



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

FABRÍCIO EDUARDO SILVA DE LIMA

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPROICO A PARTIR DE VINHAÇA DE RESÍDUO DE  
ALIMENTOS UTILIZANDO DIFERENTES INÓCULOS MICROBIANOS  
ANAERÓBIOS**

Recife

2024

FABRÍCIO EDUARDO SILVA DE LIMA

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPROICO A PARTIR DE VINHAÇA DE RESÍDUO DE  
ALIMENTOS UTILIZANDO DIFERENTES INÓCULOS MICROBIANOS  
ANAERÓBIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sália Gavazza dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de Menezes.

Recife

2024

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

L732a	<p>Lima, Fabrício Eduardo Silva de. Produção de ácido caproico a partir de vinhaça de resíduo de alimentos utilizando diferentes inóculos microbianos anaeróbios / Fabrício Eduardo Silva de Lima. – 2024. 90 f.: il., fig., tab. e siglas.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Sávvia Gavazza dos Santos. Coorientador: Prof. Dr. Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de Menezes. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2024. Inclui referências.</p> <p>1. Engenharia Civil. 2. Alongamento de cadeia de carbono. 3. Ácido caproico. 4. Resíduo de alimentos. 5. Ácidos carboxílicos. 6. Plataforma de carboxilato. I. Santos, Sávvia Gavazza dos (Orientadora). II. Menezes, Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de (Coorientador). III. Título.</p> <p style="text-align: right;">UFPE</p> <p>624 CDD (22. ed.) <span style="float: right;">BCTG/2024-111</span></p>
-------	---

FABRÍCIO EDUARDO SILVA DE LIMA

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPROICO A PARTIR DE VINHAÇA DE RESÍDUOS DE  
ALIMENTOS FERMENTADOS UTILIZANDO DIFERENTES INÓCULOS  
MICROBIANOS ANAERÓBIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Aprovada em: 30/07/2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por videoconferência

Prof. Dr. Wanderli Rogério Moreira Leite (Examinador interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência

Prof. Dr. Renato Carrhá Leitão (Examinador externo)

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Participação por videoconferência

Prof. Dr. Devson Paulo Palma Gomes (Examinador externo)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

À minha bisavó Lindalva Bezerra. Onde estiver, saiba que sempre vou te amar.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, a inteligência suprema, causa primária de todas as coisas.

À minha orientadora, Sávvia Gavazza, por todos os ensinamentos, conselhos e orientações. Obrigado por todo o apoio e por me guiar pelos melhores caminhos.

Ao meu coorientador, Osmar Menezes, por toda disposição, conselhos, ensinamentos e por me mostrar como funciona a vida acadêmica. Obrigado por ser uma das pessoas com quem mais aprendi na vida.

À minha família, que sempre me deu todo apoio do mundo e está comigo em todas as caminhadas: meu avô Zelito Silva, minha avó Lourdinha Melo, minha mãe Tatiany Melo e meu tio Higo Melo. Amo vocês.

Ao amor da minha vida, minha linda e incrível futura esposa, Mislane da Cruz, que tive a sorte de encontrar no LSA e vou levar para toda a minha existência. Obrigado por me apoiar em todos os momentos de desespero, raiva, preocupação e todos os momentos bons. Sem você, nada disso seria possível. Estou com você para tudo.

Aos demais professores que encontrei pelo caminho. Aos professores do LSA, em especial ao meu xará Fabrício Motteran e ao meu amigo Wanderli Leite, que me apoiaram em momentos muito difíceis, com ótimas conversas, às professoras Lourdinha Florêncio e Bruna Magnus, por responderem ao meu e-mail quando tinha interesse em fazer o mestrado e me fazerem acreditar que tudo seria possível e ao professor Mario Kato. Aos professores e amigos que fiz no DEN, Bruna Fernandes e Emmanuel Dutra.

A todos os professores que fizeram parte da minha vida e contribuíram para o meu desenvolvimento, em especial: Clóvis Bandeira, Geová de Paulo, Cláudio Maciel, Margarida da Costa, minha orientadora do TCC na graduação e minha inspiração, Emilia Rabanni e Jaime Cabral.

Aos professores que compõem a banca examinadora, por toda atenção e disposição.

Ao meu eterno, inesquecível, indissolúvel e incrível grupo de pesquisa do ácido Caproico: meu “chefe”, doutorando e grande amigo Felipe Filgueiras; minha grande amiga, agora mestranda Thaíse Santos; meus maravilhosos e amigos ICs: Lucas Victor, meu irmão e melhor amigo, que esteve em todas as minhas caminhadas; Caroline Campos e Sofia Teixeira, por estarem comigo em todos os momentos desde o início, por acompanharem os momentos mais difíceis, compartilharem todas as batalhas e serem meus apoios; e Patrícia Kelly, que chegou no fim, mas agregou muito em tudo. Esse grupo é o grande responsável por este trabalho. Sem a união construída ao longo dos dois anos, nada disso existiria.

À Danúbia Freitas, por todo o apoio e amizade construída, por me ensinar muito sobre todas as coisas do laboratório. E obrigado, Rebeca, sua filhinha, que ainda nem nasceu, mas me ajudou muito.

Aos demais técnicos: Iago José, principalmente pela ajuda essencial na destilação com o rotoevaporador, e Ronaldo Fonseca, por toda a disposição mostrada sempre que preciso e a Clélia Pontes por toda a ajuda e atenção.

A todos os demais familiares: meu tio Joel Lêdo, meus padrinhos Diego Michel, Juarez Lêdo, Diana Aquino, Renata Foester e Thiago Galvão, meu padraço Ítalo Albuquerque, meu pai Carlos Eduardo, minhas avós Fátima Lima e Maria Lima, e meu avô Carrinho Leite, aos meus irmãos: Karla Lima, Duda Lima e Arthur Lima.

Aos amigos e companheiros de laboratório que “colocaram a mão na massa” para me ajudar: Maria Luíza Paes, Julia Dias, Ítalo Abreu e Marcus Vinícius.

A todos os amigos que encontrei pelo caminho no laboratório, em especial: Joelithon Costa, Gabriel Lima, Luiz Pereira, Alessandro Rodrigues, Agnes Duarte, Alfredo Quirino, Alyne Soares, Antônio Gustavo, Átala Rebeca, Bianca Lacerda, Devson Gomes, Dicla Cesário, Elissandra Cheu, Henrique Campos, Isabelle Câmara, Jéssica Rocha, Jocimar Coutinho, Jucélia Tavares, Karen Cristina, Lucas Alcântara, Luiz Filipe, Luiz Galdino, Marcos Salles, Maria Tatiane, Nathália Bonfim, Paulo Silva, Sayonara Costa e Talita Marinho.

A todos os amigos que fiz na vida, em especial meus irmãos: Gabriel Victor, Thiago Aquino, Rhuan Ribeiro, João Vítor Oliveira, Jeniffer Freitas, Felipe Queiroz, Adriel Almeida, Burca Henriques, Gabriel Lima, Victor Aquino, Matheus Romaguerra, Israel Lima, Charley Filho, Cleber Pacheco, Nivaldo Arruda, Petrus Ayonan, Danilo Andrade, Dannilo Frodo, Pedro Luna, Pedro Alves, Maria Eduarda Cavalcanti, Nycollie Freitas, Pámina Rafaela, Luiz Marcelo e Beatriz Leopoldina, que sempre estiveram comigo em todos os momentos, inclusive os mais difíceis.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da UFPE, em especial à Andrea Negromonte, Claudiana Araujo e Juliana Henriques, por toda a ajuda.

À FACEPE, pelo apoio com a bolsa de pós-graduação e de iniciação científica, na graduação, que me permitiram chegar até aqui. Como bom pernambucano, sou grato e orgulhoso pelo investimento na ciência.

“Precisamos vencer a fome, a miséria e a exclusão social. Nossa guerra não é para matar ninguém - é para salvar vidas.” (Brasil, 2003, p. 6).

## RESUMO

A crescente demanda global e os desafios de escassez de recursos naturais tornam importante a produção sustentável de produtos químicos e biocombustíveis. Um método promissor é o alongamento da cadeia de carbono pela plataforma de carboxilato, que converte substratos com alta matéria orgânica em ácidos carboxílicos de cadeia média, como o ácido caproico. A vinhaça gerada pela fermentação de resíduos alimentares (subproduto do etanol obtido a partir desses resíduos) geralmente descartada, pode servir como substrato para produção de ácido caproico, promovendo a bioeconomia circular. Para isso, é importante inibir rotas concorrentes ao alongamento da cadeia carbônica. Este trabalho avalia diferentes inóculos microbianos para produção de ácido caproico a partir da vinhaça do resíduo de alimentos. Os inóculos microbianos testados foram o lodo UASB, manipueira e rúmen bovino, com concentração de 1 gSV/L. O resíduo de alimentos passou pelas etapas de hidrólise ácida, fermentação alcoólica por leveduras e destilação de parte do etanol obtido, a partir de um evaporador rotativo. Foram verificados 5 cenários de diluição, em triplicata, com o objetivo de avaliar a ocorrência da concentração limite de lactato para a inibição da via do acrilato. Utilizou-se microcosmos de 120 mL com volume reacional de 65 mL, sendo mantidos com temperatura de 35 °C e agitação de 100 rpm. A produção máxima de ácido caproico foi alcançada na diluição 1:5 com manipueira, produzindo 3.468 mmolC/KgDQO L. O lodo UASB produziu mais ácido propanoico que caproico em todas as diluições, com produção máxima de 1.741 mmolC/KgDQO L na diluição 1:5, em detrimento da produção de caproico (433,9 mmolC/KgDQO L), indicando desvio de rota para um alongamento ímpar indesejado. O ajuste de pH com o tampão de fosfato 5,5 mM inibiu a metanogênese acetoclástica. A cinética de produção de caproico que melhor se adequou foi de ordem zero, com valor máximo de  $k_0$  de 5,736 mmolC/L d, para o rúmen, na diluição 3:5. Este estudo provou que a utilização da vinhaça de resíduo de alimentos, interligando dois processos distintos, o de biorrefinaria e o de alongamento da cadeia de carbono, é possível, sendo uma visão muito promissora. Alguns cuidados, todavia, têm que ser tomados, como a avaliação de processos concorrentes e a concentração limite de lactato para inibir a rota do acrilato. Dentre as possibilidades para a continuidade deste trabalho, sugere-se: análise da comunidade microbiana e teste com novos parâmetros operacionais.

Palavras-chave: alongamento de cadeia de carbono; ácido caproico; resíduo de alimentos; ácidos carboxílicos; plataforma de carboxilato.

## ABSTRACT

The growing global demand and challenges of natural resource scarcity make sustainable production of chemicals and biofuels important. A promising method is carbon chain elongation via the carboxylate platform, which converts substrates with high organic matter into medium-chain carboxylic acids, such as caproic acid. The vinasse generated by fermenting food waste (a byproduct of ethanol derived from these residues), usually discarded, can serve as a substrate for producing caproic acid, promoting a circular bioeconomy. For this, it is important to inhibit competing routes to carbon chain elongation. This work evaluates different microbial inoculum for caproic acid production from food waste vinasse. The microbial inoculum tested were UASB sludge, cassava wastewater, and bovine rumen, with a concentration of 1 gVS/L. The food waste underwent acid hydrolysis, alcoholic fermentation by yeast, and partial ethanol distillation using a rotary evaporator. Five dilution scenarios were tested, in triplicate, to assess the occurrence of the lactate concentration limit for acrylate pathway inhibition. Microcosms of 120 mL with a reaction volume of 65 mL were maintained at 35°C and 100 rpm agitation. The maximum caproic acid production was achieved at the 1:5 dilution with cassava wastewater, producing 3,468.5 mmolC/KgDQO L. UASB sludge produced more propanoic acid than caproic acid in all dilutions, with a maximum of 1,741.6 mmolC/KgDQO L at the 1:5 dilution, disfavoring caproic acid production 433.9 mmolC/KgDQO L, indicating an unwanted odd-chain elongation pathway. pH adjustment with 5.5 mM phosphate buffer inhibited acetoclastic methanogenesis. The zero-order kinetic model best fitted caproic acid production, with a maximum  $k_0$  value of 5.736 mmolC/L d for rumen, at the 3:5 dilution. This study demonstrated that using food waste vinasse, linking two distinct processes, biorefinery and carbon chain elongation, is feasible and highly promising. However, care must be taken to evaluate competing processes and determine the lactate concentration limit that inhibits the acrylate pathway. Future work should focus on analyzing the microbial community and testing new operational parameters.

Keywords: carbon chain elongation; caproate; food waste; carboxylic acid; carboxylate platform.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Coleta e disposição final dos resíduos sólidos urbanos por região e média no Brasil	19
Figura 2 –	Estratégias para a valorização do Resíduo de alimentos	26
Figura 3 –	Resumo dos usos dos ACCC e ACCM	30
Figura 4 –	Esquema das reações envolvidas na plataforma de carboxilato	31
Figura 5 –	Esquema das rotas bioquímicas para o alongamento de cadeia	34
Figura 6 –	Resumo dos parâmetros influenciadores para o alongamento de cadeia carbônica	37
Quadro 1 –	Resumo de estudos anteriores que avaliaram a produção de ácidos carboxílicos de cadeia média a partir do resíduo de alimentos	45
Figura 7 –	Resíduos de alimentos de refeitórios adicionados à estufa para secagem a 65°C durante 1 semana	48
Figura 8 –	Resíduos de alimentos obtidos após secagem e trituração em moinho tipo Willey até granulometria de 30 mesh	48
Figura 9 –	Resumo da produção do etanol a partir do resíduo de alimentos	50
Figura 10 –	Resumo do experimento de concentrações máximas	50
Figura 11 –	Microcosmos do experimento de concentrações máximas	51
Figura 12 –	Esquema de montagem dos microcosmos de produção do ácido caproico	51
Figura 13 –	Resumo das análises cromatográficas para o experimento de concentrações máximas	53
Figura 14 –	Produção e consumo dos ácidos carboxílicos totais	59
Figura 15 –	Produção e consumo de AGVs e álcoois nos microcosmos inoculados com o lodo UASB	60
Figura 16 –	Produção e consumo de AGVs e álcoois nos microcosmos inoculados com manipueira	62
Figura 17 –	Produção e consumo de AGVs e álcoois inoculados com rúmen	62
Figura 18 –	Produção e consumo de ácido caproico normalizada por carga orgânica	66
Figura 19 –	Produção e consumo de ácido propanoico normalizada por carga orgânica	68
Figura 20 –	Análise da composição do Biogás nos microcosmos inoculados com	59

lodo UASB

Figura 21 – Análise da composição do Biogás nos microcosmos inoculados com manipueira	70
Figura 22 – Análise da composição do Biogás nos microcosmos inoculados com rúmen	71
Figura 23 – Concentração inicial e final de sulfato	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Caracterizações físico-químicas do resíduo de alimentos em todos seus estágios	55
Tabela 2 –	Caracterizações de açúcares e álcoois do resíduo de alimentos em todos seus estágios	56
Tabela 3 –	Caracterizações físico-químicas dos inóculos	57
Tabela 4 –	DQO inicial dos reatores ( $\text{mg L}^{-1}$ )	58
Tabela 5 –	pH dos microcosmos	73
Tabela 6 –	Parâmetros cinéticos.	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Acyl-Carrier Protein
ACCC	Ácidos carboxílicos de cadeia curta
ACCM	Ácidos carboxílicos de cadeia média
BES	Ácido Bromoetanossulfônico
CoA	Coenzima A
DQO	Demanda química de oxigênio
GEE	Gases de efeito estufa
TDH	Tempo de detenção hidráulica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>19</b>
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	19
<b>3.1.1</b>	<b>Resíduos sólidos urbanos no Brasil</b>	<b>20</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Desperdício de alimentos</b>	<b>22</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Composição e aproveitamento dos resíduos de alimentos</b>	<b>24</b>
3.2	BIORREFINARIA E PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	26
<b>3.2.1</b>	<b>Destilação do etanol e questões ambientais</b>	<b>27</b>
3.3	VALOR COMERCIAL E USOS INDUSTRIAIS DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	28
3.4	PLATAFORMA DE CARBOXILATO	30
<b>3.4.1</b>	<b>Etapas da plataforma carboxilato</b>	<b>31</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Alongamento de cadeia carbônica para a produção de ácido caproico</b>	<b>32</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Inibição das rotas concorrentes ao alongamento de cadeia carbônica</b>	<b>33</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Vias bioquímicas do alongamento de cadeia carbônica</b>	<b>34</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Parâmetros influenciadores para o alongamento de cadeia carbônica</b>	<b>36</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Produção de ácido caproico a partir de subprodutos orgânicos</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
4.1	REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS	47
4.2	INÓCULOS	47
4.3	PRODUÇÃO DO RESÍDUO DE ALIMENTOS	47
<b>4.3.1</b>	<b>Fonte do resíduo de alimentos</b>	<b>48</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Hidrólise ácida</b>	<b>49</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Fermentação</b>	<b>49</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Destilação</b>	<b>49</b>
4.4	MONTAGEM DOS MICROCOSMOS E CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL	50
4.5	MÉTODOS ANALÍTICOS	52
4.6	RENDIMENTO DAS REAÇÕES	54

4.7	AJUSTE DE PARÂMETROS CINÉTICOS	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>57</b>
5.1	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO DESTILADO DE RESÍDUO DE ALIMENTOS	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS INÓCULOS	57
5.3	ENSAIOS EM MICROCOSMOS	58
5.4	PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.	59
<b>5.4.1</b>	<b>Produção dos ácidos carboxílicos por diferentes inóculos</b>	<b>59</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Produção de ácido caproico utilizando o lodo UASB como inóculo</b>	<b>60</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Produção de ácido caproico utilizando a manipueira como inóculo</b>	<b>62</b>
<b>5.4.4</b>	<b>Produção de ácido caproico com o rúmen como inóculo</b>	<b>64</b>
<b>5.4.5</b>	<b>Comparação da produção de ácido caproico por diferentes inóculos</b>	<b>65</b>
<b>5.4.6</b>	<b>Produção de ácido propanoico por inóculo</b>	<b>66</b>
5.5	AVALIAÇÃO DE ROTAS COMPETITIVAS	68
<b>5.5.1</b>	<b>Produção de biogás</b>	<b>68</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Avaliação da redução de sulfato</b>	<b>72</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Avaliação do pH</b>	<b>73</b>
5.6	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	74
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>75</b>
	REFERÊNCIAS	77

## 1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos urbanos são produzidos por atividades domésticas e comerciais, normalmente monitorados e gerenciados pelo serviço de coleta municipal (Associação Internacional de Resíduos Sólidos, 2024). O desperdício de alimentos é um dos grandes geradores de resíduos orgânicos e correspondem de 25,9 a 66,1% do volume total dos resíduos sólidos urbanos (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, 2019). Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2023a), um terço de todos os alimentos produzidos para consumo humano no mundo é perdido e se transforma em resíduo de alimentos. Este valor corresponde a cerca de 1,3 bilhão de toneladas de alimento por ano, o que equivale a 1 bilhão de refeições diárias. O desperdício de alimentos impacta significativamente várias áreas da sociedade, interferindo diretamente na segurança alimentar mundial (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023b).

O resíduo de alimentos contém diversos componentes, como lipídios, carboidratos, proteínas, cinzas, lignina, aminoácidos, fosfatos, vitaminas e extrativos (como ceras e carboidratos de baixo peso molecular) (Matsakas *et al.*, 2014; Sharma *et al.*, 2021). A utilização desses resíduos como matéria prima na produção de biocombustíveis e outros subprodutos químicos com alto valor agregado é uma abordagem nova e promove a sustentabilidade a partir da promoção da bioeconomia circular (Chen *et al.*, 2017). Uma alternativa para a produção de biocombustíveis a partir do resíduo de alimentos pode ser a fermentação alcoólica com o emprego de leveduras (Jin *et al.*, 2019). Após a destilação do etanol, todo o material restante da mistura inicial se torna um subproduto denominado vinhaça (Hafid *et al.*, 2017). Devido à alta carga orgânica, pH consideravelmente ácido e presença de alguns compostos como o sulfato, o descarte desse resíduo sem tratamento pode causar problemas ambientais (Balakrishnan, 2024). Outro aspecto relevante é a produção abundante desse resíduo em relação à fabricação de etanol. No caso da vinhaça de cana-de-açúcar, uma das mais comuns, a proporção é aproximadamente de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido (Almeida; Rizzatto, 2022). A recuperação de recursos a partir desse resíduo pode ser uma alternativa em relação ao descarte inadequado e aos usos tradicionais, incluindo seu uso para produção de químicos de valor agregado (Sánchez *et al.*, 2021)

Em virtude da demanda global e dos desafios associados à disponibilidade restrita de recursos naturais, a escassez de produtos químicos emerge como uma questão significativa (Warner, 2020). Dentre os métodos biológicos para a produção de subprodutos químicos de alto valor agregado, destaca-se o processo de alongamento da cadeia de carbono, a partir da

plataforma de carboxilato (Holtzaple *et al.*, 2009). A plataforma de carboxilato consiste na formação de produtos a partir de resíduos com alta concentração de matéria orgânica. O alongamento da cadeia de carbono é alcançado mediante diferentes rotas metabólicas, como, principalmente, a  $\beta$ -oxidação reversa e a biossíntese dos ácidos graxos, produzindo os ácidos carboxílicos de cadeia média (ACCM) a partir de ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC) e doadores de elétrons, como lactato e etanol (Spirito *et al.*, 2014).

Dentre os ACCM, o ácido caproico tem sido amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, incluindo a indústria de alimentos, cosméticos, farmacêutica e de polímeros (Menon *et al.*, 2021). A rota convencional para obtenção do ácido caproico ocorre através do craqueamento do petróleo ou extração de óleos de plantas e animais (Cavalcante *et al.*, 2017). No entanto, esses métodos de produção limitam sua produção, por não apresentar viabilidade do seu uso em larga escala, além de causar impactos ambientais (Yin *et al.*, 2018). A produção de ácido caproico a partir da plataforma de carboxilato, utilizando o alongamento da cadeia carbônica, já foi investigada em estudos percussores no grupo de pesquisa do Laboratório de Saneamento ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como Amorim (2018) e Gomes (2023), utilizando, respectivamente, águas residuárias da produção de farinha de mandioca (manipueira) e substratos sintéticos (etanol e ácido acético).

Um aspecto de notável importância no contexto do processo de alongamento da cadeia carbônica para a síntese do ácido caproico, mediante a utilização de lactato como doador de elétrons, é a necessidade de avaliar sua concentração limite adequada ou tóxica (Tang *et al.*, 2022). Tal consideração é essencial, uma vez que sua acumulação excessiva e o uso exclusivo do lactato como doador de elétrons pode induzir à formação de rotas concorrentes ao alongamento da cadeia carbônica, como a formação de ácidos carboxílicos indesejados, entre eles o propanoico e o pentanoico (Dong *et al.*, 2023; Prabhu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2023a). Portanto, o presente estudo busca avaliar a produção de ácido caproico a partir do alongamento da cadeia carbônica em conjunto com a plataforma de carboxilato, utilizando-se da vinhaça da fermentação de resíduo de alimentos, para assim, verificar aspectos importantes, como a concentração limite de lactato no processo inicial de alongamento.

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos foram divididos em geral e específicos.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de diferentes inóculos microbianos anaeróbios para produção de ácido caproico utilizando a vinhaça da produção de etanol a partir de resíduos de alimentos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar a diluição ideal do substrato para a produção máxima de ácido caproico;
- b) Avaliar o rendimento das reações de transformação do substrato em ácido caproico;
- c) Estabelecer parâmetros cinéticos para a produção de ácido caproico a partir de diferentes inóculos; e
- d) Identificar possíveis rotas concorrentes ao processo de alongamento da cadeia de carbono.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Visando uma melhor compreensão do cenário no qual este estudo está inserido, se faz necessário apresentar alguns conceitos relativos ao tema, abordando os impactos dos resíduos sólidos urbanos oriundos do desperdício de alimentos, além do funcionamento e da importância da plataforma carboxilato para geração de produtos com valor agregado.

#### 3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos sólidos urbanos são produzidos por atividades domésticas e comerciais, normalmente monitorados e gerenciados pelo serviço de coleta municipal, sendo considerados subprodutos indiretos do consumo (ISWA, 2024). O gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos é um grande dilema desde o surgimento dos centros urbanos (Fratta, *et al.* 2020). Entretanto, a urbanização, o desenvolvimento tecnológico, a globalização dos mercados e o aumento populacional promoveram um aumento significativo na quantidade e diversidade desses resíduos (Fidelis *et al.*, 2023). Por serem ligados aos padrões de consumo, sua composição pode variar bastante em relação aos locais no qual são produzidos (Silva *et al.*, 2020). No geral, são compostos por resíduos orgânicos (como os ligados ao desperdício alimentar e que representam em média a maior parte dos resíduos sólidos urbanos), plásticos e papéis (em boa parte presentes em diversas embalagens), vidros, metais e até mesmo materiais descartados de forma irregular, como resíduos da indústria e de hospitais (Associação Internacional de Resíduos Sólidos, 2024).

A relação entre a economia e a produção dos resíduos sólidos urbanos é bastante complexa. Ao mesmo tempo em que o crescimento econômico permite maiores investimentos na coleta e destinação adequada dos resíduos, ele também acaba aumentando o consumo, resultando numa maior produção (Guerrero; Maas; Hogland, 2013). De acordo com a Associação Internacional de Resíduos Sólidos (2024), essa combinação, junto com o aumento populacional, é a principal responsável pelo crescimento na produção desses resíduos, estimando-se uma elevação mundial de 2,1 bilhões de toneladas em 2020 para 3,8 bilhões em 2050.

A destinação inadequada dos resíduos sólidos urbanos resulta em impactos ambientais negativos significativos. Os depósitos a céu aberto, conhecidos popularmente como lixões, foram por muito tempo o principal destino dos resíduos sólidos urbanos (Cseh; Gonçalves-Dias; Silva *et al.*, 2020). Até meados da década de 60, a única alternativa vista como

adequada para a destinação dos resíduos sólidos urbanos consistia na incineração. Entretanto, os gases produzidos por esse processo não eram tratados e não havia recuperação energética (Fratta, *et al.*, 2020). Com o passar dos anos, a crescente preocupação em torno das implicações ambientais e os avanços nas questões tecnológicas levaram a alternativas que diminuíssem esses impactos. Surgiram alternativas como a reciclagem, a compostagem e a valorização de resíduos (Serafini *et al.*, 2023). Portanto, diante do aumento da produção e diversificação dos resíduos sólidos urbanos, é necessária a implementação de uma gestão eficaz que promova a sustentabilidade ambiental e econômica e aponte soluções eficientes (Henry, *et al.* 2006). A valorização de resíduos e o aproveitamento energético são uma das mais importantes soluções a serem consideradas atualmente, pois oferecem a oportunidade de converter os resíduos sólidos urbanos em produtos de valor agregado (Shovon *et al.*, 2024).

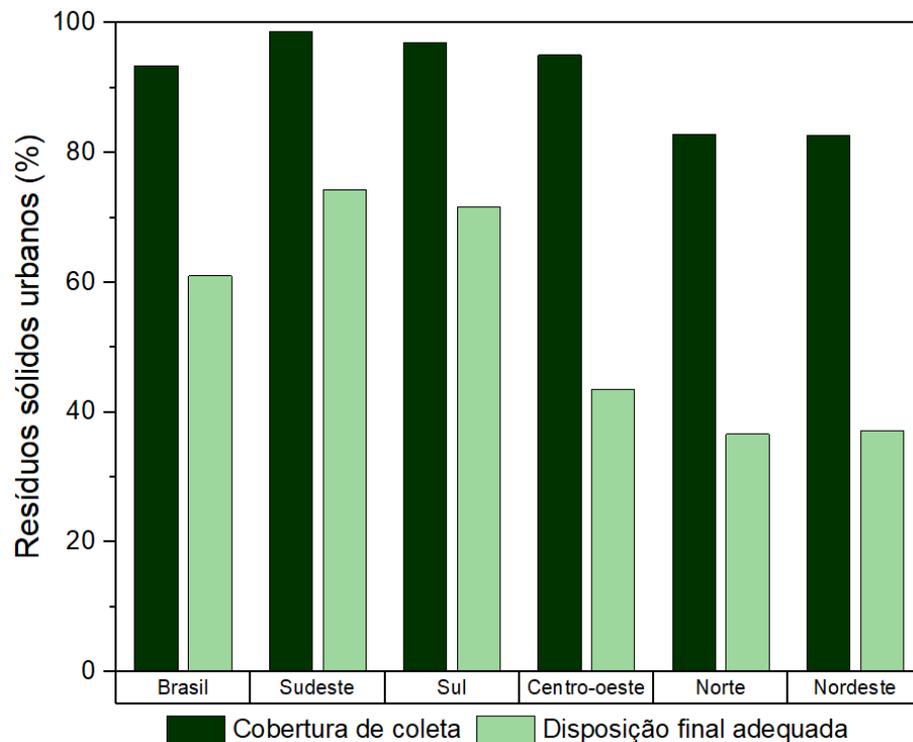
### **3.1.1 Resíduos sólidos urbanos no Brasil**

No Brasil, a legislação relativa aos resíduos sólidos urbanos é estabelecida na Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei Federal nº 12.305/2010. Essa política estabelece as diretrizes e princípios para uma gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos no país. Alguns dos principais pontos dessa política são: a responsabilidade compartilhada entre as partes da cadeia produtiva, a exigência do Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos para os municípios e empresas, a extinção dos depósitos a céu aberto e a logística reversa.

O panorama em relação aos resíduos sólidos urbanos no Brasil é divulgado de forma regular pela Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente. O mais recente a ser divulgado foi o de 2023, relativo ao ano de 2022. Nesse panorama, estimou-se a geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil em 81,8 milhões de toneladas por ano, com uma média anual de 381 quilos por habitante. Em relação à coleta, foram registradas 76,1 milhões de toneladas coletadas, com uma cobertura de coleta equivalente a 93%. Quanto à destinação final dos resíduos sólidos urbanos coletados, foi visto que 60,5% tiveram disposição considerada adequada, principalmente em aterros sanitários, enquanto 39,5% tiveram a disposição considerada inadequada. Conforme pode ser visto na figura 1, em relação à regionalização desse panorama, é visto que as regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste estão acima da média nacional de 93,4% em relação à coleta, diferente das regiões Nordeste e Norte, onde os serviços de coleta se aproximam de 83% (ver Figura 1), comprometendo o acesso de boa parte da população aos serviços de coleta regular. Panorama bastante parecido

também é visto em relação à disposição final, onde somente as regiões Sudeste e Sul possuem índices acima da média nacional.

Figura 1 – Coleta e disposição final dos resíduos sólidos urbanos por região e média no Brasil



Fonte: adaptado de Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente (2023).

Também é possível observar uma conexão entre o poder econômico e a eficiência logística quanto aos resíduos sólidos urbanos. Isso é evidenciado nas regiões sudeste e sul do Brasil, cujo Produto Interno Bruto ultrapassa a média nacional, e que também apresentam índices mais elevados do que a média nacional em termos de cobertura de coleta e disposição final adequada dos resíduos (Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente, 2023).

A composição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, assim como na realidade mundial, varia de acordo com os padrões de consumo de cada região. Por isso, é necessário realizar análises gravimétricas regularmente em nível regional (Lino, *et al.* 2023). Porém, em linhas gerais, os resíduos sólidos urbanos brasileiros consistem em resíduos orgânicos, que representam a sua maior parte, papel e papelão, plásticos, vidros e materiais perigosos (Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente, 2023). A gestão dos resíduos sólidos urbanos no Brasil enfrenta desafios que estão diretamente relacionados à efetiva aplicação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, especialmente em áreas com poder econômico menor, como nas regiões Nordeste e Norte (Silva *et al.*, 2020). É primordial, portanto, implementar

uma logística eficiente e incentivar alternativas que reduzam os impactos, como a reciclagem e a valorização dos resíduos (Esmaelian *et al.*, 2018).

### 3.1.2 Desperdício de alimentos

Dentro dos resíduos orgânicos, podemos identificar o desperdício de alimentos a partir do resíduo de alimentos. Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2023a), um terço de todos os alimentos produzidos para consumo humano no mundo é perdido e se transforma em resíduo de alimentos, correspondendo a cerca de 1,3 bilhão de toneladas de alimento por ano, o que equivale a 1 bilhão de refeições diárias. O desperdício de alimentos impacta significativamente várias áreas, interferindo diretamente na segurança alimentar mundial (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023a). Do ponto de vista econômico, o desperdício de alimentos representa um aumento nos custos de produção. Isso ocorre devido ao uso ineficiente de recursos pela cadeia produtiva, que incluem mão de obra, água, energia e insumos agrícolas. Além disso, o desperdício leva a uma perda de receita para os produtores, comércio e consumidores (Elimelech *et al.*, 2018). Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2023a), mais de 1 trilhão de dólares em alimentos são desperdiçados por ano no mundo.

Os impactos ambientais estão relacionados a maiores emissões de gases de efeito estufa (GEE) devido à decomposição de alimentos em aterros sanitários e depósitos a céu aberto, além de contaminações do solo e da água (Leal Filho *et al.*, 2023). De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2023b), aproximadamente 8-10% das emissões globais dos GEE são atribuídas ao desperdício de alimentos. A ineficiência produtiva também leva ao aumento do consumo de recursos naturais para a produção adicional de alimentos, a fim de substituir aqueles que foram desperdiçados (Yu; Jaenicke, 2020). Do ponto de vista social, o desperdício de alimentos reduz a disponibilidade de alimentos para as populações mais vulneráveis, aumentando a insegurança alimentar e a desnutrição, refletindo a desigualdade e destacando as disparidades na distribuição dos alimentos (Wani *et al.*, 2024). Enquanto alimentos são descartados, muitos deles em perfeito estado, a fome afeta uma parte significativa da população mundial. A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2023a) estima que mais de 783 milhões de pessoas no mundo são afetadas pela fome, e cerca de 150 milhões de crianças com menos de cinco

anos têm seu crescimento e desenvolvimento prejudicados pela falta de nutrientes em sua alimentação.

O desperdício de alimentos ocorre em várias etapas da cadeia alimentar. Inicialmente, é observado na produção agrícola, onde práticas ineficientes e infraestrutura inadequada contribuem para perdas significativas. Em seguida, durante o processamento e fabricação, onde falhas nos processos e na gestão da cadeia de suprimentos resultam em desperdício adicional. No setor varejista, práticas de gestão inadequadas e políticas de datas de validade desempenham um papel importante nesse desperdício. Nos serviços de alimentação, como restaurantes e hotéis, o desperdício também é comum. Por fim, os consumidores finais contribuem para o desperdício de alimentos por meio de comportamentos como compras excessivas, armazenamento inadequado e descarte de sobras (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023a; Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023b)

Apesar de levantamentos regionais pontuais, não se tem uma estatística precisa sobre o desperdício de alimentos nos âmbitos nacionais de forma comparativa. Porém, países com sistemas alimentares mais complexos, com padrões de consumo divergentes e prática de descarte de alimentos mais presente, são apontados com níveis mais significativos de desperdício. Nesse grupo, estão Estados Unidos, Reino Unido, Canadá, Japão e outros países europeus mais desenvolvidos (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023a; Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023b).

O Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 12.3 visa reduzir pela metade o desperdício de alimentos per capita global até 2030, através da implementação de estratégias para reduzir o desperdício em todas as etapas da cadeia alimentar (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, 2023a). Algumas dessas estratégias incluem educação e conscientização sobre os impactos do desperdício de alimentos, promoção de práticas de compra e armazenamento sustentáveis, melhoria na gestão da cadeia de suprimentos desde a produção, adoção de inovações tecnológicas como aplicativos de rastreamento de alimentos e embalagens inteligentes, redistribuição de alimentos através de programas específicos para direcionar os excedentes para pessoas necessitadas e a compostagem e valorização do resíduo de alimentos para reduzir a quantidade de material enviado para aterros sanitários e criar benefícios econômicos (Abubakar *et al.*, 2022; Giroto; Alibardi; Cossu, 2015).

### 3.1.3 Composição e aproveitamento dos resíduos de alimentos

O resíduo de alimentos representa a fração de matéria orgânica composta pelos restos de comida descartados ao longo de toda a cadeia alimentar, desde os produtores até os consumidores finais (Redlingshöfer; Barles; Weisz, 2020). Essa parcela inclui alimentos que não atendem aos padrões estéticos de produção, os produzidos em excesso, os perdidos durante o transporte, os vencidos, os deteriorados devido a condições inadequadas de armazenamento, e até mesmo aqueles que não são utilizados pelos consumidores finais, como cascas e sobras de comida (Misiak *et al.*, 2023). O resíduo de alimentos tem uma alta concentração de matéria orgânica, possuindo, normalmente, uma grande variedade de nutrientes, pois depende da composição dos alimentos descartados. Alguns dos nutrientes mais comuns a serem encontrados no resíduo de alimentos são: carboidratos, proteínas, lipídios, fibras, vitaminas e minerais (Elimelech; Ayalon; Ert, 2018).

Diante das consequências negativas do desperdício de alimentos, alternativas devem ser desenvolvidas para seu reaproveitamento. Redlingshöfer *et al.* (2020) avaliaram política dos 3R (reduzir, reutilizar e reciclar) e sua eficácia em relação à melhoria da gestão do resíduo de alimentos, sendo visto que a valorização dos resíduos desempenha papel importante para reduzir os impactos ambientais associados. A valorização do resíduo de alimentos acontece através de práticas como compostagem, reciclagem e recuperação de energia e recursos (de Medina-Salas *et al.*, 2019). A adoção dessas práticas pode mitigar os impactos das emissões de GEE decorrentes da decomposição de resíduos orgânicos em aterros sanitários controlados e não controlados (Knorr; Augustin, 2022). Outro importante impacto positivo é a possibilidade de recircular a economia, reintroduzindo-se os resíduos na cadeia produtiva como recursos ou matérias-primas secundárias, promovendo um ciclo sustentável de utilização de recursos. Por fim, essa valorização pode ainda resultar na produção de energia e recursos, aproveitando a energia e os nutrientes contidos nos resíduos (Jones *et al.*, 2022).

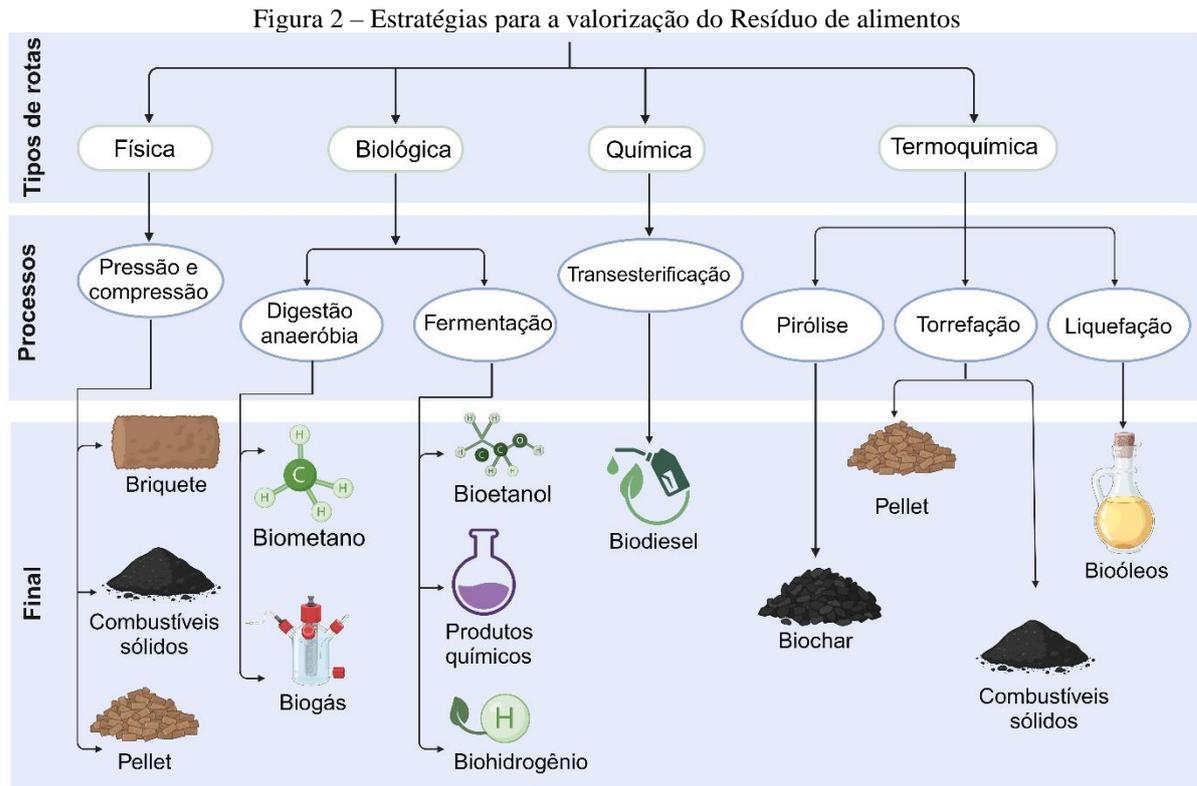
A bioconversão de resíduo de alimentos em energia oferece vantagens econômicas e ambientais comparadas aos métodos tradicionais de disposição final. Do ponto de vista econômico, essa abordagem possibilita a produção de energia renovável, através da criação de biocombustíveis, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis (Kiran *et al.*, 2014). Além disso, pode ser gerado receita adicional pela venda dessa energia produzida e diminuição dos custos de eliminação dos resíduos. Essa conversão permite a produção de biocombustíveis com baixo empreendimento de carbono, contribuindo para a redução das emissões de GEE. Além disso, aproveitar os nutrientes e energia contidos no resíduo de alimentos, em vez de

descartá-los, representa uma abordagem mais eficiente e sustentável para o gerenciamento de resíduos e o uso dos recursos naturais (Talan *et al.*, 2021; Kiran *et al.*, 2014).

Em relação à produção de biocombustíveis, a composição do resíduo de alimentos, com elevada concentração de compostos orgânicos, torna-o fonte ideal, através de processos de fermentação, para a produção de biogás, hidrogênio, etanol, biodiesel e outros subprodutos (Talan *et al.*, 2021). Isso acontece devido à facilidade de degradação da matéria orgânica do resíduo de alimentos que é facilmente metabolizada por microorganismos. Além disso, o resíduo de alimentos geralmente possui alta relação Carbono/Nitrogênio (C/N), favorecendo a atividade microbiana e a produção de biogás (Gazzola *et al.*, 2022).

A digestão anaeróbia pode ser utilizada para a recuperação de recursos do resíduo de alimentos, como produtos de valor agregado. Primeiramente, ocorre a preparação do resíduo de alimentos, onde há a coleta e os processos iniciais como dessecação e trituração, que podem facilitar a decomposição posterior (Ong *et al.*, 2018). Posteriormente, ocorrem as etapas de digestão anaeróbia. A primeira etapa é a hidrólise, na qual ocorre a quebra das moléculas complexas em moléculas menores, como açúcares e aminoácidos, através das enzimas já presentes no resíduo de alimentos ou produzidas por microorganismos (Assis; Gonçalves, 2022; Ong *et al.*, 2018). A partir dessa fase, alguns caminhos podem ser seguidos, podendo-se controlar as características do substrato e a otimização das condições existentes para se chegar a um determinado objetivo de produção.

Um processo para a formação de subprodutos na digestão anaeróbia do resíduo de alimentos é o alongamento da cadeia carbônica. Neste processo, microorganismos anaeróbios convertem compostos orgânicos de cadeia curta, em compostos orgânicos de cadeia média, a partir de reações bioquímicas (Wang *et al.*, 2023b; Zhang *et al.*, 2021). Essa conversão acontece a partir da adição de unidades de carbono à cadeia carbônica. O alongamento pode ser controlado para ocorrer em vários momentos da digestão anaeróbia, como logo após a acidogênese ou logo depois a fermentação alcoólica (Long *et al.* 2023). Uma abordagem recente baseia-se na vinhaça, que é o resíduo resultante da destilação do etanol após sua produção por fermentação com leveduras. Geralmente descartado, a vinhaça da fermentação de resíduos de alimentos tem o potencial de ser empregada em processos de alongamento da cadeia carbônica (Wang *et al.*, 2023c). A Figura 2 mostra as principais estratégias atuais para a valorização dos resíduos de alimento.



Fonte: Adaptado de Suhartini *et al.* (2022).

### 3.2 BIORREFINARIA E PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

A biorrefinaria consiste em uma instalação que reúne processos de conversão de biomassa para a produção de biocombustíveis. A produção de biocombustíveis a partir desse sistema é utilizada para substituir ou complementar o uso dos combustíveis fósseis tradicionais, reduzindo a dependência desta matriz energética (Gaur *et al.*, 2024). Além disso, seu uso contribui para a redução das emissões de GEE, pois, em geral, os biocombustíveis emitem menos dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), além de se destacarem por serem uma fonte de energia renovável, uma vez que a biomassa necessária pode ser cultivada continuamente (Amanful *et al.*, 2024; Gaur *et al.*, 2024).

Os biocombustíveis são divididos em diferentes gerações. A primeira geração tem como base produtiva culturas alimentares, como milho e cana-de-açúcar, entretanto, esse cenário cria uma competição com a produção de alimentos, possivelmente elevando os preços e aumentando a insegurança alimentar. As tecnologias utilizadas nessa geração, contudo, são bem estabelecidas e utilizadas em larga escala (Padder *et al.* 2024). Na segunda geração, os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassas residuais, como o resíduo de alimentos, resíduos florestais e agrícolas. Seu uso, porém, ainda não atingiu grandes proporções devido à difícil implementação de tecnologias mais complexas. Entretanto, essa geração favorece a

bioeconomia circular e acaba diminuindo a competição com a produção de alimentos. Já a terceira e quarta gerações a produção dos biocombustíveis são ligadas, respectivamente, a organismos geneticamente modificados e combustíveis sintéticos. Seu uso, entretanto, enfrenta entraves em relação à falta de desenvolvimento tecnológico e aos altos custos de produção (Padder *et al.*, 2024; Shokravi *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2021).

A produção de biocombustíveis a partir do resíduo de alimentos faz parte da segunda geração, sendo capaz de produzir uma variedade de produtos, como biogás, biodiesel e etanol. Seu uso permite reduzir a quantidade de resíduos destinados aos aterros sanitários, além de promover a bioeconomia circular. Alguns estudos já exploraram o uso de resíduo de alimentos para a produção de biocombustíveis. Por exemplo, o estudo apresentado por Suresh *et al.* (2020), foca na intensificação do processo e produção de etanol a partir do resíduo de alimentos, comparando a hidrólise ácida assistida por ultrassom e a hidrólise enzimática. Por sua vez, a pesquisa de Ntaikou *et al.* (2023) aborda a fermentação de resíduos alimentares ricos em amido e a subsequente produção de etanol utilizando novas cepas de leveduras não convencionais.

### **3.2.1 Destilação do etanol e questões ambientais**

A destilação do biocombustível etanol, o qual é utilizado principalmente pelas indústrias de bebidas e abastecimento, é realizada em larga escala. Esse processo consiste na extração e purificação do etanol em uma mistura líquida, a partir de um aquecimento controlado e condensação, sendo dividido em algumas etapas (Bušić *et al.*, 2018). A primeira etapa consiste na vaporização do etanol através do aquecimento. Devido a possuir ponto de ebulição mais baixo que muitas das substâncias da mistura inicial, como a água, o etanol evapora primeiro, junto com outros componentes também voláteis. Posteriormente, esse vapor é condensado. Para garantir um nível maior de pureza, é feito o fracionamento desse líquido a partir de novas etapas de aquecimento e condensação aliadas a colunas de fracionamento (destilação fracionada) (Li *et al.*, 2020; Ramírez-Márquez *et al.*, 2013; Cantero *et al.*, 2022).

A vinhaça é todo o líquido restante da mistura inicial após a destilação do etanol. Esse resíduo é composto principalmente por água, matéria orgânica não fermentada, traços de etanol e outros componentes que não foram destilados (Almeida; Rizzatto, 2022). Por possuir elevada concentração de matéria orgânica, caso a vinhaça seja lançada diretamente nos corpos hídricos, pode deteriorar as condições físico-químicas, como o nível de oxigênio dissolvido, aumentando a demanda por oxigênio, além de promover a eutrofização através da liberação

de nutrientes (Kirshner *et al.*, 2022). Outro aspecto relevante é a produção abundante desse resíduo em relação à fabricação de etanol. No caso da vinhaça de cana-de-açúcar, uma das mais comuns, a proporção é aproximadamente de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido (Almeida; Rizzatto, 2022; Kirshner *et al.*, 2022). Diante dessa superprodução, esse subproduto acaba sendo utilizado em alguns processos, destacando-se a fertirrigação, com a finalidade de melhorar as condições físicas do solo. Esse uso, porém, enfrenta alguns entraves como alto custo de transporte devido ao grande volume produzido e alto potencial de poluição do solo (Almeida; Rizzatto, 2022). Já em estudos que produzem biocombustíveis a partir da fermentação do resíduo de alimentos, é visto que após a destilação do biocombustível, essa vinhaça é descartada (Jin *et al.*, 2019).

A recuperação de recursos a partir vinhaça pode ser uma alternativa em relação ao descarte irregular e aos usos tradicionais (Sánchez *et al.*, 2021). Sánchez *et al.* (2021) investigou o potencial do uso da vinhaça de cana-de-açúcar como substrato na fermentação para recuperação de metabólitos solúveis através da abordagem de biorrefinaria, produzindo ácido caproico e seus intermediários. Já Wang *et al.* (2023b) verificou o uso do resíduo de alimentos fermentado com leveduras na plataforma de carboxilato, para a produção de ácido caproico, por não passar por um processo de destilação, o etanol, com elevada concentração nesse estudo, foi o principal doador de elétrons, sem levar em conta a importância do lactato para o alongamento da cadeia de carbono.

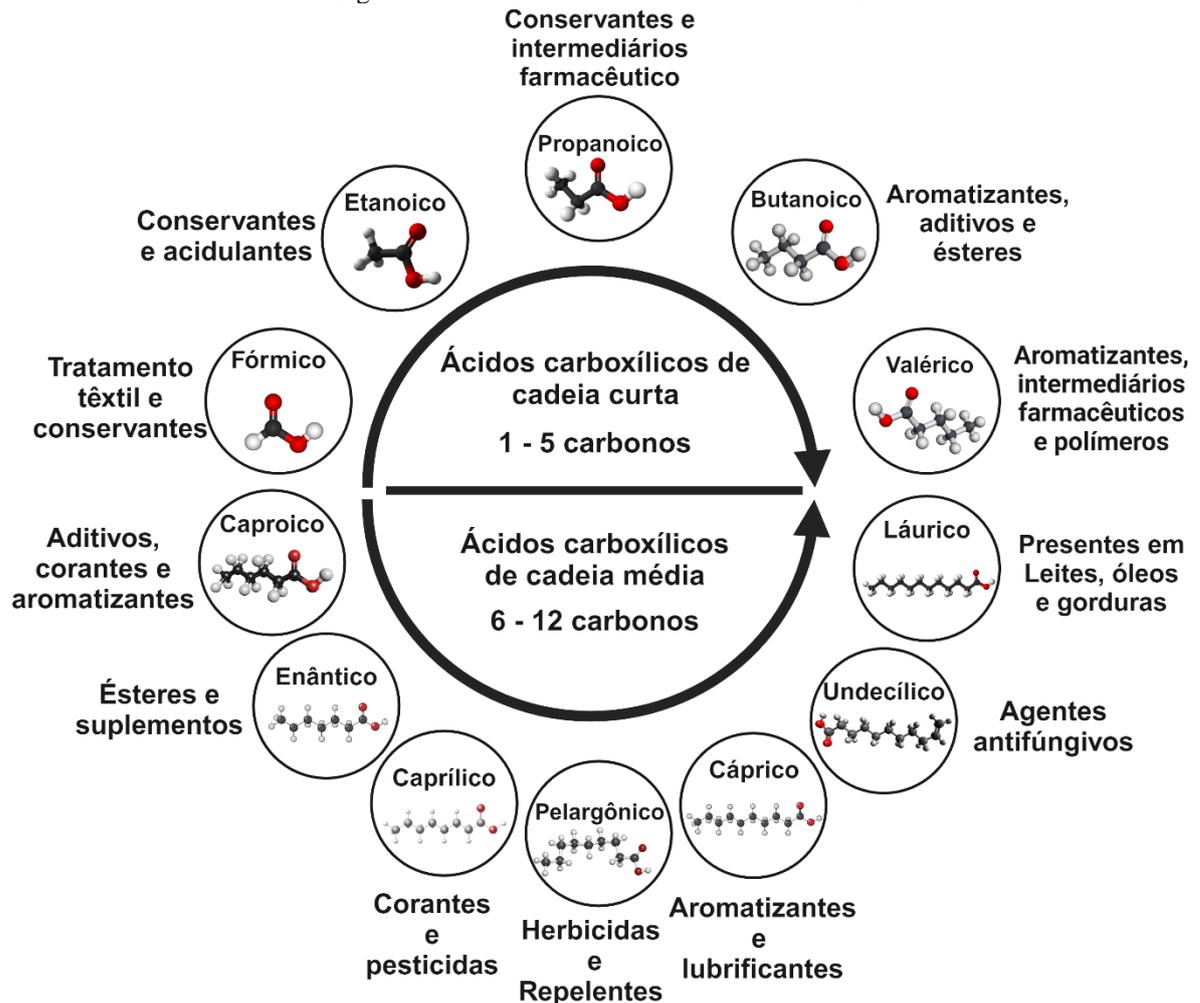
### 3.3 VALOR COMERCIAL E USOS INDUSTRIAIS DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos carboxílicos possuem propriedades e características que os tornam essenciais para a produção industrial (Liu *et al.*, 2024). Entre essas características, destacam-se: sua versatilidade, que permite sua utilização em diversos setores industriais; suas propriedades funcionais únicas, como a capacidade de formar sais, ésteres ou amidas; e a solubilidade de muitos desses compostos, o que facilita sua manipulação, sendo fundamentais para diversos segmentos industriais (Battista *et al.*, 2024). Na indústria de combustíveis, são utilizados na fabricação de biocombustíveis. Já na indústria química, são essenciais para a produção de ésteres e amidas, além de plásticos, fibras e polímeros. No setor farmacêutico e de cosméticos, os ácidos carboxílicos são utilizados na síntese de medicamentos, na fabricação de fragrâncias e em produtos de cuidados pessoais. Na indústria alimentícia, eles são empregados como conservantes e acidulantes, além de serem usados na formulação de rações animais (Menon; Lyng, 2021).

A produção anual de ACCM é em torno de 25.000 toneladas, seu mercado em 2023 foi avaliado em 8 bilhões de dólares (Liu *et al.*, 2024). É estimado que o mercado de produção dos ACCM atinja 13 bilhões de dólares em 2027, representando um aumento de 62,5% em quatro anos (Zhang *et al.*, 2024). Dentre os ACCM, o ácido caproico é um dos que possuem maior valor, seu mercado foi equivalente a US\$ 176,7 milhões no ano de 2020 e estimado que atinja US\$ 283,6 milhões até 2027, representando um crescimento de 60,49% (Battista *et al.*, 2024). Um ponto de comparação importante entre a recuperação energética e a de recursos em relação são os valores mais elevados, como o etanol (0,8 \$/kg), ácido láctico (0,9 \$/kg) e os ainda mais elevados dos ACCM (média 4,4 \$/kg) (Wang *et al.*, 2022), em relação aos produtos da recuperação energética (Tonanzi *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024).

O método mais comum para a recuperação energética dos resíduos através da fermentação é a produção de metano. Entretanto, seu lucro comparado a produção dos ácidos carboxílicos por esse processo é substancialmente menor, equivalente em média a 6,4%, correspondendo aproximadamente US\$ 19/t COD em comparação a US\$ 296/t COD dos ácidos carboxílicos (Tonanzi *et al.*, 2024). Devido a essas razões, nos últimos anos, a fermentação tem sido amplamente investigada para a produção de ACCC e ACCM a partir dos resíduos orgânicos, fazendo uso de comunidades microbianas mistas. Uma fábrica de iogurte grego em Nova Iorque, por exemplo, tem uma produção anual de cerca 8.620 toneladas de ácidos carboxílicos, gerando aproximadamente 32 milhões de dólares em receita, utilizando os resíduos gerados por sua produção principal (Liu *et al.*, 2024). O aumento da produção dos ACCC e ACCM se dá devido à importância industrial desses compostos, primordiais para muitos segmentos. A Figura 3, resume a importância de cada composto.

Figura 3 – Resumo dos usos dos ACCC e ACCM



Fonte: Adaptado de *et al.* (2021).

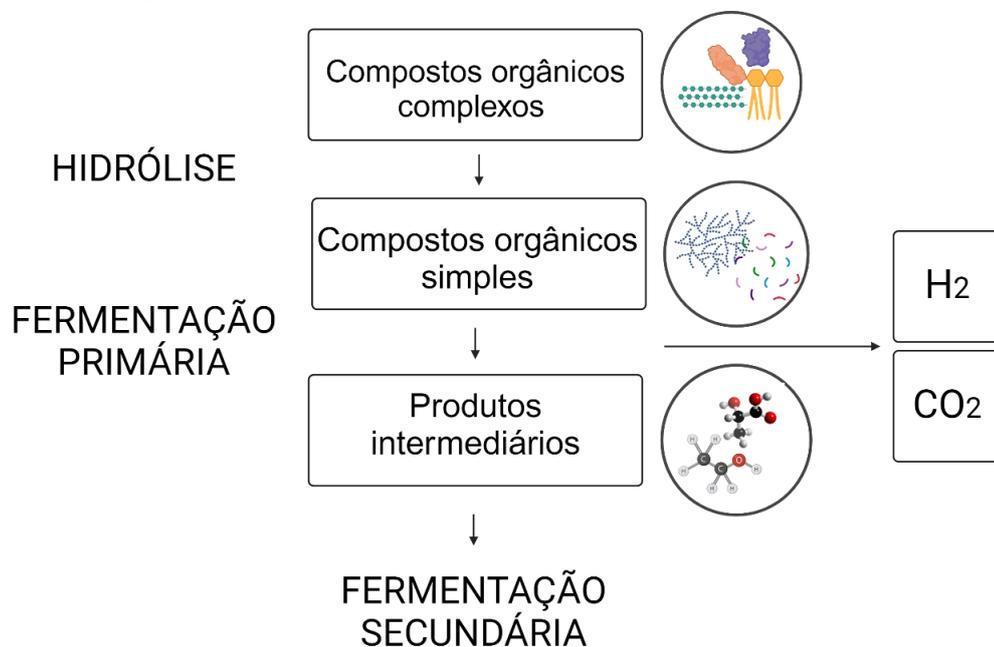
### 3.4 PLATAFORMA DE CARBOXILATO

O termo plataforma de carboxilato ou dos ácidos carboxílicos refere-se a um sistema de produção biológica capaz de converter, de forma anaeróbia, substratos orgânicos em ACCM, através do alongamento de cadeia carbônica (Agler *et al.*, 2011). Esse termo foi criado em 2009 por Holtzaple e Granda (2009). Os substratos orgânicos podem advir dos resíduos orgânicos industriais, agrícolas e domésticos. Os ácidos carboxílicos são ácidos orgânicos dissociados com a presença de um ou mais grupos carboxila ( $-\text{COOH}$ ) (Hegner *et al.*, 2017). Produzir ácidos carboxílicos através da plataforma de carboxilato promove a sustentabilidade, especialmente no contexto da bioeconomia circular (Wu *et al.*, 2019). A valorização dos resíduos orgânicos, resulta na redução de custos de aquisição e na diminuição dos impactos ambientais associados aos métodos convencionais de produção (Nelson *et al.*, 2017).

### 3.4.1 Etapas da plataforma de carboxilato

A plataforma de carboxilato pode ser dividida em três etapas. A primeira consiste na hidrólise das moléculas complexas presentes inicialmente nos resíduos orgânicos, como carboidratos, lipídios e proteínas, e sua conversão em monômeros. Na segunda fase, os monômeros produzidos, através da fermentação primária, dão origem aos ACCC, que possuem de 2 a 5 carbonos, além de álcoois,  $\text{CO}_2$  e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Os ACCC possuem valor agregado, mas sua alta proporção oxigênio-carbono (caráter polar e hidrofílico) torna a extração difícil e, conseqüentemente, inviável do ponto de vista econômico. No entanto, os ACCC produzidos podem continuar na cadeia produtiva e, biologicamente, dar origem a compostos com maior valor agregado (Baleeiro, 2022; Njokweni *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2022). A terceira etapa da cadeia produtiva é a fermentação secundária. Diferente das outras etapas, a fermentação secundária tem um contexto mais específico devido aos diferentes produtos desejados, fazendo com que cada processo tenha condições diferentes (Agler *et al.*, 2011; Baleeiro, 2022; Wang *et al.*, 2023c). A Figura 4 descreve as principais etapas da plataforma de carboxilato.

Figura 4 – Esquema das reações envolvidas na plataforma de carboxilato



Fonte: Adaptado de Agler *et al.* (2011).

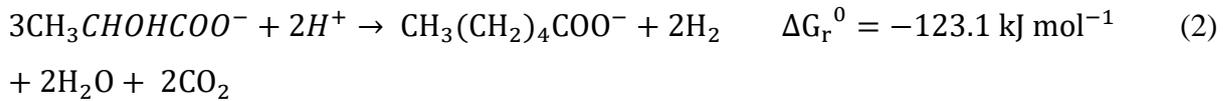
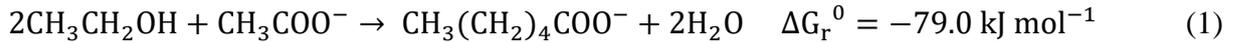
Uma das principais alternativas para a plataforma de carboxilato é a produção de metano ( $\text{CH}_4$ ), através da metanogênese acetoclástica. Comparado aos demais produtos que podem ser obtidos através da fermentação secundária, o metano, entretanto, possui menor

valor agregado, através do seu baixo valor de mercado (Cavalcante *et al.*, 2017). Os ACCM podem ser obtidos através do alongamento de cadeia dos ACCC, em processo semelhante à metanogênese acetoclástica, também na fermentação secundária. Os ACCM, entretanto, têm menor proporção oxigênio-carbono, por possuírem maior quantidade de carbonos em sua cadeia, facilitando a extração do caldo de fermentação. Além disso esses ácidos possuem maior valor econômico que os ACCC e metano, sendo mais interessantes para produção industrial (Cavalcante *et al.*, 2017; Jones; Massanet-Nicolau; Guwy, 2021; Mirabella; Castellani; Sala, 2014).

### 3.4.2 Alongamento de cadeia carbônica para a produção de ácido caproico

O ácido caproico, ácido carboxílico de cadeia média de seis carbonos, é um dos produtos de maior valor agregado que podem ser produzidos pela plataforma de carboxilato (Kang *et al.*, 2022). O processo tradicional de produção do ácido caproico clássico é, juntamente com a maioria dos ACCM, derivado da indústria petroquímica ou extraídos de plantas, sendo produzidos em pequena quantidade e com rendimentos muito baixos (Dong *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2022). O alongamento de cadeia carbônica é, dentro da PC, o principal mecanismo para produção de ácido caproico a partir da fermentação anaeróbia dos ACCC, diminuindo os impactos ambientais da produção tradicional (Cavalcante *et al.*, 2017). Os experimentos iniciais desse mecanismo foram relatados no início da década de 40, utilizando uma cultura pura do microrganismo *Clostridium kluyveri*, alcançando a conversão de etanol e ácido acético em ácido caproico. Inicialmente, não se sabia qual a via e os mecanismos específicos do alongamento. Entretanto, os experimentos posteriores provaram tratar-se de uma reação redox. Posteriormente, foi visto que o lactato também pode ser utilizado como substrato inicial (Dong *et al.*, 2023).

O processo de alongamento de cadeia é baseado na reação entre os ACCC e os doadores de elétrons, advindos da fermentação secundária da plataforma de carboxilato. São doadores de elétrons, o etanol e o lactato. Entretanto, os gases de síntese, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, também podem atuar como doadores, através da sua conversão em álcoois e ácidos (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023). As equações 1 e 2 mostram as reações químicas mais comumente mencionadas como responsáveis pela geração de ácido caproico a partir do acético e etanol (Equação 1) ou lactato (Equação 2), considerando pH neutro sob condições padronizadas de concentração, pressão e temperatura, segundo Cavalcante *et al.* (2017).



O alongamento via lactato é menos eficiente comparado ao etanol, principalmente devido à perda de um carbono na forma de  $\text{CO}_2$  durante a conversão de piruvato em acetil-CoA e à possibilidade de conversão do lactato em ácido propanoico através da via do acrilato, que compete com o processo de alongamento (Cavalcante *et al.*, 2017). No entanto, em resíduos com alta concentração de lactato, como no resíduo de alimentos, não é necessário adicionar doadores ou aceptores de elétrons adicionais, pois os próprios ACCC e o lactato presentes atuam como doadores e receptores de elétrons. Por outro lado, quando apenas o etanol está disponível como substrato, pode ser necessário ajustar a relação etanol/acetato através da adição de acetato (Wang; Yin, 2022; Wu *et al.*, 2022).

### 3.4.3 Inibição das rotas concorrentes ao alongamento de cadeia carbônica

Para alcançar uma produção eficiente e seletiva de ácidos carboxílicos de cadeia média, é fundamental inibir parcial ou totalmente processos competitivos relacionados aos substratos de alongamento (Cavalcante *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2022). Estes incluem:

- a) Oxidação excessiva dos doadores de elétrons em aceptores

Ocorre tipicamente em baixas pressões parciais de  $\text{H}_2$ . Nestas condições, os doadores de elétrons param de ser produzidos pela conversão do substrato, o qual passa a formar aceptores de elétrons, desequilibrando as relações estequiométricas do alongamento de cadeia, resultando na perda dos produtos de interesse em ácidos graxos de cadeia curta (Cavalcante *et al.*, 2017).

- b) Metanogênese acetotrófica ou acetoclástica

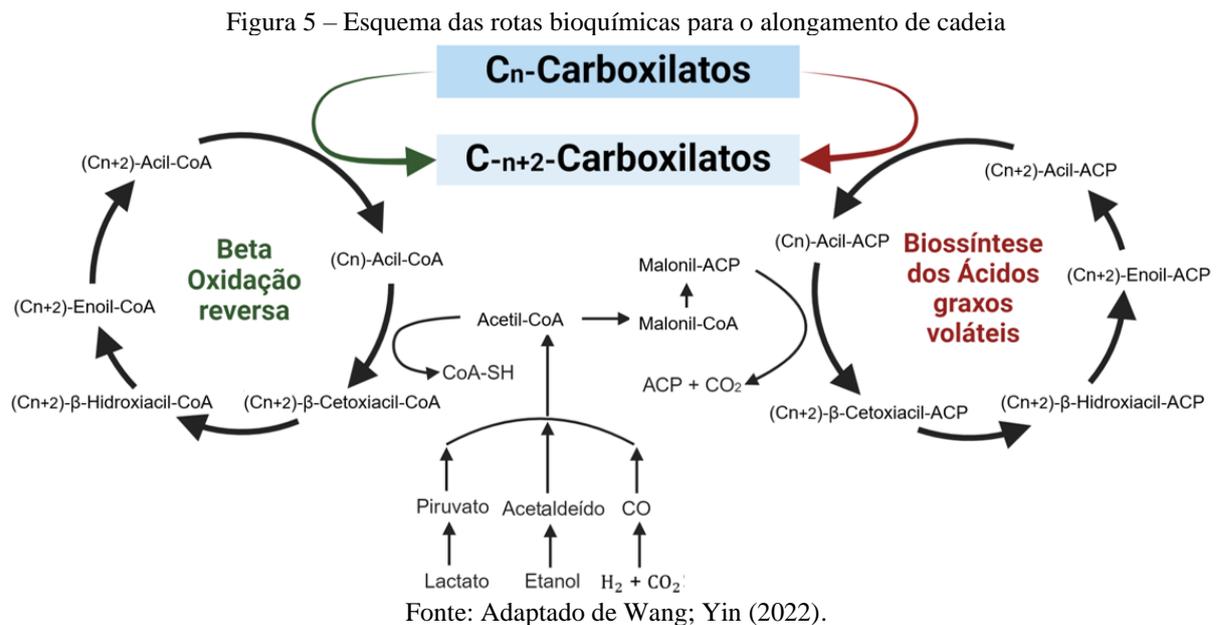
Os metanogênicos acetoclásticos convertem ácido acético em metano. Essa rota concorrente é superada a partir da regulação de pH, pois em meios ácidos inibem esses microrganismos (DONG *et al.*, 2023).

### c) Redução de sulfato

Envolve bactérias redutoras de sulfato em meios com concentrações elevadas em sulfato, competindo pelos mesmos doadores de elétrons necessários para o alongamento da cadeia carbônica. Essa rota concorrente é superada a partir da redução da concentração de sulfato (Assis; Gonçalves, 2022).

### 3.4.4 Vias bioquímicas do alongamento de cadeia carbônica

As principais vias bioquímicas para o alongamento de cadeias carbônicas são a  $\beta$ -oxidação reversa e a biossíntese de ácidos graxos. Embora ambas sejam consideradas reações circulares, possuem processos de conversões diferentes (Lian; Zhao, 2015). A Figura 5 descreve e compara as duas principais rotas para o alongamento de cadeia.



#### a) Via da $\beta$ -oxidação reversa

Essa via tem duas condições ambientais para sua realização. A primeira é a existência de uma pressão parcial de hidrogênio suficientemente alta para evitar a remoção ou consumo dos ACCM produzidos e a presença de doadores de elétrons clássicos. Esses compostos são principalmente o etanol e o lactato, ambos gerados a partir da hidrólise inicial na plataforma de carboxilato (Wang; Yin, 2022). Os ACCM produzidos pela  $\beta$ -oxidação reversa incluem ácidos carboxílicos pares e ímpares. Essa conversão depende do grupo inicial a ser produzido.

Se a conversão inicial dos substratos resultar em acetil-CoA, o alongamento será par, C2 (acético) → C4 (butanoico) → C6 (caproico). Caso os substratos forem convertidos inicialmente em propionil-CoA, o alongamento será ímpar, C3 (propanoico) → C5 (valérico) → C7 (enântico) (Wu *et al.*, 2022). A formação de propionil-CoA pode ocorrer em situações de ausência do etanol como doador de elétrons, quando o lactato é predominante. Essa via pode ser denominada de acrilato (Dong *et al.*, 2023). A via do acrilato, ocorre quando o lactato é utilizado como único doador de elétrons, ocorrendo o alongamento ímpar com a produção de ácido acrílico, através dessa rota bioquímica concorrente (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023; Han *et al.*, 2018). Altas concentrações de lactato mantêm essa rota competitiva ativa, resultando na falta de doadores de elétrons para os microrganismos produtores de ácido caproico (Dong *et al.*, 2023).

Em relação ao etanol, observa-se que primeiro ocorre sua oxidação em acetaldeído, mediada pela enzima etanol desidrogenase, e posteriormente em acetil-CoA, catalisada pela acetaldeído desidrogenase. Já o lactato passa por uma conversão inicial a piruvato, que, por sua vez, é convertido em acetil-CoA, liberando CO<sub>2</sub> com auxílio da enzima piruvato desidrogenase. Após essas etapas iniciais de conversão, o ciclo não se diferencia entre os substratos (Assis; Gonçalves, 2022; Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023).

Na etapa inicial de conversão dos dois substratos em acetil-CoA, ocorre a produção de Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADPH). Este NADPH é então utilizado para fornecer energia inicial na forma de ATP (adenosina trifosfato) ao processo. O acetil-CoA restante é direcionado para a formação de carboxilatos de cadeia C4 e C6, atuando como doador de elétrons. Embora a estequiometria não seja fixa e seja influenciada por condições operacionais, a modelagem clássica sugere que cerca de 1/6 do acetil-CoA é convertido em acetato, enquanto os 5/6 restantes entram na β-oxidação reversa como doadores de elétrons (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023).

Ao acetil-CoA formado são adicionados dois átomos de carbono, formando o butiril-CoA, que posteriormente é convertido em ácido butírico através da utilização de NADH, FADH<sub>2</sub> e várias enzimas (Yang *et al.*, 2021). Em seguida, em um ciclo semelhante, mais dois átomos de carbono são adicionados ao butiril-CoA, formando o hexanoil-CoA, que é convertido posteriormente em ácido caproico através de reações mediadas por enzimas semelhantes às do alongamento anterior (Han *et al.*, 2019). A β-oxidação reversa pode ser considerada a rota mais relatada e estudada do alongamento de cadeia carbônica (Han *et al.*, 2019). Segundo Wang e Yin (2022), os microrganismos capazes de produzir ACCM através

da via  $\beta$ -oxidação reversa incluem diversas espécies de *Clostridium*, como *C. kluyveri*, *C. difficile*, *C. botulinum*, *C. thermocellum*, além de *Megasphaera elsdenii* e *Caproiciproducens*.

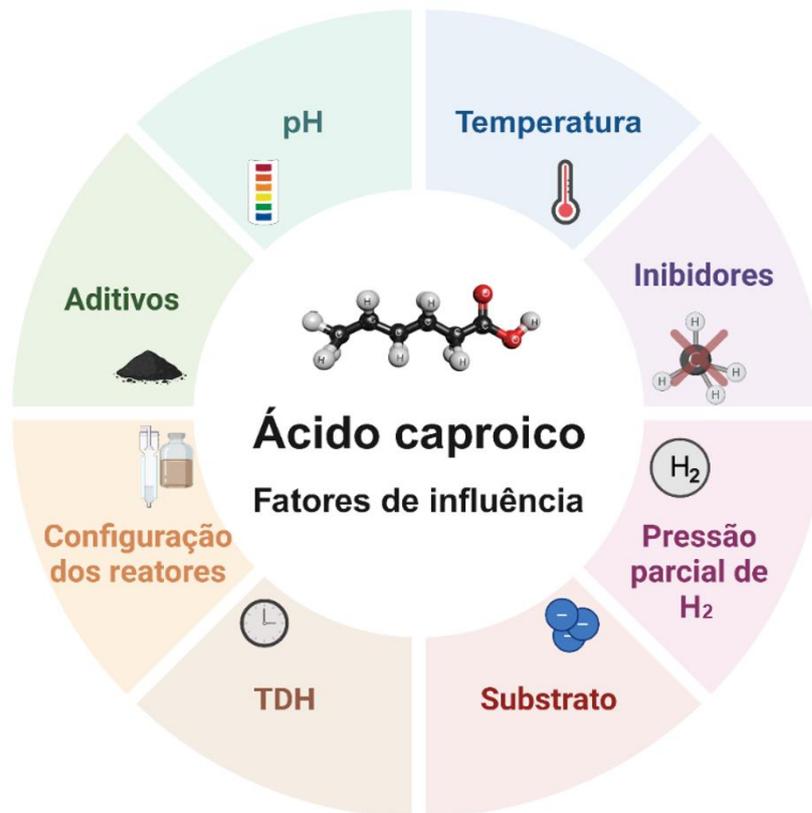
#### b) Biossíntese dos ácidos graxos

A Biossíntese dos ácidos graxos diferencia-se da  $\beta$ -oxidação reversa devido ao uso de proteína transportadora de acila ou *Acyl-Carrier Protein* (ACP), ao invés da coenzima A (CoA), além da condensação descarboxilativa para o alongamento da cadeia de carbono. Na Biossíntese dos ácidos graxos, o primeiro passo envolve a síntese de malonil-CoA a partir de acetil-CoA, que consome 1 ATP por molécula, seguida pela transferência para ACP e a formação de intermediários como  $\beta$ -cetoacil-ACP e  $\beta$ -hidroxiacil-ACP, consumindo energia na forma de ATP e NADPH (Dong *et al.*, 2023). É justamente essa necessidade de converter o acetil-CoA em um intermediário baseado em ACP antes de entrar no ciclo da via da biossíntese dos ácidos graxos que torna essa via mais extensa e com maior consumo de energia do que a rota da  $\beta$ -oxidação reversa. Essa complexidade e o alto consumo de energia podem limitar a eficiência na produção de ácidos carboxílicos, a partir dessa via. Os estudos sobre a produção de ACCM através dessa via foram relacionados principalmente a culturas puras, entre elas os microrganismos pertencentes a família *Planctomycetaceae* e os gêneros *Methanolinea tarda* e *Bordetella avium* (Han *et al.*, 2018).

### 3.4.5 Parâmetros influenciadores para o alongamento de cadeia carbônica

Os parâmetros ou condições operacionais afetam diretamente os mecanismos responsáveis pelo processo de alongamento de cadeia carbônica (Dong *et al.*, 2023). Os principais parâmetros sobre a produção dos ACCM, é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Resumo dos parâmetros influenciadores para o alongamento de cadeia carbônica



Fonte: Adaptado de Dong (2023).

#### a) pH

O pH é um dos principais parâmetros responsáveis pela geração dos ACCM. Boa parte da literatura indica que o rendimento máximo para a produção de ácido capróico ocorre com o pH em torno da neutralidade (Dong *et al.*, 2023). Porém, essa condição operacional favorece a competição com a produção de metano a partir da rota da metanogênese acetoclástica, principalmente com etanol e acetato como fontes de carbono (Han *et al.*, 2019). Devido à essa questão, um pH mais baixo pode ser utilizado, entre 5,0 e 6,0, resultando em menor produção do ácido capróico, porém com inibição praticamente completa da metanogênese acetoclástica (Dong *et al.*, 2023). Isso ocorre por que os ácidos presentes no líquido neste pH estão na forma não ionizada e os microrganismos metanogênicos possuem uma parede celular semelhante às bactérias Gram-positivas, mais suscetíveis à inibição por ácidos carboxílicos não dissociados (Jones; Massanet-Nicolau; Guwy, 2021). Já para valores de pH menores ou similares ao pKa dos ácidos presentes no meio, há uma maior absorção de íons  $H^+$ , deslocando o equilíbrio para a forma ácida não dissociada. Os ácidos não dissociados possuem características lipossolúveis, podendo avançar sobre a membrana celular das

bactérias, rompendo sua estrutura e sendo assim considerados tóxicos aos microrganismos (Cavalcante *et al.*, 2017).

Muitos estudos já avaliaram os efeitos do pH para a produção do ácido caproico. San-Valero *et al.* (2020) utilizaram-se de uma faixa de pH entre 6,8 e 7,5, obtendo o melhor cenário de produção do ácido caproico no pH ligeiramente alcalino (7,5). Allaart *et al.*, 2021 avaliaram uma faixa de pH entre 5,5 e 7,0, sendo verificado que houve predominância de ácido butanoico no pH mais ácido e de ácido capróico na condição neutra. Porém, foi utilizado o inibidor de metanogênese ácido 2-bromoetanossulfônico (BES), extinguindo a rota metabólica concorrente. Já Radadiya *et al.* (2023) observou um faixa de pH mais abrangente, entre 5,5 e 8,5, para o alongamento de cadeia e não utilizou de nenhum inibidor de metanogênese, sendo visto que o melhor cenário para a produção de ácido capróico foi no pH mais ácido.

O uso do tampão de pH em processos de alongamento de cadeia é utilizado por vários estudos, sendo considerado importante para manter um desempenho estável do sistema, evitando variações bruscas desse parâmetro (Bolaji; Dionisi, 2017). No alongamento de cadeia, a produção dos ACCM pode reduzir o pH do meio, podendo até mesmo inibir as atividades microbianas. A maioria dos tampões vistos na literatura são soluções de bicarbonato de sódio ou fosfato. São exemplos do uso bem-sucedidos de tamponamento em reatores com o objetivo do alongamento de cadeia os trabalhos de Bolaji; Dionisi (2017), Fu *et al.* (2021), Yanget *al.* (2023) e Regueira-Marcos (2023).

#### b) Temperatura

A temperatura nos sistemas de alongamento da cadeia carbônica é ligada principalmente à atividade enzimática dos microrganismos, pois em um valor considerado ótimo, a atividade é máxima (Jiang *et al.*, 2013). Temperaturas mais elevadas aumentam a velocidade das reações químicas e bioquímicas, entretanto podem fazer com que ocorra a perda das estruturas enzimáticas, levando à diminuição na taxa de produção dos ACCM por desnaturação enzimática (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023). Cada microrganismo envolvido na produção dos ACCM tem uma faixa de temperatura ótima diferente para seu crescimento e atividade metabólica. Já em relação ao produto pretendido e seletividade dos ACCM por cada processo de alongamento, pode haver uma maximização para favorecer as rotas metabólicas desejadas. Em relação a produção maximizada de ácido capróico, é visto que a faixa de temperatura fica entre 30 e 40 °C, tendo em vista que a maioria dos

microrganismos que participam do processo de alongamento são mesofílicos (Heil *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2018).

De tal forma, alguns estudos avaliaram a relação entre temperatura e produção máxima de ácido capróico por alongamento de cadeia. Kurniawan *et al.* (2024) identificaram a predominância de *Caproiciproducens* sp. como gênero dominante, com pico de produção entre temperaturas de 37 °C e 42 °C. Em relação ao gênero *Clostridium* sp. e especificamente à espécie *Clostridium kluyveri*, Wang *et al.* (2022) verificaram a temperatura ótima entre 30 e 40° C. Apesar da maior parte da literatura apontar a faixa mesófila como ótima para os microrganismos alongadores de cadeia, Sakarita *et al.* (2022) observaram o gênero *Caproiciproducens* sp. como capaz de ter uma melhor produção sob condições termófilas (50° C).

c) Efeito do substrato e relação entre doadores e aceptores de elétrons

As diferentes concentrações e proporções de substrato afetam a síntese do ácido caproico, pois os microrganismos produtores desse composto só podem metabolizar substratos específicos como doadores e aceptores de elétrons. Em relação ao etanol, observa-se que, quando utilizado como único doador de elétrons, é necessária a suplementação com CO<sub>2</sub> como fonte de carbono para sintetizar os compostos necessários (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023). No entanto, altas concentrações de etanol, acima de 40 g/L, podem inibir os microrganismos responsáveis pelo alongamento de cadeia. Por outro lado, concentrações baixas de etanol reduzem a eficiência da produção de ácido capróico. A presença simultânea de etanol e ácido capróico pode resultar no alongamento para a produção de ácido caprílico (Dong *et al.*, 2023).

A relação entre doadores e aceptores de elétrons desempenha papel fundamental para a produção de ácido capróico a partir do alongamento de cadeia. Para a produção de ácido capróico, a proporção molar entre doadores e aceptores, no caso da relação etanol: acetato, deve superar 2:1, tendo em vista que abaixo dessa faixa o acético tende a reagir com todo o etanol disponível para formar ácido butanóico. Entretanto em proporções molares maiores, é esperado um excedente de etanol que permite o alongamento para ácido caproico (Han *et al.*, 2018). Maiores proporções molares entre esses dois compostos tornam o alongamento da cadeia carbônica mais termodinamicamente favorável. Todavia, é visto que, em uma relação em que há uma quantidade de doadores de elétrons demasiadamente excessiva, pode ocorrer a formação de um ambiente tóxico para os microrganismos responsáveis pelo alongamento de

cadeia. Em um estudo recente, Fernández-Blanco *et al.* (2024) investigou diferentes razões molares entre etanol e acetato, especificamente 1:1, 2:1 e 4:1. Foi observado que a relação que proporcionou a melhor produção de ácido caprótico foi a de 2:1, além de reduzir a fase lag dos microrganismos. Já Fu *et al.* (2023) analisou razões molares de 1,5:1 e 3:1 desses compostos, constatando que a produção de ácido caprótico foi maior na relação de 3:1.

Diferente da relação molar etanol: acetato, a relação molar lactato:acetato ainda não foi totalmente elucidada. Brodowski *et al.* (2022) investigaram se a adição de acetato externo afetaria a conversão de lactato em ACCC e, posteriormente, em ACCM. Para isso, foram utilizados dois biorreatores alimentados continuamente: um serviu como controle e o outro recebeu adição externa de acetato em diferentes fases, com relações de 2:1, 3:1, 9:2 e 13,5:2. Observou-se que a adição externa de acetato favoreceu a produção de ACCM de numeração par, com predominância de ácido caproico. Houve também um consumo residual de lactato e a restauração de uma produção estável de ácido caprótico. Além disso, verificou-se que, na situação em que o lactato era a única fonte de carbono, houve desestabilização na produção dos ácidos carboxílicos. Estudos também comprovaram maior conversão em ACCM quando houve a presença simultânea dos dois doadores (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong, 2018).

#### d) Pressão parcial de H<sub>2</sub>

Outro parâmetro importante para a produção de ácido caprótico na plataforma carboxilato é a pressão parcial de H<sub>2</sub>. Para evitar a oxidação dos ácidos carboxílicos produzidos, deve-se manter a pressão parcial de H<sub>2</sub> acima de 10<sup>-4</sup> bar. Pressões mais altas, auxiliam na conversão do etanol em ácidos graxos voláteis (AGVs), favorecendo a síntese de ácido caprótico (Cavalcante *et al.*, 2017). Contudo, pressões superiores a 1,0 bar podem inibir a oxidação do etanol e do ácido acético, essenciais para o alongamento de cadeia. Pressões excessivamente altas podem levar à produção de ácido propanoico, resultando em um alongamento ímpar e alterando a rota do alongamento de cadeia, além de modificar os microrganismos presentes. Idealmente, a pressão deve ser mantida entre 0,03 e 0,1 bar para evitar a oxidação excessiva do etanol (Dong, 2018).

Chen *et al.* (2022) estudaram a relação entre diferentes pressões parciais de H<sub>2</sub> e a produção de ácido caprótico, utilizando etanol como doador de elétrons, em intervalos que variaram entre 0,03 e 0,24 bar. Observou-se que a produção máxima desse composto ocorreu com a pressão de 0,24 bar.

d) Outros fatores de influência

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é essencial para o crescimento microbiano e produção dos ACCM. Valores baixos de TDH dificultam o acúmulo de microrganismos com maiores fases latentes e favorece o predomínio de bactérias com rápido crescimento. Nesse primeiro grupo, entram as metanogênicas e, no segundo, as acidogênicas e alongadoras de cadeia (Dong, 2018).

O uso de inibidores também pode ser um parâmetro importante para o alongamento da cadeia carbônica, pois vêm sendo utilizados com a finalidade de aumentar o rendimento na produção dos ACCM, através da inibição de rotas concorrentes. Entre os principais aditivos estão: extrato de levedura, íons metálicos, materiais de carbono e os inibidores (Han, 2019).

### **3.4.6 Produção de ácido capróico a partir de subprodutos orgânicos**

Ainda no contexto da plataforma do carboxilato, ao longo dos anos, diversos subprodutos orgânicos foram testados e utilizados como substratos ou para inocular sistemas de alongamento de cadeia carbônica. Alguns desses subprodutos serão destacados a seguir:

a) Lodo

O lodo é proveniente de processos de tratamentos, tanto industriais, quanto domésticos. Esses processos de tratamentos, estão associados, em geral, às águas residuárias industriais e o tratamento de esgoto, sendo um subproduto final depositado nos sistemas de tratamento (Xiao; Zhou, 2020). O manejo adequado do lodo é uma questão bastante importante no tratamento de águas residuárias industriais e esgotos domésticos (Wu *et al.*, 2023).

O uso de diferentes tipos de lodo para inocular reatores com o objetivo de alongamento de cadeia já foi avaliado por diversos autores (ver tabela 1), como Yang *et al.* (2018a), Brodowski *et al.* (2020), Zhang *et al.* (2023b) e Tonanzi *et al.* (2024). Outra técnica utilizada é o emprego de lodos previamente utilizados em processos de alongamento de cadeia carbônica, conhecidos como lodos especializados adaptados, conforme descrito por Roghair *et al.* (2016), Chen *et al.* (2020), Zhang *et al.* (2022).

## b) Manipueira

A manipueira é o líquido residuário resultante da produção de farinha de mandioca ou tapioca. Ela é obtida quando a mandioca brava (*Manihot esculenta*) é ralada e passa por um processo de prensagem para remover o excesso de água. Este líquido apresenta uma alta carga orgânica, incluindo carboidratos (20 a 40 g/L) e proteínas, além de alguns ácidos orgânicos e microrganismos (Amorim, 2018). Entre os ácidos presentes, destaca-se o ácido cianídrico, que é tóxico em altas concentrações. O descarte geralmente ocorre sem tratamento prévio, o que pode causar impactos ambientais significativos devido à alta carga orgânica e à presença de ácido cianídrico (Amorim, 2018; Gavazza, 2018). Portanto, é fundamental buscar alternativas que promovam a bioeconomia circular em torno desse efluente, além de aumentar seu valor agregado (Niz *et al.*, 2020).

Por possuir um alto teor de carga orgânica facilmente degradável, a manipueira é comumente utilizado em processos biotecnológicos fermentativos. Apesar de ser utilizada usualmente como substrato, a manipueira contém microrganismos naturais que podem potencialmente atuar como inóculo no alongamento de cadeia. Esse fato foi comprovado pelos experimentos desenvolvidos por Gavazza *et al.* (2021) e Sánchez *et al.* (2021) que se utilizaram da autofermentação desse subproduto para o alongamento de cadeia carbônica.

## c) Rúmen

O rúmen é um dos quatro compartimentos presentes no intestino dos animais ruminantes, principalmente os equinos e ovinos. Sua função é armazenar, fermentar e digerir alimentos fibrosos, principalmente a celulose presente em larga escala na dieta desses animais (Nerdahl; Weimer, 2015; Reddy; Mohan; Chang, 2018). Para isso, possui um efluente composto por uma comunidade complexa de microrganismos de todos os tipos (bactérias, protozoários e fungos) especializados nessa função (Weimer; Kohn, 2016).

O rúmen possui gêneros de microrganismos, como bactérias dos gêneros *Prevotella* sp. e *Succinivibrax* sp., que frequentemente são vistas na produção e metabolismo de ácidos graxos, a primeira desempenha papel essencial na degradação dos carboidratos complexos e a segunda é relacionada aos produtos de fermentação (Wallace, R. J. *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2022). O rúmen pode possuir em sua composição *Clostridium kluyveri* também microrganismo importantes para o alongamento dos ACCC para os ACCM (Weimer e Stevenson, 2012).

Dentre os estudos que utilizaram o efluente do rúmen como inóculo para os processos de alongamento de cadeia, destacam-se: Nerdahl *et al.* (2015), Weimer *et al.* (2016), Reddy *et al.* (2018), Njokweni *et al.* (2019), Lin *et al.* (2019), Ma *et al.* (2022) e Undiandeye *et al.* (2023). Já o uso do rúmen como substrato é visto em Yin *et al.* (2024).

d) Resíduo de alimentos

O resíduo de alimentos é considerado um substrato crucial para a recuperação de energia e a produção de substâncias de alto valor agregado, como biogás, etanol e ACCC (Zhang *et al.*, 2021). A produção de biogás a partir deste resíduo através de digestão anaeróbia é amplamente documentada na literatura (Zhang *et al.*, 2022). Neste contexto, a utilização do resíduo de alimentos como substrato para plataforma do carboxilato está sendo cada vez mais estudada. Na plataforma do carboxilato, o resíduo de alimentos pode ser fonte para recuperação de recursos, inicialmente por hidrólise e depois, por processos de fermentação acidogênica para a produção de substâncias como etanol, ACCC e, principalmente, lactato, que são intermediários importantes para processos de alongamento de cadeia carbônica (Agler *et al.*, 2011; Gazzola *et al.*, 2022). A composição do resíduo de alimentos, rica em carboidratos, proteínas e lipídios rapidamente biodegradáveis, é particularmente adequada para a produção de ACCM (Strazzera *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2023c).

A produção de etanol a partir da fermentação por leveduras do resíduo de alimentos é amplamente discutido pela literatura. No entanto, o resíduo após a fermentação e destilação do etanol, que pode ser chamado de vinhaça do resíduo de alimentos é normalmente descartada (Wang *et al.*, 2023a). Essa vinhaça, entretanto, pode ser utilizada em processos de alongamento de cadeia, tendo em vista que a composição do resíduo de alimentos posterior a fermentação pode possuir grandes quantidades de lactato, intermediário utilizado como doador de elétrons no mecanismo de alongamento (Tang *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023b).

Os tipos de inóculos exercem uma influência significativa na produção de ACCM. Em sistemas abertos, culturas especializadas no alongamento de cadeia, como as do gênero *Clostridium* sp., enfrentam desafios devido à dificuldade de adaptação a substratos complexos e à sensibilidade a variações nos parâmetros operacionais. Para o resíduo de alimentos, o uso de culturas mistas é mais favorável devido à sua estabilidade, robustez e capacidade de metabolismo diversificado. Muitos estudos sobre o alongamento de cadeia a partir do resíduo de alimentos têm empregado inóculos mistos, principalmente lodos anaeróbios, que possuem

uma maior diversidade de microrganismos (Tang *et al.*, 2023). O quadro 1 descreve experimentos que tiveram como substrato o resíduo de alimentos em diferentes estágios de pré-tratamento com foco na produção do ácido caproico. O presente estudo se diferencia dos reportados no Quadro 1 ao focar na utilização da vinhaça do resíduo de alimento para produção de compostos de valor agregado, como parte de uma biorrefinaria de resíduo de alimentos, que primeiro produz etanol e depois converte a vinhaça em ácido caproico.

Quadro 1 – Resumo de estudos anteriores que avaliaram a produção de ácidos carboxílicos de cadeia média a partir do resíduo de alimentos

Referência	Tipo de reator	Temperatura	Pré-tratamento do resíduo de alimentos	Concentração dos substratos	Inóculo	TDH	pH	Produção máxima de capróico
Roghair <i>et al.</i> (2018)	Anaeróbio Reator contínuo	30°C	Hidrólise, acidogênese e esterilização	-	Lodo granular anaeróbio	147 dias	6,5 a 7,0	25,7 g/L
Zhan <i>et al.</i> (2021a)	Anaeróbio em batelada sequencial	37°C	Hidrólise e esterilização	-	<i>C. kluyveri</i>	30 dias	7,4	15,8 g/L
Gazzola <i>et al.</i> (2022)	Anaeróbio semi-contínuo	37°C	Trituração, centrifugação e esterilização	15 gCOD/L.dia e 20 gCOD/L.dia	Lodo anaeróbio digerido	336 hs	6,0 ± 0,15	≈ 10 gVFA/L
Zhang <i>et al.</i> (2022)	Anaeróbio em batelada sequencial	55°C	Hidrólise, ultrassom e esterilização	RA sólidos (10% Volume total)	Lodo de poço e licor de fermentação	2 dias	6.0 ± 0.3	10,23 g COD/L

Tang <i>et al.</i> (2023)	Anaeróbio em batelada sequencial	37 ± 1°C	Sacarificação e ultrassom a 20°C	-	Microbiota indígena presente no RA	50 dias	4, 5 e 6	136,48 mg/g-SV
Wang <i>et al.</i> (2023b)	Anaeróbio em batelada sequencial	30°C e 35°C	Sacarificação, fermentação de levedura e esterilização	-	Lodo UASB especializado em alongamento	8 dias	5,0 e 6,0	210,1 mg COD/g SV
Yang <i>et al.</i> (2023)	Anaeróbio de fermentação semi-contínua	37°C	Trituração e esterilização	-	Lodo anaeróbio digerido	50 dias	7,0	50 mmol/L
Huo <i>et al.</i> (2024)	Anaeróbio em batelada sequencial	36°C	Esterilização	-	Lodo anaeróbio digerido	8 dias	6,0	8,3 ± 0,2 g/L
Battista <i>et al.</i> (2024)	Anaeróbio de tanque agitado continuamente	37°C	Desidratação e esterilização	-	Digestato agrícola	25 dias	7,0	≈ 50 gCOD/L

Fonte: O autor (2024).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos tópicos a seguir estão dispostas as metodologias laboratoriais e de análises utilizadas durante a pesquisa.

### 4.1 REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS

Foram utilizados os compostos: peptona bacteriológica de soja (CAS #91079-46-8, Himedia, Curitiba, Brasil), glicose anidra,  $C_6H_{12}O_6$  (CAS #50-99-7, Synth, São Paulo, Brasil), extrato de levedura (CAS #8013-01-2, Himedia, Índia), ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (CAS #7664-93-9, 95-97% de pureza, Merck, Alemanha), éter etílico,  $C_4H_{10}O$ , (CAS #60-29-7, 97-87% de pureza, Vetec, Duque de Caxias, Brasil) e ácido crotônico,  $C_4H_6O_2$  (CAS #107-93-7, 98% de pureza, Sigma-Aldrich, Alemanha).

### 4.2 INÓCULOS

Os inóculos utilizados no presente experimento foram os seguintes: (i) manipueira, proveniente da produção da farinha de mandioca do estado do Ceará; (ii) lodo especializado adaptado proveniente de um reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB), em escala de bancada, alimentado continuamente com vinhaça de cana-de-açúcar e utilizado para o alongamento de cadeia carbônica; e (iii) líquido (fluido) ruminal bovino, proveniente de abatedouro. Todos os inóculos foram caracterizados quanto a concentração DQO, sólidos e íons.

### 4.3 PRODUÇÃO DA VINHAÇA DO RESÍDUO DE ALIMENTOS

A produção do resíduo de alimentos utilizado para o alongamento de cadeia passou por diversas fases: trituração, secagem, hidrólise ácida, fermentação e destilação. Todas os substratos resultantes dessas fases foram caracterizados quanto a DQO, sólidos e íons, sendo possível ver as diferenças entre os produtos dos diferentes processos, conforme relatado por Abreu (2022).

### 4.3.1 Fonte do resíduo de alimentos

O resíduo de alimentos utilizado neste estudo foi coletado em setembro de 2020 pela empresa Lógica Ambiental. A empresa realiza a coleta desse resíduo proveniente de diversas fontes, como restaurantes e shoppings. O material foi separado internamente pela empresa e identificado como resíduo de refeitório. Na ocasião da coleta, o resíduo encontrava-se em estágio inicial de degradação, contendo feijão, arroz, macarrão, legumes, verduras e cascas de frutas.

O material coletado foi transportado em bombona de plástico até a Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos, situada na Universidade Federal de Pernambuco. Nesse local, o resíduo foi triturado inicialmente em um triturador de alimentos (Triturador ½ HP, Franke, Aarburg, Suíça). Aproximadamente 40 kg da amostra foi pesada utilizando uma balança (AUY220, Shimadzu, Quioto, Japão). Em seguida, a amostra foi separada e seca em estufa com circulação e renovação de ar (TE-394/1, Tecnal, Piracicaba, Brasil) a 65 °C (Figura 7) ao longo de uma semana. Posteriormente, o material foi triturado em moinho tipo Willey (TE-394/1, Tecnal, Piracicaba, Brasil) até atingir granulometria de 30 *mesh* (Figura 8).

Figura 7 – Resíduo de alimentos de refeitórios adicionados à estufa para secagem a 65°C durante 1 semana



Fonte: Abreu (2022, p. 40).

Figura 8 – Resíduo de alimentos obtidos após secagem e trituração em moinho tipo Willey até granulometria de 30 *mesh*



Fonte: Abreu (2022, p. 41).

### 4.3.2 Hidrólise ácida

Posteriormente, foi feita a hidrólise ácida do resíduo de alimentos, utilizando uma concentração de 1,5% de ácido sulfúrico, 15% de carga de sólidos, a partir do resíduo de alimentos triturado e seco, a 127 °C por 1 h, conforme especificado por Abreu (2022). As amostras foram pesadas e transferidas para *Erlenmeyers* de 500 mL, sendo adicionado o ácido sulfúrico no volume calculado pela concentração de sólidos. A amostra foi esterilizada em autoclave horizontal de bancada, por 1 h, a 127°C. Após o período de reação, o material foi filtrado por filtro qualitativo e a fração líquida foi utilizada para a fermentação posterior.

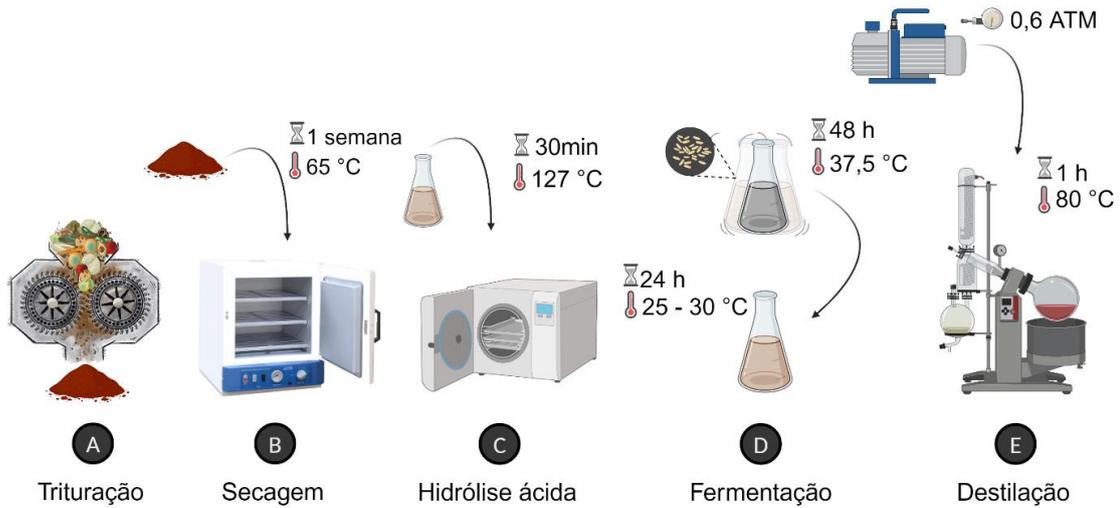
### 4.3.3 Fermentação

Antes de iniciar a fermentação, foi preparado um meio denominado *Yeast Extract Peptone Dextrose* (YEPD) para promover o crescimento das leveduras. Cada 100 mL deste meio recebeu 2 g de peptona bacteriológica, 2 g de glicose e 1 g de extrato de levedura (Souza, 2011). Em seguida, o meio foi esterilizado em autoclave (AB-19, Phoenix) a 121 °C por 30 min. O crescimento dos microrganismos se deu ao longo de 2 dias. Ao término do crescimento, o material foi centrifugado a 10000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi descartado. A fermentação foi conduzida em frascos do tipo *erlenmeyer* de 500 mL, contendo 400 mL de resíduo de alimentos hidrolisado e uma carga de leveduras de 10% (m/v). O pH do hidrolisado foi anteriormente ajustado para 4,8 com NaOH 6,5 M. Os frascos foram mantidos por 24 h em repouso na bancada do laboratório, a uma temperatura ambiente entre 25 e 30 °C.

### 4.3.4 Destilação

Por fim, a partir do resíduo fermentado, foi realizada a destilação do etanol utilizando um evaporador rotativo, seguindo a metodologia descrita por Romão (2011) com 80 rotações por minuto a 80 °C por 1 h e bomba à vácuo com pressão de 0,6 atm. Posteriormente, o volume de etanol e o resíduo restante foi contabilizado para calcular o rendimento do processo. A Figura 9 descreve todas as etapas para a produção do etanol a partir do resíduo de alimentos.

Figura 9 – Resumo da produção do etanol a partir do resíduo de alimentos

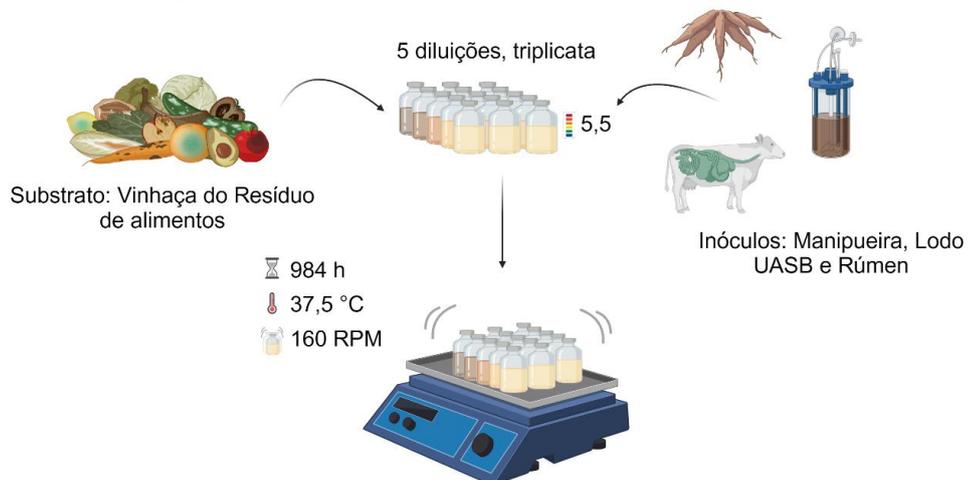


Fonte: O autor (2024).

#### 4.4 MONTAGEM DOS MICROCOSMOS E CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

A partir do destilado de resíduo de alimentos, foi feita a avaliação da concentração limite adequada do substrato para o alongamento da cadeia carbônica até o ácido caproico. No experimento, foram utilizados cinco cenários de diluição com água deionizada como solvente, considerando a proporção entre o soluto (vinhaça do resíduo de alimento) e a solução total. Os cenários foram: 1:1 (não diluído - ND), 4:5 (diluição de 80%), 3:5 (diluição de 60%), 2:5 (diluição de 40%) e 1:5 (diluição de 20%). Cada cenário foi realizado em triplicata para cada inóculo, conforme mostrado nas Figuras 10 e 11. Os microcosmos foram mantidos com temperatura de 37,5 °C e agitação de 160 rpm por 41 dias.

Figura 10 – Resumo do experimento de concentrações máximas



Fonte: O autor (2024).

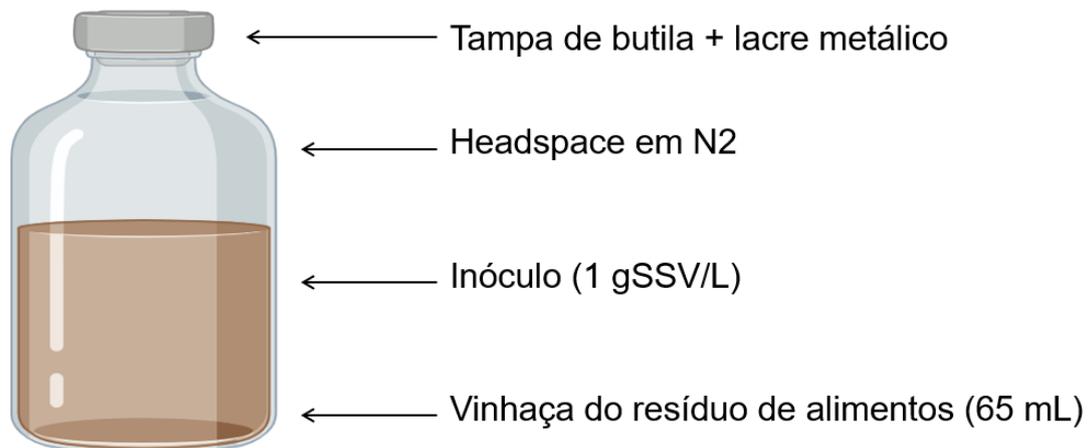
Figura 11 – Microcosmos do experimento de diluições



Fonte: O autor (2024).

Foram montados quarenta e cinco reatores com volume reacional de 65 mL, volume total de 120 mL, sendo quinze para cada inóculo. Os microcosmos continham 1 gSV/L de cada inóculo e 65 mL do resíduo da destilação do etanol produzido a partir do RA, a vinhaça de resíduo de alimentos. O *headspace* foi purgado com gás N<sub>2</sub> (100%), a fim de proporcionar anaerobiose aos reatores. O pH inicial para cada reator foi de 5,5, sendo utilizado como tampão uma solução fosfato 5 mM, conforme utilizado por Menezes *et al.* (2021). O esquema de montagem dos reatores está presente na Figura 12.

Figura 12 – Esquema de montagem dos microcosmos de produção do ácido caproico



Fonte: O autor (2024).

As amostras foram coletadas duas vezes por semana para análise de álcoois, açúcares e AGVs. Além disso, foi avaliada a composição do biogás gerado, com a remoção da sobrepressão dos reatores para igualar à pressão atmosférica. Ao final dos experimentos, foi realizada a análise da DQO final, a fim de verificar uma possível redução em seu valor.

#### 4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

As caracterizações físico-químicas de DQO e sólidos voláteis totais do substrato e dos inóculos foram feitas de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods* (AWWA, 1998). O método de DQO foi colorimétrico, utilizando o dicromato de potássio 1N e o ácido sulfúrico 1N com sulfato de prata para oxidar a matéria orgânica da amostra em um bloco digestor à 150°C, por 2 h, sendo medido por espectrofotômetro (MN nanocolor VIS II, Macherey Nagel, Düren, Alemanha). Já para sólidos, foi utilizado estufa de secagem por 1 d (TE-394/1, Tecnal, Piracicaba, Brasil), posteriormente mufla por 1 h (318 D24, Quimis, São Paulo, Brasil), sendo utilizada balança analítica (BL 2105, Sartorius, Gottingen, Alemanha) para análise de todos os pesos.

Para as análises de íons foram utilizados cromatógrafos de íons, para cátions (Dionex ICS-1100, Thermo Fisher Scientific, Waltham, EUA) e para ânions (Metrohm 930 Compact IC Flex, Metrohm, Herisau, Suíça). Para ânions, utilizou-se a coluna Dionex Ion Pac™ AS23 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, EUA) (2 × 250 nm). O sistema operou com uma fase móvel de carbonato de sódio (4,5 mM) e bicarbonato de sódio (0,8 mM) a uma taxa de fluxo de 0,25 mL/min por 20 minutos. Os tempos de retenção para ânions foram: 5,3 min para o cloreto, 1,0 min para o nitrato, 12,4 min para o fosfato e 12,5 min para o sulfato. Já para cátions, foi utilizado uma coluna Dionex Ion Pac™ CS12A (Thermo Fisher Scientific, Waltham, EUA) (2 × 250 nm). O sistema operou com uma fase móvel de ácido sulfúrico (11 mM) a uma taxa de fluxo de 0,7 mL/min por 16 minutos. Os tempos de retenção para cátions foram: 5,9 min para o sódio, 6,6 min para amônio, 7,8 min para potássio, 9,9 min para magnésio e 11,7 min para o cálcio.

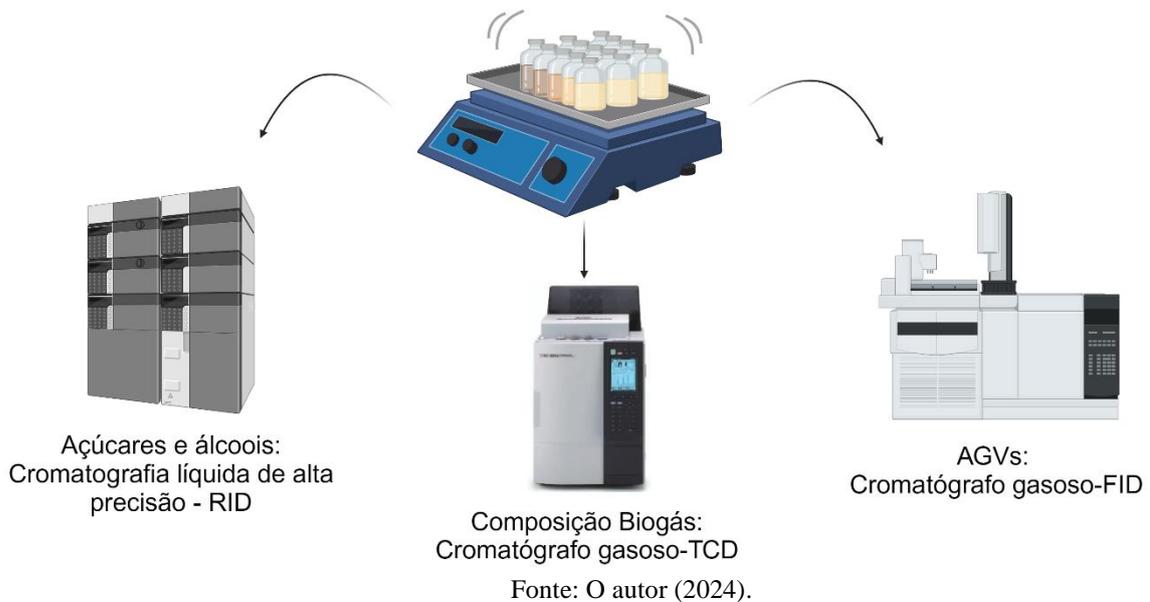
Os AGVs foram medidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID, Agilent Technologies, Santa Clara, EUA) modelo 7890A. Uma coluna Agilent DB-WAXETR 30m × 0,53 mm, 1,0 micron (Agilent Technologies, Santa Clara, EUA) foi usada para quantificar os ácidos. Os parâmetros são: temperatura do injetor: 250°C; volume de injeção: 2 uL; modo de injeção: Split 10:1; gás de arraste: H<sub>2</sub>; Fluxo: 1 mL/min; temperatura do detector: 300 °C; rampa de temperatura: temperatura inicial de 100°C por 1 min, seguida de 8°C/min até 150°C por 1 minuto e 35°C/min até 200°C por 1 min. Cada corrida durou 11 min. Os tempos de retenção foram: 4,9 min para o etanoico, 5,8 min para o propanoico, 6,2 min para o isobutanoico, 6,9 min para o butanoico, 7,5 min para o isopentanoico, 8,4 min para o pentanoico e 9,5 min para o caproico.

Os açúcares e álcoois foram medidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Shimadzu, Kyoto, Japão) modelo LC-20AT com detector de índice de refração (RID). Uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad, Hercules, EUA) separou os compostos para análise de ácido carboxílico em temperatura de forno de 40°C com fluxo de 0,6 mL/min de ácido sulfúrico 5mM como fase móvel e 20 uL de volume de injeção. Os tempos de retenção foram: 8,2 min para a sacarose, 9,3 min para a glicose, 9,9 min para a frutose, 12,5 min para o lactato, 14,8 min para o acetato e 20,8 min para o etanol.

Para o monitoramento da produção de biogás, utilizou-se um cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (GC-TCD, Shimadzu, Kyoto, Japão), com coluna 30m x 0.53mm (Carboxen 1010Plot, Supelco, Bellefonte) utilizando argônio como gás de arraste numa vazão de 5,66 mL/min. A temperatura do injetor foi de 220 °C e a do detector 230 °C. O método de injeção foi o *split* 5:1, com volume de amostra de 200 µL e forno a temperatura de 100 °C. Os gases detectados foram descritos em volume (µL) de gás existente em 200 µL do headspace, sendo detectados N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Para a coleta das amostras de *headspace* dos reatores, foram utilizadas seringas do tipo GASTIGHT de 200 µL com trava de segurança, evitando a contaminação pelo ar atmosférico. O tipo de injeção utilizado nos experimentos envolvendo o GC-TCD foi manual.

As análises de cromatografia para os microcosmos estão explicadas na figura 13:

Figura 13 – Resumo das análises cromatográficas para o experimento de concentrações máximas



#### 4.6 RENDIMENTO DAS REAÇÕES

O rendimento da reação foi calculado como descrito por Romans-Casas *et al.* (2021), sendo definida como a razão entre a quantidade efetivamente produzida e a quantidade que poderia ter sido produzida teoricamente, com base no consumo de substrato.

#### 4.7 AJUSTE DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Análises cinéticas dos microcosmos foram realizadas para avaliar a produção de ácido caproico, conforme descrito por Almeida (2022b). A velocidade ( $r$ ) de produção ou consumo é dada pela razão da variação da concentração do composto em razão ao tempo. A equação 4 demonstra essa relação, onde  $m$  é a ordem da reação,  $C$  é a concentração e  $t$  é o tempo (Levenspiel, 2000). A constante  $k$  ajusta a curva aos dados obtidos.

Para reações de ordem zero ( $m=0$ ), a equação 4 é integrada e se transforma na equação 5, considera-se os limites de integração o tempo inicial ( $t_0$ ) até um tempo qualquer ( $t$ ). A constante cinética  $k_0$  representa a declividade da reta, e  $C_0$  representa a concentração no tempo  $t_0$ . Reações de ordem zero indicam que não há relação entre a velocidade da reação e a concentração do composto.

$$r = \frac{dC}{dt} = k \cdot C^m \quad (4)$$

$$C = C_0 + k_0(t - t_0) \quad (5)$$

O coeficiente  $R^2$  foi utilizado para determinar a qualidade do ajuste da reta aos dados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados e análises desta pesquisa.

### 5.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO DESTILADO DE RESÍDUO DE ALIMENTOS

Inicialmente, foram produzidos 10 L de hidrolisado a partir de 150 g de resíduos de alimentos ressecados e triturados. Após a filtração, o volume foi reduzido para 8,8 L, com um rendimento de 88,3%. Na etapa seguinte, envolvendo fermentação alcoólica por leveduras e uma nova filtração, o volume foi reduzido para 7,5 L, resultando em um rendimento de 84,7% para esta fase. Finalmente, na etapa de destilação, restou 6,9 L de subproduto da destilação. Em relação ao etanol hidratado, foi obtido 540 mL de produto, com graduação de 23,4°. Para a obtenção de etanol de maior graduação, demais processos de purificação deveriam ser feitos além dessa destilação inicial, podendo incluir agentes azeotrópicos, para aumentar a sua graduação (Krzysztof; Pawel, 2020). A Tabela 1 apresenta o resultado das caracterizações físico-químicas do fermentado de resíduo de alimentos e do destilado de resíduo de alimentos.

Tabela 1 – Caracterizações físico-químicas do resíduo de alimentos em todos seus estágios

Parâmetros	Hidrolisado ácido do resíduo de alimentos	Fermentado de resíduo de alimentos	Vinhaça do resíduo de alimentos
pH	1,8	4,5	4,3
DQO bruta (mg L <sup>-1</sup> )	373.006 ± 30483	102.227 ± 4.997	81.080 ± 2.661
Sólidos Totais (ST) (mg ST L <sup>-1</sup> )	138.593 ± 1.535	86.895 ± 488	88.577 ± 1.040
Sódio (mg L <sup>-1</sup> )	8.532	252.599	225.082
Amônio (mg L <sup>-1</sup> )	737	11.466	12.996
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	5.446	35.390	34.784
Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )	659	30.150	36.765
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	1.978	10.613	14.761
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	1.821	651	1.275
Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )	1.018	1.047	1.170
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	16.180	22.938	21.086

Fonte: O autor (2024).

A elevada condição ácida do hidrolisado do resíduo de alimentos foi resultado do processo de hidrólise ácida, com a presença do ácido sulfúrico, diminuindo consideravelmente o pH. Posteriormente, o pH foi corrigido para 4,5 e se manteve praticamente o mesmo até a destilação. A DQO observada inicialmente foi bastante elevada, porém, esse valor foi reduzido em 72,6% com o processo de hidrólise e 26,1% pela destilação. Um dado a ser observado com atenção foi a concentração de sulfatos, que, apesar de uma leve diminuição com a destilação, ultrapassou 20 g L<sup>-1</sup>. Tal condição de elevada concentração de compostos? pode ser propícia ao surgimento de microrganismos redutores de sulfato (Dong, 2023). Exceto a DQO, o processo de destilação manteve as demais caracterizações praticamente inalteradas. A Tabela 2 apresenta o resultado das caracterizações de açúcares e álcoois do hidrolisado ácido, fermentado e destilado de resíduo de alimentos.

Tabela 2 – Caracterizações de açúcares e álcoois do resíduo de alimentos em todos seus estágios

<b>Açúcares e álcoois (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Hidrolisado ácido do resíduo de alimentos</b>	<b>Fermentado do resíduo de alimentos</b>	<b>Vinhaça do resíduo de alimentos</b>
Sacarose	2.674	0	0
Glicose	28.903	0	0
Lactato	4.344	9.538	11.099
Acético	228	981	1.221
1,3 propanodiol	38	59	99
Propanoico	499	956	1.103
Etanol	0	24.616	8.361
Butanoico	0	111	196

Fonte: O autor (2024).

Observa-se que a fermentação alcoólica reduziu completamente os açúcares iniciais e aumentou a concentração de lactato e acetato. Em relação ao objetivo de obtenção de etanol, obteve-se uma concentração de 24,6 g L<sup>-1</sup> deste composto. Quanto à destilação, a redução na concentração de etanol foi de 66,0%. A concentração de lactato e acetato aumentou devido à redução no volume total do líquido, causada pela evaporação do etanol. A relação etanol:acetato final foi de 8,7:1,0 e a lactato:acetato foi de 6,0:1,00. Quanto à relação etanol:acetato, é visto que essa proporção inicial apresenta excesso de etanol, quando se observa as relações recomendadas por Fu *et al.* (2023) e Fernández-Blanco *et al.* (2024). Todavia, a razão lactato:acetato está dentro da faixa de recomendação por Brodowski *et al.*

(2022). A coexistência entre os dois doadores de elétrons pode permitir a produção mais estável do ácido caproico (Cavalcante *et al.*, 2017). Com base nas concentrações de lactato e etanol, que atuam como doadores de elétrons na plataforma de carboxilato, observa-se que o alongamento da cadeia carbônica para ácidos carboxílicos de cadeia média e longa é possível a partir do resíduo produzido.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS INÓCULOS

A Tabela 3 apresenta o resultado das caracterizações físico-químicas dos inóculos.

Tabela 3 – Caracterizações físico-químicas dos inóculos

Parâmetros	Lodo UASB	Manipueira	Rúmen
pH	5,6	4,8	7,5
DQO bruta (mg L <sup>-1</sup> )	164.509 ± 24.267	124.775 ± 6.166	79.830 ± 8.280
Sólidos Totais (ST) (mg ST L <sup>-1</sup> )	65.093 ± 76	20.193 ± 154	29.990 ± 107
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg STV L <sup>-1</sup> )	55.247 ± 77	16.820 ± 180	17.680 ± 109
DQO/SV	2,5	6,2	2,7
SV/ST	84,8%	83,3%	58,9%
Sódio (mg L <sup>-1</sup> )	10.131	1.033	37.100
Amônio (mg L <sup>-1</sup> )	577	223	1.672
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	6.055	2.255	2.425
Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )	1.080	321	340
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	3.252	442	2.738
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	3.129	241	956
Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )	247	682	3.886
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	2.816	3.544	209

Fonte: O autor (2024).

É visto que o pH tanto do lodo quanto da manipueira é ácido, enquanto o do rúmen é levemente básico. A DQO de todos os inóculos é bastante elevada, sendo a maior a do lodo UASB. Exceto pela DQO do rúmen, todos possuem DQO mais elevada que o substrato inicial. A elevada razão entre sólidos totais e sólidos totais voláteis dos inóculos indica uma alta quantidade de matéria orgânica e, justamente por isso, a ordem de valor entre os inóculos coincide com a ordem da DQO. Os demais parâmetros são, em sua maioria, de menor

concentração do que o substrato inicial. Isso acontece porque a vinhaça da destilação do resíduo de alimentos, em geral, possui uma carga iônica muito maior em comparação com os inóculos. Por fim, é visto que o rúmen possui maior concentração de fosfato, o que pode ocorrer devido ao tampão de pH natural inerente dos ruminantes, utilizado para neutralizar os ácidos produzidos durante a acidose ruminal, sendo também importante para a síntese de ATP desses animais (Valente *et al.*, 2017).

### 5.3 ENSAIOS EM MICROCOSMOS

Para a montagem dos microcosmos, foi determinada a quantidade inicial de inóculo para cada reator com base na quantidade de sólidos voláteis. Sendo a concentração de inóculos de 1 gSV/L. Por fim, foi observada a diferença de apenas 1,0% entre os valores de DQO de todos os reatores. Estatisticamente, essa baixa variação de DQO inicial sugere que as condições experimentais iniciais foram homogêneas entre os diferentes inóculos, permitindo uma comparação válida dos resultados. Essa consistência é ideal para a validade dos experimentos e para a interpretação precisa das diferenças observadas na produção dos ácidos carboxílicos entre os diferentes tipos de microcosmos. A Tabela 4 apresenta a DQO inicial de cada reator.

Tabela 4 – Concentração de DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ) inicial dos reatores

Diluições	Lodo UASB	Manipueira	Rúmen
ND	83.416	82.304	81.045
4:5	66.733	65.843	64.836
3:5	50.050	49.382	48.627
2:5	33.366	32.921	32.418
1:5	16.683	16.461	16.209

Fonte: O autor (2024).

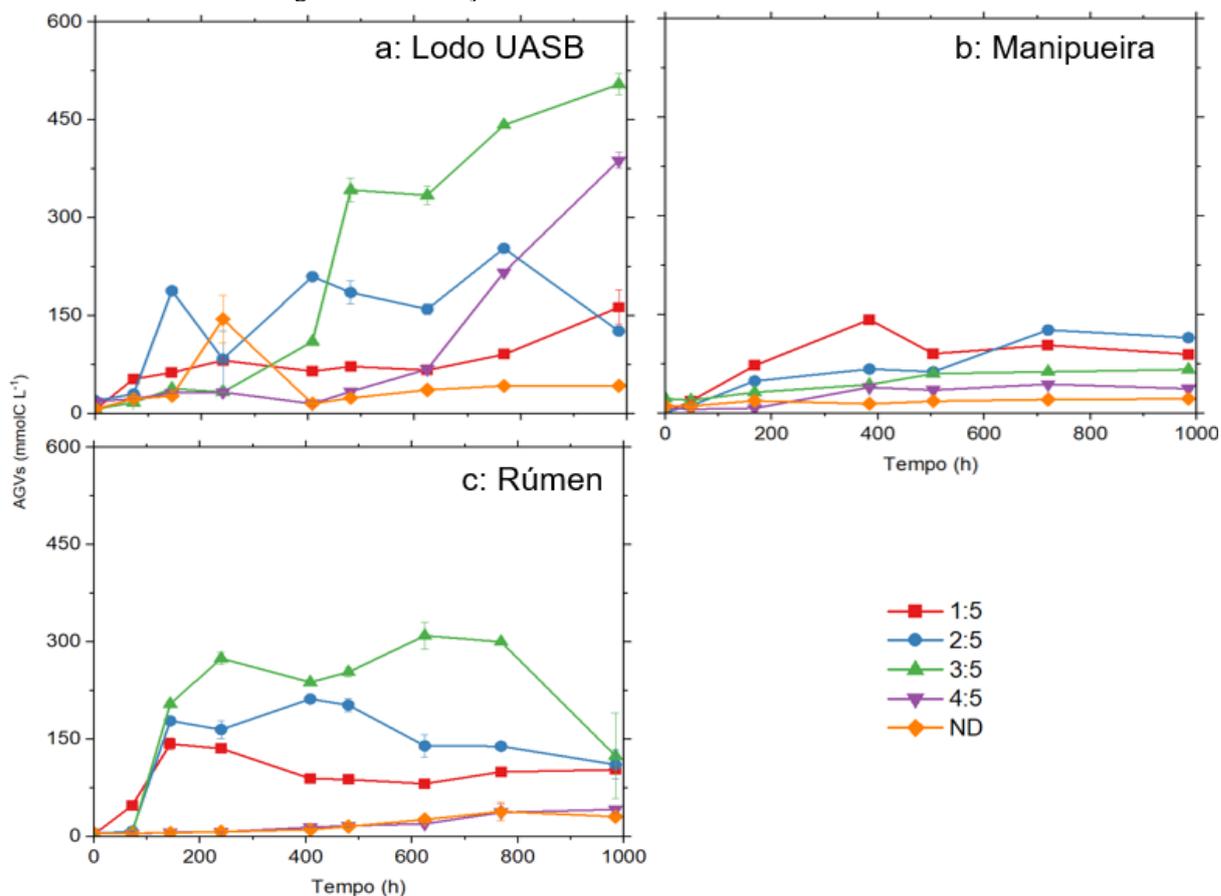
### 5.4 PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Foi verificado a produção de ácidos carboxílicos para todos os cenários avaliados.

#### 5.4.1 Produção dos ácidos carboxílicos por diferentes inóculos

A produção e consumo da concentração total dos ácidos carboxílicos dos microcosmos estão presentes na Figura 14.

Figura 14 – Produção e consumo dos ácidos carboxílicos totais



Fonte: O autor (2024).

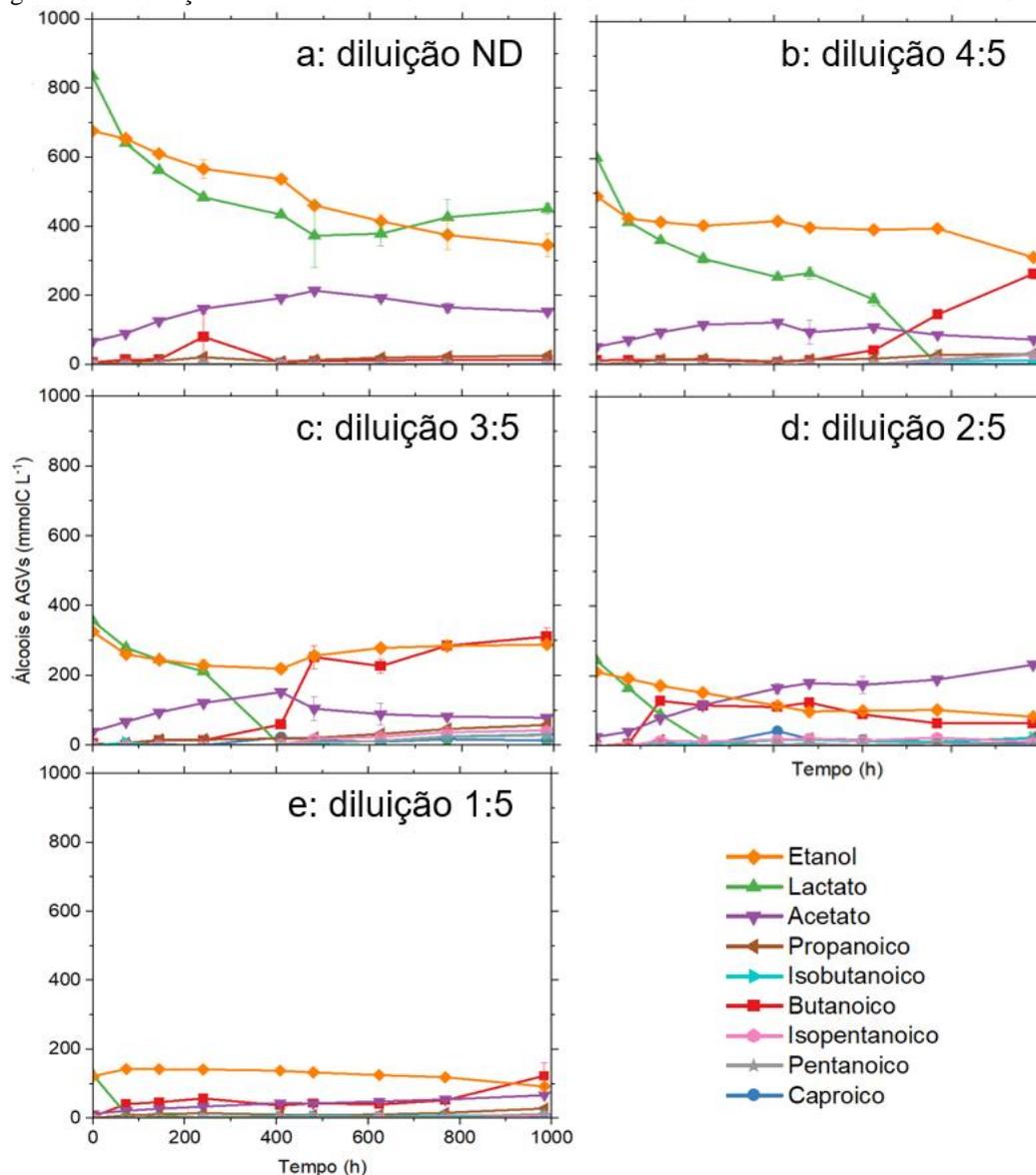
A maior quantidade de ácidos carboxílicos foi produzida nos microcosmos inoculados com o lodo UASB (painel a), principalmente nas diluições 3:5 e 4:5, com produções máximas de, respectivamente, 504,5 e 387,8 mmolC L<sup>-1</sup>, havendo um aumento nas concentrações até o final do experimento. As flutuações iniciais, que indicam produção e consumo rápidos, podem ser explicadas pela adaptação inicial dos microrganismos ou pela possível competição inicial com outros microrganismos. A maior produção pode ter ocorrido devido à presença de microrganismos bem adaptados ao ambiente anaeróbio e ao alongamento de cadeia. A manipueira (painel b) obteve a menor produção comparada aos outros inóculos e as concentrações permaneceram estáveis ao longo do tempo, obtendo produção máxima de 148,4 mmolC L<sup>-1</sup>, na diluição 1:5. Essa baixa produção e consumo de ácidos carboxílicos totais podem ser atribuídos a uma comunidade microbiana menos eficaz em relação ao alongamento de cadeia carbônica, tendo em vista que o substrato e as condições são iguais para todos os inóculos. Para o rúmen (painel c), a produção foi maior nas diluições 2:5 e 3:5, obtendo valor máximo de, respectivamente, 212,8 e 330,7 mmolC L<sup>-1</sup>. Entretanto, houve uma diminuição

significativa na concentração a partir do tempo 768 h. A produção de ácidos carboxílicos, em média, foi maior que a da manípueira e menor que a do lodo UASB.

#### 5.4.2 Produção de ácido caproico utilizando o lodo UASB como inóculo

As concentrações dos AGVs e álcoois dos microcosmos inoculados com rúmen estão presentes na Figura 15.

Figura 15 – Produção e consumo de AGVs e álcoois nos microcosmos inoculados com o lodo UASB



Fonte: O autor (2024).

Foi observado que o lactato, exceto no microcosmo sem diluição (painel a) foi rapidamente consumido. O tempo total de consumo seguiu a mesma ordem das diluições, sendo que o mais diluído foi também o primeiro a ser consumido. A concentração de etanol

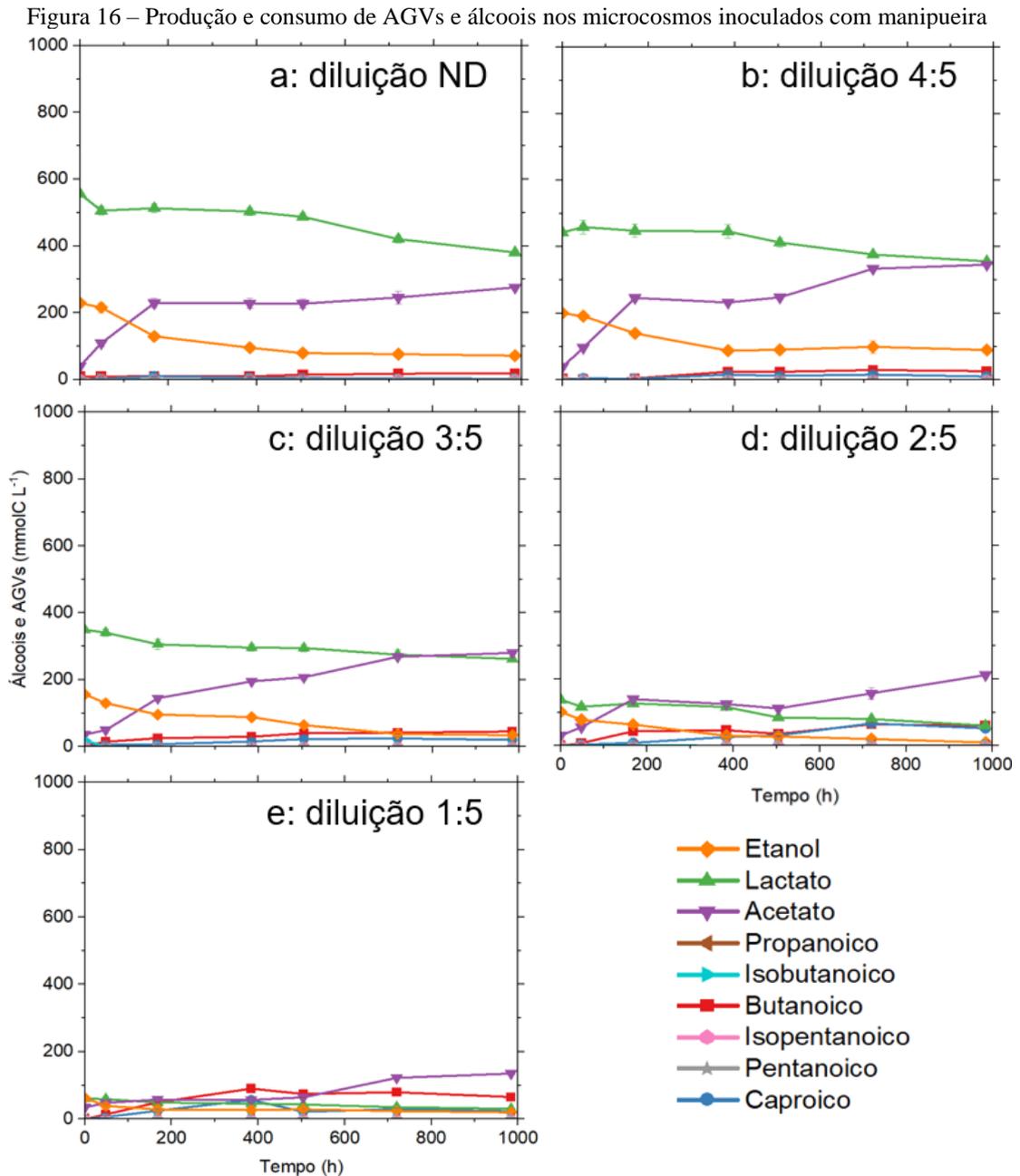
diminuiu continuamente de forma lenta em todos os reatores. No entanto, sob nenhuma condição ele foi completamente consumido. Em todas as situações, o ácido acético foi inicialmente produzido devido ao consumo de lactato. Sua concentração diminuiu levemente posteriormente, devido à produção dos ácidos carboxílicos. O ácido butanoico foi o ácido carboxílico, além do acetato, de maior produção em todas as condições, com suas maiores concentrações observadas nas diluições 4:5 (painel b) e 3:5 (painel c), correspondendo a 311,9 e 266,9 mmolC L<sup>-1</sup>, respectivamente, no tempo de 984 h. Outro comportamento a ser observado é que sua produção precedeu o início da produção de ácido caproico, devido à ordem de alongamento da cadeia de quatro para seis átomos de carbono. Portanto, como para as diluições 4:5, 3:5 e 1:5 (painel e), a produção máxima de butanoico se deu no último ponto medido, possivelmente haveria uma produção de caproico superior à máxima medida, no tempo posterior ao experimento.

Quanto ao ácido caproico, observou-se que sua produção máxima ocorreu na diluição 3:5 (painel c), no tempo 408 h, obtendo-se uma concentração máxima de 23,5 mmolC L<sup>-1</sup>, seguida pela condição 2:5 (painel d), com uma concentração de 15,24 mmolC L<sup>-1</sup> no mesmo tempo da anterior. O maior rendimento na produção de caproico ocorreu na diluição 2:5, com um valor de 8,5%, seguido pelas diluições 3:5, 1:5, 4:5 e ND, com 6,6%, 3,3%, 0,4% e 0,3%, respectivamente. O baixo rendimento dessas reações pode ser explicado pelo fato de que, mesmo com o consumo total de lactato em praticamente todos os reatores, houve sua conversão em outros ácidos carboxílicos, como o propanoico, que foi produzido em concentrações maiores que o caproico em todas as diluições testadas, indicando a existência da rota do acrilato. Outra explicação seria a não continuidade do alongamento de cadeia para o caproico, quando se chegou no butanoico.

A produção de propanoico em relação ao caproico foi maior em todas as diluições. Uma das causas para o baixo rendimento é a conversão do acetato em propanoico, resultando em um alongamento ímpar. Outro ponto que corrobora com essa hipótese é que em todos os cenários, a produção de pentanoico foi maior que a de caproico. Já a diminuição da conversão de butanoico em caproico pode ter ocorrido devido à ausência de doadores de elétrons, o que pode ser explicado pela falta da conversão do etanol restante em acetil-CoA, limitando a reação (DONG *et al.*, 2023; VERAS *et al.*, 2020). Outras hipóteses a serem levadas em conta pode ser a existência de rotas competitivas, como a metanogênese acetoclástica e a redução de sulfato.

### 5.4.3 Produção de ácido caproico utilizando a manipueira como inóculo

As concentrações dos AGVs e álcoois dos microcosmos inoculados com manipueira estão presentes na Figura 16.



Fonte: O autor (2024).

Os substratos lactato e etanol não foram completamente utilizados em nenhum dos cenários avaliados, ocorrendo depleção ao longo do experimento, com suas conversões em acetato. Esse intermediário foi responsável pela formação de ácido butanoico, precursor do ácido caproico. Embora não estivesse presente inicialmente, o ácido butanoico foi produzido

em todos os microcosmos, precedendo a produção de ácido caproico. A maior produção de ácido butanoico ocorreu na diluição de 1:5 (painel e), com  $90,5 \text{ mmolC L}^{-1}$ , porém, sua produção diminuiu em relação às diluições maiores.

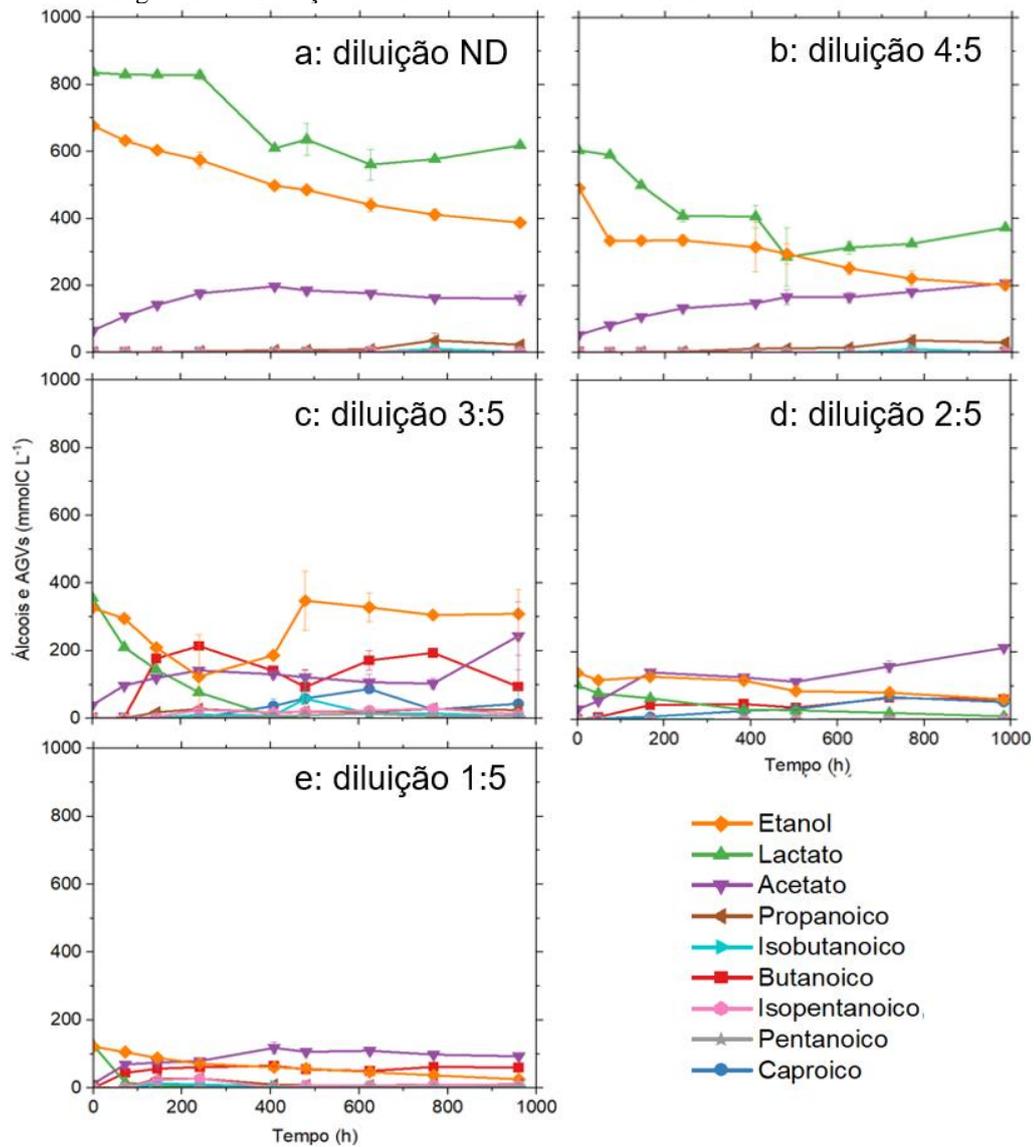
Os resultados revelam que a produção máxima total de ácido caproico foi alcançada às 720 h de diluição de 2:5 (painel d), resultando em  $67,0 \text{ mmolC L}^{-1}$ . Considerando a conversão estequiométrica teórica dos substratos (lactato e etanol) para ácido caproico, observa-se que o rendimento da reação foi de 68,5% em relação ao rendimento teórico esperado, caso houvesse a conversão completa em caproico do substrato que foi consumido. A diluição de 1:5 revelou a segunda maior produção de ácido caproico, atingindo um pico de  $57,0 \text{ mmolC L}^{-1}$  ao longo de 384 h, o rendimento desse microcosmo nesse ponto específico alcançou 66,0%, porcentagem bastante próxima da diluição de 2:5. Nas demais diluições, 3:5 (painel c), 4:5 (painel b) e ND (painel a), os rendimentos foram menores, registrando-se 18,4%, 13,6% e 1,5%, respectivamente. Torna-se evidente que o rendimento da produção de ácido caproico utilizando a manipueira como inóculo é ligado à diluição, justificado por condições tóxicas do meio. Exceto os microcosmos de 1:5 e 2:5 que tiveram rendimento muito próximo um do outro, provou-se que microcosmos mais diluídos apresentaram rendimentos superiores de produção de ácido caproico.

Nenhuma das diluições produziu propanoico ou pentanoico, o que invalida a hipótese de alongamento de cadeia ímpar na presença de lactato, a partir da via do acrilato, quando a manipueira foi utilizada como inóculo. Como os outros inóculos produziram esse ácido e houve a existência dessa rota, pode-se inferir que a composição dos microrganismos presentes neste inóculo não tem a capacidade de fazer o alongamento pela rota do acrilato. Os resultados também corroboram Wu *et al.* (2018), que indicaram que a presença simultânea de etanol e ácido láctico como doadores de elétrons pode permitir a conversão dos substratos em ácidos carboxílicos de cadeia média, pois há limitações quando há apenas um doador de elétrons.

#### **5.4.4 Produção de ácido caproico com o rúmen como inóculo**

As concentrações dos AGVs e álcoois dos microcosmos inoculados com rúmen estão presentes na Figura 17.

Figura 17 – Produção e consumo de AGVs e álcoois inoculados com rúmen



Fonte: O autor (2024).

Foi observado um comportamento similar ao lodo UASB. O lactato, exceto nos microcosmos não diluído e na diluição 4:5 (painel b), foi rapidamente consumido. O tempo total de consumo também seguiu a mesma ordem das diluições, sendo que o mais diluído foi também o primeiro a ser consumido, indicando uma concentração tóxica da quantidade dos substratos. A concentração de etanol diminuiu continuamente de forma lenta em todos os reatores, no entanto, não houve sua conversão completa. Houve uma situação atípica no microcosmo 3:5 (painel C), ocorrendo um aumento na concentração de etanol entre 288 e 480 h. Esse aumento pode ter algumas explicações, como a conversão do acetyl-CoA, ou outro intermediário, de volta ao etanol, sob condições reduzidas. Em todas as situações, o acetato foi inicialmente produzido, possivelmente pelo consumo de lactato. Sua concentração foi diminuindo posteriormente, à medida que houve conversão para os ácidos carboxílicos. O

butanoico foi o ácido carboxílico de maior produção em todas as condições, com suas maiores concentrações observadas nas diluições 3:5 e 2:5 (painel d), correspondendo, respectivamente, a 217,2 e 129,6 mmolC L<sup>-1</sup>, no tempo de 240 e 144 h. Sua produção antecedeu o início da produção de ácido caproico.

A produção máxima de ácido caproico foi alcançada às 624 h na diluição de 3:5, resultando em 87,4 mmolC L<sup>-1</sup>. Foi observado que o rendimento da reação foi de 18,2% em relação ao rendimento teórico esperado. A diluição de 2:5 foi a de segunda maior produção, com um pico de 43,3 mmolC L<sup>-1</sup> no tempo de 408 h, e o rendimento desse microcosmo alcançou 13,5%. Nas demais diluições, 1:5 (painel e), 4:5 e ND (painel a), os rendimentos foram menores, registrando-se, respectivamente, 4,7%, 0,2% e 0,4%. Houve a conversão do lactato em outros ácidos carboxílicos, como o propanoico, que foi produzido em concentrações maiores que o caproico nas menores diluições testadas, ND e 4:5. Esse comportamento evidencia a existência da rota do acrilato. A ausência de aceptores de elétrons não permitiu conversão posterior do butanoico em caproico.

A produção de propanoico em relação ao caproico foi maior nas menores diluições (ND e 4:5), justamente os rendimentos de caproico mais baixos, chegando a produzir 37,5 vezes mais que o caproico no microcosmo 4:5. Uma das causas, então, para esse baixo rendimento é a conversão do acetato em propanoico, ao invés de butanoico, resultando em um alongamento ímpar. Já a estagnação da conversão de butanoico em caproico ocorreu, assim como o lodo UASB, possivelmente, pela ausência de doadores de elétrons, que acabou limitando a reação (Cavalcante *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2023). A metanogênese acetoclástica e a redução de sulfato também podem ser rotas competitivas e diminuir a eficiência do processo.

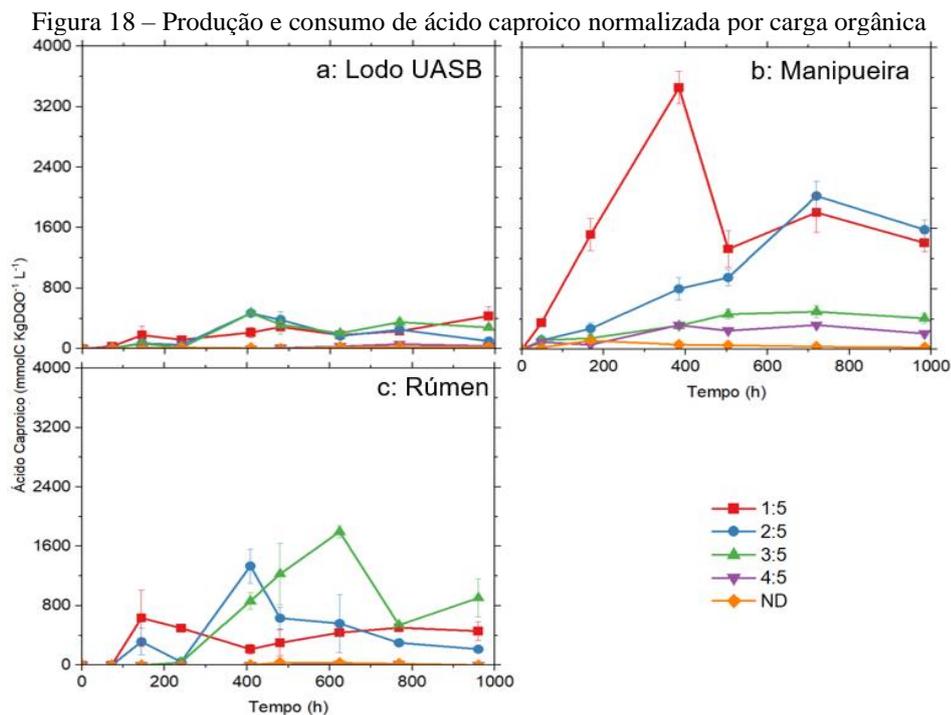
#### **5.4.5 Comparação da produção de ácido caproico por diferentes inóculos**

É visto que houve a produção total de ácido caproico em todos os cenários estudados. O microcosmo de diluição 3:5 inoculado com rúmen (painel c), obteve a maior produção, 87,4 mmolC L<sup>-1</sup>, seguido pelas diluições 2:5 e 1:5 com a presença da manipueira (painel b), que produziram, respectivamente, 67,0 e 57,1 mmolC L<sup>-1</sup>. A produção de caproico foi mais baixa com o lodo UASB (painel a), com a maior produção sendo 23,5 mmolC L<sup>-1</sup>. Esses picos notáveis de produção, aconteceram entre 400 e 800 h do experimento.

Em relação ao rendimento das reações para a produção de caproico, observa-se que o inóculo de manipueira obteve os maiores rendimentos em todas as diluições, com um

rendimento máximo de 68,5% na diluição 2:5. Em seguida, o inóculo de rúmen apresentou o maior rendimento de 18,2% na diluição 3:5. Por fim, o inóculo de lodo UASB teve um rendimento máximo de 8,5% na diluição 2:5. Isso indica que cada inóculo possui uma diluição ideal diferente.

Em relação a estudos que se utilizaram do resíduo de alimentos fermentado para a produção de ácido caproico, o valor máximo obtido pelo rúmen e a manipueira foram maiores que a Jin *et al.* (2019), que conseguiu  $54,1 \text{ mmolC L}^{-1}$  de caproico, utilizando o produto da fermentação enzimática, inoculado com lodo de efluentes domésticos e menores que a produção máxima de  $183,4 \text{ mmolC L}^{-1}$  e o rendimento máximo de 68,2% de Wang *et al.* (2023b) que utilizaram o resíduo de alimentos fermentado por leveduras e inoculado com lodo de sementes. As pesquisas citadas, entretanto, não realizaram o processo de destilação, sendo a sua quantidade de etanol inicial elevada e sendo esse o principal doador de elétrons. A produção e consumo da concentração total do ácido caproico normalizada por carga orgânica dos microcosmos estão presentes na Figura 18.



Fonte: O autor (2024).

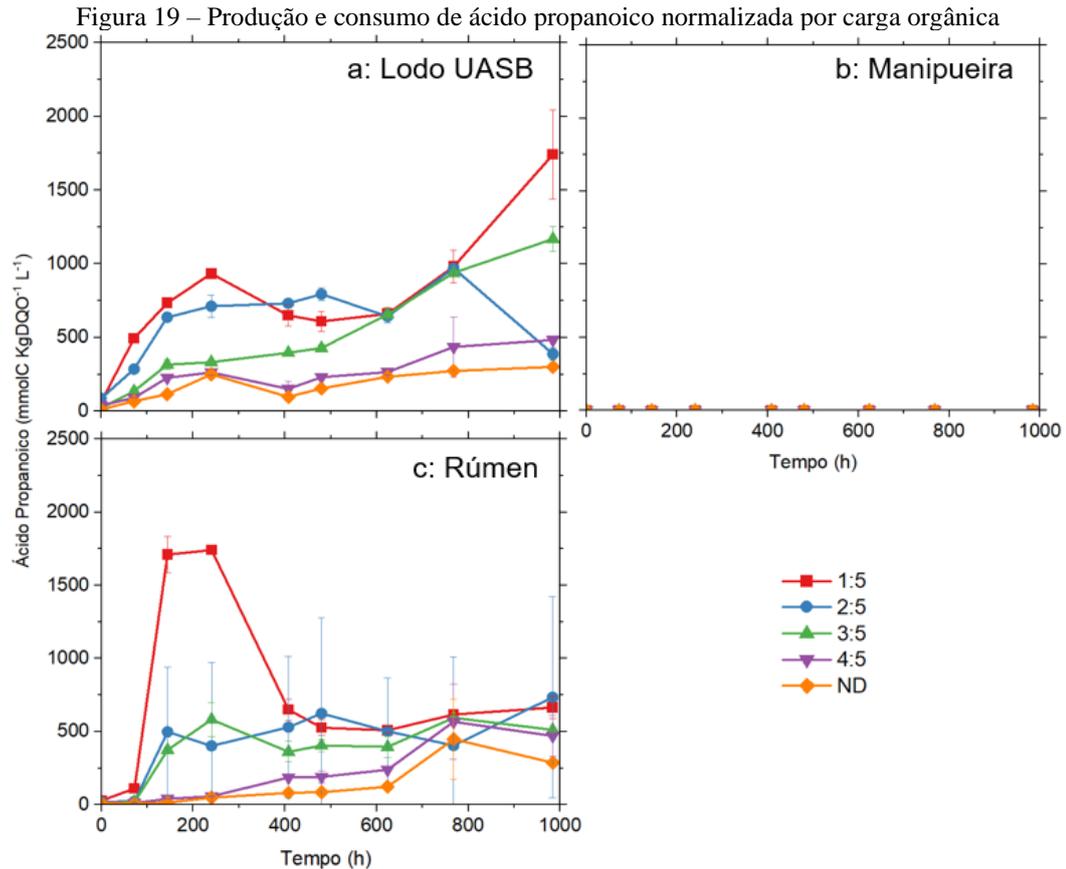
Como há diluições diferentes entre os microcosmos, ao avaliar a produção de ácido caproico por carga orgânica, todas as diluições são normalizadas, proporcionando uma comparação mais equilibrada que a produção total por microcosmo. Para esta situação, a maior produção de ácido caproico ocorreu na diluição 1:5, na qual se utilizou manipueira (painel b), produzindo  $3468 \text{ mmolC (KgDQO L)}^{-1}$ , seguido pela diluição 2:5 também de

manipueira, que produziu  $2034 \text{ mmolC (KgDQO L)}^{-1}$ . Neste caso, a tendência representou uma inversão entre esses microcosmos em relação à comparação utilizando a produção total, quando 2:5 produziu mais. Para o rúmen (painel c), a produção por carga orgânica foi melhor na diluição 3:5, que produziu  $1798 \text{ mmolC (KgDQO L)}^{-1}$ . O microcosmo com lodo UASB produziu ainda menos que os outros inóculos nessa comparação, tendo atingido seu valor máximo em  $470 \text{ mmolC (KgDQO L)}^{-1}$ . A diferença entre a maior produção e a menor produção nessa comparação foi de 1870% para o lodo UASB ( $4:5 \times \text{ND}$ ), 11840% para o rumen ( $3:5 \times 4:5$ ) e 2594% para a manipueira ( $1:5 \times \text{ND}$ ).

#### 5.4.6 Produção de ácido propanoico por inóculo

A maior concentração de propanoico é vista na diluição 3:5 nos reatores inoculados com lodo UASB adaptado, correspondendo a  $58,5 \text{ mmolC L}^{-1}$ , sendo esse também, o inóculo que produziu menos caproico, corroborando a ideia da ocorrência da rota do acrilato, tendo em vista que esse reator também produziu as maiores quantidades de ácidos carboxílicos no total. Logo em seguida vem os microcosmos inoculados com rúmen, no qual as menores diluições ND e 4:5 produziram as maiores quantidades desse composto, respectivamente, 36,8 e  $36,4 \text{ mmolC L}^{-1}$ . Para o rúmen, a concentração de 3:5 do lactato presente inicialmente no resíduo da destilação, equivalente a  $6,7 \text{ mg L}^{-1}$ , foi considerada como ideal para não ocorrer a predominância da via do acrilato. Já a manipueira não produziu nenhum valor significativo de propanoico, provavelmente por conta dos microrganismos que a compõem, que não possuem a característica do alongamento ímpar. A produção de propionato utilizando-se do resíduo de alimentos, já foi elucidada por Zhang *et al.*, (2023b), que concluiu que o aumento da produção desse composto está ligado a um pH neutro, com a existência da rota do acrilato.

A produção e consumo da concentração total do ácido propanoico normalizada por carga orgânica dos microcosmos estão presentes na Figura 19.



Quando se observa a produção por carga orgânica do propanoico, é visto que diluições maiores foram as que mais produziram propanoico. A maior produção ocorreu com o lodo UASB (painel a), inóculo que menos produziu caproico por carga orgânica, com uma produção de 1742 mmolC (KgDQO L)<sup>-1</sup>, na diluição 1:5. Em relação ao rúmen (painel c), é visto que essa mesma diluição foi a que mais produziu propanoico por carga orgânica, com uma produção de 1741 mmolC (KgDQO L)<sup>-1</sup>. Já a manipueira (painel b) não produziu propanoico.

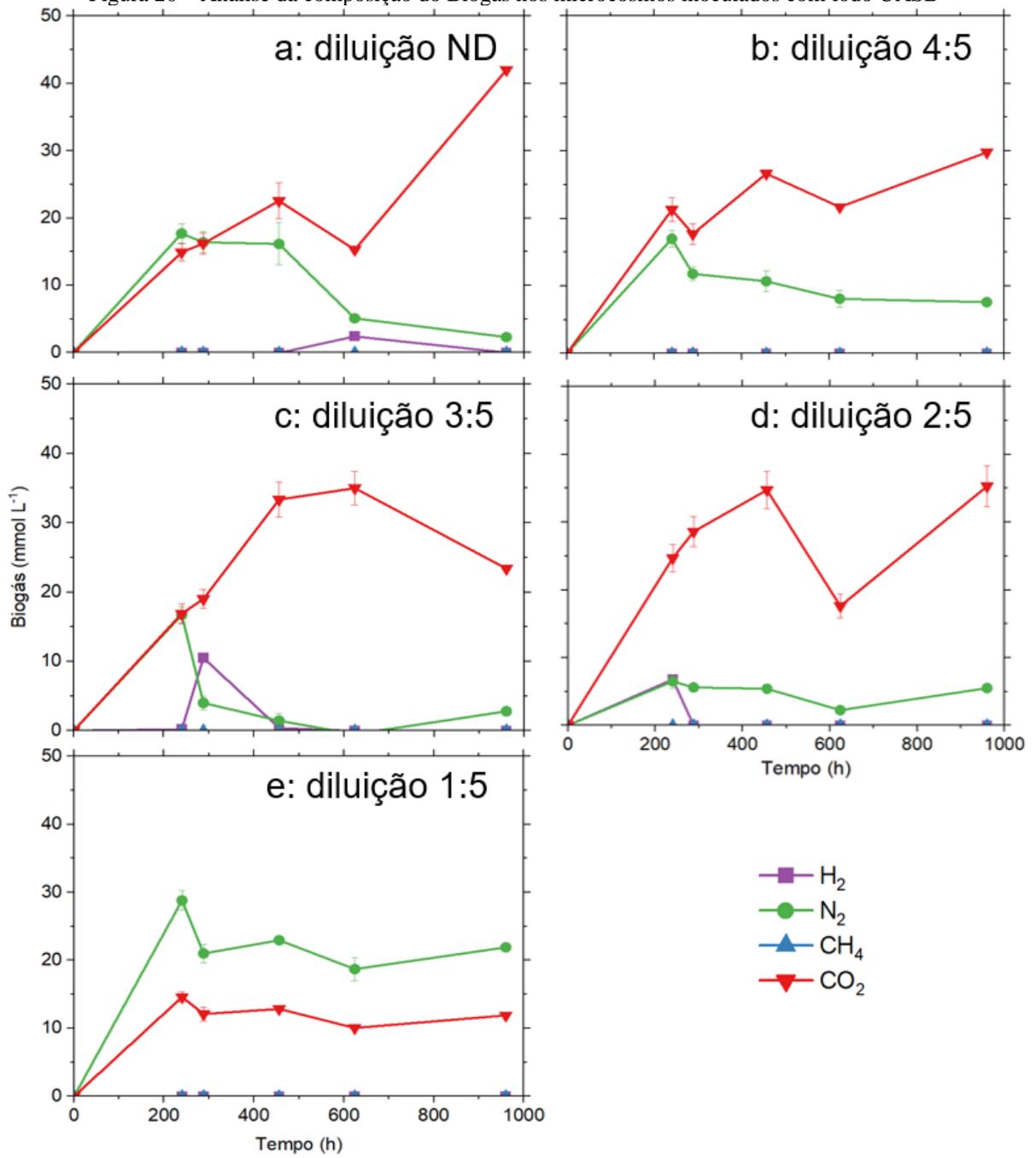
## 5.5 AVALIAÇÃO DE ROTAS COMPETITIVAS

As rotas competitivas ao alongamento de cadeia carbônica, foi avaliada a partir das análises que as indentificam.

### 5.5.1 Produção de biogás

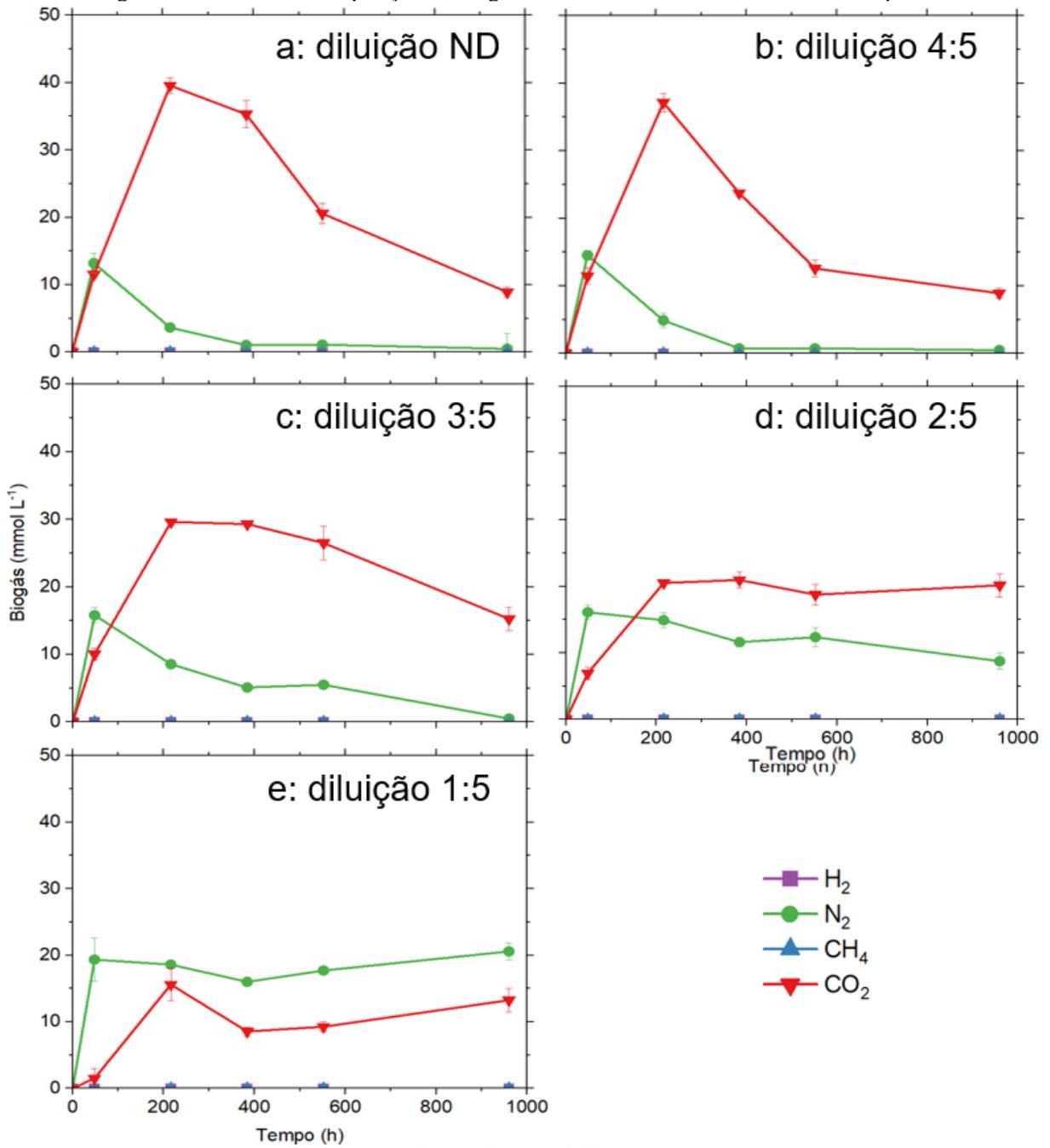
A produção e consumo da concentração de biogás dos inóculo estão presentes na Figura 20, 21 e 22.

Figura 20 – Análise da composição do Biogás nos microcosmos inoculados com lodo UASB



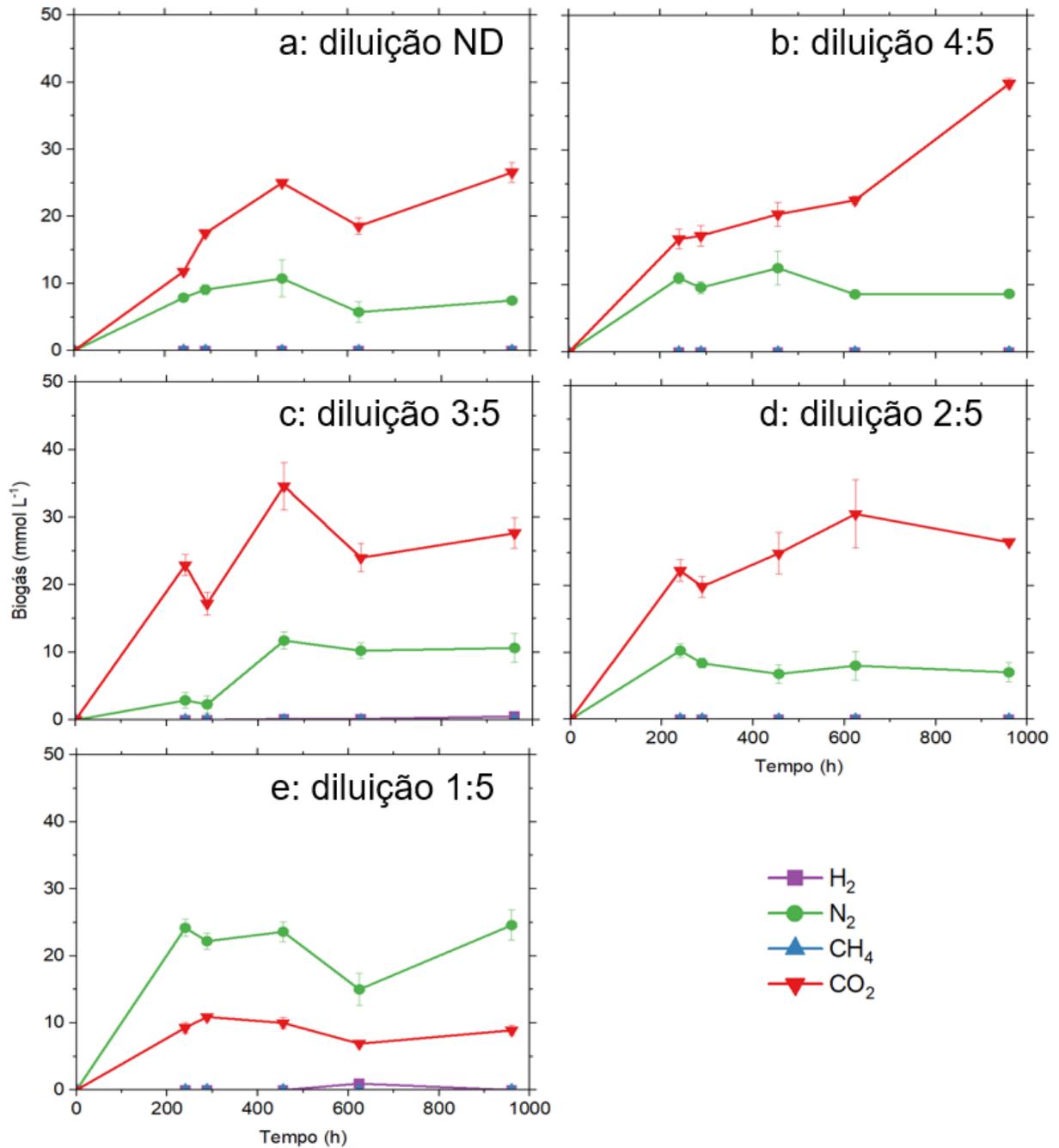
Fonte: O autor (2024).

Figura 21 – Análise da composição do Biogás nos microcosmos inoculados com manipueira



Fonte: O autor (2024).

Figura 22 – Análise da composição do Biogás nos microcosmos inoculados com rúmen



Fonte: O autor (2024).

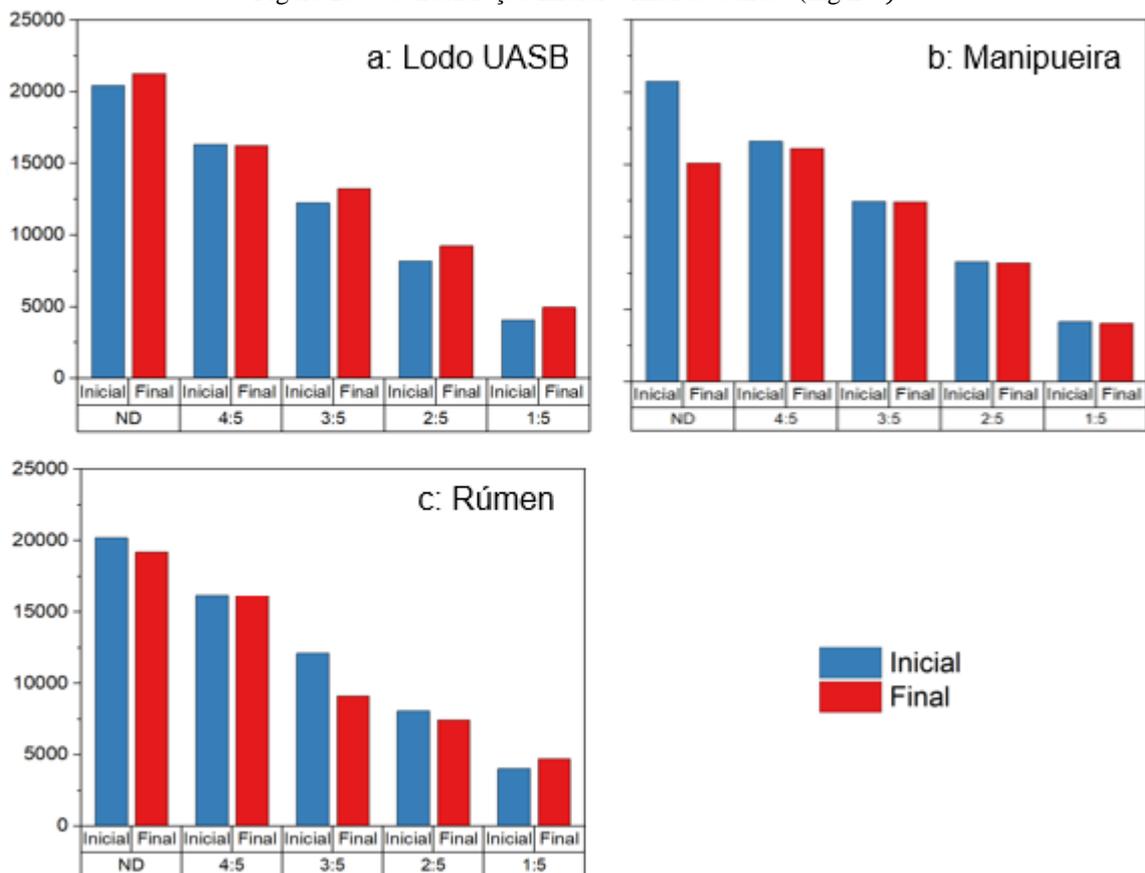
Não foi constatada a presença de metano em nenhum dos microcosmos, significando que não houve a rota competitiva da metanogênese acetoclástica. Conclui-se o ajuste do pH para 5,5, conforme descrito por Cavalcante *et al.* (2017), pode ter sido suficiente para inibir essa rota, entretanto, pode não ser o único motivo. Também não foi constatada uma produção relevante de H<sub>2</sub>, embora provavelmente tenha ocorrido entre o início do experimento e a primeira medição. Tanto na transformação do etanol em acetaldeído, quanto na do lactato em piruvato, a primeira etapa de todo o processo de alongamento da cadeia carbônica, ocorre a

transformação do  $\text{NAD}^+$  em  $\text{NADH}$ , produzindo hidrogênio (Jiao *et al.*, 2023). Segundo Spirito (2014), o hidrogênio inicialmente presente pode acabar sendo utilizado por microrganismos homoacetogênicos, que o utilizam como doadores de elétrons para converter  $\text{CO}_2$  em acetato, um aceptor de elétrons. Todos os microcosmos produziram  $\text{CO}_2$ . Nos sistemas de alongamento da cadeia carbônica, esse gás é gerado a partir dos gases da síntese, uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e o próprio dióxido de carbono, e a dissociação de outros compostos presentes na fermentação (San-Valero *et al.*, 2020).

### 5.5.2 Avaliação da redução de sulfato

As concentrações iniciais e finais de sulfato estão presentes na Figura 23.

Figura 23 – Concentração inicial e final de sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ )



Fonte: O autor (2024).

Devido à alta concentração de sulfato presente inicialmente na vinhaça do resíduo de alimento, tornou-se necessário verificar a quantidade de sulfato nos microcosmos no início e no final do experimento, devido à possibilidade de existência e favorecimento de microrganismos redutores de sulfato, que competem com as rotas do alongamento da cadeia carbônica. Entretanto, a diminuição significativa na concentração de sulfatos só foi observada

no microcosmo sem diluição inoculado com a manipueira, onde houve uma redução de 31,2% na concentração inicial de sulfato. Sendo um dos motivos para que essa condição produzisse baixas concentrações de caproico,  $0,78 \text{ mmolC (KgDQO L)}^{-1}$ , a menor produção entre todos os microcosmos. Na diluição 3:5, também ocorreu uma redução considerável de 24,6%.

### 5.5.3 Avaliação do pH

A tabela 5 apresenta a variação de pH ao longo do experimento.

Tabela 5 – pH dos microcosmos

Inóculos		Lodo Uasb	Manipueira	Rúmen
ND	Inicial	5,50	5,50	5,50
	Final	5,75	5,45	5,83
04:05	Inicial	5,50	5,50	5,50
	Final	5,21	5,41	5,83
03:05	Inicial	5,50	5,50	5,50
	Final	5,62	5,65	5,75
02:05	Inicial	5,50	5,50	5,50
	Final	5,81	5,45	5,40
01:05	Inicial	5,50	5,50	5,50
	Final	5,31	5,32	5,25

Fonte: O autor (2024).

A partir dos resultados do pH, observou-se que o uso do tampão de fosfato contribuiu para baixas variações ao longo do experimento, em comparação com estudos que não o utilizaram, como o de Gomes (2023), os quais apresentaram reduções drásticas desse parâmetro. Os dois principais pontos positivos desse controle são a inibição da metanogênese acetoclástica, que ocorreria em ambientes próximos à neutralidade, e o deslocamento do equilíbrio para a forma ácida indissociada no meio. Os ácidos não dissociados possuem características lipossolúveis, sendo tóxicos aos microrganismos.

## 5.6 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

A Tabela 6 apresenta os parâmetros cinéticos avaliados no experimento.

Tabela 6 – Cinética de produção de ácido caproico

Inóculo	Diluição	C <sub>0</sub> (mmolC L <sup>-1</sup> )	C <sub>f</sub> (mmolC L <sup>-1</sup> )	Fase lag (d)	Ordem Zero	
					k <sub>0</sub> (mmolC L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Lodo UASB	ND	0,1	2,1	19 ± 3	0,160 ± 0,004	87,3%
	4:5	0,2	4,1	17 ± 4	0,419 ± 0,028	94,8%
	3:5	0,8	23,5	10 ± 0	3,251 ± 0,049	100,0%
	2:5	1,6	15,3	7 ± 2	1,943 ± 0,246	100,0%
	1:5	2,9	7,0	26 ± 4	0,281 ± 0,143	95,3%
Manipueira	ND	0,0	9,7	2 ± 0	1,406 ± 0,096	99,5%
	4:5	3,0	16,0	7 ± 3	1,432 ± 0,122	100,0%
	3:5	0,0	24,7	2 ± 0	0,786 ± 0,146	90,4%
	2:5	9,1	67,0	7 ± 3	2,449 ± 0,155	93,7%
	1:5	5,6	57,1	2 ± 0	3,605 ± 0,235	99,8%
Rúmen	ND	0,3	2,9	19 ± 0	1,022 ± 0,172	100,0%
	4:5	0,0	1,0	20 ± 0	0,162 ± 0,041	100,0%
	3:5	0,0	87,4	8 ± 2	5,736 ± 0,700	95,8%
	2:5	0,0	43,3	10 ± 3	5,982 ± 0,790	99,0%
	1:5	0,0	10,3	3 ± 0	3,311 ± 1,164	99,5%

Fonte: O autor (2024).

A partir da avaliação dos parâmetros cinéticos, pôde-se ver que a cinética de ordem zero foi a que melhor se adequou em relação à produção de ácido caproico, sendo melhor que a de primeira ordem em todos os cenários, que obtiveram valores de R<sup>2</sup> variando de 40,5% a 90,6%. Cinética de ordem zero descreve reações cujas taxas são constantes e independentes da concentração dos reagentes. As fases lag variaram bastante entre os resultados, indo de 2 d no microcosmo sem diluição da manipueira, até 26 d na maior diluição (1:5) do microcosmo inoculado com lodo UASB. Essa variação indica que as diferentes diluições e inóculos foram significativamente importantes para esse parâmetro. Em relação ao K<sub>0</sub>, é visto que os maiores valores para a taxa de produção de caproico foram relativos ao rúmen nas diluições 2:5 e 3:5. A maior taxa de produção em relação à manipueira foi na diluição 1:5 e do lodo UASB na diluição 3:5. Já as menores taxas de produção de caproico foram vistas no lodo UASB, no microcosmo sem diluição e na diluição 4:5 a partir do microcosmo inoculado com rúmen.

Em relação a estudos que utilizaram o resíduo de alimentos fermentado por leveduras, sem, contudo, passar pelo processo de destilação, como neste estudo, é visto que a ordem de

reação foi diferente, tendo em vista que Wang *et al.* (2023b) e Wang *et al.* (2023d) reportaram reações de primeira ordem. Wang *et al.* (2023b) verificaram fase lag de menor duração em relação a este trabalho, que variou de 0 a 3 dias, com valor máximo de  $k_1$  para a produção de caproico de  $3,876 \text{ mmolC L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Já Wang *et al.* (2023d) reportaram durações da fase lag entre 4,74 e 48,75 dias, com valor máximo de  $k_1$  equivalente a  $0,810 \text{ mmolC L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  para a produção de caproico.

## 6 CONCLUSÕES

Levando em conta a produção de caproico normalizada por carga orgânica, a máxima produção ocorreu na diluição 1:5, inoculado com manipueira. Existiu uma tendência de inversão entre a produção e a diluição: quanto maior a diluição, maior a produção de caproico por carga orgânica. A diluição é importante, pois, altas concentrações de lactato, limitam o alongamento de cadeia, diminuindo a produção. Os microcosmos inoculados com lodo UASB produziram menos que os outros inóculos em todas as diluições.

A via do acrilato, que produz ácido propanoico, deve ser levada em conta quando o lactato é o principal doador de elétrons, tendo em vista que as menores diluições inoculadas com rúmen e lodo UASB foram as que tiveram maiores produções de propanoico, em detrimento da produção de caproico. Os microcosmos inoculados com a manipueira não produziram ácido propanoico, criando condições favoráveis para o aumento nos rendimentos da produção de ácido caproico, sendo o uso desse inóculo positivo para a produção de caproico. Entretanto, a via da redução de sulfato precisa ser inibida, pois houve uma diminuição significativa na concentração de sulfato no microcosmo sem diluição, que apresentava a maior concentração de sulfato, para o inóculo da manipueira. Isso contribuiu para a menor produção de caproico em comparação com todos os outros microcosmos testados em todos os inóculos.

Em todas as condições, a metanogênese acetoclástica foi inibida completamente a partir da regulação do pH para 5,5, sem ser necessário o uso de inibidores como o BES. O uso de tampão de fosfato resultou em menores variações de pH ao longo do experimento, inibindo a metanogênese acetoclástica e não permitindo a ocorrência da forma ácida indissociada no meio, que é tóxica para microrganismos.

Este estudo mostrou que a utilização da vinhaça de resíduo de alimentos, interligando dois processos distintos, o de biorrefinaria e o de alongamento da cadeia de carbono, é possível, sendo uma visão recente e muito promissora, pois, os principais estudos em relação

ao alongamento da cadeia carbônica utilizam o resíduo de alimentos fermentado sem o processo de destilação. Alguns cuidados, todavia, têm que ser tomados, como a avaliação de processos concorrentes e a concentração limite de lactato para inibir a rota do acrilato, que proporciona um alongamento da cadeia ímpar e indesejado.

Por se tratar de uma abordagem recente, há alguns pontos a serem investigados sobre a vinhaça do resíduo de alimentos para a produção de ácido caproico. Dentre as possibilidades para a continuidade deste trabalho, sugere-se a análise da comunidade microbiana com o objetivo de verificar os principais microrganismos presentes no alongamento da cadeia carbônica, sendo possível avaliar as principais rotas bioquímicas, e testes com novos parâmetros operacionais, como o uso de diferentes tipos de reatores.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, Í. B. S. **Produção de etanol com resíduo de alimentos: avaliação de hidrólises ácida, enzimática e fermentação com diferentes leveduras**. 2022. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em tecnologias energéticas e nucleares do Nordeste, Universidade Federal de Pernambuco, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44987>>. Acesso em: 10 Jan. de 2024.
- ABUBAKAR, I. R.; MANIRUZZAMAN, K. M.; DANO, U. L.; ALSHIHRI, F. S.; ALSHAMMARI, M. S.; AHMED, S. M. S.; ALRAWAF, T. I. Environmental Sustainability Impacts of Solid Waste Management Practices in the Global South. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 19, p. 12717, 1 out. 2022.
- AGLER, M. T.; WRENN, B. A.; ZINDER, S. H.; ANGENENT, L. T. Waste to bioproduct conversion with undefined mixed cultures: The carboxylate platform. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 2, p. 70-78, 2011.
- ALLAART, M. T.; STOUTEN, G. R.; SOUSA, D. Z.; KLEEREBEZEM, R. Product Inhibition and pH Affect Stoichiometry and Kinetics of Chain Elongating Microbial Communities in Sequencing Batch Bioreactors. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, p. 693030, 21 jun. 2021.
- ALMEIDA, F. F. **Biorremediação Anaeróbia De Sedimento De Manguezal Contaminado Por Fenantreno**. 2022. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em engenharia civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44288>>. Acesso em: 05 Jul. de 2024.
- ALMEIDA, J. N. S.; RIZZATTO, M. L. Biogás de Vinhaça: uma revisão. **Scientific Eletronic Archives**, v. 15, n. 6, p. 77–80, 2022.
- AMANFUL, B.; DOGBE, E. S.; BOSMAN, C. E.; GÖRGENS, J. F. Stochastic techno-economic analysis for the co-production of alternative sweeteners in sugarcane biorefineries. **Food and Bioproducts Processing**, v. 143, p. 9–20, 1 jan. 2024.
- AMORIM, N. C. C. **Produção de ácido capróico associado à produção de hidrogênio utilizando a manipueira**. 2018. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em engenharia civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/30591>>. Acesso em: 05 Jul. de 2024.

ASSIS, T. I.; GONÇALVES, R. F. Valorization of food waste by anaerobic digestion: A bibliometric and systematic review focusing on optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 320, p. 115763, 15 out. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS E MEIO AMBIENTE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022, 2023.

AWWA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Water Works Association and Water Environmental Federation**, Washington DC, 1998.

BALAKRISHNAN, D. Exploring the potential of sugarcane vinasse for biogas and biofertilizer Production: A catalyst for advancing the bioeconomy. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 61, p. 103474, 1 jan. 2024.

BALEEIRO, F. C. F. Anaerobic fermentation merging the carboxylate and syngas platforms: Harnessing the potential of mixotrophic communities, 2022.

BATTISTA, F.; ZENI, A.; ANDREOLLI, M.; SALVETTI, E.; RIZZIOLI, F.; LAMPIS, S.; BOLZONELLA, D. Treatment of food processing wastes for the production of medium chain fatty acids via chain elongation. **Environmental Technology and Innovation**, v. 33, p. 103453, 1 fev. 2024.

BOLAJI, I. O.; DIONISI, D. Acidogenic fermentation of vegetable and salad waste for chemicals production: Effect of pH buffer and retention time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5933–5943, 1 dez. 2017.

BRASIL. Presidente (2003 – 2010: Luiz Inácio Lula da Silva). **Discurso do Presidente da República na cerimônia de lançamento institucional do programa Fome Zero**. Brasília, 30. jan. 2003. 6 f. Disponível em: <http://www.biblioteca.presidencia.gov.br/presidencia/ex-presidentes/luiz-inacio-lula-da-silva/discursos/1o-mandato/2003/30-01-2003-disc-do-pr-luiz-inacio-lula-da-silva-na-cerim-de-lancamento-inst-do-programa-fome-zero.pdf/view>. Acesso em: 15 out. 2024.

BRODOWSKI, F.; DUBER, A.; ZAGRODNIK, R.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. Co-production of hydrogen and caproate for an effective bioprocessing of waste. **Bioresource Technology**, v. 318, p. 123895, 1 dez. 2020.

BUŠIĆ, A.; MARĐETKO, N.; KUNDAS, S.; MORZAK, G.; BELSKAYA, H.; IVANČIĆ ŠANTEK, M.; ŠANTEK, B. Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review. **Food technology and biotechnology**, v. 56, n. 3, p. 289-311, 2018.

CHANGE, IPCC-INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE. Painel intergovernamental sobre mudanças climáticas. **Brasília: MCTIC**, v. 5, c. 2, 2019.

CHEN, W. S.; HUANG, S.; PLUGGE, C. M.; BUISMAN, C. J.; STRIK, D. P. Concurrent use of methanol and ethanol for chain-elongating short chain fatty acids into caproate and isobutyrate. **Journal of Environmental Management**, v. 258, p. 110008, 15 mar. 2020.

CSEH, A.; GONÇALVES-DIAS, S. L. F. Histórico da gestão de resíduos sólidos orgânicos no município de São Paulo: aterrar, queimar ou aproveitar? Em: **Agendas locais e globais da sustentabilidade: Ciência, Tecnologia, Gestão e Sociedade**, v. 1, p. 199–222, 2022.

DA SILVA, C. S. D. S.; BOLL, N.; ZANIN, G. B.; PERETTI, G.; DE SOUZA, D. S. Análise histórica da geração, coleta e destinação dos resíduos sólidos urbanos no Brasil RESUMO. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 16, n. 41, p. 125–138, 2020.

DE ARAÚJO CAVALCANTE, W.; LEITÃO, R. C.; GEHRING, T. A.; ANGENENT, L. T.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic fermentation for n-caproic acid production: A review. **Process Biochemistry**, v. 54, p. 106–119, 2017.

DE MEDINA-SALAS, L.; CASTILLO-GONZÁLEZ, E.; GIRALDI-DÍAZ, M. R.; JAMED-BOZA, L. O. Valorisation of the organic fraction of municipal solid waste. **Waste Management and Research**, v. 37, n. 1, p. 59–73, 1 jan. 2019.

DONG, W.; YANG, Y.; LIU, C.; ZHANG, J.; PAN, J.; LUO, L.; YAN, B. Caproic acid production from anaerobic fermentation of organic waste - Pathways and microbial perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 175, p. 113181, 1 abr. 2023.

ELIMELECH, E.; AYALON, O.; ERT, E. What gets measured gets managed: A new method of measuring household food waste. **Waste Management**, v. 76, p. 68–81, 1 jun. 2018.

ESMAEILIAN, B.; WANG, B.; LEWIS, K.; DUARTE, F.; RATTI, C.; BEHDAD, S. The future of waste management in smart and sustainable cities: A review and concept paper. **Waste Management**, v. 81, p. 177-195, 1 nov. 2018.

FIDELIS, R.; GUERREIRO, E. D. R.; HORST, D. J.; RAMOS, G. M.; DE OLIVEIRA, B. R.; & DE ANDRADE JUNIOR, P. P. Municipal solid waste management with recyclable potential in developing countries: Current scenario and future perspectives. **Waste Management and Research**, v. 41, n. 9, p. 1399-1419, 1 set. 2023.

FRATTA, K. D. DA S. A.; TONELI, J. T. DE C. L.; ANTONIO, G. C. Gestão dos resíduos sólidos urbanos: evolução ou decadência? **XI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, p. 3–6, 2020.

FU, X.; JIN, X.; YE, R.; LU, W. Nano zero-valent iron: A pH buffer, electron donor and activator for chain elongation. **Bioresource Technology**, v. 329, p. 124899, 1 jun. 2021.

GAUR, S.; KAUR, M.; KALRA, R.; RENE, E. R.; GOEL, M. Application of microbial resources in biorefineries: Current trend and future prospects. **Heliyon**, 30 abr. 2024.

GAVAZZA, S.; AMORIM, N. C.; KATO, M. T.; FLORENCIO, L.; AMORIM, E. L. Caproic Acid Formation by Carbon Chain Elongation During Fermentative Hydrogen Production of Cassava Wastewater. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 5, p. 2365–2373, 1 mai. 2021.

GAZZOLA, G.; BRAGUGLIA, C. M.; CROGNALE, S.; GALLIPOLI, A.; MININNI, G.; PIEMONTE, V.; GIANICO, A. Biorefining food waste through the anaerobic conversion of endogenous lactate into caproate: A fragile balance between microbial substrate utilization and product inhibition. **Waste Management**, v. 150, p. 328–338, 1 ago. 2022.

GIROTTI, F.; ALIBARDI, L.; COSSU, R. Food waste generation and industrial uses: A review. **Waste Management**, v. 45, p. 32–41, 22 fev. 2015.

GOMES, D. P. P. **Desafios e potencialidades do uso de diferentes inóculos para produção biológica de ácido caproico**. 2023. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em engenharia civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2023. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/53355>>. Acesso em: 05 Jul. de 2024.

GUERRERO, L. A.; MAAS, G.; HOGLAND, W. Solid waste management challenges for cities in developing countries. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 220–232, jan. 2013.

HAFID, H. S.; RAHMAN, N. A.; MOKHTAR, M. N.; TALIB, A. T.; BAHARUDDIN, A. S.; SHAH, U. K. Over production of fermentable sugar for bioethanol production from carbohydrate-rich Malaysian food waste via sequential acid-enzymatic hydrolysis pretreatment. **Waste Management**, v. 67, p. 95–105, 2017.

HAN, W.; HE, P.; SHAO, L.; LÜ, F. Metabolic interactions of a chain elongation microbiome. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 84, n. 22, 1 nov. 2018.

HAN, W.; HE, P.; SHAO, L.; LÜ, F. Road to full bioconversion of biowaste to biochemicals centering on chain elongation: A mini review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 86, p. 50-64, 1 dez. 2019.

HEGNER, R.; KOCH, C.; RIECHERT, V.; HARNISCH, F. Microbiome-based carboxylic acids production: from serum bottles to bioreactors. **RSC Advances**, v. 7, n. 25, p. 15362–15371, 2017.

HEIL, C. S.; WEHRHEIM, S. S.; PAITHANKAR, K. S.; GRININGER, M. Fatty Acid Biosynthesis: Chain-Length Regulation and Control. **ChemBioChem**, v. 20, n. 18, p. 2298–2321, 2019.

HENRY, R. K.; YONGSHENG, Z.; JUN, D. Municipal solid waste management challenges in developing countries - Kenyan case study. **Waste Management**, v. 26, n. 1, p. 92–100, 2006.

HOLTZAPPLE, M. T.; GRANDA, C. B. Carboxylate platform: The MixAlco process part 1: Comparison of three biomass conversion platforms. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 156, p. 95-106, mai. 2009.

HUO, W., HU, T., SHAO, Y., YE, R., MUHAMMAD, A., & LU, W. Enhanced Food Waste Chain Elongation for Caproate Production: Role of Inorganic Carbon and Optimization Strategies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 203, p. 107439, 1 abr. 2024.

INTERNATIONAL SOLID WASTE ASSOCIATION. Global Waste Management Outlook 2024. Disponível em:  
<<https://wedocs.unep.org/20.500.11822/44939>>.

JIANG, J.; ZHANG, Y.; LI, K.; WANG, Q.; GONG, C.; LI, M. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 525–530, 2013.

JIN, Y.; LIN, Y.; WANG, P.; JIN, R.; GAO, M.; WANG, Q.; MA, H. Volatile fatty acids production from saccharification residue from food waste ethanol fermentation: Effect of pH and microbial community. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121957, 1 nov. 2019.

JONES, R. E.; SPEIGHT, R. E.; BLINCO, J. L.; O'HARA, I. M. Biorefining within food loss and waste frameworks: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 154, p. 111781, 1 fev. 2022.

JONES, R. J.; MASSANET-NICOLAU, J.; GUWY, A. J. A review of carboxylate production and recovery from organic wastes. **Bioresource Technology Reports**, v. 16, p. 100826, 1 dez. 2021.

KANG, S.; KIM, H.; JEON, B. S.; CHOI, O.; SANG, B. I. Chain elongation process for caproate production using lactate as electron donor in *Megasphaera hexanoica*. **Bioresource Technology**, v. 346, 2022.

KIRAN, E. U.; TRZCINSKI, A. P.; NG, W. J.; LIU, Y. Bioconversion of food waste to energy: A review. **Fuel**, v. 134, p. 389-399, 15 out. 2014.

KIRSHNER, J.; BROWN, E.; DUNLOP, L.; CAIRO, J. P. F.; REDEKER, K.; VENEU, F.; WALTON, P. H. “A future beyond sugar”: Examining second-generation biofuel pathways in Alagoas, northeast Brazil. **Environmental Development**, v. 44, p. 100739, 1 dez. 2022.

KNORR, D.; AUGUSTIN, M. A. From food to gods to food to waste. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 64, n. 16, p. 5379-5397, 2024.

KRZYSZTOF, N.; PAWEL, K. Production and use of liquid biofuels for heating purposes. **Journal of Ecological Engineering**, v. 21, n. 6, p. 169–175, 1 ago. 2020.

KURNIAWAN, E.; SOMPONG, O.; CHEIRSILP, B.; GAGNON, Y. Optimizing continuous medium-chain fatty acid production from biohydrogenic palm oil mill effluent: Operational parameters and microbial dynamics. **Journal of Cleaner Production**, v. 436, 10 jan. 2024.

LEAL FILHO, W.; RIBEIRO, P. C. C.; SETTI, A. F. F.; AZAM, F. M. S.; ABUBAKAR, I. R.; CASTILLO-APRAIZ, J.; BORSARI, B. Toward food

waste reduction at universities. **Environment, development and sustainability**, p. 1-22, 2023.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. 3. ed. **Oregon: Editora Blucher**, 2000.

LI, H.; LI, S. Optimization of continuous solid-state distillation process for cost-effective bioethanol production. **Energies**, v. 13, n. 4, 2020.

LIAN, J.; ZHAO, H. Reversal of the  $\beta$ -oxidation cycle in *saccharomyces cerevisiae* for production of fuels and chemicals. **ACS Synthetic Biology**, v. 4, n. 3, p. 332–341, 20 mar. 2015.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R.; CASTAÑEDA-AYARZA, J. A. Municipal solid waste treatment in Brazil: A comprehensive review. **Energy Nexus**, p. 100232, 1 set. 2023.

LIU, Y.; DUAN, Y.; CHEN, L.; YANG, Z.; YANG, X.; LIU, S.; SONG, G. Research on the Resource Recovery of Medium-Chain Fatty Acids from Municipal Sludge: Current State and Future Prospects. **Microorganisms**, v. 12, n. 4, p. 680, 1 abr. 2024.

LONG, F.; FAN, J.; LIU, H. Prediction and optimization of medium-chain carboxylic acids production from food waste using machine learning models. **Bioresource Technology**, v. 370, 1 fev. 2023.

MENEZES, O.; MELO, N.; PARAISO, M.; FREITAS, D.; FLORÊNCIO, L.; KATO, M. T.; GAVAZZA, S. The key role of oxygen in the bioremoval of 2,4-diaminoanisole (DAAN), the biotransformation product of the insensitive munitions compound 2,4-dinitroanisole (DNAN), over other electron acceptors. **Chemosphere**, v. 267, 1 mar. 2021.

MENON, A.; LYNG, J. G. Circular bioeconomy solutions: driving anaerobic digestion of waste streams towards production of high value medium chain fatty acids. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 20, n. 1, p. 189-208, 1 mar. 2021.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing waste: A review. **Journal of Cleaner Production**, 15 fev. 2014.

MISIAK, M.; SOBOL, M.; SAKOWSKI, L.; KOWAL, M.; JURCZYK, A.; WOJTYCKA, L. Five ways to waste food: food wasting behaviours questionnaire. **British Food Journal**, v. 125, n. 9, p. 3437–3455, 29 ago. 2023.

NELSON, R. S.; PETERSON, D. J.; KARP, E. M.; BECKHAM, G. T.; SALVACHÚA, D. Mixed carboxylic acid production by *Megasphaera elsdenii* from glucose and lignocellulosic hydrolysate. **Fermentation**, v. 3, n. 1, 2017.

NERDAHL, M. A.; WEIMER, P. J. Redox mediators modify end product distribution in biomass fermentations by mixed ruminal microbes in vitro. **AMB Express**, v. 5, n. 1, 7 dez. 2015.

NJOKWENI, S. G.; WEIMER, P. J.; WARBURG, L.; BOTES, M.; VAN ZYL, W. H. Valorisation of the invasive species, *Prosopis juliflora*, using the carboxylate platform to produce volatile fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 288, 1 set. 2019.

NTAIKOU, I.; ALEXANDROPOULOU, M.; KAMILARI, M.; ALAMRI, S. A.; MOUSTAFA, Y. S.; HASHEM, M.; LYBERATOS, G. Saccharification of starchy food waste through thermochemical and enzymatic pretreatment, towards enhanced bioethanol production via newly isolated non-conventional yeast strains. **Energy**, v. 281, 15 out. 2023.

ONG, K. L.; KAUR, G.; PENSUPA, N.; UISAN, K.; LIN, C. S. K. Trends in food waste valorization for the production of chemicals, materials and fuels: Case study South and Southeast Asia. **Bioresource technology**, v. 248, p. 100-112, 1 jan. 2018.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. **The State of Food Security and Nutrition in the World 2023. The State of Food Security and Nutrition in the World 2023**. Rome: FAO; IFAD; UNICEF; WFP; WHO; 12 jul. 2023a.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA. **The State of Food and Agriculture 2023. The State of Food and Agriculture 2023**. Rome: FAO, 6 nov. 2023b.

PADDER, S. A.; KHAN, R.; RATHER, R. A. Biofuel generations: New insights into challenges and opportunities in their microbe-derived industrial production. **Biomass and Bioenergy**, v. 185, p. 107220, 1 jun. 2024.

RADADIYA, P.; LATIKA, A.; FEI, X.; LEE, J.; MISHRA, S.; HUSSAIN, A. The Effect of pH on the Production and Composition of Short- and Medium-Chain Fatty Acids from Food Waste in a Leachate Bed Reactor at Room Temperature. **Fermentation**, v. 9, n. 6, 1 jun. 2023.

RAMÍREZ-MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, B. G. Dynamic behavior of alternative separation processes for ethanol dehydration by extractive distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 49, p. 17554–17561, 11 dez. 2013.

REDDY, M. V.; MOHAN, S. V.; CHANG, Y. C. Sustainable production of medium chain fatty acids (MCFA) with an enriched mixed bacterial culture: Microbial characterization using molecular methods. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 2, n. 2, p. 372–380, 2018.

REDLINGSHÖFER, B.; BARLES, S.; WEISZ, H. Are waste hierarchies effective in reducing environmental impacts from food waste? A systematic review for OECD countries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 156, 1 maio 2020.

ROGHAIR, M.; LIU, Y.; STRIK, D. P.; WEUSTHUIS, R. A.; BRUINS, M. E.; BUISMAN, C. J. Development of an effective chain elongation process from acidified food waste and ethanol into n-Caproate. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 6, p. 50, 27 abr. 2018.

ROGHAIR, M.; STRIK, D. P.; STEINBUSCH, K. J.; WEUSTHUIS, R. A.; BRUINS, M. E.; BUISMAN, C. J. Granular sludge formation and characterization in a chain elongation process. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 10, p. 1594–1598, 1 out. 2016.

ROMÃO, B. B. **Produção de etanol por hidrólise ácida de melão de soja**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em engenharia química, Universidade Federal de Uberlândia, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15167>>. Acesso em: 10 jan. de 2024.

SAKARIKA, M.; REGUEIRA, A.; RABAEY, K.; GANIGUÉ, R. Thermophilic caproic acid production from grass juice by sugar-based chain elongation. **Science of The Total Environment**, v. 860, n. 20, p. 160501, 24 nov. 2022.

SÁNCHEZ, F. E.; FUESS, L. T.; CAVALCANTE, G. S.; ADORNO, M. Â. T.; ZAIAT, M. Value-added soluble metabolite production from sugarcane vinasse within the carboxylate platform: An application of the anaerobic biorefinery beyond biogas production. **Fuel**, v. 286, 15 fev. 2021.

SAN-VALERO, P.; ABUBACKAR, H. N.; VEIGA, M. C.; KENNES, C. Effect of pH, yeast extract and inorganic carbon on chain elongation for hexanoic acid production. **Bioresource Technology**, v. 300, p. 122659, 2020.

SERAFINI, L. F.; FELICIANO, M.; RODRIGUES, M. A.; GONCALVES, A. Systematic Review and Meta-Analysis on the Use of LCA to Assess the Environmental Impacts of the Composting Process. **Sustainability**, v. 15, n. 2, p. 1394, 1 jan. 2023.

SHOKRAVI, H.; HEIDARREZAEI, M.; SHOKRAVI, Z.; ONG, H. C.; LAU, W. J.; DIN, M. F. M.; ISMAIL, A. F. Fourth generation biofuel from genetically modified algal biomass for bioeconomic development. **Journal of Biotechnology**, v. 360, p. 23–36, 10 dez. 2022.

SHOVON, S. M.; AKASH, F. A.; RAHMAN, W.; RAHMAN, M. A.; CHAKRABORTY, P.; HOSSAIN, H. Z.; MONIR, M. U. Strategies of managing solid waste and energy recovery for a developing country – A review. **Heliyon**, 30 jan. 2024.

SOUZA, C. J. A. **Produção de Etanol por sacarificação e Fermentação Simultâneas do Bagaço de Cana-de-Açúcar utilizando Leveduras Termotolerantes**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

STRAZZERA, G.; BATTISTA, F.; TONANZI, B.; ROSSETTI, S.; BOLZONELLA, D. Optimization of short chain volatile fatty acids production from household food waste for biorefinery applications. **Environmental Technology and Innovation**, v. 23, p. 101562, 1 ago. 2021.

SUHARTINI, S.; ROHMA, N. A.; ELVILIANA, SANTOSO, I.; PAUL, R.; LISTININGRUM, P.; MELVILLE, L. Food waste to bioenergy: current status and role in future circular economies in Indonesia. **Energy, Ecology and Environment**, v. 7, n. 4, p. 297-339, 1 ago. 2022.

SURESH, T.; SIVARAJASEKAR, N.; BALASUBRAMANI, K.; AHAMAD, T.; ALAM, M.; NAUSHAD, M. Process intensification and comparison of bioethanol production from food industry waste (potatoes) by ultrasonic assisted acid hydrolysis and enzymatic hydrolysis: Statistical modelling and optimization. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, 1 nov. 2020.

TALAN, A.; TIWARI, B.; YADAV, B.; TYAGI, R. D.; WONG, J. W. C.; DROGUI, P. Food waste valorization: Energy production using novel integrated systems. **Bioresource Technology**, v. 322, p. 124538, 1 fev. 2021.

TANG, J.; PU, Y.; HUANG, J.; PAN, S.; WANG, X. C.; HU, Y.; ABOMOHRRA, A. Caproic acid production through lactate-based chain

elongation: Effect of lactate-to-acetate ratio and substrate loading.

**Environmental Technology and Innovation**, v. 28, p. 102918, 2022.

TANG, J.; YANG, H.; PU, Y.; HU, Y.; HUANG, J.; JIN, N.; WANG, X. C.

Caproic acid production from food waste using indigenous microbiota:

Performance and mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 387, 1 nov. 2023.

TONANZI, B.; GALLIPOLI, A.; FRUGIS, A.; GIANICO, A.; LAZZAZZARA,

M.; ANGELINI, S.; BRAGUGLIA, C. M. Bio-based production of medium-

chain carboxylic acids from food waste and sludge without chemical addition:

The pivotal role of mix ratio and pretreatment. **Journal of Cleaner Production**,

v. 436, 10 jan. 2024.

TORRES CANTERO, C. A.; PÉREZ ZÚÑIGA, R.; MARTÍNEZ GARCÍA, M.;

RAMOS CABRAL, S.; CALIXTO-RODRIGUEZ, M.; VALDEZ MARTÍNEZ,

J. S.; RUMBO MORALES, J. Y. Design and Control Applied to an Extractive

Distillation Column with Salt for the Production of Bioethanol. **Processes**, v. 10,

n. 9, p. 1792, 1 set. 2022.

VALENTE, T. N. P.; SAMPAIO, C. B.; LIMA, E. D. S.; DEMINICIS, B. B.;

CEZÁRIO, A. S.; SANTOS, W. B. R. D. Aspects of Acidosis in Ruminants

with a Focus on Nutrition: A Review. **Journal of Agricultural Science**, v. 9, n.

3, p. 90, 13 fev. 2017.

VERAS, S. T. S.; CAVALCANTE, W. A.; GEHRING, T. A.; RIBEIRO, A. R.;

FERREIRA, T. J. T.; KATO, M. T.; LEITÃO, R. C. Anaerobic production of

valeric acid from crude glycerol via chain elongation. **International Journal of**

**Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 1847–1858, 2020.

WALLACE, R. J.; MCKAIN, N.; MCEWAN, N. R.; MIYAGAWA, E.;

CHAUDHARY, L. C.; KING, T. P.; NEWBOLD, C. J. Eubacterium

pyruvativorans sp. nov., a novel non-saccharolytic anaerobe from the rumen that

ferments pyruvate and amino acids, forms caproate and utilizes acetate and

propionate. **International Journal of Systematic and Evolutionary**

**Microbiology**, v. 53, n. 4, p. 965–970, jul. 2003.

WANG, J.; YIN, Y. Biological production of medium-chain carboxylates

through chain elongation: An overview. **Biotechnology Advances**, v. 55, p.

107882, 2022.

WANG, Q.; FU, H.; ZHANG, G.; WU, Y.; MA, W.; FU, C.; ZHANG, P.

Efficient chain elongation synthesis of n-caproate from shunting fermentation of

food waste. **Bioresource Technology**, v. 370, p. 1285691, fev. 2023a.

WANG, Q.; YANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, G.; WU, Y.; MA, W.; ZHANG, P. Advanced treatment and valorization of food waste through staged fermentation and chain elongation. **Bioresource Technology**, v. 384, p. 129286, 1 set. 2023d.

WANG, Q.; YANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R.; WU, Y.; MA, W.; ZHANG, G. Advances in understanding entire process of medium chain carboxylic acid production from organic wastes via chain elongation. **Chemosphere**, v. 339, p. 139723, 1 out. 2023c.

WANG, Q.; ZHANG, G.; CHEN, L.; YANG, N.; WU, Y.; FANG, W.; ZHANG, P. Volatile fatty acid production in anaerobic fermentation of food waste saccharified residue: Effect of substrate concentration. **Waste Management**, v. 164, p. 29–36, 1 jun. 2023b.

WANI, N. R.; RATHER, R. A.; FAROOQ, A.; PADDER, S. A.; BABA, T. R.; SHARMA, S.; ARA, S. New insights in food security and environmental sustainability through waste food management. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 12, p. 17835–17857, 1 mar. 2024.

WEIMER, P. J.; KOHN, R. A. Impacts of ruminal microorganisms on the production of fuels: how can we intercede from the outside? **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, p. 3389-3398, 1 abr. 2016.

WEIMER, P. J.; STEVENSON, D. M. Isolation, characterization, and quantification of *Clostridium kluyveri* from the bovine rumen. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 461–466, 2012.

WU, L.; WEI, W.; CHEN, Z.; NI, B. J. Medium-chain carboxylate productions through open-culture fermentation of organic wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, p. 133911, 1 nov. 2022.

WU, Q.; BAO, X.; GUO, W.; WANG, B.; LI, Y.; LUO, H.; REN, N. Medium chain carboxylic acids production from waste biomass: Current advances and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 5, p. 599–615, set. 2019.

WU, S. L.; WEI, W.; NGO, H. H.; GUO, W.; WANG, C.; WANG, Y.; NI, B. J. In-situ production of lactate driving the biotransformation of waste activated sludge to medium-chain fatty acid. **Journal of Environmental Management**, v. 345, p. 118524, 1 nov. 2023.

XIAO, K.; ZHOU, Y. Protein recovery from sludge: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 119373, 10 mar. 2020.

XU, J.; HAO, J.; GUZMAN, J. J.; SPIRITO, C. M.; HARROFF, L. A.; ANGENENT, L. T. Temperature-Phased Conversion of Acid Whey Waste Into Medium-Chain Carboxylic Acids via Lactic Acid: No External e-Donor. **Joule**, v. 2, n. 2, p. 280–295, 13 dec. 2018.

YANG, P.; LENG, L.; TAN, G. Y. A.; DONG, C.; LEU, S. Y.; CHEN, W. H.; LEE, P. H. Upgrading lignocellulosic ethanol for caproate production via chain elongation fermentation. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 135, p. 103–109, 1 nov. 2018.

YANG, P.; LI, X.; LENG, L. Microbial dynamics with the introduction of brewery waste in a long-term chain elongation process for caproate production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 98, n. 9, p. 2283–2294, 1 set. 2023.

YANG, Y.; TIAN, Z.; LAN, Y.; WANG, S.; CHEN, H. An overview of biofuel power generation on policies and finance environment, applied biofuels, device and performance. **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)**, v. 8, n. 4, p. 534–553, 1 ago. 2021.

YIN, Q.; WEN, Q.; TAN, L.; WATSON, A.; ERICKSON, G.; LI, X. Combining chain elongation and oleogel extraction for the production and recovery of caproate from beef cattle manure wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 202, 1 jan. 2024.

YU, Y.; JAENICKE, E. C. Estimating food waste as household production inefficiency. **American Journal of Agricultural Economics**, v. 102, n. 2, p. 525-547, 23 jan. 2020.

YUAN, S.; JIN, Z.; ALI, A.; WANG, C.; LIU, J. Caproic Acid-Producing Bacteria in Chinese Baijiu Brewing. **Frontiers in Microbiology**, v. 13, p. 883142, 4 mai. 2022.

ZHANG, C.; LING, Z.; YANG, L.; LIU, Y.; CAO, T.; SUN, Y.; QI, X. Efficient caproate production from ethanol and acetate in open culture system through reinforcement of chain elongation process. **Journal of Cleaner Production**, v. 383, p. 135394, 10 jan. 2023a.

ZHANG, C.; YANG, L.; SUN, L.; BAEYENS, J. Sequential fermentation of food waste in an integrated system to improve n-caproate production. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, p. 127771, 1 set. 2021.

ZHANG, M.; ZHANG, D.; DU, J.; ZHOU, B.; WANG, D.; LIU, X.; ZHOU, L. Enhancing propionic acid production in the acidogenic fermentation of food waste facilitated by a fungal mash under neutral pH. **Journal of Environmental Management**, v. 327, p. 116901, 1 fev. 2023b.

ZHANG, X.; HUANG, W.; YU, L. Enabling heterogeneous catalysis to achieve carbon neutrality: Directional catalytic conversion of CO<sub>2</sub> into carboxylic acids. **Carbon Energy**, v. 6, n. 3, p. e362, 1 mar. 2024.

ZHANG, Y.; BAI, J.; ZUO, J. Production of medium chain fatty acids through co-fermentation of food waste and sewage sludge without external electron donors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108688, 1 dez. 2022.

ZHANG, Y.; PAN, X.; ZUO, J.; HU, J. Production of n-caproate using food waste through thermophilic fermentation without addition of external electron donors. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126144, 1 jan. 2022.