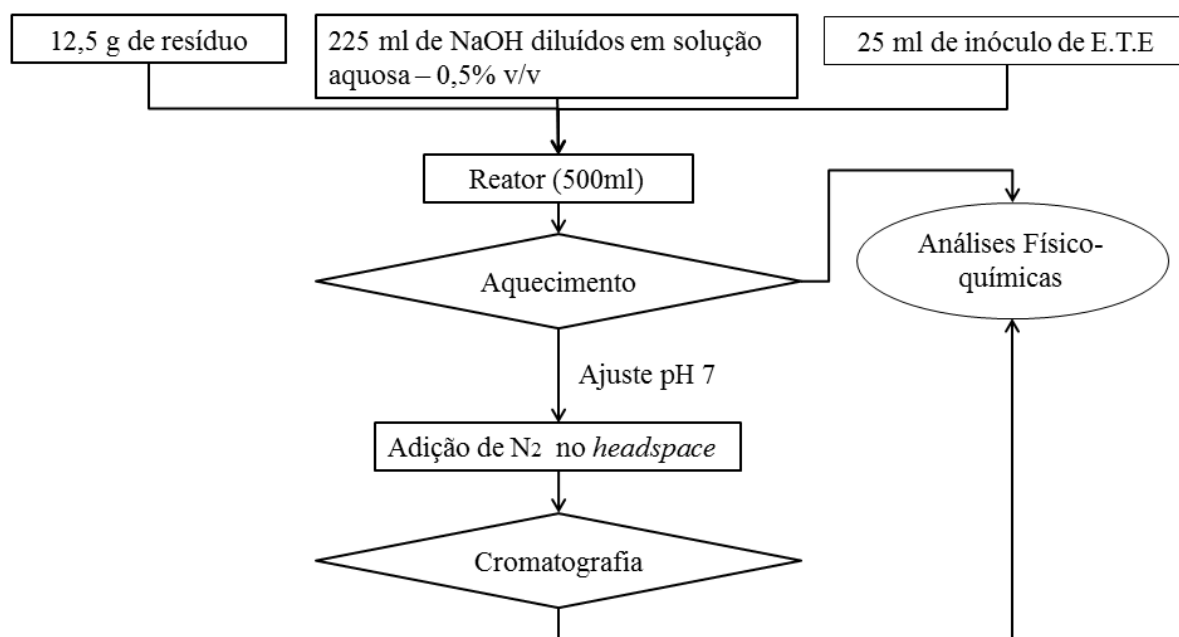
DESENHOS**FIGURA 01****FIGURA 02**

FIGURA 03

