



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**  
**(SANEAMENTO AMBIENTAL)**

**AMANDA DE SOUSA E SILVA**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS POR MEIO DA**  
**RECUPERAÇÃO DE SUBPRODUTOS EM SISTEMAS DE DIGESTÃO**  
**ANAERÓBIA**

**FORTALEZA**

**2020**

**AMANDA DE SOUSA E SILVA**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS POR MEIO DA  
RECUPERAÇÃO DE SUBPRODUTOS EM SISTEMAS DE DIGESTÃO  
ANAERÓBIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Erlon Lopes Pereira

**FORTALEZA**

**2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S578v Silva, Amanda de Sousa e.  
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS POR MEIO DA RECUPERAÇÃO DE  
SUBPRODUTOS EM SISTEMAS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA / Amanda de Sousa e Silva. – 2020.  
92 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Coorientação: Prof. Dr. Erlon Lopes Pereira.

1. Digestão anaeróbia. 2. Recuperação de bioprodutos. 3. Ácidos carboxílicos. 4. Águas residuárias agroindustriais. I. Título.

CDD 628

---

**AMANDA DE SOUSA E SILVA**

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS POR MEIO DA  
RECUPERAÇÃO DE SUBPRODUTOS EM SISTEMAS DE DIGESTÃO  
ANAERÓBIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Saneamento Ambiental.  
Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos  
Coorientador: Prof. Dr. Erlon Lopes Pereira

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Erlon Lopes Pereira (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Maria Valdevez Ponte Rocha  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Renato Carrhá Leitão  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

A todos que me apoiaram nesta jornada,  
em especial a meus pais, Neide e Mário.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por ser fonte de fé, esperança e coragem que nos faz seguir a diante. Ao espiritismo por tornar esta fé mais sólida e confortadora.

Ao meu orientador André Bezerra por ser sempre muito solícito e disposto a buscar soluções, além de ser um exemplo de professor, que certamente buscarei seguir em minha carreira.

Ao meu coorientador Erlon Lopes Pereira por sua enorme dedicação à pesquisa científica e por me proporcionar aprendizados e amadurecimento que vão além do aspecto acadêmico.

Agradeço a Universidade Federal do Ceará (UFC) junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) pela estrutura concedida para realização do meu trabalho de mestrado.

Agradeço à CAPES, CNPq, FUNCAP e INCT ETEs Sustentáveis, pelo financiamento de bolsas de estudo, projeto de pesquisa, manutenção de laboratório e outras fontes de renda que possibilitaram a realização desta pesquisa.

Aos colegas do LABOSAN que me acolheram tão bem. Em especial meu amigo Plínio Tavares, que é sempre tão disposto a ajudar a todos, e ao Tasso Jorge, companheiro nos experimentos até no final de semana. Aos bolsistas Charles, Amandinha e Lorayne. Ao meu colega Naassom Wagner que me ensinou muito durante seu mestrado. Ao meu pai Mário e meu namorado Flávio que fizeram minha segurança e ajudaram até a lavar vidrarias quando precisei ficar até mais tarde ou ir nos finais de semana.

Às minhas orientadoras de graduação Maria Valderez e Ana Karine por terem me ensinado tanto ao longo de quase 3 anos de pesquisa de iniciação científica e que se tornaram muito especiais para mim pessoal e profissionalmente. E ao IFCE Maracanaú que me proporcionou uma graduação incrível e deixou muita saudade.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e torcendo por mim. São muitos, mas preciso citar pelo menos Débora, Luana e Robson.

Ao meu namorado Flávio, por todo companheirismo, compreensão e carinho.

Aos meus familiares que torcem e oram por mim.

Aos meus pais, Neide e Mário, que são minha base, pela educação, amor e carinho; por priorizarem meu bem-estar e meus estudos acima de qualquer coisa. Vocês foram fundamentais para que eu chegasse até aqui; por fazerem de tudo para me ver feliz, por serem os melhores pais que eu poderia ter.

## RESUMO

Os ácidos carboxílicos (AC), compostos de base com diversas aplicações industriais, são convencionalmente produzidos através da plataforma petroquímica. Entretanto, devido a impactos ambientais, risco de escassez e elevados preços do petróleo, a produção biológica de AC a partir da digestão anaeróbia de recursos renováveis de baixo custo, como resíduos orgânicos, vem tendo atenção crescente. O objetivo geral do trabalho foi avaliar o efeito de diferentes relações alimento/microrganismo (A/M) na formação de bioprodutos (ácidos carboxílicos e álcoois) a partir do glicerol residual, assim como aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados de formação dos bioprodutos e selecionar aqueles que melhor descrevem o processo. Buscou-se também analisar as potencialidades da recuperação biotecnológica de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos de águas residuárias agroindustriais (ARA) a partir de vários dados de composição quali-quantitativa das ARA, assim como das produtividades encontradas em vários trabalhos da literatura no tocante à formação dos referidos bioprodutos. Os ensaios de Potencial de Produção de Ácidos Carboxílicos (PPAC) foram realizados em reatores batelada, construídos em borossilicato, com 300 mL de volume total. Foram testadas 4 relações A/M, cujo teor de substrato foi variado e a concentração de inóculo mantida constante ( $2,5 \text{ gSSV L}^{-1}$ ), obtendo-se relações de 0,7; 1,1; 1,5; 2,1  $\text{gDQO gSSV}^{-1}$ . O glicerol residual apresentou elevado potencial para produção de ácidos carboxílicos. Após 28 dias de fermentação em reatores batelada alimentados com A/M de 0,7-2,1  $\text{gDQO gSSV}^{-1}$ , uma média de 73-83 % da DQO inicial do glicerol residual foi convertida em bioprodutos, onde o aumento da relação A/M teve efeito negativo na porcentagem de conversão de bioprodutos. Houve influência também no perfil de bioprodutos. O ácido formado em maior quantidade para todas as relações A/M avaliadas foi o HAc que teve sua seletividade reduzida de 84 a 73 % com o aumento da relação A/M. A produção de HPr foi mais favorecida na A/M 1,5 e a de 1,3-PD na relação 2,1. Em geral, a produtividade máxima dos bioprodutos ocorreu durante os primeiros 7 dias. Os coeficientes cinéticos estimados por meio da modelagem matemática das conversões de matéria orgânica ao longo do experimento sugerem que a etapa limitante do processo é a acidogênese, possivelmente decorrente da baixa concentração de material particulado no glicerol residual. O modelo cinético que melhor se ajustou à curva de hidrólise e de degradação do substrato foi o de primeira ordem com residual. Verificou-se que as ARA



estudas apresentam excelentes potenciais econômicos para a produção de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos. Entretanto, a plataforma de AC mostra-se mais vantajosa sob o ponto de vista econômico, principalmente quando há processo de alongamento de cadeia. Contudo, devem ser feitos estudos econômicos mais aprofundados contabilizando os custos de recuperação desses produtos por uma melhor análise com base em valor agregado líquido, haja visto que a digestão anaeróbia tradicional é mais simples em termos de controle de processo e a purificação do metano é mais barata. Além disso, é preciso analisar outros fatores como consolidação da técnica de produção e recuperação, uso para diferentes escalas de produção, possibilidade de instalação em meio urbano e rural, entre outros, para uma correta escolha da plataforma de recuperação de recursos a ser adotada.

**Palavras-Chave:** Digestão anaeróbia. Recuperação de bioprodutos. Ácidos carboxílicos. Águas residuárias agroindustriais.

## ABSTRACT

Carboxylic acids (CA), chemical-based compounds with several industrial applications, are conventionally produced through the petrochemical platform. However, due to environmental impacts, the risk of scarcity and high oil prices, organic production of CA from anaerobic digestion of low-cost renewable resources, such as organic waste, has received increasing attention. The general objective of the work was to evaluate the effect of different food/microorganism ratio (F/M) on the formation of bioproducts (carboxylic acids and alcohols) from residual glycerol, as well as to apply different mathematical models to the data of bioproducts formation and to select those that best describe the process. We also sought to analyze the potential of the biotechnological recovery of methane, hydrogen and carboxylic acids from agro-industrial wastewater (AWW) based on various data on the qualitative and quantitative composition of the AWW, as well as on the productivity found in several works in the literature regarding the formation of latter bioproducts. The Carboxylic Acid Production Potential (CAPP) assays were performed in batch reactors, in borosilicate, with a total volume of 300 mL. Four F/M ratios were tested, whose substrate content was varied and the inoculum concentration kept constant ( $2.5 \text{ gVSS L}^{-1}$ ), obtaining ratios of 0.7; 1.1; 1.5;  $2.1 \text{ gCOD gVSS}^{-1}$ . The residual glycerol showed a high potential for the production of carboxylic acids. After 28 days of fermentation in batch reactors fed with F/M ratios between 0.7- $2.1 \text{ gCOD gVSS}^{-1}$ , an average of 73-83% of the initial COD of the residual glycerol was converted into bioproducts, where the increase in the F/M ratio had a negative effect on the percentage of bioproducts conversion. There was also an influence on the profile of bioproducts. The acid formed in greater quantity for all the evaluated F/M ratios was HAc, which had its selectivity reduced from 84 to 73% with the increase in the F/M ratio. The production of HPr was more favored at F/M 1.5 and 1.3-PD at 2.1. In general, the maximum productivity of the bioproducts occurred during the first 7 days. The kinetic coefficients estimated by mathematical modeling of the organic matter conversions throughout the experiment suggest that the limiting step in the process is acidogenesis, possibly due to the low concentration of particulate material in the residual glycerol. The kinetic model that best fitted the hydrolysis and degradation curve of the substrate was the first order with residual. The studied AWWs showed to have excellent economic potentials for resource recovery, in which the CA platform seems to be more economically

advantageous, especially when a chain elongation process is considered. However, the traditional anaerobic digestion is simpler in terms of process control and methane purification is usually easier and cheaper. Because of the low yields achieved, it seems that hydrogen production is the least attractive technological route. Therefore, it is necessary to analyze other factors such as the gross value-added, consolidation of the production and recovery techniques, the production scales and the possibility of installation in urban and rural environments to adopt the best choice of resource recovery platform.

**Keywords:** Anaerobic digestion. Bioproducts recovery. Carboxylic acids. Agroindustrial wastewater.

**LISTA DE ILUSTRAÇÕES**

<b>Figura 1.1</b> – Digestão Anaeróbia Tradicional e Modificada. ....	15
<b>Figura 1.2</b> – Diagrama esquemático do processo de produção e recuperação de ácidos carboxílicos a partir de águas residuárias agroindustriais. ....	15
<b>Figura 1.3</b> – Distribuição de alguns dos produtos da agroindústria brasileira.....	17
<b>Figura 3.1</b> – Digestão anaeróbia tradicional e modificada. ....	23
<b>Figura 3.2</b> – Processo de Alongamento Biológico de Cadeia Carboxílica (PACC). ....	25
<b>Figura 4.1</b> – Frações da matéria orgânica em termos de DQO. ....	42
<b>Figura 4.2</b> – Bioconversão da matéria orgânica ao longo do tempo. ....	45
<b>Figura 4.3</b> – Perfil de bioprodutos ao longo do tempo com base em fração de DQO. ....	47
<b>Figura 4.4</b> – Produtividade de bioprodutos ao longo do tempo. ....	49
<b>Figura 4.5</b> – Constante de hidrólise ( $K_H$ ) e de degradação do substrato solúvel ( $K_B$ ). ....	53
<b>Figura 5.1</b> – Equivalente populacional com base na DQO das águas residuárias agroindustriais. ....	67

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.1</b> – Resultados de pesquisas sobre a produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia.....	18
<b>Tabela 4.1</b> – Equações utilizadas nos cálculos das frações orgânicas e rendimentos. ....	42
<b>Tabela 4.2</b> – Modelos selecionados para descrever a bioconversão da matéria orgânica. ....	43
<b>Tabela 4.3</b> – Balanço de massa final do processo de digestão anaeróbia de glicerol residual....	46
<b>Tabela 4.4</b> – Concentração, Seletividade e Rendimento dos bioprodutos ao final dos experimentos.....	48
<b>Tabela 4.5</b> – Parâmetros cinéticos estimados pela modelagem matemática das bioconversões da matéria orgânica.....	51
<b>Tabela 4.6</b> – Parâmetros cinéticos estimados pela modelagem matemática da produção de ácidos carboxílicos.....	55
<b>Tabela 5.1</b> – Principais informações dos ácidos carboxílicos (C2 – C6). ....	61
<b>Tabela 5.2</b> – Atividades agroindustriais importantes e sua geração de poluentes. ....	65
<b>Tabela 5.3</b> – Produção biológica de ácidos carboxílicos, hidrogênio e metano a partir da digestão anaeróbia de águas residuárias agroindustriais. ....	72
<b>Tabela 5.4</b> – Valor agregado bruto com a recuperação de ácidos carboxílicos, hidrogênio e metano de águas residuárias agroindustriais com o uso de processos anaeróbios. ....	74
<b>Tabela 5.5</b> – Comparação entre as plataformas de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos. ..	77

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>14</b>
1.1	Introdução .....	14
1.2	Produção de Ácidos Carboxílicos com Base em Dados Recentes Publicados.....	17
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA DISSERTAÇÃO.....</b>	<b>21</b>
2.1	Objetivo Geral.....	21
2.2	Objetivos Específicos .....	21
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO 3 – FATORES QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS .</b>	<b>22</b>
3.1	Processo de Acidogênese e Alongamento de Cadeia Carboxílica (PACC) .....	23
3.2	Influência do Par Doador/Aceptor de Elétrons no PACC.....	27
3.3	Influência do pH e da Temperatura .....	29
3.4	Pressão Parcial de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> .....	31
3.5	Parâmetros Operacionais.....	32
3.6	Bioaugmentação e Biocarvão ( <i>Biochar</i> ).....	33
3.7	Conclusões .....	35
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO 4 – EFEITO DA RELAÇÃO A/M NA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL RESIDUAL .....</b>	<b>36</b>
4.1	Introdução .....	37
4.2	Material e Métodos.....	39
4.2.1.	<i>Inóculo e Substrato</i> .....	39
4.2.2.	<i>Procedimento Experimental</i> .....	39
4.2.3.	<i>Métodos Analíticos</i> .....	40
4.2.4.	<i>Balanco de Massa e Rendimentos</i> .....	41
4.2.5.	<i>Estudo Cinético</i> .....	42
4.2.6.	<i>Análises Estatísticas</i> .....	44
4.3	Resultados e Discussões .....	45
4.3.1.	<i>Balanco de Massa</i> .....	45
4.3.2.	<i>Distribuição do Perfil de Bioprodutos e Produtividade</i> .....	47
4.3.3.	<i>Modelagem Cinética</i> .....	50
4.4	Conclusão.....	57

<b>5</b>	<b>CAPÍTULO 5 – POTENCIALIDADES DA RECUPERAÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE METANO, HIDROGÊNIO E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS AGROINDUSTRIAIS .....</b>	<b>58</b>
5.1	Introdução.....	59
5.2	Águas Residuárias do Sistema Agroindustrial.....	63
5.3	Obtenção de Metano, Hidrogênio e Ácidos Carboxílicos Via Digestão Anaeróbia	67
5.4	O Mercado das Biorrefinarias Aplicado a Resíduos Agroindustriais .....	71
5.5	Conclusão.....	77
<b>6</b>	<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>

# 1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 Introdução

A digestão anaeróbia tradicional é dividida em quatro etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), onde o substrato complexo é transformado em metano. Em geral, no processo de digestão anaeróbia, os ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC), que possuem até 5 átomos de carbono, são formados naturalmente na etapa de acidogênese e, em seguida, são convertidos a metano como produto final. Entretanto, tem-se mostrado mais vantajoso inibir a produção de metano e focar na produção de ácidos carboxílicos de cadeia média (ACCM), compreendendo-se os ácidos carboxílicos (AC) com 6 a 12 carbonos. Para isso, é necessária a presença de um material orgânico mais reduzido que forneça elétrons para a bioconversão de ACCC em ACCM por meio do Processo Biológico de Alongamento de Cadeia Carboxílica (PACC), por exemplo, butirato (C4 - aceptor de elétrons) e etanol (C2 - doador de elétrons) para formação de caproato (GROOTSCHOLTEN et al., 2013a).

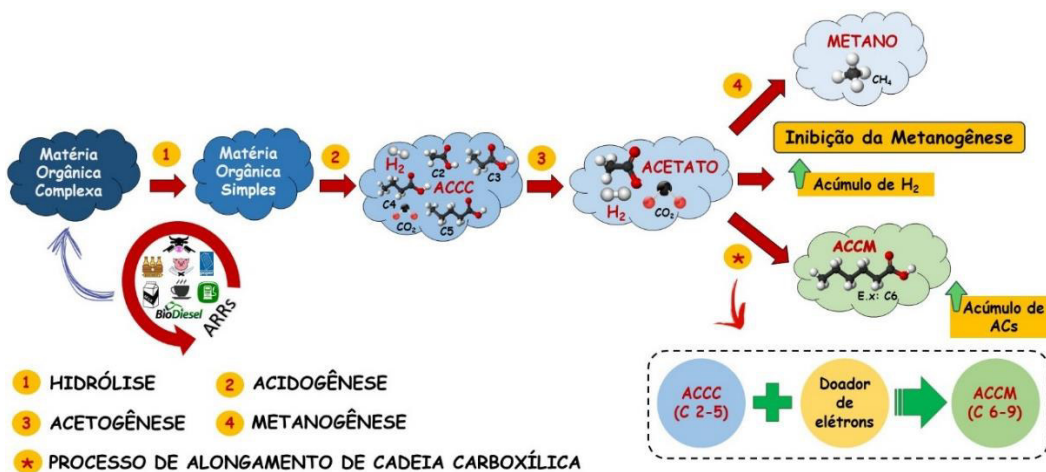
Os AC são compostos químicos de base amplamente aplicados na indústria na produção de vernizes, tintas, perfumes, desinfetantes, tensoativos, auxiliares têxteis, medicamentos e produtos alimentícios (DU; LIU; CHEN, 2015). AC de cadeia mais longa possuem aplicação industrial mais ampla e sua produção é geralmente mais difícil quando comparada à verificada para os ácidos de cadeia curta. Por isso, o valor agregado do AC tende a aumentar de acordo com o aumento do número de carbonos.

Cerca de 90% da demanda de AC no mercado é fornecida por métodos de produção baseados em derivados do petróleo. Entretanto, devido a impactos ambientais, risco de escassez e elevados preços do petróleo, a produção biológica de AC a partir da digestão anaeróbia de recursos renováveis de baixo custo, como resíduos orgânicos das atividades agroindustriais, vem tendo atenção crescente (DU; LIU; CHEN, 2015; ATASOY *et al.*, 2018).

Para muitos resíduos, o digestor anaeróbio é o coração da biorrefinaria e outras tecnologias são adicionadas a jusante para produzir múltiplos produtos que podem reembolsar os custos de capital e operação com a receita. Dessa forma, existe a remoção eficaz de compostos orgânicos com a subsequente produção intensiva de compostos de interesse (**Figura 1.1**), como ácido lático, etanol de alta qualidade, metano, ácidos

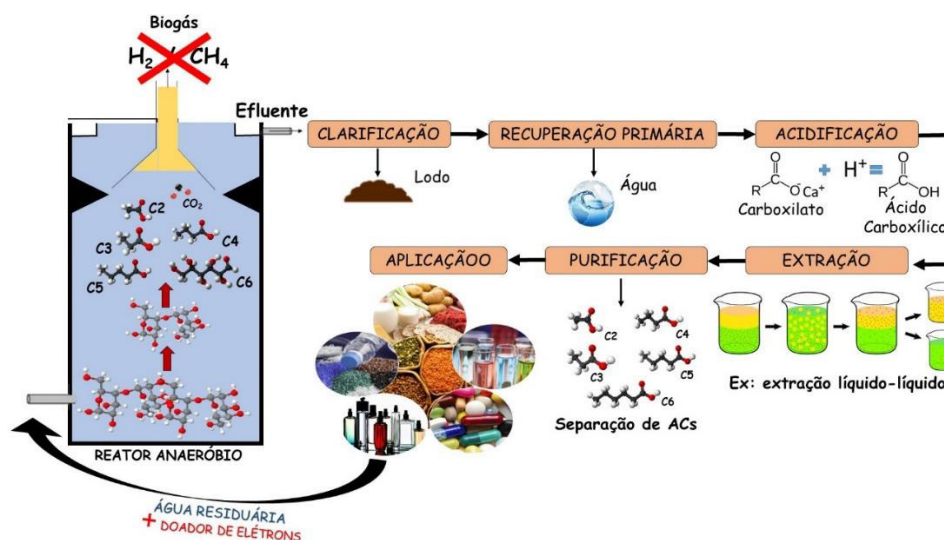


carboxílicos, hidrogênio, biofertilizantes, entre outros (CHANDRA et al., 2018). Na **Figura 1.2** pode ser observado o processo global de obtenção de AC por via biológica. Diversas pesquisas estão sendo feitas para otimizar este processo e algumas empresas já produzem e comercializam AC seguindo tais etapas em escala real a partir de diversos resíduos, como será discutido no Capítulo 5.



**Figura 1.1** – Digestão Anaeróbica Tradicional e Modificada.

Fonte: Da Autora (2020).



**Figura 1.2** – Diagrama esquemático do processo de produção e recuperação de ácidos carboxílicos a partir de águas residuárias agroindustriais.

Fonte: Da Autora (2020).

Em geral, o valor agregado dos ACCC (400-2500 USD ton<sup>-1</sup>) é superior ao do metano (200-600 USD ton<sup>-1</sup>) e do hidrogênio (600-1.800 USD ton<sup>-1</sup>), porém inferior ao preço de mercado dos ACCM (2000-2500 USD ton<sup>-1</sup>) (BASTIDAS-OYANEDEL et al., 2015; BHATIA; YANG, 2017; MOSCOVIZ et al., 2018; ZACHAROF; LOVITT, 2013). Por isso, sob o ponto de vista econômico normalmente é mais vantajoso investir

na produção biológica de AC por meio de fermentação acidogênica do que na obtenção de metano a partir da digestão anaeróbia convencional.

No Brasil, por exemplo, a digestão anaeróbia é bastante utilizada devido ao clima tropical, sendo promissor investir em recuperação de produtos como metano e ácidos carboxílicos. No ano de 2015 já haviam 127 usinas de biogás em operação no Brasil, com produção total em torno de 1,6 milhão de  $\text{Nm}^3$  de biogás  $\text{dia}^{-1}$ , ou 3.835 GWh  $\text{ano}^{-1}$  em termos de energia correspondente. Os substratos mais utilizados foram resíduos agrícolas e industriais, com percentuais de 47% e 34%, respectivamente (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY BIOENERGY, 2017). Em relação a biofábricas de ácidos carboxílicos, ainda não se tem uma planta no Brasil.

Os resíduos agroindustriais líquidos apresentam-se como potenciais substratos para produção de AC, pois já existem muitas ETEs anaeróbias em operação no Brasil que podem ser convertidas em biofábricas de produção ácidos carboxílicos. De acordo com levantamento realizado por Chernicharo *et al.* (2018), em um universo de 1.667 estações de tratamento de esgoto (ETEs), os reatores anaeróbios do tipo UASB estão presentes em aproximadamente 40% dos fluxogramas dos sistemas inventariados.

A agroindústria corresponde a mais de 50% do valor agregado da manufatura em países de baixa renda e a 30% em países de renda média (FAO, 2017). No Brasil, um dos principais envolvidos no agronegócio mundial, por exemplo, cerca de 21,6% do Produto Interno Bruto (PIB) em 2017 foi oriundo do agronegócio, com crescimento de 2,7% da agroindústria (CEPEA, 2018). A **Figura 1.3** apresenta a distribuição de alguns dos produtos da agroindústria brasileira.

O biodiesel é um dos biocombustíveis mais importantes para substituir os derivados do petróleo, sendo estimada em 2020 uma produção mundial da ordem de  $3,7 \cdot 10^{10}$  L  $\text{ano}^{-1}$  (OECD/FAO, 2016). No processo de produção, a transesterificação de óleos de sementes oleaginosas e gorduras animais gera como subproduto o glicerol na proporção de 10% (massa de glicerol/massa de biodiesel), cuja pureza varia de 55% a 90%, dificultando sua utilização industrial (LENG *et al.*, 2017; VERAS *et al.*, 2019). Então, o glicerol residual é o componente majoritário da água residuária da produção de biodiesel (ARB), o qual contém elevada demanda química de oxigênio (DQO) ( $1.023\text{--}1.900$  gDQO  $\text{L}^{-1}$ ) (DAMS *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2017).

O glicerol possui diversas aplicações industriais, como a produção de cosméticos, tintas automotivas, alimentares, farmacêuticas, celulose e papel, couro e

têxtil. Entretanto, a quantidade de glicerol gerada é superior à sua demanda industrial, ocasionada pelo rápido crescimento da indústria de biodiesel. Isso causa uma enorme redução nos preços do glicerol bruto, além do custo adicional com o descarte de resíduos de glicerol, o que afeta negativamente a viabilidade econômica das indústrias de produção de glicerol e biodiesel. Portanto, é importante desenvolver uma plataforma tecnológica que converta o glicerol bruto em produtos de valor agregado (SAINI et al., 2017).

Nesse contexto, o glicerol apresenta-se como uma matéria-prima promissora para os processos biológicos, como a digestão anaeróbia, técnica alternativa de baixo custo que pode converter resíduos em produtos de alto valor agregado como metano, hidrogênio, álcoois e ácidos carboxílicos (LENG et al., 2017; SAINI et al., 2017).



**Figura 1.3** – Distribuição de alguns dos produtos da agroindústria brasileira.  
Fonte: Da Autora (2020).

## 1.2 Produção de Ácidos Carboxílicos com Base em Dados Recentes Publicados

Alguns dados recentes sobre a produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia estão resumidos na **Tabela 1.1**.

**Tabela 1.1** – Resultados de pesquisas sobre a produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia.

Substrato / Tipo de Reator	Parâmetros Operacionais			Produtividade (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) / Rendimento (g g <sup>-1</sup> DQO)					Autores
	pH/ T (°C)	TDH (dias)	COV (g DQO L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	C2	C3	C4	C5	C6	
Cerveja da indústria de etanol de milho / Semi-batelada <sup>1</sup>	5,5 / 30	120,0	-	0,95 / -	1,88 / -	1,13 / -	2,34 / -	2,10 / -	(AGLER et al., 2012)
Cerveja de levedura fermentada / Semi-batelada <sup>1</sup>	5,5 / 30	0,6	10,7	-	-	0,8 / 0,07	0,2 / 0,02	3,40 / 0,32	(GE et al., 2015)
Resíduo alimentar / Batelada	6,0 / 30	20,0	6,0	0,50 / 0,08	0,20 / 0,03	1,5 / 0,25	0,1 / 0,02	-	(WANG et al., 2014)
Resíduo alimentar / Batelada	6,0 / 35	5,0	6,7 <sup>2</sup>	1,46 / 0,05 <sup>4</sup>	0,76 / 0,02 <sup>4</sup>	1,33 / 0,04 <sup>4</sup>	0,74 / 0,02 <sup>4</sup>	-	(JIANG et al., 2013)
Resíduo alimentar / Semi-batelada	5,5 / 45	8,0	8,7 <sup>3</sup>	1,21 / 0,27 <sup>5</sup>	0,01 / 0,02 <sup>5</sup>	0,43 / 0,10 <sup>5</sup>	0,13 / 0,03 <sup>5</sup>	0,59 / 0,13 <sup>5</sup>	(LIM et al., 2008)
Águas residuárias sintéticas / Contínuo (UASB)	8,5 / Amb	0,3	1,2	0,28 / 0,23	0,09 / 0,08	0,08 / 0,07	0,08 / 0,07	-	(WANG et al., 2013)
Lactato / Contínuo (UASB) <sup>1</sup>	5,0 / 34	1,9	17,7	1,28 / 0,07	-	0,29 / 0,02	-	3,10 / 0,18	(KUCEK; NGUYEN; ANGENENT, 2016)
Água amarela (lactato) / Batelada	5,5–6,5 / 30	16,0	4,2	0,02 / -	-	0,12 / 0,03	0,04 / 0,01	1,08 / 0,26	(ZHU et al., 2015)
Lodo de ETE municipal / Semi-batelada	6,6–7,1 / 55	2,5	11,4	0,81 / 0,07	0,11 / 0,01	0,17 / 0,01	0,20 / 0,02	-	(HAO; WANG, 2015)
Milho fibroso pré-tratado / Batelada (ASBRs)	5,5 / 30	15,0	1,9	0,34 / 0,18	-	0,43 / 0,22	-	0,33 / 0,17	(AGLER et al., 2014)
Efluente de fermentador de gás de síntese + Etanol (11,4 g L <sup>-1</sup> ) + Acetato (2,3 g L <sup>-1</sup> ) / Contínuo (UASB)	5,5 / 30	0,6	45,0	-	-	20 / 0,44	-	1,7 / 0,04	(VASUDEVAN; RICHTER; ANGENENT, 2013)
Lodo primário e resíduos de lodo ativado de uma ETE / Batelada	11,0 / 35	15,0	0,2	0,07 / 0,35	0,02 / 0,10	0,02 / 0,10	-	0,01 / 0,05	(JANKOWSKA et al., 2015)
Glicerol (5 g L <sup>-1</sup> ) + Etanol (4,6 g L <sup>-1</sup> ) + I.M. Clorofórmio / Batelada	6,5 / -	14,0	1,1	-	0,03 / 0,03	0,04 / 0,03	-	0,27 / 0,25	(DAMS et al., 2018)
Metanol (6,4 g L <sup>-1</sup> ) + Acetato (3 g L <sup>-1</sup> ) / Batelada / Contínuo (UASB)	5,9–6,1 / 35	17,0	12,4	-	-	0,25 / 0,34	-	-	(CHEN et al., 2016)
Acetato (6,0 g L <sup>-1</sup> ) + Etanol (18,4 g L <sup>-1</sup> ) / Contínuo (UASB)	5,9 / 30	1,5	15,3	-	-	1,50 / 0,10	-	-	(GROOTSCHOLTEN et al., 2012)
Acetato (6,0 g L <sup>-1</sup> ) + Etanol (18,4 g L <sup>-1</sup> ) / Contínuo (UASB)	5,6–8,6 / 30	0,7	62,3	-	-	1,5 / 0,02	-	15,7 / 0,25	(GROOTSCHOLTEN et al., 2012)
Acetato (6,0 g L <sup>-1</sup> ) + Etanol (13,7 g L <sup>-1</sup> ) / Contínuo (UASB)	6,5–7,2 / 30	0,2	206,0	13,8 / 0,07	-	9,6 / 0,05	-	55,8 / 0,27	(GROOTSCHOLTEN et al., 2013b)

Fonte: Da Autora (2020).

Nota: I.M = Inibidor Metanogênico; Amb = Ambiente; <sup>1</sup> Extração de produtos em linha; <sup>2</sup> g DQO<sub>SOLÚVEL</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>; <sup>3</sup> g SV L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>; <sup>4</sup> g g<sup>-1</sup> DQO<sub>SOLÚVEL</sub> adicionada; <sup>5</sup> g g<sup>-1</sup> SV adicionada.

Observando-se os dados de carga orgânica volumétrica (COV) aplicada, percebe-se que houve uma variação de 0,2 a 206,0 g DQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, com tempos de detenção hidráulica (TDH) de 0,2 a 120 dias, tanto para substratos sintéticos quanto reais. Entretanto, tais estudos não fornecem muitas informações acerca da quantidade de inóculo presente. Assim, não é possível obter informações sobre a relação alimento/microrganismo (A/M) utilizada. Dessa forma, tal parâmetro apresenta-se como um dos principais pontos a serem estudados em trabalhos futuros no tocante à produção de ácidos carboxílicos, pois apesar de sua influência no processo, ainda é um parâmetro pouco investigado.

Para os reatores operados com TDH acima de 5 dias, foi preciso adotar medidas de inibição de microrganismos metanogênicos como redução ou elevação do pH (faixa fora da neutralidade – 6,0 a 8,0), adição de inibidor químico (DAMS et al., 2018) ou condição de anaerobiose facultativa (microaeração) (WANG et al., 2014).

Um dos principais gargalos na plataforma carboxílica deve-se ao fato de que os produtos são formados em concentrações moderadas a baixas, em grande parte devido à toxicidade dos substratos e dos próprios produtos de interesse (AC). O ácido caproico, por exemplo, na forma não dissociada passa a inibir a acidogênese quando atinge valores próximos a 0,87 g/L e normalmente, um módulo de extração *in situ* é a escolha preferida para solucionar os problemas de toxicidade do produto (LIU et al., 2017).

Entretanto, a extração dos ácidos de interesse ainda é um grande desafio enfrentado na plataforma carboxílica. A recuperação desses compostos aumenta significativamente o custo total da produção de AC a partir da digestão anaeróbia. O desafio é selecionar métodos de recuperação com boa relação custo-benefício, que levem a uma recuperação máxima de AC a um custo mínimo. Para mais informações acerca deste assunto, recomenda-se consultar a revisão de Atasoy et al. (2018).

Embora o interesse pela produção de AC a partir da digestão anaeróbia de resíduos seja crescente, ainda há carência de informações para que se possa avançar na compreensão da bioquímica desse processo, o efeito da relação A/M, assim como aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados de formação dos bioprodutos e selecionar aqueles que melhor descrevem o processo. Adicionalmente, busca-se avaliar as potencialidades da recuperação biotecnológica de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos de águas residuárias agroindustriais (ARA).

Este trabalho foi dividido na seguinte estrutura:

## **Capítulo 1 – Introdução.**

## **Capítulo 2 – Objetivo Geral e Objetivos Específicos da Dissertação.**

**Capítulo 3 – Fatores que influenciam na produção de ácidos carboxílicos a partir de resíduos agroindustriais.** Este capítulo tem como objetivo discutir o processo de digestão anaeróbia aliada ao alongamento de cadeia carboxílica, visando a produção de AC a partir de resíduos orgânicos agroindustriais. Serão analisados parâmetros e configurações de processo, a fim de orientar tomadas de decisão como escolha do substrato (doador e acceptor de elétrons), definição das condições ambientais (pH e temperatura) e dos parâmetros operacionais (carga orgânica volumétrica, tempo de detenção hidráulica e relação alimento/microrganismo).

**Capítulo 4 – Efeito da relação A/M na produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia de glicerol residual.** Tem como objetivo avaliar a produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia do glicerol residual da produção de biodiesel, investigando a influência da relação alimento/microrganismo (A/M) e aplicar modelos matemáticos a fim de estimar parâmetros cinéticos que descrevem a hidrólise da matéria orgânica particulada, consumo de substrato solúvel e produção de AC. Serão apresentados dados de balanços de massa, rendimentos de formação e taxas de produtividade dos bioprodutos, bem como sua composição (perfil de ácidos carboxílicos e álcoois).

**Capítulo 5 – Potencialidades da recuperação biotecnológica de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos de águas residuárias agroindustriais.** Contextualiza os sistemas de conversão de recursos por meio de biorrefinaria, em especial o aproveitamento de recursos do processo de digestão anaeróbia de ARA, descrevendo brevemente as rotas metabólicas de produção de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos. Além de apresentar a caracterização de algumas ARA e seu potencial de aproveitamento de recursos, com estimativas de capital gerado a partir das três plataformas apresentadas (metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos), buscando apontar qual delas é mais vantajosa.

## **Capítulo 6 – Referências.**

## **2 CAPÍTULO 2 – OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA DISSERTAÇÃO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar o efeito de diferentes relações alimento/microrganismo (A/M) na formação de bioprodutos (ácidos carboxílicos e álcoois) a partir do glicerol residual, assim como aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados de formação dos bioprodutos e selecionar aqueles que melhor descrevem o processo.

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Analisar a influência da relação A/M no processo de fermentação acidogênica do glicerol residual da produção de biodiesel;
2. Avaliar os modelos cinéticos que melhor descrevem a degradação da matéria particulada, o consumo de substrato solúvel e a produção de ácidos carboxílicos a partir do glicerol residual;
3. Levantar parâmetros cinéticos que governam fermentação acidogênica do glicerol residual a partir dos modelos avaliados;
4. Analisar as potencialidades da recuperação biotecnológica de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos (AC) de águas residuárias agroindustriais (ARA) a partir de vários dados de composição qualitativa das ARA, assim como das produtividades encontradas em vários trabalhos da literatura no tocante à formação dos referidos bioprodutos.

### 3 CAPÍTULO 3 – FATORES QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS<sup>†</sup>

#### RESUMO:

Os ácidos carboxílicos (AC) são componentes químicos de base produzidos principalmente através da plataforma petroquímica. Entretanto, devido a impactos ambientais, risco de escassez e elevados preços do petróleo, a produção biológica de AC a partir da digestão anaeróbia de recursos renováveis de baixo custo, como resíduos orgânicos das atividades agroindustriais, vem tendo atenção crescente. Nesse contexto, o presente capítulo objetiva discutir o processo de digestão anaeróbia aliada ao alongamento de cadeia carboxílica, a fim de orientar tomadas de decisão como escolha do substrato, definição das condições ambientais e dos parâmetros operacionais. Em geral, as condições que apresentam melhor viabilidade para produção de ACCM são: pH próximo a 6,0; temperatura termofílica; PPH próxima a  $10^{-5}$  aliada à limitação de  $\text{CO}_2$ ;  $\theta_c < 5$  dias e TDH baixo para sistemas contínuos. Uma das configurações mais promissoras é o uso de sistemas de dois estágios utilizando baixo pH como inibidor da metanogênese e extração de AC em linha para evitar a inibição devido à toxicidade dos produtos.

**Palavras-chave:** Digestão anaeróbia, plataforma carboxílica, resíduos agroindustriais.

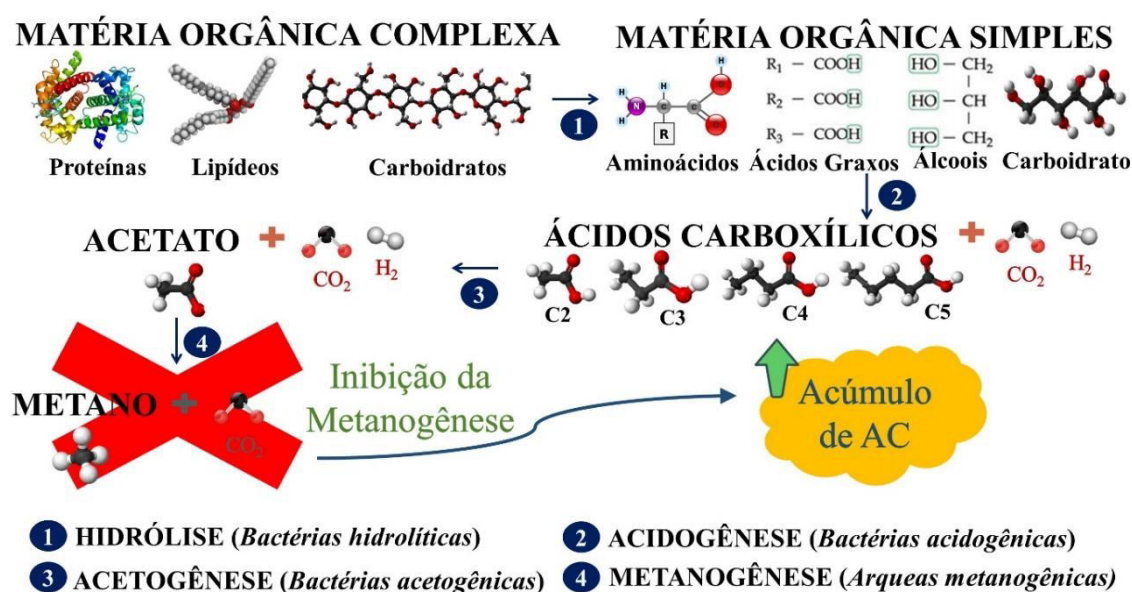
---

<sup>†</sup> Uma versão modificada deste capítulo foi aprovada na revista Engenharia Ambiental e Sanitária (ESA).



### 3.1 Processo de Acidogênese e Alongamento de Cadeia Carboxílica (PACC)

A digestão anaeróbia tradicional é dividida em quatro etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), onde o substrato complexo é transformado em metano. Pode-se observar na **Figura 3.1** que quando o foco é produção de compostos intermediários, como os AC, as etapas posteriores à acidogênese devem ser inibidas (GROOTSCHOLTEN et al., 2013a).



**Figura 3.1** – Digestão anaeróbia tradicional e modificada.

Fonte: Da Autora (2020).

Nesse processo, a hidrólise geralmente é a etapa mais lenta da digestão anaeróbia e por isso é considerada a etapa limitante na degradação de resíduos orgânicos, onde os polímeros complexos, como lipídeos, proteínas e carboidratos são transformados em compostos orgânicos solúveis menores, como ácidos graxos, aminoácidos e glicose. Por isso, é necessário melhorar a taxa de hidrólise para aumentar a disponibilidade de matéria orgânica na fração solúvel, facilitando sua posterior bioconversão a AC (PHAM VAN et al., 2018).

Dessa forma, são estratégias para acelerar o processo de hidrólise, a otimização de fatores operacionais (que serão discutidos a seguir) e aplicação de pré-tratamento aos resíduos orgânicos antes da fermentação. Os métodos adotados para o pré-tratamento são: métodos químicos (ácidos e alcalinos), físicos (térmicos, micro-ondas e ultrassom) e biológicos (enzimas) (FDEZ.-GÜELFO et al., 2011).

A segunda etapa apresentada na **Figura 3.1** (acidogênese) é responsável pela formação dos AC e por isso é uma etapa muito importante que precisa ser melhor entendida. A fermentação acidogênica ocorre a partir de vias metabólicas coexistentes em processos anaeróbios, que determinam os produtos formados pelo direcionamento do ácido pirúvico, o qual pode ser bioconvertido a uma ampla gama de produtos, tais como acetato, propionato, butirato, etanol, propanol, butanol, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O direcionamento da via metabólica está relacionado com os parâmetros operacionais adotados na fermentação acidogênica, como tipo de inóculo e substrato, pH, temperatura e tempo de detenção hidráulica (TDH) (DE GROOF et al., 2019).

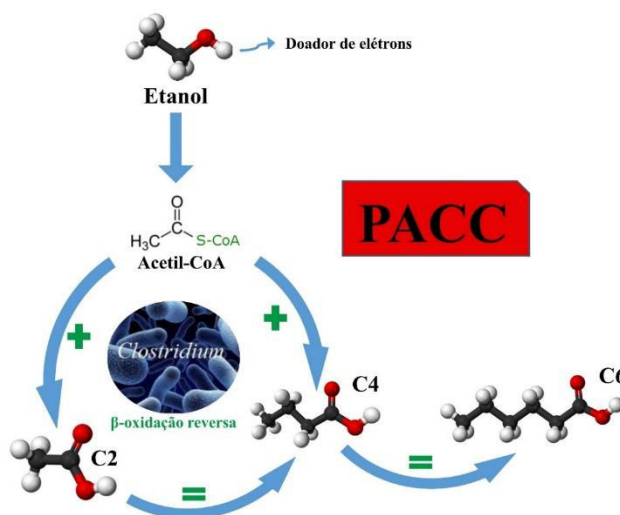
Inóculos de origem anaeróbia com inibição de microrganismos metanogênicos, pH próximo de 7,0 e temperatura acima de 30 °C são fatores que geralmente aceleram a cinética da reação de acidogênese, resultando na mais rápida produção de acetato, ácido que se forma em maiores quantidades durante o processo de digestão anaeróbia (ZHOU et al., 2018).

Além dos fatores mais comuns, como pH e temperatura, a redução de equivalentes redutores pode favorecer a via metabólica do tipo butirato, em que o NADH é consumido para reduzir acetoacetil-CoA a 3-hidroxi-butiril-CoA e crotonil-CoA a butiril-CoA (DWIDAR et al., 2012). He *et al.* (2012) relataram que a produção de butirato aumentava com o aumento do acetato no sistema, devido ao fato de que a alta concentração de ácido acético interfere na geração de acetato (inibição por retroalimentação) e também leva a um grande excedente de NADH<sub>2</sub>.

Quando almeja-se obter produtos de maior valor agregado, além das vias metabólicas acidogênicas discutidas acima, é preciso entender o processo de formação de ACCM, que ocorre por meio do Processo Biológico de Alongamento de Cadeia Carboxílica (PACC), bem como conhecer a microbiologia envolvida no processo e os métodos de inibição da metanogênese (DE GROOF et al., 2019).

No que diz respeito ao PACC, este é um processo redox no qual os ACCC, principais produtos da fermentação primária (acidogênese), são convertidos em ACCM por consórcios microbianos através da reação de  $\beta$ -oxidação reversa. Doadores de elétrons (compostos reduzidos em energia) são necessários para reduzir equivalentes redutores e acetil-CoA a fim de que essa via metabólica aconteça (COMA et al., 2016). Estes compostos podem ser formados no próprio processo ou provenientes de fonte externa (CAVALCANTE et al., 2017). O PACC pode ser observado em linhas gerais na

**Figura 3.2.**



**Figura 3.2** – Processo de Alongamento Biológico de Cadeia Carboxílica (PACC).  
Fonte: Da Autora (2020).

A rota de  $\beta$ -oxidação reversa é um processo cíclico que adiciona uma molécula de acetil-CoA a um carboxilato e promove o alongamento de cadeia por meio da adição de dois carbonos a ACCC de cadeia par. Neste processo, ácido acético (C2) é convertido a ácido butírico (C4), deste a ácido caproico (C6) que pode ainda se alongar a para ácido caprílico (C8) (ANGENENT et al., 2016). As cadeias de carbono ímpar também podem ser produzidas quando os níveis celulares de propionil-CoA são altos devido a sua incorporação no lugar de acetil-CoA na etapa inicial da síntese de ácidos graxos. Neste caso, o propionato (C3) será alongado para valerato (C5) e, posteriormente, para heptanoato (C7) (COMA et al., 2016).

Os primeiros estudos sobre o processo biológico de alongamento de cadeia carboxílica a partir de ACCC foram detalhados por Barker e Taha (1941). Uma cultura pura de *Clostridium kluyveri* foi usada para produzir ácido n-butírico e n-caproico, usando meio sintético com ácido acético (C2) e etanol (EtOH) (CAVALCANTE et al., 2017). Até hoje o microrganismo mais estudado para produção de ácido caproico é o *Clostridium kluyveri*, apesar de outros microrganismos como *Megasphaera elsdenii*, *Kluyveromyces marxianus*, *Eubacterium pyruvativorans*, *Eubacterium limosum*, *Eubacterium alactolyticus*, *Eubacterium bifforme*, *Peptococcus niger* e *Rhodospirillum rubrum* também serem capazes de sintetizar ácido caproico por alongamento de cadeia. Muitas dessas espécies estão presentes em culturas mistas, como inóculos de diferentes sistemas anaeróbios, trabalhando de forma sinérgica com microrganismos fermentativos (GROOTSCHOLTEN et al., 2014).

A produção anaeróbia de ACCMs, como o ácido caproico, em culturas mistas pode ser prejudicada, caso haja intensa competição biológica pelo substrato. Arqueias metanogênicas acetoclásticas (AMA) afetam a disponibilidade de ácido acético no meio, o principal receptor de elétrons para o PACC. As Arqueias metanogênicas hidrogenotróficas (AMH) consomem hidrogênio quando não são inibidas e quando a pressão parcial de hidrogênio (PPH) mantêm-se baixa. Assim, quando a PPH se mantêm elevada e na ausência de etanol, o hidrogênio pode ser doador de elétrons para produção de ácido caproico (AGLER et al., 2012).

Outro processo competitivo a ser avaliado é o processo de sulfetogênese. As bactérias redutoras de sulfato (BRS) concorrem com as espécies metanogênicas pelos substratos ácido acético e hidrogênio e com bactérias acetogênicas por ACCC e álcoois. O consumo de ácido acético e a oxidação completa da matéria orgânica pelas BRS ocorrem quando a relação da massa  $DQO/SO_4^{2-}$  é menor do que 0,67; se essa for maior do que 0,67 ocorrerá oxidação parcial da matéria orgânica pelas BRS (OMIL et al., 1998).

Em geral, os processos tradicionais utilizam culturas puras de microrganismos, onde não há competição biológica e a produção de ACCM apresenta bom rendimento e elevada seletividade. Entretanto, os estudos mais recentes apontam que culturas mistas ou abertas são mais vantajosas devido ao uso de substratos complexos e brutos, como efluentes agroindustriais. Ou seja, a matéria-prima não precisa ser esterilizada para evitar a contaminação microbiana da cultura pura; maior produção de metabólitos; elevado crescimento bacteriano diversificado; facilidade de controle e interações sinérgicas entre microrganismos (CAVALCANTE et al., 2017).

Tais vantagens estão diretamente ligadas a ganhos econômicos. Por exemplo, ao se utilizarem substratos complexos, como restos de alimentos, tem-se uma economia de capital financeiro na obtenção da matéria-prima, além do ganho ambiental ao reduzir a disposição de resíduos no meio ambiente. Além disso, a não necessidade de esterilização de insumos, por exemplo, através de autoclavagem, reduz os custos de investimento do processo e os custos operacionais (BASTIDAS-OYANEDEL; SCHMIDT, 2018). Por outro lado, ao usar culturas abertas anaeróbias para a produção de AC pode haver competição biológica pelo substrato orgânico, o que reduz a eficiência do processo, caso não sejam adotadas medidas para evitá-la (CAVALCANTE et al., 2017).

O comprometimento da produção de ácido caproico pela atividade metanogênica pode ser solucionado adicionando-se agentes químicos como o 2-Bromoetanosulfônico (2-BES) e/ou clorofórmio, pois ambos inibem a rota da acetil-

CoA (HAO *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2013). Sabe-se também que o clorofórmio atua inibindo a coenzima M redutase, necessária ao metabolismo das arqueias, propiciando boa eficiência de inativação metabólica dependendo da diversidade desses microrganismos no inóculo do reator (NING *et al.*, 2012). Além disso, clorofórmio pode inibir também a atividade anaeróbia das BRS e a adição de molibdato torna esse processo mais eficiente, pois atua diretamente na inativação enzimática (HAO *et al.*, 2013).

Entretanto, esses tipos de inibição química oneram o processo de produção de ácido caproico (VASUDEVAN; RICHTER; ANGENENT, 2013). Por isso, faz-se necessário estudar outras alternativas para evitar a competição biológica e otimizar a produção de ACCM, como reduzir o pH e/ou o TDH, parâmetros que serão discutidos nos tópicos 4 e 6, além de outras estratégias de pré-tratamento reportadas na literatura como tratamento térmico e a adição de ácidos ou bases fortes, já que microrganismos do gênero *Clostridium* são formadores de esporos, e normalmente sobrevivem aos referidos tratamentos, diferentemente dos metanogênicos e BRS.

### **3.2 Influência do Par Doador/Aceptor de Elétrons no PACC**

Uma das estratégias para potencializar o PACC é a adição de doadores de elétrons, como etanol, ácido láctico, metanol, propanol, peptídeos, galactitol e carboidratos (COMA *et al.*, 2016). O etanol é considerado o substrato reduzido mais eficiente para produção de ACCM em um sistema típico de alongamento de cadeia (LIU *et al.*, 2017). Cerca de 80% dos estudos que visam à produção de C6 utilizam o etanol para favorecer o processo (MOSCOVIZ *et al.*, 2018).

Normalmente o etanol adicionado ao processo é obtido a partir de fermentação de açúcar ou de redução de acetato e hidrogênio. Entretanto, essa adição externa de etanol pode acarretar em impactos ambientais e no aumento de custos do processo fermentativo. Então, uma alternativa pode ser utilizar matérias primas que possuam etanol em sua composição ou que possam ser fermentadas para produzi-lo *in situ*, como fermentados de amido de milho e subprodutos da cana-de-açúcar provenientes da indústria de etanol (ROGHAIR *et al.*, 2018).

Com base na estequiometria do PACC a partir do etanol, é importante manter uma razão molar maior que 2 EtOH: 1 C<sub>2</sub>, pois em uma razão menor, o ácido acético tende a reagir com todo o etanol disponível para formar ácido n-butírico; enquanto em uma razão maior, após o consumo de ácido acético para formar ácido n-butírico, o

excedente de etanol promove o alongamento da cadeia do ácido butírico ao ácido caproico (CAVALCANTE et al., 2017). De acordo com Yin *et al.* (2017), vários estudos relatam o efeito contraditório da concentração de substrato na produção de caproato e no crescimento microbiano, assim, para alcançar uma alta produção de C6, é necessário superar a inibição do substrato e fornecer uma relação acetato/etanol adequada.

O hidrogênio (H<sub>2</sub>) também pode ser utilizado como doador de elétrons e em condições padrões de temperatura e pressão (CPTP) é termodinamicamente mais favorável para formação de ácido caproico do que o etanol. Isso ocorre devido à maior afinidade de difusão de H<sub>2</sub> pela membrana citoplasmática (SEEDORF *et al.*, 2008). No entanto, o H<sub>2</sub> não promove produtividade elevada de ácido caproico, pois, nesse processo, há uma produção baixa de coeficientes redutores, que são importantes para o fluxo de elétrons do PACC. Então, esse processo metabólico geralmente ocorre quando há concentrações baixas de etanol e elevadas de ACCC (ZHANG *et al.*, 2013).

Tanto o etanol como hidrogênio são combustíveis, mas a razão de usá-los para converter acetato em ACCM é aumentar a quantidade total de energia a ser recuperada da biomassa, visto que o valor energético ou calorífico de 1 mol de ácido caproico (3452 kJ) é claramente maior do que o valor calorífico de dois mols de etanol (2638 kJ) necessários para produzir o ácido caproico (STEINBUSCH et al., 2011).

Outro doador de elétrons bastante utilizado é o lactato e sua conversão a C6 é similar à rota de  $\beta$ -oxidação reversa que ocorre quando o doador é o etanol. Os microrganismos já identificados como agentes desse processo são *Megasphaera elsdenii*, *Clostridium IV* e *Ruminococcaceae CPB6* (TAO et al., 2017). Primeiro o lactato é convertido em piruvato, que por sua vez é convertido em acetil-CoA para entrar na rota de oxidação reversa a fim de produzir butirato e caproato. Pode haver também a formação de ACCC de numeração ímpar, como propionato e valerato, que são derivados da competitiva rota do acrilato que converte lactato em propionato. Para evitar essa competição, é necessário manter a concentração residual de lactato baixa (KUCEK; NGUYEN; ANGENENT, 2016).

Substratos como soro de leite, soro de queijo, resíduos alimentares, silagem de grama e silagem de milho podem se configurar como boas fontes para produção de lactato a partir de processos fermentativos com culturas puras ou mistas. Esses compostos ricos em açúcares simples, como a lactose e a frutose, são facilmente fermentados para produzir ácido lático (GROOF *et al.*, 2019). Portanto, além do alongamento da cadeia, uma via de bioconversão adicional dentro do microbioma seria necessária para produzir

o doador de elétrons *in situ* a partir de fluxos de resíduos orgânicos, o que seria extremamente vantajoso para reduzir os custos operacionais por não demandar um doador de elétrons externo (XU et al., 2018). Zhu *et al.* (2015) demonstraram em seu estudo que o lactato foi mais consumido na produção de C6 do que o etanol utilizando um microbioma misto (constituído principalmente pelas bactérias dos gêneros *Clostridium* e *Lactobacillus*, sendo 79% de *Clostridium cluster IV*) para degradar efluente de fermentação de substratos sólidos mistos, incluindo trigo, sorgo e milho.

Em relação aos aceptores de elétrons (compostos mais oxidados), vários compostos foram utilizados para a produção de ACCM com culturas bacterianas puras, incluindo monocarboxilatos (acetato, propionato e butirato) e dicarboxilatos (succinato e malato) (ANGENENT et al., 2016). Segundo Coma *et al.* (2016), isobutirato e AC com mais de quatro carbonos são dificilmente alongados. A maior taxa de crescimento da *C. kluyveri* foi obtida com etanol e acetato, indicando que a rota de  $\beta$ -oxidação reversa pode ter uma preferência por carboxilatos e doadores de elétrons com cadeia carbônica mais curta.

Dessa forma, percebe-se que o etanol e o ácido lático mostram-se como doadores de elétrons mais adequados para a produção de ACCM, já o propanol ainda é uma opção duvidável. Em relação aoceptor, o composto que recebe maior destaque é o acetato. Portanto, substratos que possuam etanol e/ou ácido lático e acetato em abundância são matérias-primas atrativas para a produção biológica de ACCM.

### 3.3 Influência do pH e da Temperatura

O pH é um dos fatores que controlam a produção de AC durante a fermentação acidogênica, influenciando: 1) o equilíbrio de dissociação e associação entre ácidos carboxílicos e carboxilatos, o que determina o impacto da toxicidade do produto, pois em pH ácido, uma porcentagem maior de AC está presente em sua forma não dissociada, forma mais tóxica do ácido; 2) as distribuições de CO<sub>2</sub> e carbonato, o que afeta sua disponibilidade para certos organismos, como o *C. kluyveri* que requer a incorporação de CO<sub>2</sub> em sua biomassa, e a capacidade de tamponamento do sistema; 3) a termodinâmica do processo, sendo o alongamento da cadeia menos favorável termodinamicamente sob condições alcalinas (DE GROOF et al., 2019).

Sabe-se que o rendimento máximo da produção de ácido caproico acontece com pH em torno de 7,0. No entanto, essa condição favorece a competição com os

microrganismos metanogênicos acetoclásticos em uma cultura aberta, pois a metanogênese ocorre dentro de um intervalo de pH de 6,0 a 8,3. Já as bactérias acidogênicas podem tolerar um pH mais baixo (CAVALCANTE et al., 2017). Um intervalo ótimo de pH 5,5-7,4 foi relatado para *C. kluyveri*. No entanto, devido à toxicidade de caproato indissociável, é difícil encontrar uma taxa de crescimento significativa sob condições muito ácidas (REDDY; ELMEKAWY; PANT, 2018).

Portanto, uma faixa de pH entre 5,0 e 6,0 parece ser adequada para a produção de ácido n-caproico porque inibe a maior parte da atividade metanogênica acetoclástica, porém beneficia a formação de AC não dissociados (forma mais tóxica). Uma redução de pH de 7,0 para 5,5, resulta em taxas de crescimento cerca de 40% menores em culturas puras de *C. kluyveri*, enquanto que em pH muito baixo os microrganismos metanogênicos acetoclásticos ficam fora da competição (WEIMER; STEVENSON, 2012). Então, para aproveitar melhor a influência do pH, o sistema pode ser dividido em dois estágios, sendo o primeiro acidogênicos e o segundo caprogênicos, como será melhor discutido no tópico 5.8.

O pH pode afetar também o tipo de AC produzido a partir da fermentação acidogênica, particularmente os ácidos C2 a C4. O pH ótimo para a produção de um AC específico é altamente dependente do tipo de resíduo usado (WANG et al., 2014). Segundo Jiang *et al.* (2013), utilizando resíduo alimentar como substrato da digestão anaeróbia, para pH 5,0, o acetato foi o principal produto, seguido por butirato, propionato e valerato; já para pH 6,0 e 7,0, o butirato foi o principal produto, seguido por acetato, propionato e valerato. Lim *et al.* (2008), também utilizaram resíduo alimentar como substrato, e encontraram o succinato como produto principal da acidogênese a pH 5,0; para pH 6,0 houve também a presença de caproato.

A temperatura é outro fator operacional importante para melhorar a produção de AC, pois afeta o crescimento de microrganismos, a atividade enzimática e a taxa de hidrólise (ZHOU et al., 2018). Segundo Zhang; Chen; Zhou (2009) e Hao e Wang (2015), condições termofílicas aumentam a taxa de hidrólise de resíduos orgânicos e promovem uma maior produção de AC em relação a condições mesofílicas. Entretanto, até o momento, a temperatura mesofílica (30-45 °C) apresenta melhor custo-benefício para a produção de AC, já que os rendimentos de AC se mostram próximos aos verificados em sistemas termofílico e apresentam custo de operação inferior (GRUHN; FRIGON; GUIOT, 2016). Além disso, a temperatura ótima para bactérias produtoras de caproato como *C. kluyveri*, *E. pyruvativorans* e *M. elsdenii*, foi encontrada em torno de 39 °C e



culturas mistas apresentaram as maiores taxas de produção de caproato em temperatura de 30 °C (REDDY; ELMEKAWY; PANT, 2018).

Além do efeito da temperatura na produtividade de AC, alguns estudos indicam que a temperatura também influencia na composição de AC formados. Jiang *et al.* (2013) avaliando a fermentação acidogênica de resíduos orgânicos relataram que o butirato era o principal produto a 55 °C, enquanto acetato e propionato eram os principais produtos a 35 °C. Garcia-Aguirre *et al.* (2017) também observaram que mudar a temperatura para a faixa termofílica, mantendo condições ácidas, resulta em maior produção de ácido butírico.

### 3.4 Pressão Parcial de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

Outra ferramenta que também pode ser usada para otimizar uma fermentação seletiva é o controle adequado das pressões parciais de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Isso inclui a limitação da disponibilidade de CO<sub>2</sub> para minimizar a competição por H<sub>2</sub> com os microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos e uma pressão parcial de hidrogênio (PPH) suficiente para inibir a oxidação de ACCC. Em situações com excesso de produção de CO<sub>2</sub>, sua remoção é uma alternativa para evitar a competição microbiana e, conseqüentemente, uma diminuição na PPH (CAVALCANTE *et al.*, 2017). Essa remoção pode ser feita de acordo com a patente de Angenent & Agler (2017), pressurizando o headspace através de uma válvula de alívio de pressão e reciclando o gás através de uma solução de lavagem de KOH para retirar o CO<sub>2</sub>.

Visto que as taxas de alongamento da cadeia para n-caproato precisam ser rápidas em sistemas com tempos de residência curtos, pode ser imperativo manter pressões parciais de hidrogênio abaixo de 10<sup>-3</sup> atm, embora a PPH deva ser alta o suficiente para evitar a oxidação anaeróbia de etanol e ACCM (>10<sup>-6</sup> atm.), sendo a PPH ideal é em torno de 10<sup>-5</sup> atm. (ANGENENT *et al.*, 2016; GE *et al.*, 2015).

Uma alta carga orgânica de CO<sub>2</sub> deve ser usada para estimular a oxidação de substratos como o etanol. Entretanto, quando a carga orgânica de CO<sub>2</sub> é muito alta, pode haver prejuízo no PACC porque a mesma é inversamente relacionada à PPH (ROGHAIR *et al.*, 2018). Isso pode ser corroborado por Grootsholten *et al.* (2014) em um sistema de dois estágios (reator batelada anaeróbio seguido de UASB) que ao aumentarem a carga orgânica de CO<sub>2</sub> de 2,4 para 4,8 LCO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> foi verificado um acúmulo de acetato ao invés do alongamento da cadeia.

### 3.5 Parâmetros Operacionais

Um dos principais parâmetros operacionais em sistemas de digestão anaeróbia é a carga orgânica volumétrica (COV). Quando se utilizam substratos sintéticos, há uma relação positiva entre a quantidade de ACCM formada e a carga orgânica. Logo, a adoção de elevadas cargas orgânicas tem-se mostrado como uma estratégia na produção de ACCM. Entretanto, para substratos complexos, embora o mesmo mecanismo seja esperado, a relação entre a produção de ACCM e a carga orgânica é menos direta. Isso ocorre porque diferente do meio sintético, na matéria-prima complexa, a carga orgânica não indica necessariamente a presença de precursores para o PACC ou conteúdo biodegradável (DE GROOF et al., 2019).

A produtividade de AC aumenta à medida que a COV aumenta, enquanto o rendimento diminuiu. Além disso, a COV influencia também na composição dos AC, onde o valerato e acetato aumentam com o incremento da COV, enquanto o propionato e butirato diminuem (JIANG et al., 2013).

A carga orgânica está relacionada com a razão alimento/microrganismo (A/M), ou seja, a quantidade de matéria-prima introduzida (g DQO) em relação à quantidade de biomassa microbiana presente no sistema (g SSV). A literatura apresenta alguns estudos da influência da razão A/M, como Vergine *et al.* (2015), que testaram razões A/M de 1,6, 4,0 e 6,4 g DQO g<sup>-1</sup> SSV para degradar águas residuárias sintéticas de refrigerantes usando uma cultura microbiana mista (inóculo de lodo anaeróbio) e constataram que uma relação A/M igual ou superior a 4,0 g DQO g<sup>-1</sup> SSV evitava o consumo de AC, portanto, aumentando sua concentração. Apesar da importância deste parâmetro, não foi encontrado outro estudo que avaliasse sua influência. Além disso, dentre os trabalhos apresentados neste artigo, apenas as pesquisas de Jiang *et al.* (2013) e Wang et al. (2014) forneceram dados que possibilitaram calcular a relação A/M utilizada no experimento.

Outros parâmetros fundamentais para a manutenção do processo anaeróbio desejado, capazes também de influenciar na microbiota presente nos reatores, são o tempo de residência celular ( $\theta_c$ ) e o tempo de detenção hidráulica (TDH).

Para  $\theta_c$  da ordem de 10 dias, a atividade das AMA deve ser inibida para evitar que estes microrganismos utilizem o acetato para a produção de metano, diminuindo a eficiência do processo de acúmulo de AC. Quando o  $\theta_c$  é menor que 5 dias, as bactérias que alongam as cadeias podem ter muita vantagem na competição com os

microrganismos metanogênicos acetoclásticos. Isso decorre da taxa de crescimento da bactéria *C. kluyveri* em condições ideais ser de  $\pm 0,1 \text{ h}^{-1}$ , enquanto que para os metanogênicos é de  $0,02 \text{ h}^{-1}$ , ou seja, o crescimento da *C. kluyveri* é cerca de 5 vezes mais rápido (ANGENENT et al., 2016).

Em relação ao TDH, quando é utilizada uma matéria-prima prontamente biodegradável, como acetato e etanol, são empregados tempos menores que 2 dias. Para possibilitar o uso de TDH mais baixos (4 – 18h), são utilizados reatores UASB, a fim de manter os tempos de residência celular suficientemente longos para evitar a lavagem da biomassa do sistema (ANGENENT et al., 2016). Assim, percebe-se que utilizar valores baixos de TDH é uma alternativa viável à inibição das AMA, em reator UASB destinado à produção de ácido caproico.

Em ensaios de fermentação acidogênica de resíduos vegetais, Bolaji e Dionisi (2017) usaram 10, 20 e 30 dias como TDH e obtiveram que o aumento no TDH resultou em melhor redução de sólidos voláteis e que ácido caproico foi formado após 20 dias do experimento, embora os principais produtos fossem butirato e acetato. Isso indica que o TDH pode influenciar não só no rendimento, mas também na composição dos AC formados. Lim *et al.* (2008) investigaram a fermentação de resíduos orgânicos e obtiveram que o aumento do TDH de 4 dias para 8 dias favoreceu a produção de AC, no entanto, nenhum aumento significativo foi observado quando o TDH subiu de 8 para 12 dias.

Roghair *et al.* (2016) realizaram um estudo sobre a formação de lodo granular em um processo de alongamento da cadeia e obtiveram uma produção de  $10,8 \text{ g C}_6 \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . O reator utilizado por eles possuía um decantador *in situ* o que ajudou a reter o lodo no biorreator, resultando em  $\theta_c$  de 4,7 dias e TDH de 17 h. Segundo eles, o lodo granular pode ser utilizado como um processo biotecnológico de alta taxa para otimizar o processo de alongamento de cadeia.

### **3.6 Bioaugmentação e Biocarvão (*Biochar*)**

A produção de AC pode ser potencializada pela inserção de uma espécie ou grupo específico de microrganismo a uma cultura mista, técnica denominada de bioaugmentação (DAMS et al., 2018). Essa técnica melhora a taxa de degradação e hidrogenação de compostos complexos pela combinação das rotas metabólicas dos

microrganismos e auxilia na produção de precursores (ácido acético e ácido butírico) para o PACC (HUNG; CHANG; CHANG, 2011).

Dams *et al.* (2018) conduziram um experimento de produção de ácido caproico em reatores batelada pela fermentação acidogênica do glicerol residual utilizando lodo de cervejaria como inóculo e promovendo a bioaugmentação com *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824. Etanol na concentração de 100 mM ( $4,6 \text{ g L}^{-1}$ ) também foi adicionado aos biorreatores como fonte de elétrons para estimular o PACC. As concentrações finais de ácido caproico e de ácido caprílico aumentaram, respectivamente, de  $1,61 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,22 \text{ g L}^{-1}$  para  $3,82 \text{ g L}^{-1}$  e  $1,72 \text{ g L}^{-1}$ .

Tem sido demonstrado que a bioaugmentação com *C. kluyveri* melhora o rendimento e até resulta em alongamento da cadeia até o ácido decanóico (C10). A seleção do inóculo pode contribuir para a especificidade do ACCM, porém novas investigações são necessárias para avaliar a importância da seleção do inóculo (DE GROOF *et al.*, 2019). Além disso, ainda são escassos os trabalhos sobre bioaugmentação de cultura mista para produção de C6 e não há pesquisas sobre a relação alimento/microrganismo ideal para maximizar a formação do produto desejado.

Outra técnica bastante promissora é o emprego de biocarvão (*biochar*), composto produzido a partir de biomassa via pirólise, que é um material bioestável com poros e fendas em sua superfície que fornece abrigo para microrganismos e locais de ligação para compostos tóxicos, portanto, pode ser usado como um aditivo para combater um ambiente adverso. O *biochar* atrai inicialmente os microrganismos por adsorção eletrostática seguida pela formação de biofilme. A formação densa de biofilme fornece defesa eficaz contra a toxicidade de ácidos carboxílicos não dissociados. Além disso, a ligação de diferentes filamentos torna-se mais forte, facilitando a transferência de elétrons para oxidação de álcool e redução de acetato em butirato, que pode então ser convertido em hexanoato e caprilato (SUN; LI; CHEN, 2019). Provavelmente o intermediário dessa transferência eletrônica é o  $\text{H}_2$ , formado pelas bactérias sintróficas e utilizados como doador de elétrons pelos microrganismos que promovem o alongamento de cadeia (LIU *et al.*, 2017).

Os resultados experimentais de Liu *et al.* (2017) mostraram que a adição de biocarvão aumentou as concentrações de caproato e a resistência microbiana a ácidos carboxílicos não dissociados, além de melhorar a estabilidade da estrutura da comunidade microbiana. Neste estudo, a concentração de caproato aumentou de 14,3 para  $21,1 \text{ gC6 L}^{-1}$  com a adição de biocarvão e a fase *lag* foi reduzida em 2,3 vezes em comparação ao

sistema sem biocarvão. Estes efeitos de reforço do biocarvão são atribuídos à condutividade aumentada devido ao significativo enriquecimento de microrganismos funcionais por meio da rede microbiana que envolve pequenas partículas de biocarvão, assim como da adsorção nas superfícies ásperas ou poros de partículas maiores, o que facilita a transferência de elétrons (LIU et al., 2017; SUN; LI; CHEN, 2019).

### 3.7 Conclusões

Em geral, as condições que apresentam melhor viabilidade para produção de ACCM são: pH próximo a 6,0; temperatura termofílica; PPH próxima a  $10^{-5}$  aliada à limitação de  $\text{CO}_2$ ;  $\theta_c < 5$  dias e TDH baixo para sistemas contínuos. Entretanto, estes parâmetros têm efeitos interligados, sendo necessária uma visão holística para definir as melhores configurações do processo.

Então, uma das configurações mais promissoras é o uso de sistemas de dois estágios utilizando baixo pH como inibidor da metanogênese e extração de AC em linha para evitar a inibição devido à toxicidade dos produtos.

Com relação ao substrato, aqueles que possuem doadores de elétrons *in natura* ou produzem-nos em quantidade significativa durante a digestão anaeróbia mostram-se potenciais produtores de ACCM, como os resíduos agroindustriais. Essa associação da digestão anaeróbia aliada com o alongamento de cadeia é mais vantajosa, em relação aos sistemas de metanização tradicionais, face ao elevado valor agregado dos compostos químicos que podem ser recuperados, mas ainda necessita de muitas pesquisas com foco não somente na produção, mas também na subsequente extração do meio líquido dos diferentes ácidos carboxílicos desejados.

#### 4 CAPÍTULO 4 – EFEITO DA RELAÇÃO A/M NA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DE GLICEROL RESIDUAL

##### RESUMO:

O presente capítulo tem como objetivo avaliar a produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia do glicerol residual, investigando a influência da relação alimento/microrganismo (A/M), assim como aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados de formação dos bioprodutos e selecionar aqueles que melhor descrevem o processo. Os ensaios de Potencial de Produção de Ácidos Carboxílicos (PPAC) foram realizados em reatores batelada, construídos em borossilicato, com 300 mL de volume total, sendo 30 mL de *headspace*. Foram testadas 4 relações A/M, cujo teor de substrato foi variado e a concentração de inóculo mantida constante ( $2,5 \text{ gSSV L}^{-1}$ ), obtendo-se relações de 0,7; 1,1; 1,5; 2,1 gDQO gSSV<sup>-1</sup>. O glicerol residual apresentou elevado potencial para produção de ácidos carboxílicos. Após 28 dias de fermentação em reatores batelada alimentados com A/M de 0,7-2,1 gDQO gSSV<sup>-1</sup>, uma média de 73-83 % da DQO inicial do glicerol residual foi convertida em bioprodutos, onde o aumento da relação A/M teve efeito negativo na porcentagem de conversão de bioprodutos. Houve influência também no perfil de bioprodutos. O ácido formado em maior quantidade para todas as relações A/M avaliadas foi o HAc que teve sua seletividade reduzida de 84 a 73 % com o aumento da relação A/M. A produção de HPr foi mais favorecida na A/M 1,5 e a de 1,3-PD na relação 2,1. Em geral, a produtividade máxima dos bioprodutos ocorreu durante os primeiros 7 dias do ensaio. Os coeficientes cinéticos estimados por meio da modelagem matemática das conversões de matéria orgânica ao longo do experimento sugerem que a etapa limitante do processo é a acidogênese, possivelmente decorrente da baixa concentração de material particulado no glicerol residual. O modelo cinético que melhor se ajustou à curva de hidrólise e de degradação do substrato foi o de primeira ordem com residual.

**Palavras-chave:** Digestão Anaeróbia, águas residuárias agroindustriais, glicerol residual, biorrefinarias, ácidos carboxílicos, relação A/M, modelagem matemática.

## 4.1 Introdução

O biodiesel é um dos biocombustíveis mais importantes para substituir os derivados do petróleo, sendo estimada em 2020 uma produção mundial da ordem de  $3,7 \cdot 10^{10}$  L ano<sup>-1</sup> (OECD/FAO, 2016). No processo de produção, a transesterificação de óleos de sementes oleaginosas e gorduras animais gera como subproduto o glicerol na proporção de 10% (massa de glicerol/massa de biodiesel), cuja pureza varia de 55% a 90%, dificultando sua utilização industrial (LENG et al., 2017; VERAS et al., 2019). Então, o glicerol residual é o componente majoritário da água residuária da produção de biodiesel (ARB), o qual contém elevada demanda química de oxigênio (DQO) ( $1.023\text{--}1.900$  gDQO L<sup>-1</sup>) (DAMS et al., 2018; SILVA et al., 2017).

O glicerol possui diversas aplicações industriais, como a produção de cosméticos, tintas automotivas, alimentares, farmacêuticas, celulose e papel, couro e têxtil. Entretanto, a quantidade de glicerol gerada é superior à sua demanda industrial, ocasionada pelo rápido crescimento da indústria de biodiesel. Isso causa uma enorme redução nos preços do glicerol bruto, além do custo adicional com o descarte de resíduos de glicerol, o que afeta negativamente a viabilidade econômica das indústrias de produção de glicerol e biodiesel. Portanto, é importante desenvolver uma plataforma tecnológica que converta o glicerol bruto em produtos de valor agregado (SAINI et al., 2017).

Nesse contexto, o glicerol apresenta-se como uma matéria-prima promissora para os processos biológicos, como a digestão anaeróbia, técnica alternativa de baixo custo que pode converter resíduos em produtos de alto valor agregado como metano, hidrogênio, álcoois e ácidos carboxílicos (LENG et al., 2017; SAINI et al., 2017). Dentre esses compostos, destacam-se os ácidos carboxílicos, que possuem maior valor agregado e diversas aplicações industriais, como produção de vernizes, tintas, perfumes, desinfetantes, tensoativos, auxiliares têxteis, medicamentos e produtos alimentícios (DU; LIU; CHEN, 2015).

A digestão anaeróbia tradicional converte substrato complexo em metano. Entretanto, quando o foco é a produção de compostos intermediários, como AC, a metanogênese deve ser inibida. Os ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC - possuem até 5 átomos de carbono) são formados naturalmente na etapa acidogênese e podem ser convertidos em ácidos carboxílicos de cadeia média (ACCM - 6 a 12 carbonos) por meio do Processo Biológico de Alongamento de Cadeia Carboxílica (PACC). Para isso, é necessária a presença de um material orgânico mais reduzido que forneça elétrons para a

bioconversão de ACCC em ACCM, por exemplo, butirato (C4 - acceptor de elétrons) e etanol (C2 - doador de elétrons) para formação de caproato (GROOTSCHOLTEN et al., 2013a).

Portanto, além de acompanhar a formação dos ácidos de interesse é preciso analisar a formação de possíveis doadores de elétrons (principalmente álcoois pequenos) no próprio processo de fermentação acidogênica, visando diminuir a adição de doadores externos, o que seria extremamente vantajoso para reduzir os custos operacionais (XU et al., 2018). Outro produto de interesse bastante produzido a partir do glicerol residual é o 1,3-propanodiol (1,3-PD), devido ao seu rendimento elevado e as suas amplas aplicações na fabricação de polímeros (PAN et al., 2019).

A ARB apresenta baixa relação DQO/DBO (aproximadamente 1,1) indicando facilidade de biodegradação (JAYAKRISHNAN; DEKA; DAS, 2019). Entretanto, o direcionamento da via metabólica na fermentação acidogênica é influenciado por diversos fatores como tipo de substrato e inóculo, condições ambientais (pH e temperatura) e parâmetros operacionais (carga orgânica volumétrica – COV, tempo de detenção hidráulica –TDH - e relação alimento/microrganismo – A/M) (DE GROOF et al., 2019).

Muitas pesquisas vêm sendo conduzidas no sentido de entender melhor a bioquímica de formação dos bioprodutos, limitantes do processo, formas de extração/purificação, modelagem matemática que descreva a formação dos bioprodutos, entre outras, tanto para resíduos líquidos quanto sólidos.

A modelagem matemática configura-se como uma alternativa que pode proporcionar uma melhor compreensão do processo acidogênico, sendo uma ferramenta amplamente utilizada para simular o desempenho de biorreatores. Os modelos matemáticos estimam parâmetros cinéticos importantes para projetar e operar estações de tratamento biológico com maior eficiência, promovendo melhorias nos sistemas e assim gerando retornos econômicos significativos (MORAIS et al., 2019). Essas ferramentas já são amplamente estudadas para a digestão anaeróbia tradicional, principalmente para otimizar a produção de biogás a partir de resíduos orgânicos (COELHO et al., 2020). No entanto, existem poucos estudos de modelagem cinética que avaliem a fermentação acidogênica de resíduos agroindustriais, especialmente glicerol residual, na perspectiva da plataforma carboxílica.

Adicionalmente, ainda são bastante escassos na literatura estudos de produção de ácidos carboxílicos em diferentes relações alimento/microrganismo (A/M). Vergine *et al.* (2015) analisaram a influência da relação A/M na produção de AC a partir de águas



residuárias sintéticas de refrigerantes usando uma cultura microbiana mista. Ademais, Pereira et al. (2019) avaliaram o efeito da relação A/M na digestão anaeróbia tradicional de glicerol, ou seja, sem inibir a etapa da metanogênese, e encontraram diferentes comportamentos no tocante à formação de bioprodutos (AC, metano, hidrogênio etc.).

Assim, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar a produção de ácidos carboxílicos a partir da digestão anaeróbia do glicerol residual, investigando a influência da relação alimento/microrganismo (A/M) em um microbioma que teve inibição química da metanogênese, assim como aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados de consumo do substrato e de formação dos bioprodutos a fim de selecionar aqueles que melhor descrevem o processo.

## **4.2 Material e Métodos**

### **4.2.1. Inóculo e Substrato**

O glicerol residual utilizado foi obtido na empresa Petrobrás S.A. (Quixadá-CE). Os reatores em batelada utilizados nos experimentos de Potencial de Produção de Ácido Carboxílico (PPAC) foram inoculados com lodo metanogênico obtido a partir de um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) que tratava esgoto sanitário. As concentrações de sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (STV) e sólidos fixos totais (STF) foram de 72,7; 27,9 e 44,8 g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### **4.2.2. Procedimento Experimental**

Os ensaios de PPAC foram realizados em reatores de borossilicato, com 300 mL de volume total, 270 mL de volume reacional e 30 mL *headspace*. O pH do meio reacional foi previamente ajustado para 7,0 com NaOH 40% e HCl 10%. Posteriormente, o meio foi tamponado com bicarbonato de sódio na proporção de 1 g L<sup>-1</sup>. O experimento avaliou 4 relações alimento/microrganismo (A/M), onde foram variadas as concentrações de substrato e mantida a concentração de inóculo (2,5 g SSV L<sup>-1</sup>), buscando-se atingir as relações A/M de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 gDQO gSSV<sup>-1</sup>. Cada tratamento estatístico foi feito com 3 repetições, totalizando 12 reatores.

A inibição da atividade metanogênica foi realizada adicionando-se clorofórmio a 0,05% (v/v) (Viana et al., 2019). Os reatores foram selados com borrachas

em butila e purgados com nitrogênio (N<sub>2</sub>) por 1 min, a fim de criar uma atmosfera anaeróbia. Após, foram mantidos em Incubadora (Shaker) da marca Marconi (modelo MA-420) sob agitação orbital a 150 rpm e a 35 °C por 28 dias. Foram coletadas amostras dos reatores nos dias 0, 2, 4, 7, 14, 21 e 28 para a análise da demanda química de oxigênio (DQO) e quantificação dos bioprodutos formados (álcoois e ácidos carboxílicos). Ao final do experimento (28º dia), uma amostra de gás foi extraída do *headspace* dos reatores para determinar as concentrações médias de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S presentes no biogás.

#### 4.2.3. Métodos Analíticos

A medição de pH e as análises de DQO e série de sólidos foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Foram feitas também análises cromatográficas para identificar os bioprodutos formados (ácidos carboxílicos, álcoois e biogás).

Para as análises cromatográficas e de DQO solúvel, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro com poro de 0,45 µm (EMD Millipore, EUA). Para as análises de cromatografia líquida a fim de evitar interferência no método e contaminação do equipamento, as amostras ainda passam por uma etapa de centrifugação a 13.000 rpm por seis minutos (Eppendorf AG, Alemanha).

Os ácidos carboxílicos (lático - HLa, acético - HAc, propiônico - HPr, butírico - HBu, isovalérico - HIVa, e valérico - HVa) foram quantificados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (modelo 20-AT, Shimadzu Corporation, Japan), com detector UV/VIS e coluna Supelcogel 8H crosslinked (30 cm x 7,8 mm D.I, 9 µm), seguindo metodologia de Dams *et al.* (2016) com modificações. A temperatura do forno foi de 60 °C, fase móvel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM, fluxo variando de 0,6 a 1,2 mL min<sup>-1</sup> e tempo de corrida de 40 minutos.

Os álcoois foram analisados em um cromatógrafo gasoso com detecção por ionização de chama (GC-FID, *gas chromatography-flame ionization detection*) (Trace GC Ultra, Thermo Scientific, USA), equipado com coluna capilar FFAP-CP (25m x 0,32mm, I.D. 0,3µm) da Agilent Technologies (Holanda). Para detecção do 1,3-propanodiol, as amostras foram diluídas com água ultrapura (sistema Milli-Q, EMD Millipore, EUA) na razão 1:1 para um volume final de 2 mL diretamente em frascos de vidro de borossilicato (20 mL) para extração do *headspace* (10 min a 120 °C) (Supelco, EUA), que foram selados com septos de PTFE/silicone e vedações de alumínio (Supelco, EUA)

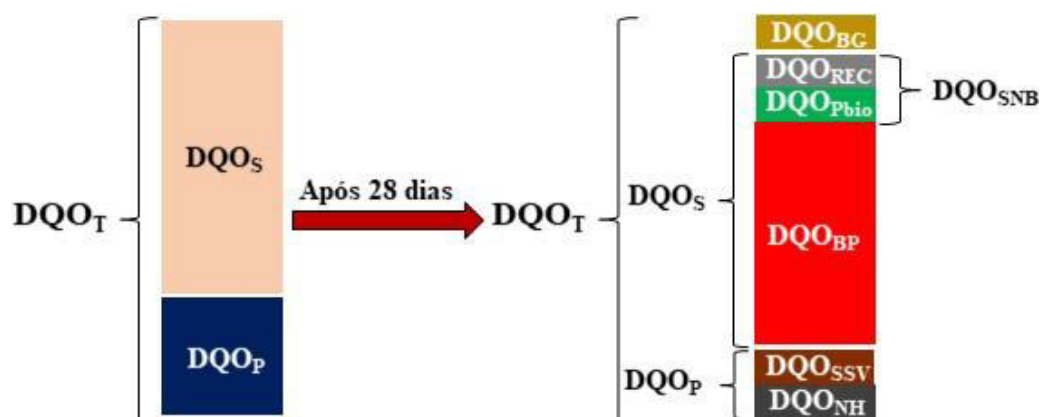
(FIRMINO et al., 2015), seguindo a metodologia de Monteiro et al. (2016) com modificações. As temperaturas do detector e do injetor foram respectivamente 250 e 200 °C, e do forno 40°C, usando hidrogênio como gás de arraste e fluxo de 1,5 mL min<sup>-1</sup> por 9 minutos.

Já os álcoois etanol, propanol e butanol foram analisados no mesmo equipamento (GC-FID), porém no modo injeção direta seguindo metodologia modificada de Saraphirom & Reungsang (2010). As temperaturas do detector e do injetor foram de 250 e 300 °C respectivamente; a do forno foi de 120 °C (por 2 min) com incremento de 25 °C min<sup>-1</sup> até atingir 220 °C (por 1 min). O gás hidrogênio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup>, e o tempo total de corrida do método foi de 7 min.

A análise qualitativa do biogás foi feita em um cromatógrafo gasoso com detecção de descarga por ionização de barreira dielétrica (*gas chromatography-barrier ionization discharge*, GC BID-2010 Plus, Shimadzu Corporation, Japão), equipado com coluna GS-GASPRO (60 m x 0,32 mm) (Agilent Technologies Inc., EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector foram de 250, 50 e 100 °C, respectivamente. O gás hélio (White Martins LTDA, Brasil) foi utilizado como gás de arraste em um fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup>, e o tempo de corrida do método foi de 9 min. A quantificação do biogás produzido no experimento foi realizada por um transmissor de pressão manométrico (Warme LTDA, Brasil).

#### **4.2.4. Balanço de Massa e Rendimentos**

As frações da matéria orgânica necessárias para o cálculo do balanço de massa (**Figura 4.1**) e os rendimentos dos bioprodutos foram determinados de acordo com as equações presentes na **Tabela 4.1**.



**Figura 4.1** – Frações da matéria orgânica em termos de DQO.

Fonte: Da Autora (2020).

Nota:  $DQO_T$ : DQO total;  $DQO_S$ : DQO solúvel;  $DQO_P$ : DQO particulada;  $DQO_{BG}$ : DQO convertida em biogás;  $DQO_{BP}$ : DQO solúvel convertida em bioprodutos identificados nos métodos cromatográficos utilizados (HLA, HAc, HPr, HBu, HIVa, HVa, etanol, propanol, butanol e 1,3-PD);  $DQO_{Pbio}$ : DQO solúvel ainda passível de bioconversão e bioprodutos não identificados;  $DQO_{REC}$ : DQO solúvel recalcitrante;  $DQO_{SNB}$ : DQO solúvel exceto bioprodutos identificados;  $DQO_{SSV}$ : DQO destinada a crescimento celular;  $DQO_{NH}$ : DQO particulada não hidrolisada.

**Tabela 4.1** – Equações utilizadas nos cálculos das frações orgânicas e rendimentos.

Equação	Equação dos Cálculo de Frações Orgânicas e Rendimentos
1	$DQO_P = DQO_T - DQO_S$
2	$DQO_{SNB} = DQO_S - DQO_{BP}$
3	$DQO_{SSV} = DQO_{T\ apl} - DQO_{BG} - DQO_S - DQO_{NH}$
4	$Y_{1BP} = \frac{DQO_{BP}}{DQO_{T\ apl}} \times 100$
5	$Y_{2BP} = \frac{m_{BP}}{DQO_{T\ apl}}$
6	$Y_{SBP} = \frac{DQO_{BP}}{DQO_S} \times 100$
7	$Seletividade = \frac{m_{BP}}{m_{BP\ T}} \times 100$
8	$Produtividade = \frac{C_{BPt} - C_{BP0}}{t}$

Fonte: Da Autora (2020).

Nota:  $DQO_P$ : DQO particulada;  $DQO_T$ : DQO total;  $DQO_{T\ apl}$ : DQO total aplicada no dia 0;  $DQO_S$ : DQO solúvel;  $DQO_{BP}$ : DQO de bioprodutos;  $DQO_{SNB}$ : DQO solúvel exceto bioprodutos identificados;  $m_{BP}$ : massa de um bioproduto específico;  $m_{BP\ T}$ : massa total de bioprodutos;  $C_{BP0}$ : concentração inicial do bioproduto;  $C_{BPt}$ : concentração do bioproduto em determinado tempo;  $t$ : tempo em dias;  $Y_{1BP}$ : fração de DQO de bioprodutos em relação à DQO total aplicada em %;  $Y_{2BP}$ : rendimento de bioprodutos em relação à DQO total aplicada em mg bioproduto  $gDQO_{T\ apl}^{-1}$ ;  $Y_{SBP}$ : fração de DQO de bioprodutos em relação à DQO solúvel em %.

#### 4.2.5. Estudo Cinético

As equações dos modelos cinéticos selecionados para descrever as cinéticas de hidrólise, consumo da matéria orgânica passível de ser convertida em bioprodutos e formação de bioprodutos são expostas na **Tabela 4.2**.

**Tabela 4.2** – Modelos selecionados para descrever a bioconversão da matéria orgânica.

Eq.	Modelo Cinético	Equação do Modelo Cinético
<b>Hidrólise</b>		
9	Primeira Ordem	$C_t = C_0 \exp(-K_H t)$
10	Primeira Ordem com Residual	$C_t = C_r + (C_0 - C_r) \exp(-K_H t)$
<b>Bioconversão da Matéria Orgânica Solúvel</b>		
11	Primeira Ordem	$C_t = C_0 \exp(-K_B t)$
12	Primeira Ordem com Residual	$C_t = C_r + (C_0 - C_r) \exp(-K_B t)$
13	Logístico	$C_t = \frac{C_0 + X_0}{1 + (X_0/C_0) \exp(K_L(C_0 + X_0)t)}$
14	Monod com crescimento	$C_t = \exp\left(\frac{(C_0 + X_0 + K_S) \ln\left(\frac{X}{X_0}\right) - (C_0 + X_0)\mu_{\max}t + K_S \ln(C_0)}{K_S}\right)$
15	Primeira Ordem	$C_{BPt} = C_{BIOpf} [1 - \exp(-K_{BP}t)]$
16	Segunda Ordem	$C_{BPt} = \frac{K_{BP}''(C_{BPf})^2 t}{1 + K_{BP}''(C_{BPf})t}$
17	Fitzhugh	$C_{BPt} = C_{BPf} [1 - \exp(-K_{BP}t)^n]$
18	Cone	$C_{BPt} = \frac{C_{BPf}}{1 + (K_{BP}t)^{-n}}$
19	BPK	$C_{BPt} = C_{BPf} \left\{ 1 - \exp\left[(m-1)\left(\frac{t}{t_0}\right)^{1/m}\right]\right\}$ $\mu_m = \frac{C_{BPf} \exp(m)(1-m)}{e.m.t_0} \quad K_{BP} = \frac{\exp(m)(1-m)}{e.m.t_0}$
20	Monomolecular	$C_{BPt} = C_{BPf} [1 - \exp(-K_{BP}(t-\lambda))]$
21	Gompertz Modificado	$C_{BPt} = C_{BPf} \exp\left\{-\exp\left[\frac{\mu_m e}{C_{BPf}}(\lambda - t) + 1\right]\right\}$
22	Logístico	$C_{BPt} = \frac{C_{BPf}}{1 + \exp\left[\frac{4\mu_m(\lambda - t)}{C_{BPf}} + 2\right]}$
23	Transference	$C_{BPt} = C_{BPf} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\mu_m(t-\lambda)}{C_{BPf}}\right]\right\}$
24	Richards	$C_{BPt} = C_{BPf} \left\{ 1 + v \cdot \exp(1+v) \cdot \exp\left[\frac{\mu_m}{C_{BPf}} \cdot (1+v) \left(1 + \frac{1}{v}\right) (\lambda - t)\right]\right\}^{\left(\frac{-1}{v}\right)}$

Fonte: Da Autora (2020).

Nota:  $C_t$ : concentração de matéria orgânica no tempo;  $C_0$ : concentração de matéria orgânica inicial;  $k$ : constante de velocidade ( $K_H$ : constante de velocidade de hidrólise/ $K_B$ : constante de velocidade de degradação do substrato solúvel);  $C_r$ : concentração de matéria orgânica residual;  $X_0$ : concentração inicial de biomassa;  $X$ : concentração final de biomassa;  $K_L$ : constante do modelo Logístico;  $K_S$ : constante de saturação/constante de Monod;  $\mu_{\max}$ : velocidade máxima de crescimento microbiano;  $C_{BPt}$ : concentração de bioproducto no tempo;  $C_{BPf}$ : concentração final de bioproductos;  $K_{BP}$ : constante de velocidade de formação de bioproducto de primeira ordem,  $K_{BP}''$ : constante de velocidade de formação de bioproducto de segunda ordem,  $t$ : tempo de digestão,  $n$ : constante de forma;  $m$ : constante do modelo BPK;  $e$ : número de Euler;  $\lambda$ : tempo da fase lag;  $\mu_m$ : produtividade máxima de bioproducto.

#### 4.2.6. Análises Estatísticas

Para estimar os parâmetros dos modelos cinéticos selecionados, foi realizada uma análise de mínimos quadrados não linear utilizando a ferramenta Solver do Microsoft Excel 2013. A correlação dos valores preditos pelo modelo e os experimentais foi determinada calculando o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), conforme a Eq. (25).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{est}})^2}{\sum_i (Y_{i,\text{exp}} - \bar{Y})^2} \quad (25)$$

Em que:

$Y_{i,\text{exp}}$  é o valor de dados experimentais;  $Y_{i,\text{est}}$  é o valor estimado pelo modelo; e  $\bar{Y}$  é a média dos dados experimentais.

A seleção do modelo que descreve melhor cada processo de bioconversão da matéria orgânica foi realizada usando as seguintes funções de erro: erro quadrático médio (RMSE) e Critério de Informação de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1998; JAHEDSARAVANI; MARHABAN; MASSINAEI, 2014; LIMA et al., 2018). Quanto menor o valor dos erros maior a adequação dos dados estimados pelo modelo cinético aos dados experimentais. As funções de erro foram calculadas conforme Eq. (26) e (27).

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{est}})^2}{n}} \quad (26)$$

Em que:

$n$  é o número de pontos de dados experimentais (observações).

$$\text{AIC} = N \cdot \ln\left(\frac{SS}{N}\right) + 2k \quad (27)$$

Em que:

AIC é o Critério de Informação de Akaike (adimensional);  $N$  é o número de observações de dados experimentais;  $SS$  é a soma quadrada dos resíduos; e  $k$  é o número de parâmetros do modelo.

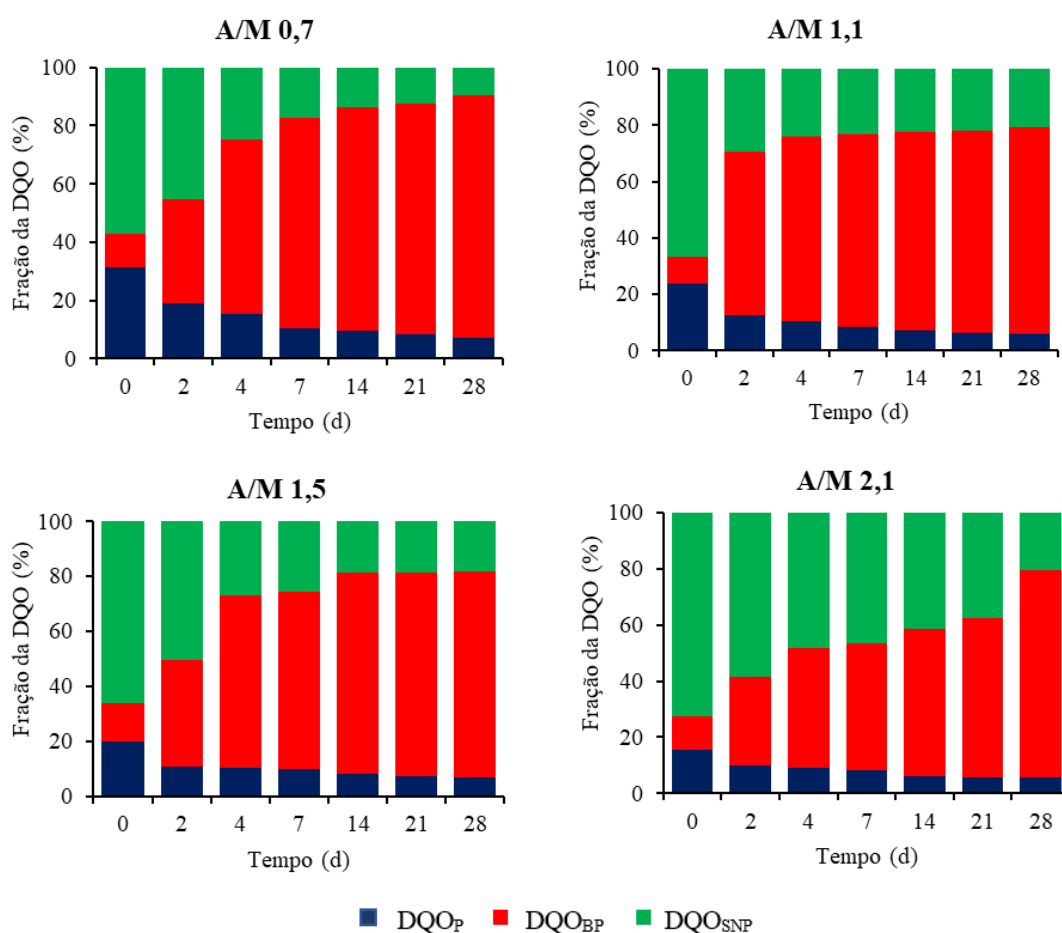
Todos os resultados deste trabalho foram analisados estatisticamente, utilizando o software Microcal Origin 8.1 (Microcal Software Inc., Northampton, MA,

EUA), através da análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% e uma probabilidade de 5% ( $p < 0,05$ ). Testes de Tukey foram utilizados para comparar os diferentes tratamentos (relação A/M 0,7; 1,1; 1,5; e 2,11). Dessa forma, os dados foram apresentados por meio do valor médio seguido da letra do tratamento estatísticos, onde letras iguais significa que não houve diferença significativa para  $p < 0,05$ .

### 4.3 Resultados e Discussões

#### 4.3.1. Balanço de Massa

Ao longo dos experimentos, a matéria orgânica particulada foi convertida em solúvel, principalmente na forma de bioprodutos (álcoois e ácidos carboxílicos), como pode ser observado na **Figura 4.2**.



**Figura 4.2** – Bioconversão da matéria orgânica ao longo do tempo.  
Fonte: Da Autora (2020).

A relação A/M de 0,7 apresentou maior incremento da fração de bioprodutos no decorrer dos dias. Este assunto será discutido com base na modelagem matemática no item 4.3.3. O balanço de massa final (28º dia), apresentado na **Tabela 4.3**, revela que 80-90% da matéria orgânica aplicada foi convertida em bioprodutos e crescimento celular.

**Tabela 4.3** – Balanço de massa final do processo de digestão anaeróbia de glicerol residual.

A/M	Balanço de Massa Final		
	DQO <sub>SNF</sub> /DQO <sub>T apl</sub>	DQO <sub>BP</sub> /DQO <sub>T apl</sub>	DQO <sub>SSV</sub> /DQO <sub>T apl</sub>
0,7	0,10a	0,83a	0,07a
1,1	0,21b	0,73b	0,06a
1,5	0,18b	0,75b	0,07a
2,1	0,20b	0,74b	0,06a

Fonte: Da Autora (2020).

Percebe-se que o incremento da relação A/M ocasionou a redução da fração de matéria orgânica aplicada que foi convertida em bioprodutos. Para a relação de 0,7, 10% da DQO se encontrava na forma solúvel não convertida nos bioprodutos identificados ao final do experimento. Entretanto, para as demais relações A/M, este coeficiente aumentou para 21, 18 e 20 %, para as relações A/M de 1,1; 1,7 e 2,1, respectivamente, contudo não havendo diferença significativa entre estas 3 relações A/M de acordo com o teste de Tukey. Assim, o rendimento de bioprodutos formados ( $Y_{1BP}$ ) diminuiu de 83 para cerca de 74%.

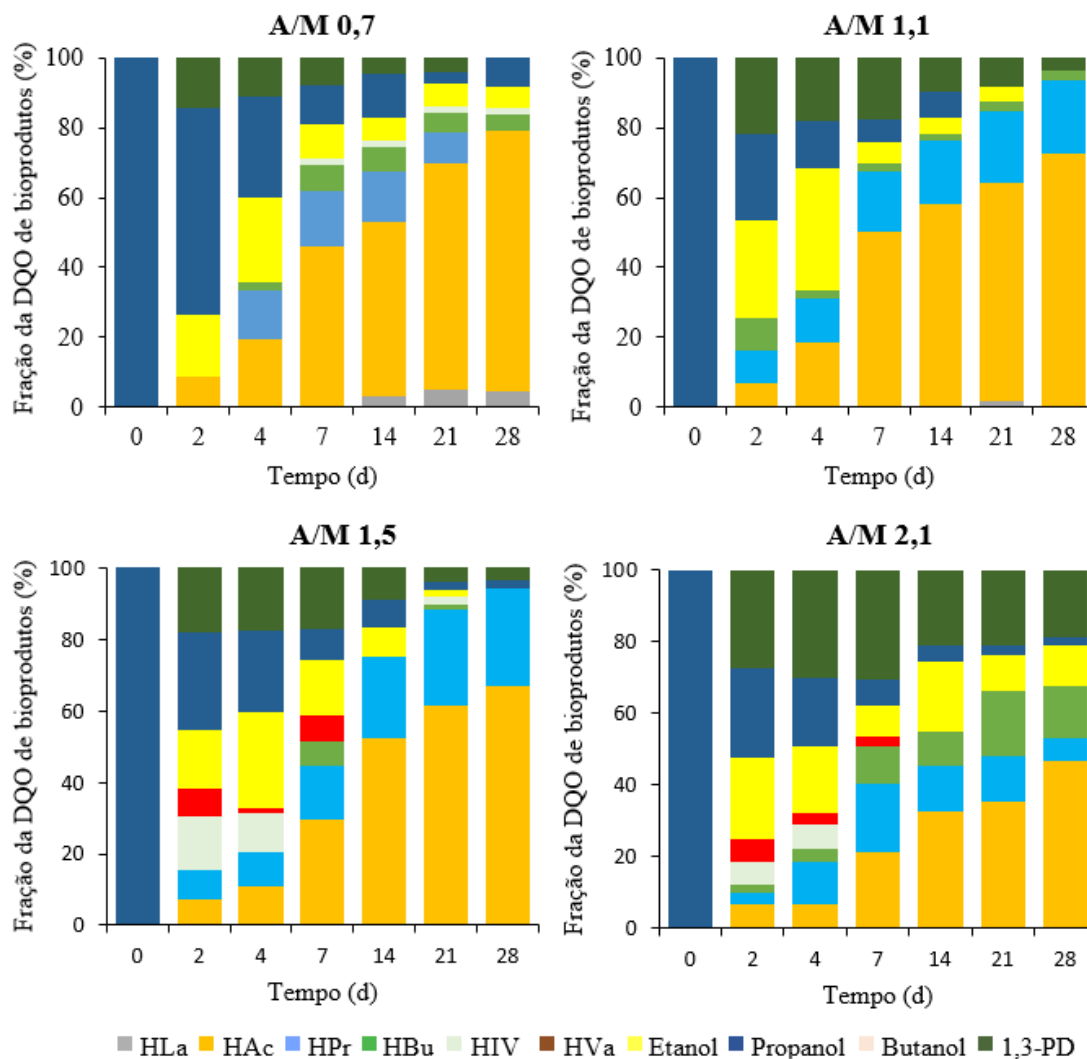
Com relação à fração da matéria orgânica destinada ao crescimento celular, não houve diferença significativa ao se variar a relação A/M, assim como em todos os experimentos quase toda a DQO particulada foi hidrolisada. Desta forma, praticamente toda a DQO particulada final é assumida como sendo referente ao crescimento celular.

Parte da DQO<sub>T apl</sub> também pode ser convertida em biogás, porém ao final dos experimentos nenhum dos reatores apresentou quantidade significativa dos gases analisados por cromatografia gasosa (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S). De acordo com os cálculos de balanço de massa final, a parcela de matéria orgânica convertida em biogás (DQO<sub>BG</sub>) foi muito pequena, em média 0,01 % da DQO<sub>T apl</sub>, motivo pelo qual esta fração não foi apresentada na **Tabela 4.3**. O fato de não haver metano no biogás comprova que a inibição dos organismos metanogênicos por meio da adição de clorofórmio foi efetiva, promovendo o acúmulo de ácidos carboxílicos (DAMS et al., 2018).



### 4.3.2. Distribuição do Perfil de Bioprodutos e Produtividade

É importante destacar que o perfil de bioprodutos varia ao longo do tempo, pois há bioconversão de um produto em outro, onde em geral os álcoois podem ser convertidos em ácidos carboxílicos (LONKAR; FU; HOLTZAPPLE, 2016), como pode ser observado na **Figura 4.3**.



**Figura 4.3** – Perfil de bioprodutos ao longo do tempo com base em fração de DQO.  
Fonte: Da Autora (2020).

No início do experimento, o único bioproduto identificado foi o propanol, que representava de 10-14 % da  $DQO_{T\text{ apl}}$  em todos os ensaios, pois o mesmo estava presente no glicerol residual. Portanto, a ARB possui um potencial doador de elétrons *in situ*, podendo diminuir a demanda de adição de doadores externos, o que é extremamente vantajoso para reduzir os custos operacionais (XU *et al.*, 2018)

Ao final dos experimentos, o bioproduto formado em maior quantidade foi o ácido acético. Como esperado, sua concentração aumentou significativamente (980 - 1.700 mg L<sup>-1</sup>) com o incremento da relação A/M de 0,7 a 1,5 (não houve diferença significativa entre as relações 1,5 e 2,0), visto que a formação de ácidos carboxílicos apresenta cinética de ordem 1, como será discutido no item 4.3.3. Entretanto, sua seletividade e rendimento (Y<sub>2BP</sub>) diminuíram, como pode ser observado na **Tabela 4.4**.

**Tabela 4.4** – Concentração, Seletividade e Rendimento dos bioprodutos ao final dos experimentos.

Bioproduto	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )				Seletividade (%)				Rendimento Y <sub>2BP</sub> (mg gDQO <sub>T apl</sub> <sup>-1</sup> )			
	Relação A/M											
	0,7	1,1	1,5	2,1	0,7	1,1	1,5	2,1	0,7	1,1	1,5	2,1
HLa	50	-	-	-	4	-	-	-	30	-	-	-
HAc	980a	1.352b	1.700c	1.686c	84a	80a	75a,b	60c	579a	487b	468b	324c
HPr	-	274a	495b	162c	-	16a	22a	6b	-	99a	136b	31c
HBu	39a	30b	-	301c	3a	2a	-	11b	23a	11b	-	58c
HIVa	13	-	-	-	1	-	-	-	7	-	-	-
HVa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etanol	39a	-	-	214b	3a	-	-	8b	23a	-	-	41b
Propanol	49a	-	23b	37c	4a	-	1b	1b	29a	-	6b	7b
Butanol	-	-	-	-	-	-	-	-	29a	-	6b	7b
1,3-PD	-	44a	58b	423c	-	3a	3a	15b	-	16a	16a	81b
AC <sub>T</sub>	1.082a	1.629b	2.195c	2.091c	93a	97b	96b	77c	639a	597b	604b	413c

Fonte: Da Autora (2020).

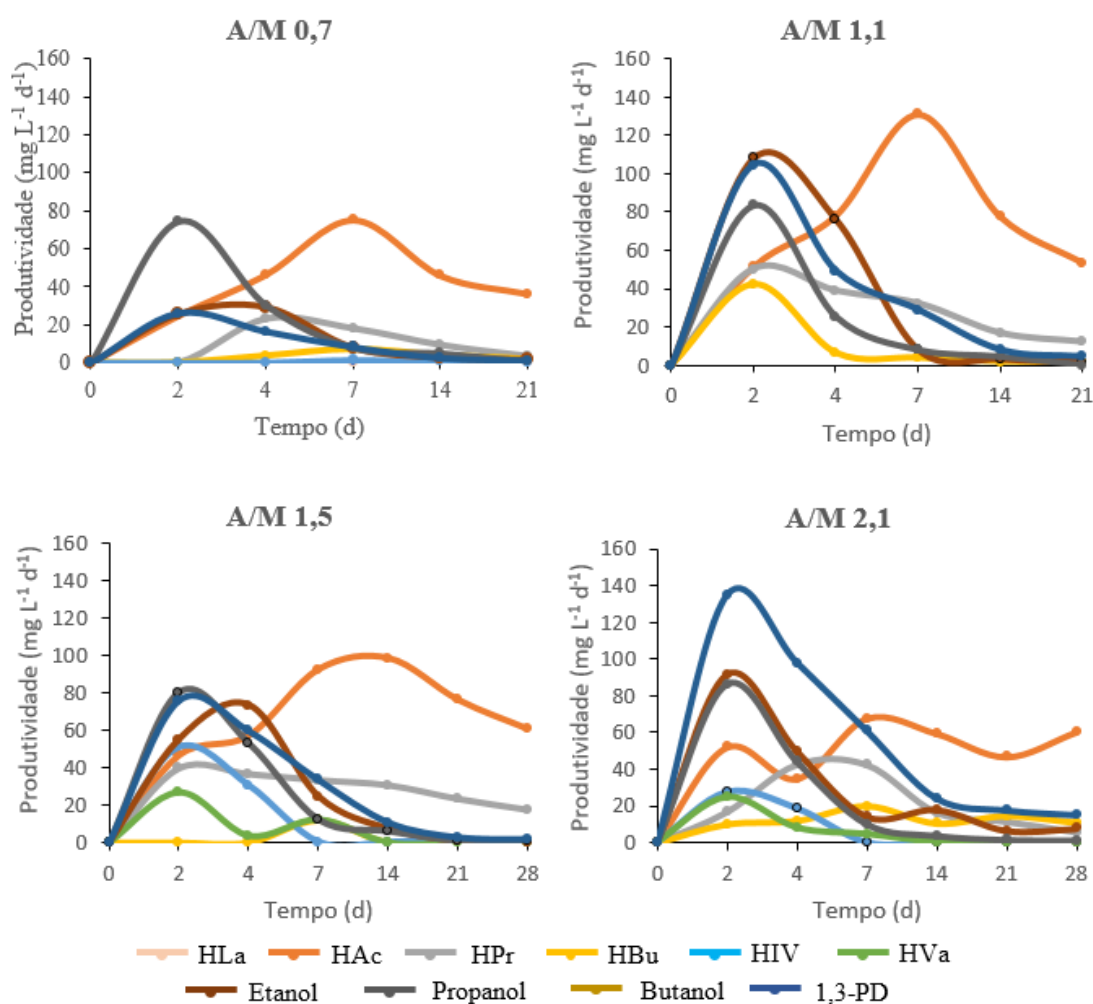
Nota: AC<sub>T</sub>: total de ácidos carboxílicos.

A produção de HPr foi mais favorecida na relação A/M de 1,5, a de HBu e 1,3-PD na relação A/M de 2,1. Assim, percebe-se que a escolha da relação A/M depende da destinação final almejada, ou seja, de qual bioproduto têm-se maior interesse. O presente trabalho apresentou rendimento de AC<sub>T</sub> bastante superior aos obtidos por Reungsang et al. (2013) – 99 mg gDQO<sub>T apl</sub><sup>-1</sup> – e Chookaew; O-Thong & Prasertsan, (2015) - 54 mg gDQO<sub>T apl</sub><sup>-1</sup>, pois estes pesquisadores focaram na produção de hidrogênio, competindo assim com a formação de AC.

Forrest; Sierra & Holtzaple (2010) apresentaram resultados superiores ao dessas duas pesquisas citadas, porém inferior aos obtidos neste trabalho, 216 mg gDQO<sub>T</sub>

$\text{apl}^{-1}$ , provavelmente porque utilizaram temperatura de  $55^\circ$  que não é a mais favorável a culturas mistas (REDDY; ELMEKAWY; PANT, 2018). Já Dams et al. (2018) obtiveram rendimento de aproximadamente  $1.250 \text{ mg gDQO}_{\text{T apl}}^{-1}$ , mais que o dobro deste trabalho, o que pode ser justificado devido à adição de doador de elétrons externo (etanol) e uso de bioaugmentação, duas técnicas que promovem maior formação de AC (DE GROOF *et al.*, 2019).

Na **Figura 4.4** estão apresentadas as produtividades dos bioprodutos ao longo dos experimentos. A produção de 1,3-PD, álcool de elevado interesse comercial, foi favorecida com a relação A/M 2,0. Além disso, pode-se observar que a relação A/M 1,1 apresentou as maiores produtividades máximas para a maioria dos bioprodutos.



**Figura 4.4** – Produtividade de bioprodutos ao longo do tempo.

Fonte: Da Autora (2020).

Em geral, os bioprodutos tiveram produtividade máxima nos 7 primeiros dias, mas a maioria destes alcançou a produtividade máxima entre os dias 2 e 4. Esse resultado

sugere que a adição de doadores de elétrons ao segundo dia do período de incubação poderia favorecer o PAAC e aumentar a produtividade de carboxilatos, direcionando a seletividade dos AC para a formação de ACCM, como o ácido caproico. Entretanto, pode-se perceber que na relação A/M 0,7 a produtividade máxima foi atingida com tempo maior que as demais relações A/M.

#### 4.3.3. Modelagem Cinética

Os valores dos parâmetros cinéticos e das funções de erro para os modelos matemáticos utilizados para descrever a hidrólise, a bioconversão de matéria orgânica solúvel e a produção de DQO de ácidos carboxílicos, podem ser observados na **Tabela 4.5**.

O modelo cinético de degradação (hidrólise) de primeira ordem com residual foi o que mais se ajustou à curva de consumo de DQO particulada gerada pelos dados experimentais de todas as relações A/M avaliadas, com elevado coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e valores mais baixos para as funções de erro (RSME e AIC). Morais et al. (2019) e Coelho et al. (2020) também chegaram a este resultado para as águas residuárias de suinocultura e de laticínios, respectivamente.

O modelo de primeira ordem com residual também foi o que melhor se adequou ao perfil de degradação da DQO biodegradável, com exceção da relação A/M de 2,1, que não se ajustou bem a nenhum dos modelos testados. Embora o modelo de primeira ordem com residual tenha apresentado menor valor para a função de erro, não há ajuste visual entre os valores experimentais e os preditos por esse modelo, como indicado pelo baixo valor do  $R^2$ .

Como pode ser observado na **Figura 4.5 A e B**, as correlações da constante de velocidade de hidrólise ( $k_H$ ) e de degradação do substrato solúvel ( $k_B$ ) com a relação A/M apresentaram tendência polinomial de terceira ordem com bom ajuste às equações geradas. Contudo, na correlação com o  $k_B$  não houve um bom ajuste visual para o intervalo de relação A/M de 1,5 a 2,1.

**Tabela 4.5** – Parâmetros cinéticos estimados pela modelagem matemática das bioconversões da matéria orgânica.

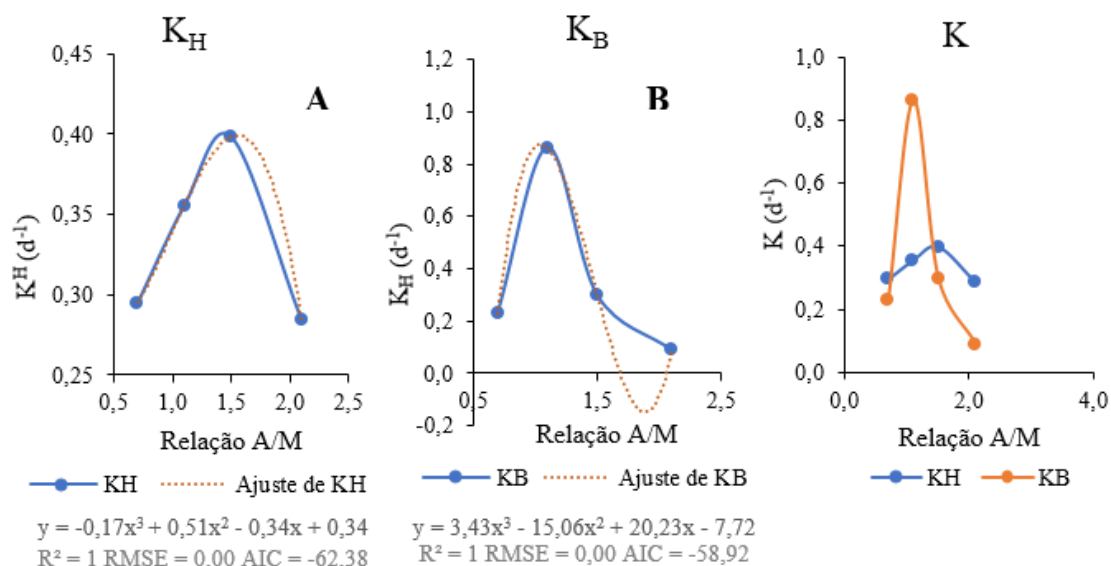
Modelo	Parâmetros	Relação A/M				Modelo	Parâmetros	Relação A/M			
		0,5	1,0	1,5	2,0			0,5	1,0	1,5	2,0
<b>Hidrólise</b>											
Primeira Ordem	$k_H$ ( $d^{-1}$ )	0,12	0,15	0,07	0,06	Primeira Ordem com Residual	$S_r$ ( $g L^{-1}$ )	0,12	0,15	0,25	0,30
	$R^2$	0,664	0,562	0,197	0,462		$k_H$ ( $d^{-1}$ )	0,30	0,36	0,40	0,28
	RMSE	0,077	0,108	0,133	0,121		$R^2$	0,979	0,954	0,899	0,949
	AIC	-33,965	-29,186	-26,287	-27,599		RMSE	0,019	0,035	0,047	0,037
							AIC	-53,429	-44,886	-40,836	-44,031
<b>Bioconversão da Matéria Orgânica Solúvel</b>											
Primeira Ordem	$k_B$ ( $d^{-1}$ )	0,14	0,15	0,13	0,04	Primeira Ordem com Residual	$S_r$ ( $g L^{-1}$ )	0,16	0,60	0,67	1,06
	$R^2$	0,865	0,035	0,675	0,784		$k_B$ ( $d^{-1}$ )	0,23	0,86	0,30	0,09
	RMSE	0,106	0,415	0,360	0,366		$R^2$	0,97	1,00	0,97	0,848
	AIC	-29,468	-10,326	-12,289	-12,088		RMSE	0,05	0,02	0,11	0,307
							AIC	-40,18	-52,34	-28,52	-14,532
Monod com Crescimento	$K_s$ ( $g L^{-1}$ )	2,04	2,42	2,04	1,93	Logístico	$k_B$ ( $d^{-1}$ )	0,05	0,06	0,04	0,01
	$X$ ( $gSSV L^{-1}$ )	2,45	2,15	2,38	2,43		$R^2$	0,842	-0,087	0,560	0,679
	$\mu_{máx}$	0,07	0,03	0,03	0,01		RMSE	0,114	0,440	0,446	0,446
	$R^2$	0,870	0,391	0,737	0,873		AIC	-28,347	-9,493	-9,319	-9,319
	RMSE	0,104	0,329	0,324	0,280						
	AIC	-25,724	-9,546	-9,781	-11,823						

Modelo	Parâmetros	Relação A/M				Modelo	Parâmetros	Relação A/M			
		0,5	1,0	1,5	2,0			0,5	1,0	1,5	2,0
<b>Formação de Bioprodutos</b>											
<b>Primeira Ordem</b>	<b>k (d<sup>-1</sup>)</b>	0,17a	0,35b	0,17a	0,10c	<b>Segunda Ordem</b>	<b>k'' (L g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)</b>	0,25a	0,34b	0,13c	0,07d
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,950	0,881	0,926	0,768		<b>R<sup>2</sup></b>	0,942	0,974	0,875	0,819
	<b>RMSE</b>	0,065	0,179	0,201	0,322		<b>RMSE</b>	0,091	0,159	0,262	0,284
	<b>AIC</b>	-36,321	-22,114	-20,431	-13,861		<b>AIC</b>	-31,534	-23,719	-16,733	-15,600
<b>Fitzhugh</b>	<b>k (d<sup>-1</sup>)</b>	0,15a	0,13a	0,14a	0,05b	<b>Cone</b>	<b>k (d<sup>-1</sup>)</b>	0,26a	0,64b	0,27a	0,18c
	<b>n</b>	0,88a	0,38b	0,79a	0,53c		<b>n</b>	1,53a	1,08b	1,44a	0,99b
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,970	0,909	0,931	0,851		<b>R<sup>2</sup></b>	0,982	0,912	0,910	0,819
	<b>RMSE</b>	0,065	0,156	0,195	0,258		<b>RMSE</b>	0,050	0,154	0,222	0,284
	<b>AIC</b>	-34,189	-21,980	-18,908	-14,947	<b>AIC</b>	-37,878	-22,206	-17,053	-13,620	
<b>Monomolecular</b>	<b>k (d<sup>-1</sup>)</b>	0,17a	0,34b	0,17a	0,10b	<b>Gompertz Modificado I</b>	<b>µm (g d<sup>-1</sup>)</b>	0,14a	0,44b	0,28c	0,16a
	<b>λ (d)</b>	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a		<b>λ (d)</b>	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,970	0,881	0,926	0,768		<b>R<sup>2</sup></b>	0,963	0,876	0,925	0,692
	<b>RMSE</b>	0,065	0,179	0,202	0,322		<b>RMSE</b>	0,073	0,183	0,203	0,371
	<b>AIC</b>	-34,220	-20,070	-18,415	-11,857	<b>AIC</b>	-32,725	-19,787	-18,347	-9,886	
<b>Logístico</b>	<b>µm (g d<sup>-1</sup>)</b>	0,14a	0,40b	0,26c	0,14a	<b>Transference</b>	<b>µm (g d<sup>-1</sup>)</b>	0,20a	0,67b	0,43c	0,26a
	<b>λ (d)</b>	0,00a	0,00a	0,00a	0,00a		<b>λ (d)</b>	0,00a	0,00a	0,00a	0,00
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,953	0,872	0,938	0,724		<b>R<sup>2</sup></b>	0,971	0,881	0,926	0,768
	<b>RMSE</b>	0,082	0,186	0,185	0,351		<b>RMSE</b>	0,065	0,179	0,201	0,322
	<b>AIC</b>	-30,949	-19,568	-19,592	-10,657	<b>AIC</b>	-34,288	-20,098	-18,429	-11,860	
<b>BPK</b>	<b>m</b>	0,84a,b	0,77b	0,84a,b	0,90a	<b>Richards</b>	<b>ν</b>		126,78a	8,14b	34,06c
	<b>t<sub>0</sub> (d)</b>	1,11a	0,90b	1,14a	1,16a		<b>µm (g d<sup>-1</sup>)</b>		0,27a	0,27a	0,11b
	<b>µm (g d<sup>-1</sup>)</b>	0,17a	0,52b	0,36c	0,24a		<b>λ (d)</b>		0,00a	0,00a	0,02a
	<b>k (d<sup>-1</sup>)</b>	0,14a	0,27b	0,14a	0,09c		<b>R<sup>2</sup></b>	-	0,881	0,971	0,927
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,970	0,881	0,926	0,768		<b>RMSE</b>		0,179	0,126	0,181
	<b>RMSE</b>	0,065	0,179	0,202	0,322		<b>AIC</b>		-18,085	-22,995	-17,933
	<b>AIC</b>	-34,220	-20,070	-18,415	-11,857						

Fonte: Da Autora (2020).

A constante de hidrólise aumenta com o incremento da relação A/M até 1,5 e diminui quando a relação A/M passa para 2,1. Esse resultado sugere que o lodo utilizado é rico em bactérias hidrolíticas e por isso, ao aumentar a disponibilidade de matéria orgânica, a taxa de conversão da forma particulada em solúvel é maior. Entretanto, para cargas muito altas, como na relação A/M de 2,1, possivelmente há uma inibição dessas bactérias por excesso de substrato disponível. Com relação ao  $k_B$ , este aumenta para a relação A/M de 1,1, mas diminui para as demais (relação A/M de 1,5 e 2,1), provavelmente devido à inibição das bactérias acidogênicas por excesso de substrato solúvel disponível.

Relacionando estas duas constantes (**Figura 4.5 C**), observa-se que para a relação A/M de 0,7,  $k_H$  é ligeiramente superior à  $k_B$ ; já para a relação A/M de 1,1,  $k_B$  é mais que o dobro de  $k_H$ , o que significa que a velocidade de consumo da DQO biodegradável foi maior do que a velocidade de degradação da fração de DQO particulada. Isso ocorreu devido à maior concentração de DQO biodegradável disponível no início do experimento, pois o glicerol residual apresenta baixa fração de matéria orgânica particulada. Entretanto, esse excesso de DQO biodegradável disponível nas relações A/M de 1,5 e 2,1 provavelmente causa a inibição das bactérias acidogênicas e  $k_B$  volta a ser inferior a  $k_H$ .



**Figura 4.5** – Constante de hidrólise ( $K_H$ ) e de degradação do substrato solúvel ( $K_B$ ).  
 Fonte: Da Autora (2020).

Embora a taxa de conversão de matéria orgânica solúvel seja alta na relação A/M de 1,1 ( $0,86 d^{-1}$ ), a fração de DQO de bioprodutos em relação à DQO solúvel ( $Y_{SBP}$ )

reduziu de 90 para 78 % ao aumentar a relação A/M de 0,7 para 1,1 (ao continuar aumentando a relação A/M não houve diferença significativa). É possível que a matéria orgânica tenha sido hidrolisada, mas não transformada em ACCC e álcoois, possivelmente por razões cinéticas de bioconversão.

Em relação à cinética de formação de bioprodutos, os modelos que melhor se ajustaram a curva de formação de bioprodutos foram Cone ( $K$  ( $d^{-1}$ ): 0,26; 0,64; 0,27; e 0,18); Segunda Ordem ( $K''$  ( $L g^{-1} d^{-1}$ ): 0,25; 0,34; 0,13; e 0,07) e Richards ( $\mu_m$  ( $g L^{-1} d^{-1}$ ): 0,16; 0,27; 0,27; 2 0,11), como pode ser observado na **Tabela 4.5**. Percebe-se então que a cinética de formação de bioprodutos é favorecida na relação A/M de 1,1, o que pode ser justificado pela maior taxa de  $K_B$  discutida anteriormente.

Foi feita também modelagem cinética da produção dos ácidos acético, propiônico e butírico, os resultados encontram-se na **Tabela 4.6**. Os demais ácidos não foram modelados devido a uma baixa produção ou não possibilidade de detecção.

Os modelos que apresentaram melhor ajuste para a produção de ácido acético foram: Cone (A/M de 0,7 e 1,1) e Gompertz modificado I (A/M de 1,5 e 2,1).

Para o ácido propiônico, os modelos que apresentaram melhor ajuste foram: Fitzhugh (A/M de 0,7), Cone (A/M de 1,1), Gompertz Modificado I (A/M de 1,5) e Richards (A/M de 2,1).

Por fim, para o ácido butírico, os modelos que apresentaram melhor ajuste foram: Fitzhugh (A/M de 0,7) e Gompertz Modificado I (A/M de 1,1 e 2,1). Não foi feita modelagem matemática para relação A/M de 1,5 porque alguns dias apresentaram produções abaixo do limite de detecção do método cromatográfico utilizado.



**Tabela 4.6** – Parâmetros cinéticos estimados pela modelagem matemática da produção de ácidos carboxílicos.

Modelo	Parâmetros	Ácido Acético				Ácido Propiônico				Ácido Butírico			
		Relação A/M											
		0,7	1,1	1,5	2,1	0,7	1,1	1,5	2,1	0,7	1,1	1,5	2,1
Primeira Ordem	k (d <sup>-1</sup> )	0,08a	0,11b	0,09a	0,05c	0,23a	0,21a	0,11b	0,22a	0,15a	0,11b	0,09c	0,08c
	R <sup>2</sup>	0,954	0,941	0,937	0,904	0,823	0,981	0,974	0,833	0,806	-0,653	-0,255	0,900
	RMSE	0,075	0,123	0,172	0,174	0,025	0,013	0,031	0,048	0,011	0,030	0,033	0,037
	AIC	-34,261	-27,362	-22,652	-22,477	-35,070	-59,245	-46,777	-22,311	-43,540	-46,961	-45,824	-44,234
Fitzhugh	k (d <sup>-1</sup> )	0,10a		0,19b	0,09a	1,32a	0,15b	0,17b	0,72c	0,87a		0,19b	0,12c
	n	1,35a		3,19b	1,84c	66,89a	0,72b	1,74c	8,87d	43,08a		3,19b	1,79c
	R <sup>2</sup>	0,963	-	0,999	0,938	0,999	0,985	0,992	0,993	1,000	-	-0,255	0,926
	RMSE	0,068		0,022	0,140	0,001	0,011	0,017	0,010	0,000		0,033	0,032
	AIC	-33,724		-49,690	-23,509	-61,288	-58,713	-52,995	-33,070	-113,185		-43,824	-44,403
Monomolecular	k (d <sup>-1</sup> )	0,09a	0,12b	0,10a	0,06c	0,25a	0,21a	0,12c	0,24a	0,18a	0,12b	0,10b,c	0,08c
	λ (d)	0,61a	0,54b	1,04c	1,07c	0,45a	0,00b	0,41a,c	0,37c	0,76a	0,54b	1,04c	0,83a
	R <sup>2</sup>	0,960	0,948	0,955	0,916	0,841	0,981	0,978	0,850	0,836	-0,701	-0,255	0,909
	RMSE	0,070	0,116	0,145	0,163	0,023	0,013	0,028	0,045	0,010	0,031	0,033	0,035
	AIC	-33,212	-26,183	-23,082	-21,369	-33,592	-57,245	-45,901	-20,734	-42,361	-44,760	-43,824	-42,928
Logístico	μm (g d <sup>-1</sup> )	0,05a	0,21b	0,14c	0,07a	0,12a	0,04b	0,04b	0,09c	0,11a	0,21b		0,02c
	λ (d)	0,35a	2,67b	3,10c	3,68d	3,19a	0,00b	1,15c	2,11d	3,88a	2,67b		2,14c
	R <sup>2</sup>	0,911	0,931	0,993	0,938	0,999	0,940	0,990	0,999	0,991	-0,841	-	0,925
	RMSE	0,104	0,133	0,058	0,140	0,002	0,023	0,019	0,003	0,002	0,032		0,032
	AIC	-27,663	-24,272	-35,919	-23,512	-59,296	-49,097	-51,757	-41,601	-56,936	-44,209		-44,284
BPK	m	0,86a	0,88a,b	0,90a,b	0,94b	0,80a	0,80a	0,87a	0,79a	0,85a	0,88a	0,90a	0,90a
	t <sub>0</sub> (d)	1,95a	1,23b,c	1,25b	1,17c	1,21a	1,21a	1,36a	1,22a	1,20a	1,23a	1,25a	1,36a
	μm (g d <sup>-1</sup> )	0,07a	0,13b	0,14b	0,08a	0,02a	0,05b	0,05b	0,05b	0,01a,b	0,00a	0,00a	0,02b
	k (d <sup>-1</sup> )	0,07a	0,10b	0,08a	0,05c	0,17a	0,17a	0,10b	0,18a	0,13a	0,10b	0,08c	0,07c
	R <sup>2</sup>	0,954	0,941	0,937	0,904	0,822	0,981	0,974	0,833	0,806	-0,653	-0,255	0,900
	RMSE	0,075	0,123	0,172	0,174	0,025	0,013	0,031	0,048	0,011	0,030	0,033	0,037
	AIC	-32,261	-25,362	-20,652	-20,477	-33,024	-57,245	-44,777	-20,311	-41,540	-44,961	-43,824	-42,234
Segunda Ordem	k'' (L g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0,13a	0,13a	0,08b	0,05c	2,79a	1,42b	0,39c	1,10d	4,03a	0,13b	0,08c	0,41d
	R <sup>2</sup>	0,888	0,912	0,831	0,826	0,721	0,989	0,879	0,727	0,698	-1,186	-0,255	0,808
	RMSE	0,117	0,178	0,282	0,235	0,031	0,016	0,066	0,061	0,013	0,038	0,033	0,051
	AIC	-28,028	-22,166	-15,745	-18,282	-32,781	-55,860	-36,034	-20,337	-41,329	-43,670	-45,824	-39,707

Modelo	Parâmetros	Ácido Acético				Ácido Propiônico				Ácido Butírico			
		Relação A/M											
		0,7	1,1	1,5	2,1	0,7	1,1	1,5	2,1	0,7	1,1	1,5	2,1
Cone	k (d <sup>-1</sup> )	0,13a	0,16b			0,28a	0,33b	0,16c	0,27a	0,21a	0,16b		0,11c
	n	1,75a	2,06b			7,91a	1,44b	2,12c	4,23d	5,95a	2,06b		2,01b
	R <sup>2</sup>	0,965	0,970	-	-	0,999	0,990	0,980	0,991	1,000	-0,784	-	0,913
	RMSE	0,065	0,088			0,002	0,009	0,027	0,008	0,000	0,031		0,034
	AIC	-34,207	-29,999			-60,321	-61,794	-46,720	-31,948	-84,335	-44,429		-43,193
Gompertz Modificado I	μm (g d <sup>-1</sup> )	0,05a	0,14b	0,14b	0,07a	0,06a	0,04b	0,04b	0,08c	0,02a	0,14b		0,02a
	λ (d)	0,12a	1,37b	2,45c	2,04d	2,46a	0,00b	0,62c	1,81d	3,19a	1,37b		1,09c
	R <sup>2</sup>	0,941	0,943	0,999	0,941	0,999	0,957	0,995	0,994	1,000	0,234	-	0,927
	RMSE	0,085	0,120	0,016	0,136	0,001	0,019	0,014	0,009	0,000	0,021		0,031
	AIC	-30,532	-25,644	-53,784	-23,893	-61,171	-51,539	-56,120	-33,838	-109,356	-50,346		-44,435
Transference	μm (g d <sup>-1</sup> )	0,09a	0,16b	0,17b	0,10a	0,03a	0,06b	0,06b	0,07b	0,01a	0,16b		0,03c
	λ (d)	0,61a	0,54a	1,04b	1,07b	0,45a	0,00b	0,41a,c	0,37c	0,76a	0,54b		0,83a
	R <sup>2</sup>	0,960	0,948	0,955	0,916	0,841	0,981	0,978	0,850	0,836	-58,540	-	0,909
	RMSE	0,070	0,116	0,145	0,163	0,023	0,013	0,028	0,045	0,010	0,182		0,035
	AIC	-33,212	-26,183	-23,082	-21,369	-33,592	-57,245	-45,901	-20,734	-42,361	-19,873		-42,928
Richards	ν			0,17a	0,10b	0,03a	0,06b	0,06b	0,07b	0,01a			0,03b
	μm (g d <sup>-1</sup> )			1,04a	1,07a	0,45a	0,00b	0,41a,c	0,37c	0,76a			0,83a
	λ (d)	-	-	0,17a	0,10b	0,03a	0,06b	0,06b	0,07b	0,01a	-	-	0,03b
	R <sup>2</sup>			0,999	0,941	0,999	0,683	0,995	1,000	1,000			0,927
	RMSE			0,016	0,136	0,001	0,052	0,014	0,003	0,000			0,031
AIC			-51,731	-21,892	-59,153	-35,487	-54,117	-41,596	-106,760			-42,433	

Fonte: Da Autora (2020).

Nota: (-): Erro ao realizar a modelagem cinética.

#### 4.4 Conclusão

O glicerol residual apresentou elevado potencial para produção de ácidos carboxílicos. Após 28 dias de fermentação em reatores batelada alimentados com relação A/M variando de 0,7 a 2,1 gDQO gSSV<sup>-1</sup>, foi verificada uma média de conversão de 73-83 % da DQO inicial do glicerol residual em bioprodutos, onde o aumento da relação A/M teve um efeito negativo no percentual de conversão de bioprodutos.

Houve influência também no perfil de bioprodutos formados. O ácido formado em maior quantidade para todas as relações A/M avaliadas foi o HAc, que teve sua seletividade reduzida de 84 a 73 % com o aumento da relação A/M. A produção de HPr foi mais favorecida na relação A/M de 1,5 e a de 1,3-PD na relação A/M de 2,1. Em geral, a produtividade máxima dos bioprodutos ocorreu durante os primeiros 7 dias do ensaio.

Os coeficientes cinéticos estimados por meio da modelagem matemática das conversões de matéria orgânica ao longo do experimento sugerem que a etapa limitante do processo é a acidogênese, possivelmente decorrente da baixa concentração de material particulado no glicerol residual. O modelo cinético que melhor se ajustou à curva de hidrólise e de degradação do substrato foi o de primeira ordem com residual.

## 5 CAPÍTULO 5 – POTENCIALIDADES DA RECUPERAÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE METANO, HIDROGÊNIO E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS AGROINDUSTRIAIS<sup>‡</sup>

### RESUMO:

O presente capítulo tem como objetivo analisar as potencialidades da recuperação biotecnológica de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos (AC) de águas residuárias agroindustriais (ARA). Verificou-se que as ARA estudadas apresentam excelentes potenciais econômicos de recuperação de recursos. Entretanto, a plataforma de AC mostra-se mais vantajosa sob o ponto de vista econômico, principalmente quando há processo de alongamento de cadeia. Contudo, devem ser feitos estudos econômicos mais aprofundados contabilizando os custos de recuperação desses produtos por uma melhor análise com base em valor agregado líquido, haja visto que a digestão anaeróbia tradicional é mais simples em termos de controle de processo e a purificação do metano é mais barata. Além disso, é preciso analisar outros fatores como consolidação da técnica de produção e recuperação, uso para diferentes escalas de produção, possibilidade de instalação em meio urbano e rural, entre outros, para uma correta escolha da plataforma de recuperação de recursos a ser adotada.

**Palavras-chave:** Digestão Anaeróbia, Águas Residuárias Agroindustriais, Biorrefinarias, Ácidos Carboxílicos, Metano, Hidrogênio.

---

<sup>‡</sup> Uma versão modificada deste capítulo foi submetida à revista *Bioresource Technology*

## 5.1 Introdução

Frente aos problemas de esgotamento dos recursos fósseis e aumento da geração de resíduos, são necessárias cadeias de produção alternativas envolvendo o uso de recursos renováveis, a fim de reduzir a dependência do petróleo e mitigar impactos ambientais. Nesse contexto, as biorrefinarias são fundamentais como sistemas de conversão de recursos, onde várias tecnologias são empregadas para separar os recursos de biomassa em seus blocos de construção (carboidratos, proteínas, triglicérides e outros), que podem então ser convertidos em biocombustíveis e outros produtos de elevado valor agregado (COMA et al., 2017).

Em geral, esse sistema depende principalmente da biomassa vegetal, o que impacta negativamente a alimentação humana devido à competição pelas culturas alimentícias. Por isso, têm-se buscado cada vez mais a mudança das matérias-primas de primeira para segunda geração, como material orgânico que sobra da destinação primária das plantas (por exemplo, palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar), subproduto derivado de biomassa para o qual a oferta excede muito a demanda (por exemplo, glicerol de biodiesel) e águas residuárias em geral. Assim, os resíduos passam a ser vistos como oportunidade econômica para a produção de bioprodutos valiosos nas biorrefinarias (Coma et al., 2017; Chandra et al., 2018).

Para muitos resíduos, o digestor anaeróbio é o coração da biorrefinaria e outras tecnologias são adicionadas a jusante para produzir múltiplos produtos que podem reembolsar os custos de capital e operação com a receita. Dessa forma, existe a remoção eficaz de compostos orgânicos com a subsequente produção intensiva de compostos de interesse, como ácido láctico, etanol de alta qualidade, metano, ácidos carboxílicos (AC), hidrogênio, biofertilizantes, entre outros (CHANDRA et al., 2018). Neste trabalho, o foco será a plataforma carboxílica a partir de águas residuárias agroindustriais. Para fins de comparação, as plataformas de metano e hidrogênio serão também analisadas, porém em menor nível de detalhes.

Os ácidos carboxílicos (AC) podem ser classificados em ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCC – 2 a 5 carbonos) e de cadeia média (ACCM – 6 a 12 carbonos) (GROOTSCHOLTEN et al., 2014). Ambos os grupos possuem diversas aplicações industriais, como em vernizes, perfumes, desinfetantes, plastificantes, tensoativos, auxiliares têxteis, produtos farmacêuticos, produtos alimentícios, entre outros (ABDELRAHMAN; TASHIRO; SONOMOTO, 2013; LIU et al., 2013b).

Entretanto, os ACCM possuem aplicação industrial mais ampla, sendo utilizados também na produção de corantes e lubrificantes de borracha (ANGENENT et al., 2016). Além disso, vale-se ressaltar que sua produção é geralmente mais difícil do que a dos ACCC. Por isso, o valor do AC tende a aumentar de acordo com o aumento do número de carbonos. Entre os ACCM, o ácido caproico (C6) tem sido um dos mais estudados devido sua aplicação como precursor de biocombustível com base biológica, aromatizante e suplemento em ração para suínos e aves para controle de doenças entéricas (DAMS et al., 2018).

As aplicações industriais dos AC de 2 a 6 carbonos, estimativa de produção e valor de mercado, bem como seu sistema de produção e principais produtores, estão resumidos na **Tabela 5.1**.

**Tabela 5.1 – Principais informações dos ácidos carboxílicos (C2 – C6).**

Ácido Carboxílico	Aplicações Industriais/Produtos	Sistema de Produção e Principais Fabricantes	Referências
<b>Ácido acético</b> (ácido etanoico) $C_2H_4O_2 - C_2$ PE = $1,7 \cdot 10^7 - 1,8 \cdot 10^7$ VM = 376 - 764	Acetato de vinila ( $150 \text{ g C}_2 \text{ kg}^{-1}$ ), anidrido acético (filtro de cigarro - $2,5 \text{ kg C}_2 \text{ kg}^{-1}$ ), ácido tereftálico (fibra sintética e têxtil, tintas; éster de acetato; vinagre - $50\text{-}150 \text{ mL C}_2 \text{ L}^{-1}$ ); filmes antimicrobianos à base de quitosana ( $0,5 \text{ L C}_2 \text{ kg}^{-1}$ ) solventes; aromatizante; plástico; aditivo alimentar; fármacos; agrotóxicos.	Oxidação em fase líquida e em fase gasosa de gases de petróleo, oxidação de acetaldeído, reação de metanol e monóxido de carbono ou oxidação fermentativa do etanol. Fabricantes: <i>BP, Corporação Celanese, Daicel Corporation, Eastman Chemical Company, Lyondellbasell Industries Holdings, SABIC.</i>	Atasoy et al. (2018), Bastidas-Oyanedel et al. (2015), Bhatia and Yang (2017), Du et al. (2015), Moscoviz et al. (2018), Murali et al. (2017), Nayak and Pal (2013), Robert A. Lewis (2016), Technavio (2018)
<b>Ácido propiônico</b> (ácido propanoico) $C_3H_6O_2 - C_3$ PE = $4,7 \cdot 10^5$ VM = 1.425 - 1.573	Conservantes (indústrias de alimentação humana e animal, setor agrícola - culturas de milho, trigo, cevada e sorgo); panificação e produtos lácteos; propionato de acetato de celulose; fibra celulósica sintética; herbicidas; perfumes; fármacos; antifúngica; ésteres de ácido propiônico; ração animal; vitamina E.	Síntese petroquímica a partir de etileno, CO e vapor (processo Reppe) ou de etanol e CO (processo de Larson); subproduto de fabricação de ácido acético; processos químicos, como oxidação de propanol ou propanal e hidrólise de ésteres; e métodos biotecnológicos. Fabricantes: <i>BASF, The Dow Chemical Company, Eastman Chemical Company, Perstorp.</i>	Ahmadi et al. (2017), Bastidas-Oyanedel et al. (2015), Du et al. (2015), Leatherhead Food Research (2014), Moscoviz et al. (2018), Technavio (2017), Wallenius et al. (2015)
<b>Ácido butírico</b> (ácido butanoico) $C_4H_8O_2 - C_4$ PE = $1,1 \cdot 10^5$ VM = 1.904 - 2.383	Fármacos, plásticos de acetato-butilato de celulose poli-3-hidroxibutirato (PHB), medicina, antibacteriano, bioplásticos, ésteres de ácido butírico (butirato de metila, etila e amila - aditivos alimentares e formulação de perfumes, devido seus aromas e sabores agradáveis), combustíveis (butanol).	Síntese do oxo: propileno é oxidado a butiraldeído, que é convertido a ácido butírico por exemplo através da reação de oxidação catalisada por $H_2O_2$ . Anidrido maleico, butano, but-2-enoico e butanol podem ser usados em vez do butiraldeído. Produção semiquímica: extração da manteiga (2-4% de $C_4$ ). Fabricantes: <i>BASF, Blue Marble Biomaterials, Eastman, Thermo Fisher, OXEA, Perstorp.</i>	Atasoy et al. (2018), Bastidas-Oyanedel et al. (2015), BRAR et al. (2016), Du et al. (2015), Markets and Markets (2018), Moscoviz et al. (2018), Technavio (2016)
<b>Ácido valérico</b> (ácido pentanoico) $C_5H_{10}O_2 - C_5$ PE = $75^*$ VM = $2,8 \cdot 10^6$	Aromas e perfumes, produtos químicos agrícolas (pesticidas), produtos farmacêuticos, ésteres (lubrificantes do tipo éster, plastificantes e estabilizadores de vinil, valerato de etila e valerato de pentila - aditivos alimentares).	Processo oxo: butileno reage com gás de síntese ( $CO$ e $H_2$ ) na presença de um catalisador, produzindo valeraldeído, que é oxidado à ácido valérico. Fabricantes: <i>The Dow Chemical Company, Perstorp Orgnr, Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd., Sigma Aldrich, Central Drug House, The good scents Company, Merck KGaA, LKT Laboratories, Neuchatel Chemie Specialties.</i>	Persistence Market Research (2019), The Dow Chemical Company (2014), Zauba Technologies PVT LTD (2018)
<b>Ácido caproico</b> (ácido hexanoico) $C_6H_{12}O_2 - C_6$ PE = $2,5 \cdot 10^4$ VM = 2.000 - 3.000	Produtos farmacêuticos, surfactantes (têxteis, sabões e detergentes, cuidados pessoais e cosméticos) fungicidas, aditivo alimentar humano e animal, antimicrobiano, promotor de crescimento, lubrificantes (sintéticos e de refrigeração por fluidos para usinagem de metais resistentes ao fogo), fragrâncias, aditivos de tintas, biocombustível (decano).	Fermentação bruta do $C_4$ ou da destilação fraccionada de ácidos graxos naturais. A partir de culturas alimentares como palma e coco (baixo teor nesses óleos - menos de 1%). Sua produção sintética não está bem estabelecida. Fabricantes: <i>P &amp; G Chemicals, Emery Oleochemicals, KLK OLEO, Ecogreen Oleochemicals, Pacific Oleochemicals Sdn Bhd, Oleon NV, Ecogreen Oleochemicals, Timur OleoChemicals e Mosselman S.A.</i>	Bastidas-Oyanedel et al. (2015), Cavalcante et al. (2017), Chen et al. (2017), Future Market Insights (2019), Moscoviz et al. (2018)

Fonte: Da Autora (2020).

Nota: PE = Produção estimada para 2020 (ton), \*2014; VM = Valor de mercado ( $\$ \text{ ton}^{-1}$ ).

Como muitos desses ácidos possuem ação antimicrobiana e são utilizados como conservantes, o aumento da demanda por alimentos processados e da procura por ração animal de alta qualidade são fatores que impulsionam a produção dessas commodities (DU; LIU; CHEN, 2015; TECHNAVIO, 2018).

Em geral, os AC são produzidos sinteticamente a partir de derivados petroquímicos e biologicamente através do processo de fermentação da digestão anaeróbia. Cerca de 90% dessa demanda de mercado de AC é fornecida por métodos de produção baseados em petróleo. Entretanto, devido aos problemas relacionados aos recursos petrolíferos, como risco de escassez, elevados preços e graves impactos ambientais, a produção biológica de AC a partir de recursos renováveis e de baixo custo, como resíduos orgânicos das atividades agroindustriais, tem atenção crescente (ATASOY et al., 2018; DU; LIU; CHEN, 2015).

Além disso, a produção de AC de base biológica é importante para fins de alimentação humana e animal, pois o produto não é considerado ingrediente prejudicial ou tóxico pela Organização Mundial da Saúde (OMS), diferente do que ocorre quando a produção é química (PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2019). Por outro lado, para que os métodos biológicos sejam economicamente viáveis, o custo de fabricação e a eficiência dos sistemas precisam ser melhorados (ATASOY et al., 2018).

Os fornecedores de matérias-primas para a fermentação, em geral, são dos setores de açúcar fermentado ou amido (TECHNAVIO, 2016). Vale ressaltar que o uso de açúcares prontamente comestíveis, como beterraba, cana-de-açúcar e milho, para produção de commodities químicas compete com a produção de alimentos e suscita debates sociais. Nesse contexto, a produção de AC e outros compostos de interesse a partir de resíduos agrícolas, coprodutos de processos industriais e águas residuárias agroindustriais (ARA), tem ganhado destaque, pois o uso desses substratos apresenta menor custo de produção e não compete com o setor alimentício (MOSCOVIZ et al., 2018).

No processo de fermentação que ocorre nas ETEs anaeróbias tradicionais, os ACCC são formados naturalmente na etapa de acidogênese e, em seguida, são convertidos a metano como produto final. Entretanto, têm se mostrado mais vantajoso inibir a produção de metano e focar na obtenção de compostos intermediários, como hidrogênio (H<sub>2</sub>), álcoois e AC.

O metano é utilizado em várias indústrias como a automotiva, química, elétrica e aeroespacial, devido a suas aplicações como combustível, gás natural, gás



natural liquefeito, combustível de foguetes de metano líquido e matéria-prima em indústrias químicas. Por outro lado, o H<sub>2</sub> tem uma variedade de aplicações, por exemplo no refinamento de petróleo, processamento de metal, indústria de vidro, gorduras e óleos comestíveis, energia e outras.

Em geral, o valor agregado dos ACCC (400-2500 USD ton<sup>-1</sup>) é superior ao do metano (200-600 USD ton<sup>-1</sup>) e do hidrogênio (600-1.800 USD ton<sup>-1</sup>), porém inferior ao preço de mercado dos ACCM (2000-2500 USD ton<sup>-1</sup>) (BASTIDAS-OYANEDEL et al., 2015; BHATIA; YANG, 2017; MOSCOVIZ et al., 2018; ZACHAROF; LOVITT, 2013). Por isso, sob o ponto de vista econômico normalmente é mais vantajoso investir na produção biológica de AC por meio de fermentação acidogênica do que na obtenção de metano a partir da digestão anaeróbia convencional.

Nesse contexto, o presente capítulo tem como objetivo analisar as potencialidades da recuperação biotecnológica de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos de águas residuárias agroindustriais. Portanto, mecanismos e parâmetros operacionais da digestão anaeróbia, por serem amplamente cobertos na literatura, não serão aqui abordados.

## **5.2 Águas Residuárias do Sistema Agroindustrial**

O agronegócio é entendido como a soma de quatro segmentos: insumos para a agropecuária, produção agropecuária básica, agroindústria e agrosserviços. Este trabalho focará na geração de águas residuárias oriundas da agroindústria, pois é a etapa que gera efluentes de maior potencial poluidor em termos quantitativo e qualitativo.

A agroindústria corresponde a mais de 50% do valor agregado da manufatura em países de baixa renda e a 30% em países de renda média (FAO, 2017). No Brasil, um dos principais envolvidos no agronegócio mundial, por exemplo, cerca de 21,6% do Produto Interno Bruto (PIB) em 2017 foi oriundo do agronegócio, com crescimento de 2,7% da agroindústria (CEPEA, 2018).

Então, frente ao contínuo crescimento da agroindústria, grandes quantidades de águas residuárias são geradas nos processos de transformação da matéria-prima, ocasionando muitas vezes diversos impactos ambientais, muitos de elevada magnitude (CHENG; NGO; GUO, 2019; PEREIRA et al., 2014).

Portanto, é importante conhecer as características das ARA, a fim de identificar suas potencialidades para não apenas solucionar os problemas ambientais

causados por sua disposição inadequada como também agregar valor econômico a esses resíduos.

Dentre as atividades agroindustriais de maior potencial poluidor pode-se citar abatedouros bovino e suíno, beneficiamento do café, produção de celulose e papel, cerveja, leite e derivados, etanol (geração de vinhaça) e biodiesel (geração de glicerol residual). A **Tabela 5.2** resume as características das AR oriundas destas agroindústrias, bem como a quantidade produzida e a faixa de concentração de poluentes nas mesmas.

Tabela 5.2 – Atividades agroindustriais importantes e sua geração de poluentes.

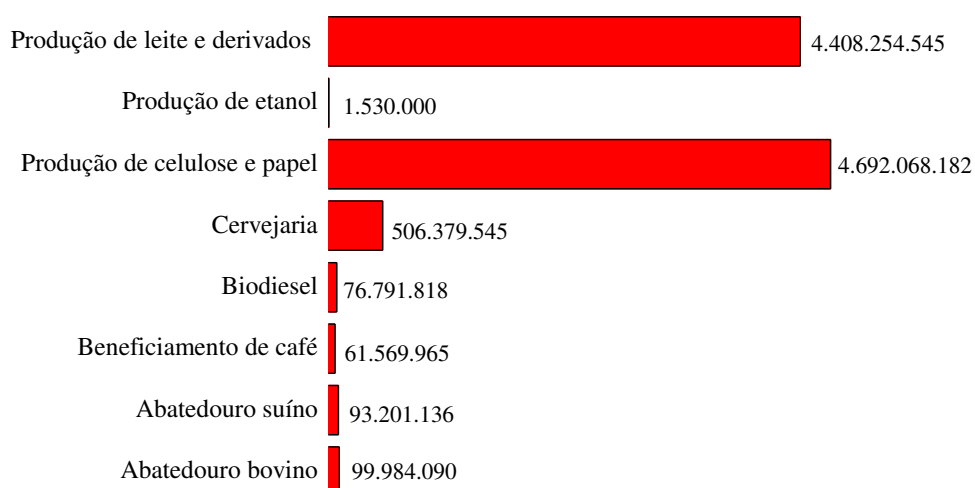
Atividade (Tipologia de AR)	Descrição da AR	Produção anual da atividade	Produção da AR	Concentração de poluentes na AR (mg L <sup>-1</sup> )	Produção anual de poluentes (ton DQO)	Contribuição do BR na atividade (%)	Referências
<b>Abatedouro bovino (AR de abatedouro bovino)</b>	Contaminação principal: sangue e muco estomacal e intestinal. Distribuição da produção da ARB: 36% sala de matança, 40% demais dependências (bucharia, triparia, sebo etc.), 24% anexos externos (pátios e currais).	3,0.10 <sup>8</sup> bovinos abatidos	0,7 – 3,0.10 <sup>3</sup> L de AR / bovino abatido	<b>DBO</b> 420 – 5770 <b>DQO</b> 500 – 15.900 <b>N</b> 50 – 1.300 <b>P</b> 9 – 200	1,7.10 <sup>6</sup> 4,4.10 <sup>6</sup> 3,6.10 <sup>5</sup> 5,6.10 <sup>4</sup>	10,3	Banks and Wang (2006), Beux et al. (2007), Bustillo-Lecompte and Mehrvar (2015), Fia et al. (2015), IBGE (2019), Pereira et al. (2016), Scarassati et al. (2003), Wang et al. (2018a, 2018b)
<b>Abatedouro suíno (AR de abatedouro suíno)</b>	Distribuição da produção da ARS: 25% na sala de matança, 33% nas demais dependências, 42% nos anexos externos.	1,5.10 <sup>9</sup> suínos abatidos	160 – 541 L de AR / suíno abatido	<b>DBO</b> 1.500 – 8.700 <b>DQO</b> 3.000 – 30.000 <b>N</b> 600 – 6.000 <b>P</b> 100 – 1.400	2,3.10 <sup>6</sup> 4,1.10 <sup>6</sup> 1,5.10 <sup>6</sup> 3,4.10 <sup>5</sup>	2,9	Banks and Wang (2006), Cheng et al. (2018), Ding et al. (2017), FAOSTAT (2017), Islam et al. (2011), Scarassati et al. (2003), Suto et al. (2017), Valmir Dartora and Carlos C. Perdomo (1998), Waki et al. (2018)
<b>Beneficiamento de café (AR do processamento de grãos de café)</b>	As altas concentrações de poluentes resultam do processo de despojar a carne do fruto (mesocarpo quando descascado) e mucilagem.	1,0.10 <sup>10</sup> kg de café	8,3L de AR / kg de café	<b>DBO</b> 457 – 37.600 <b>DQO</b> 812 – 64.467 <b>N</b> 19 – 71 <b>P</b> 60 – 186	1,6.10 <sup>6</sup> 2,7.10 <sup>6</sup> 3,7.10 <sup>3</sup> 1,0.10 <sup>4</sup>	38,0	Campos et al. (2014), Chanakya and De Alwis (2004), da Silva et al. (2011), Fia et al. (2010), International Coffee Organization (2019), Novita (2016), Rattan et al. (2015)
<b>Produção de celulose e papel (AR do processamento de celulose e papel)</b>	A AR varia com a matéria-prima e com a etapa de fabricação. O efluente do processo de polpação (licor negro) é rico em lignina, o do branqueamento (maior volume e carga poluente) é rico em compostos tóxicos.	4,0.10 <sup>11</sup> kg de papel	5 – 100L / kg de papel	<b>DBO</b> 26 – 13.088 <b>DQO</b> 426 – 115.000 <b>N</b> 2 – 350 <b>P</b> 1 – 36	1,3.10 <sup>6</sup> 5,4.10 <sup>6</sup> 5,8.10 <sup>4</sup> 4,4.10 <sup>3</sup>	2,5	Kamali et al. (2016), Pokhrel and Viraraghavan (2004), STATISTA (2019), Toczyłowska-Mamińska (2017)

Atividade (Tipologia de AR)	Descrição da AR	Produção anual da atividade	Produção da AR	Concentração de poluentes na AR (mg L <sup>-1</sup> )	Produção anual de poluentes (ton DQO)	Contribuição do BR na atividade (%)	Referências
<b>Produção de leite e derivados (AR do processamento de leite e derivados)</b>	Resulta principalmente da limpeza de linhas de transporte e equipamentos entre ciclos de produção, e de caminhões-tanque, lavagem de silos de leite e mau funcionamento de equipamentos ou erros de operação.	8,0.10 <sup>11</sup> L de leite	0,2 – 10 L de AR / L de leite	<b>DBO</b> 40 – 48.000 <b>DQO</b> 80 – 95000 <b>N</b> 14 – 380 <b>P</b> 9 – 280	9,8.10 <sup>7</sup> 1,9.10 <sup>8</sup> 8,0.10 <sup>5</sup> 5,9.10 <sup>5</sup>	4,4	Daneshvar et al. (2019), Elangovan and Sekar (2012), Embrapa Gado de Leite (2018), Lu et al. (2016), Silva et al. (2019)
<b>Cervejeira (AR da produção de cerveja)</b>	Distribuição da produção da ARS por setor: 38% na embalagem, 25% na produção, 20% nas utilidades e 17% nas adegas.	2,0.10 <sup>11</sup> L de cerveja	3 – 10 L de AR / L de cerveja	<b>DBO</b> 429 – 3.600 <b>DQO</b> 1.778 – 32.500 <b>N</b> 25 – 450 <b>P</b> 0,5 – 220	2,6.10 <sup>6</sup> 2,2.10 <sup>7</sup> 3,1.10 <sup>5</sup> 1,4.10 <sup>5</sup>	6,5	Arantes et al. (2017), Bakare et al. (2017), Barth-Haas Group (2017), Herrmann and Janke (2001), Mathuriya and Sharma (2009), Mendes et al. (2005), Simate et al. (2011)
<b>Produção de etanol (Vinhaça)</b>	É derivada da etapa de destilação de etanol e dependem das matérias-primas e produtos químicos usados no processo de produção de álcool.	1,1.10 <sup>8</sup> L de etanol	9 – 15 L de AR / L de etanol	<b>DBO</b> 6.000 – 96.000 <b>DQO</b> 8.200 – 134.000 <b>N</b> 200 – 4.200 <b>P</b> 4 – 3.003	6,7.10 <sup>4</sup> 9,4.10 <sup>4</sup> 2,9.10 <sup>3</sup> 2,0.10 <sup>3</sup>	27,3	Chowdhary et al. (2017), España-Gamboa et al. (2017), Hoarau et al. (2018), Lappa et al. (2015), Moraes et al. (2015), RFA (2019).
<b>Produção de biodiesel (Glicerol residual)</b>	Subproduto da reação de transesterificação de óleos para produção de biodiesel.	3,7.10 <sup>10</sup> L de biodiesel	0,08 L de glicerol / L de biodiesel*	<b>DBO</b> 900.000 – 1.200.000 <b>DQO</b> 1.023.000 – 1.900.000 <b>N</b> 0 – 500 <b>P</b> 53	3,1.10 <sup>6</sup> 3,4.10 <sup>6</sup> 7,4.10 <sup>2</sup> 1,6.10 <sup>2</sup>	11,6	ANP (2018), Dams et al. (2018), OECD/FAO (2016), Oliveira et al. (2015), Pan et al. (2019), Pereira et al. (2017), Sittijunda and Reungsang (2012), Xie et al. (2011), Yazdani and Gonzalez (2007)

Fonte: Da Autora (2020).

Em relação ao volume de AR produzida, as agroindústrias mais preocupantes são as de celulose e papel, e de leite e derivados. Quanto à presença de nutrientes, as AR de abatedouro suíno e de produção de etanol são as principais. Em termos de matéria orgânica, expressa como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), as AR de biodiesel e etanol apresentam maiores concentrações, porém com menores cargas poluidoras e com menor relação DQO/DBO, esta última indicando maior facilidade de biodegradação.

As ARA de celulose e papel, e de leite e derivados, são as que apresentam maior carga orgânica poluidora bruta, sendo a carga orgânica equivalente da ARA de celulose e papel cerca de 4,7 bilhões de pessoas, considerando a taxa de equivalente populacional de 44 kg DQO habitante<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> para efluente doméstico (NOWAK; ENDERLE; VARBANOV, 2015). Em outras palavras, este único efluente tem o mesmo potencial poluidor que 60% da população mundial. Os dados de equivalente populacional das demais ARA estão apresentados na **Figura 5.1**.



**Figura 5.1** – Equivalente populacional com base na DQO das águas residuárias agroindustriais.

Fonte: Da Autora (2020).

### 5.3 Obtenção de Metano, Hidrogênio e Ácidos Carboxílicos Via Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia tradicional é dividida em quatro etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), onde o substrato complexo é transformado em metano. Entretanto, quando o foco é produção de compostos intermediários, como hidrogênio e AC, a metanogênese deve ser inibida.

### ***4.3.1 Rota da Metanização***

A produção de biometano a partir da digestão anaeróbia de fato é uma estratégia atraente para atender à necessidade crescente de fontes de energias renováveis e para reduzir emissões de gases de efeito estufa (DOLLHOFER et al., 2018).

A Europa é o maior produtor mundial de biometano, produzindo cerca de 1.362 milhões de m<sup>3</sup> em 2015 e na União Europeia haviam 16.606 usinas de biogás com capacidade total de eletricidade ultrapassando 10.100 MW, ou seja, 67% da capacidade global de biogás em 2015 (SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018).

A quantidade de biogás produzida em sistemas anaeróbios varia de acordo diversos fatores, tipo de água residuária ou matérias-primas, tecnologia de pré-tratamento (quando presente), temperatura, tipo de reator, entre outros. Em termos qualitativo, contém normalmente entre 40-75% de metano (gás natural apresenta 87-97% de metano), muitas vezes sendo necessário purificá-lo para utilizá-lo como fonte de bioenergia na produção de eletricidade, geração de calor e vapor em residências e indústrias, injeção na rede de gás natural e combustível veicular (KADAM; PANWAR, 2017).

As tecnologias utilizadas comercialmente para purificação de biogás são adsorção por oscilação de pressão, lavagem com água a alta pressão, lavagem com solvente orgânico, depuração de aminas, separação por membrana e separação criogênica. Esta é a etapa mais cara do processo global, portanto para uma escolha adequada é importante considerar a eficiência e a economia de uma aplicação específica. Mais informações acerca deste assunto podem ser encontradas na revisão de Ullah Khan et al. (2017).

### ***4.3.2 Rota da Produção de Hidrogênio***

Embora o metano seja considerado o principal produto da DA, o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), que é um produto intermediário desse processo, tem um valor agregado maior. Contudo, o H<sub>2</sub> produzido em digestores anaeróbios tradicionais é rapidamente consumido pelas arqueias metanogênicas e bactérias homoacetogênicas. Assim, quando o foco é a produção de biohidrogênio, devem-se buscar formas de eliminação ou supressão dos microrganismos consumidores de hidrogênio. Ademais, deve-se ter controle sobre a pressão parcial de hidrogênio nos sistemas anaeróbios, haja vista que elevados valores causam distúrbios operacionais nos próprios microrganismos produtores

de hidrogênio, como bactérias acidogênicas e acetogênicas, ou mesmo nas bactérias hidrolíticas, impactando negativamente todo o processo.

O  $H_2$  pode ser formado em diferentes rotas metabólicas, as quais dependendo do tipo de inóculo, substrato e condições operacionais, podem levar a diferentes tipos de rendimentos e subseqüentes pressões parciais de hidrogênio (ARANTES et al., 2017). Presume-se que a produção relativa de ácidos carboxílicos dependa do potencial redox ou equivalente da razão  $[NADH]/[NAD^+]$ . Essa relação é feita em função da pressão parcial do hidrogênio na fase gasosa. Considerando que as bactérias acidogênicas seguem a via metabólica glicolítica, o fator que regula as quantidades relativas de geração de AC é o potencial redox da fase líquida, ou equivalentemente da razão  $[NADH]/[NAD^+]$  dentro da massa bacteriana. Além das bactérias acidogênicas, a pressão parcial de hidrogênio também influencia a taxa de crescimento acetogênico, pois altos valores inibem (termodinamicamente) a geração de ácidos propiônico e butírico (LYBERATOS; SKIADAS, 1999). A alta pressão parcial de hidrogênio favorece a formação de produtos de fermentação reduzida, particularmente propionato e AC maiores. O propionato é degradado apenas a uma pressão parcial de hidrogênio abaixo de 10 Pa. A produção de hidrogênio é cinética e termodinamicamente menos favorecida quando a pressão parcial de hidrogênio superior a 60-100 Pa (RUGGERI; TOMMASI; SANFILIPPO, 2015).

Mesmo em reatores hidrogenogênicos, a produção de biohidrogênio é acompanhada da produção de  $CO_2$ . Se o biogás não for diluído, as proporções encontradas variam geralmente de 30 a 60% para  $H_2$  e de 40 a 70% para  $CO_2$ , com possíveis traços de  $CH_4$  e/ou  $H_2S$ . Então, é feito o uso de tecnologias para separação de hidrogênio, por exemplo, processo adsorção por oscilação de pressão e tecnologia de permeação de membrana, sendo o primeiro mais utilizado. Embora a etapa de separação de biohidrogênio não seja um obstáculo tecnológico, continua sendo uma das etapas mais caras do processo global. Mais informações sobre a rota metabólica de produção de hidrogênio e sua extração podem ser obtidas na revisão de Moscoviz et al. (2018).

#### ***4.3.3 Rota da Plataforma Carboxílica***

Concomitantemente à produção de  $H_2$ , têm-se a formação de ácidos carboxílicos (AC), produtos também oriundos da etapa de fermentação acidogênica da digestão anaeróbia que têm ganhado bastante destaque devido seu elevado valor agregado. A plataforma carboxílica exige também a eliminação ou supressão dos

microrganismos que transformam os AC em produtos finais como metano ou sulfato. Vários tipos de pré-tratamento vêm sendo investigados para essa finalidade como o térmico, termoquímico, químico, enzimático etc. Um outro desafio é se entender melhor o processo de maneira a produzir um AC específico, em um ambiente de competição para a formação de outros AC de menor valor agregado, assim como de outros subprodutos como 1,3-propanodiol, apesar também de uma ampla possibilidade de uso com a sua extração e subsequente recuperação. As diferentes rotas metabólicas de acidogênese podem ser encontradas na revisão de Zhou, Yan, Wong, & Zhang (2018).

A produção de ACCM requer a presença de um material orgânico mais reduzido que forneça elétrons para a bioconversão de ACCC em ACCM através do Processo Biológico de Alongamento de Cadeia Carboxílica (PACC) (GROOTSCHOLTEN et al., 2013a). Quanto maior o tamanho da cadeia carbônica, mais fácil é a separação, assim como maior é o valor agregado que pode ser obtido com o produto recuperado.

Sabe-se que a fermentação de AC é usualmente inibida pelos produtos produzidos no processo, por isso, a recuperação de AC in situ durante a fermentação irá reduzir os efeitos inibidores, resultando em maior produtividade. O desenvolvimento e a otimização de processos de separação de produtos in situ podem melhorar a qualidade do produto produzido a partir das biorrefinarias e, ao mesmo tempo, reduzir custos, visto que tais processos representam 30-50% dos custos totais de obtenção de AC por via biológica (MURALI; SRINIVAS; AHRING, 2017).

Então, para que os AC possam ser utilizados como matéria prima em processos industriais, o processo a jusante à DA envolve as seguintes etapas: remoção de partículas grandes na clarificação; remoção do produto da solução aquosa a granel contendo as principais impurezas na recuperação primária, através de métodos de separação conhecidos, como extração líquido-líquido, ultrafiltração, osmose reversa, eletro-diálise, destilação direta, extração de membranas líquidas, troca aniônica, precipitação e adsorção, sendo mais utilizados os processos de adsorção e extração; substituição do cátion de um carboxilato por  $H^+$  para produzir ácido carboxílico na acidificação; concentração / purificação, com remoção do solvente a granel ou captura do ácido carboxílico e separação dos AC (VIDRA; NÉMETH, 2018). Mais detalhes sobre os métodos de separação de AC podem ser obtidos na revisão de ATASOY et al. (2018).



#### 5.4 O Mercado das Biorrefinarias Aplicado a Resíduos Agroindustriais

O uso de ARA para a prospecção de insumos químicos em processos anaeróbios é uma estratégia economicamente atraente que pode mitigar os impactos ambientais ocasionados pela disposição inadequada desses resíduos e reduzir a dependência do setor petroquímico (RAMIÓ-PUJOL et al., 2015).

A **Tabela 5.3** apresenta os rendimentos de produção mássica de ácidos carboxílicos, hidrogênio e metano obtidos em diversos trabalhos de digestão anaeróbia.

Em geral, os estudos relatam a produção de AC de 2 a 6 átomos de carbono, com exceção de Chookaew et al. (2015) que obtiveram 0,5 mg C7 g DQOapl<sup>-1</sup> e Dams et al. (2018), 312,7 mg C8 g DQOapl<sup>-1</sup>. Isso ocorre porque o processo de alongamento de cadeia torna-se mais difícil para cadeias carboxílicas maiores.

As AR que obtiveram maior rendimento de produção mássica de AC foram as de suinocultura e glicerol residual, possivelmente porque estas águas residuárias são ricas em proteínas e lipídios, principais responsáveis pela formação de AC (WANG; JENA; DAS, 2018). O glicerol residual também foi a AR que gerou maior produção de metano. Já a produção de H<sub>2</sub> foi maior ao utilizar AR de celulose e papel.

**Tabela 5.3** – Produção biológica de ácidos carboxílicos, hidrogênio e metano a partir da digestão anaeróbia de águas residuárias agroindustriais.

Água Residuária (AR)	C2	C3	C4	C5	C6	AC	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Referências
	(mg bioprodutos/ g DQOaplicada)*								
<b>AR Abatedouro bovino</b>	-	-	-	-	-	-	-	137,1	Wang et al. (2018)
	-	-	-	-	-	-	-	259,2	Jensen et al. (2015)
	112,1	29,1	15,7	-	-	156,9	-	213,7	Palatsi et al. (2011)
<b>AR Abatedouro suíno</b>	43,5	52,9	4,7	11,8	1,2	114,1	-	11,3	Molinuevo-Salces; Riaño; Vanotti (2018)
	692,0	632,0	-	-	-	1324,0	-	-	Bayr et al. (2012)
	36,3	38,2	71,9	-	-	146,4	8,0	24,5	Li et al. (2010)
<b>AR Beneficiamento de café</b>	103,6	64,7	146,5	104,2	96,5	515,5	13,7	-	Jung; Kim; Shin (2010)
	25,2	3,9	34,0	2,5	1,5	67,1	1,2	45,9	Novita (2016)
	122,1	73,2	88,4	-	114,2	397,9	27,0	213,2	Jung et al. (2012)
<b>AR Celulose e papel</b>	165,4	104,0	132,4	71,1	-	472,9	-	-	Tamis et al. (2018)
	82,4	26,1	22,9	-	-	131,4	-	195,7	Yilmaz; Yuceer; asibuyuk (2008)
	-	-	-	-	-	-	-	349,1	Meyer; Edwards (2014)
	-	-	-	-	-	-	21,1	-	Lakshmidevi; Muthukumar (2010)
	-	-	-	-	-	-	356,8	-	Xiao et al. (2017)
	-	-	-	-	-	-	-	178,4	Kamali; Khodaparast (2015)
<b>AR Leite e derivados</b>	-	-	-	-	-	-	5,2	289,3	Jürgensen et al. (2018)
	-	-	-	-	-	-	9,4	124,6	Kothari et al. (2017)
	102,8	3,9	7,5	-	3,4	117,6	60,2	238,8	Silva et al. (2019)
	133,0	41,0	54,5	23,5	13,0	265,0	41,6	78,7	Yu; Fang (2001)
	131,8	62	64	22	11	290,8	-	6,6	Fang; Yu (2000)
<b>AR Cervejaria</b>	-	-	-	-	-	-	-	301,8	Herrmann; Janke (2001)
	335,0	72,0	45,7	18,8	8,8	480,3	13,5	250,0	Arantes et al. (2017)

Água Residuária (AR)	C2	C3	C4	C5	C6	AC	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Referências
	(mg bioprodutos/ g DQOaplicada)*								
<b>AR Etanol (vinhaça)</b>	200,7	525,4	96,9	-	-	823,0	11,5	-	Santos et al. (2014)
	55,2	33,1	80,1	16,6	16,6	201,6	1,4	-	Ferraz Júnior et al. (2014)
	254,6	140,3	24,0	12,0	-	430,9	-	153,5	Janke et al. (2016)
	198,1	35,1	678,4	-	-	911,6	31	-	Sydney et al. (2014)
	-	-	-	-	-	-	-	208,8	Moraes et al. (2014)
	-	-	-	-	-	-	-	130,6	Ferraz Júnior et al. (2016)
<b>AR Biodiesel (glicerol residual)</b>	22,4	34,1	42,5	-	-	99,0	6,0	-	Reungsang; Sittijunda; O-Thong (2013)
	123,6	3,6	88,8	-	-	216,0	-	-	Forrest; Sierra; Holtzaple (2010)
	92,0	16,2	43,2	0,6	-	152,0	-	-	Forrest; Sierra; Holtzaple (2010)
	19,5	0,8	4,2	1,4	27,4	53,8	12,8	-	Chookaew; O-Thong; Prasertsan (2015)
	-	-	-	-	-	-	-	426,0	Baba et al. (2013)
	-	-	-	-	-	-	-	236,4	Vlassis et al. (2013)
	-	-	-	-	-	-	52,8	-	Liu et al. (2013a)
	-	-	-	-	-	-	93,0	-	Wu et al. (2013)
	578,6	-	22,7	7,4	-	638,2	-	-	Da Autora (2020)
	486,8	98,7	10,9	-	-	596,4	-	-	Da Autora (2020)
467,9	136,2	-	-	-	604,1	-	-	Da Autora (2020)	
324,3	31,2	57,8	-	-	413,3	-	-	Da Autora (2020)	
<b>Trabalhos com foco em alongamento de cadeia carboxílica</b>									
<b>AR Leite e derivados</b>	101,8	-	51,0	-	90,4	243,2	-	-	Duber et al. (2018)
<b>AR Biodiesel (glicerol residual)</b>	116,2	-	8,2	-	10,6	135	-	-	Leng et al. (2017)
	38,2	90,9	420,0	-	698,2	1247,3	-	-	Dams et al. (2018)
	-	74,5	94,5	-	694,5	1176,2	-	-	Dams et al. (2018)

Fonte: Da Autora (2020).

Nota: (\*) nem todos estes trabalhos apresentaram rendimento de produção de bioprodutos, então o mesmo foi calculado pela equação  $Y = [\text{bioproduto}] / \text{DQO}_{\text{aplicada}}$ , onde Y é o rendimento e a unidade de medida foi padronizada em mg bioprodutos / g DQO. (-) valores não apresentados ou não detectados.

A **Tabela 5.4** apresenta uma estimativa da agregação de valor econômico anual bruto no mundo para as ARA apresentadas, ao utilizá-las como fonte de carbono na produção de compostos de interesse, como CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, e AC com e sem alongamento de cadeia. Pode-se observar que a produção desses bioprodutos é bastante rentável, variando de acordo com o volume de ARA gerado, rendimento de produção do composto de interesse e seu valor de mercado.

**Tabela 5.4** – Valor agregado bruto com a recuperação de ácidos carboxílicos, hidrogênio e metano de águas residuárias agroindustriais com o uso de processos anaeróbios.

Água Residuária	*Valor agregado bruto com a recuperação (\$·ano <sup>-1</sup> )			
	AC Sem alongamento	AC Com alongamento	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>Abatedouro bovino</b>	6,2.10 <sup>8</sup>	–	–	2,4.10 <sup>8</sup> - 4,6.10 <sup>8</sup>
<b>Abatedouro suíno</b>	6,2.10 <sup>8</sup> - 5,5.10 <sup>9</sup>	–	7,5.10 <sup>7</sup>	1,9.10 <sup>7</sup> - 4,0.10 <sup>7</sup>
<b>Beneficiamento de café</b>	2,8.10 <sup>8</sup> - 2,7.10 <sup>9</sup>	–	7,5.10 <sup>6</sup> - 1,7.10 <sup>8</sup>	5,0.10 <sup>7</sup> - 2,3.10 <sup>8</sup>
<b>Celulose e papel</b>	2,8.10 <sup>10</sup> - 1,5.10 <sup>11</sup>	–	1,0.10 <sup>10</sup> - 1,7.10 <sup>11</sup>	1,5.10 <sup>10</sup> - 2,9.10 <sup>10</sup>
<b>Leite e derivados</b>	1,7.10 <sup>10</sup> - 7,7.10 <sup>10</sup>	7,6.10 <sup>10</sup>	2,3.10 <sup>9</sup> - 2,7.10 <sup>10</sup>	5,1.10 <sup>8</sup> - 2,2.10 <sup>10</sup>
<b>Cervejaria</b>	1,1.10 <sup>10</sup>	–	6,9.10 <sup>8</sup>	2,2.10 <sup>9</sup> - 2,7.10 <sup>9</sup>
<b>Etanol (vinhaça)</b>	3,2.10 <sup>7</sup> - 1,5.10 <sup>8</sup>	–	3,0.10 <sup>5</sup> - 6,7.10 <sup>6</sup>	4,9.10 <sup>6</sup> - 7,8.10 <sup>6</sup>
<b>Biodiesel (glicerol residual)</b>	3,7.10 <sup>8</sup> - 9,0.10 <sup>8</sup>	3,2.10 <sup>8</sup> - 9,5.10 <sup>9</sup>	4,7.10 <sup>7</sup> - 7,2.10 <sup>8</sup>	3,2.10 <sup>8</sup> - 5,8.10 <sup>8</sup>

Fonte: Da Autora (2020).

Nota: (\*): Valor calculado através da equação  $V = \sum Y \times DQO \times Q \times \$$ , onde V é o valor agregado bruto, Y é o rendimento de produção do bioprodutos (Tabela 4.3), DQO é a DQO média da AR calculada a partir da Tabela 4.2, Q é a vazão de produção da AR (Tabela 4.2) e \$ é o preço comercial do bioprodutos (respectivamente 570, 1.499, 2.144, 2.280, 2.500, 2.300 e 400 \$ ton<sup>-1</sup>). (-) não foi possível calcular por falta de dados sobre o rendimento de produção do bioproduto.

Analisando esta tabela, pode-se inferir que a plataforma carboxílica é a mais vantajosa sob ponto de vista de valor agregado bruto. Para a AR de biodiesel, por exemplo, quando comparada à produção de hidrogênio, gera 8,8 bilhões de dólares a mais por ano. Isso ocorre principalmente porque as produtividades de hidrogênio são baixas e o valor de mercado dos AC é ligeiramente maior que do hidrogênio. Em relação ao metano, embora sua produtividade seja elevada, seu valor de mercado é bastante inferior ocasionando rendimento bruto de 8,9 bilhões a menos que a produção de AC.

Além disso, pode-se destacar que o valor agregado bruto máximo da produção de AC a partir de glicerol residual com alongamento de cadeia é 10 vezes maior do que o

da produção sem alongamento de cadeia. Isso deve-se ao fato de que o processo de alongamento forma ácidos de cadeia carboxílica maior e quanto maior a cadeia, maior o valor agregado. Ainda assim, há escassez de trabalhos nesta área, como pode ser observado na **Tabela 5.3**, onde apenas 3 das 38 pesquisas apresentadas estudaram o alongamento de cadeia na digestão anaeróbia dessas ARA.

Essa vantagem do alongamento de cadeia não fica tão evidente para a AR de leite e derivados porque o valor máximo com alongamento de Duber et al. (2018) não contabilizou os valores de C3 e C5 e os demais autores que estudaram esta ARA apresentaram também produções de C6 que mesmo em pequenas quantidades, pois o foco era produção de hidrogênio, contribuem para o aumento do valor agregado.

Embora a produção de AC mostre-se bastante promissora, sabe-se que a metanogênese é um processo mais simples e a purificação do metano ainda é mais barata que dos AC, pois a plataforma do metano já consolidada a mais tempo. Então, as informações apresentadas acima podem nortear a escolha da plataforma de aproveitamento dessas ARA, visto que a diferença de valor agregado bruto é bastante considerável, mas para uma melhor análise seria interessante comparar valores agregados líquidos e não brutos, pois os custos de obtenção de metano e AC são diferentes.

A revisão de Ullah Khan et al. (2017) apresenta os custos de biogas upgrading para diferentes tecnologias (0.12 – 0.40 €/Nm<sup>3</sup> of biogas) e o trabalho de Outram and Zhang (2018) apresenta uma análise econômica do custo da membrana e do extrator na recuperação de AC, porém faz-se necessário mais estudos que contabilizem os custos de outras tecnologias de recuperação dos AC e também de sua separação para aplicação individual dos ácidos, fornecendo informações do custo por massa de ácido purificado. Em relação à plataforma de hidrogênio, Kreutz et al. (2005) estimaram o custo de purificação da ordem de 1 \$ kg<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>.

Vale-se ressaltar também que os ácidos butírico e caproico apresentam-se como os AC mais vantajosos, devido a correlação de valor de mercado e rendimento de obtenção mássica. Dessa forma, estes dois ácidos são os principais focos das pesquisas de AC, visto que o ácido acético é formado mais facilmente e pode ser alongado para butírico e, em seguida, para caproico. As ARA que mais produziram C6 foram glicerol residual e AR do beneficiamento de café, que são as ARA que apresentaram baixa relação DQO/DBO (1,1 e 1,7 respectivamente) indicando maior facilidade de biodegradação, o que favorece os microrganismos acidogênicos (JAYAKRISHNAN; DEKA; DAS, 2019).

Em geral, sabe-se que uma alta DQO leva a altas produções de AC, mas ao mesmo tempo propicia problemas relacionados à inibição por excesso de substrato e, com isso, à variação do conteúdo e perfil de AC. A composição da ARA (carboidrato, lipídio e proteína) também influencia o conteúdo e perfil de AC (JAYAKRISHNAN; DEKA; DAS, 2019), entretanto, as condições operacionais adotadas no processo de digestão anaeróbia também são determinantes.

Embora os desafios da produção biológica de AC via digestão anaeróbia sejam bastante significativos, principalmente no que diz respeito a separação e purificação dos ácidos, duas empresas já iniciaram a produção de AC via digestão anaeróbia de resíduos, a *Earth Energy Renewables* (EER) e a *ChainCraft*.

A tecnologia da EER é um processo biológico/químico híbrido, onde digestores anaeróbios de cultura mista convertem naturalmente a biomassa em ácidos carboxílicos. Os AC são recuperados por meio de tecnologias próprias e patenteadas, para que possam então ser quimicamente convertidos em outros produtos desejados (EER, 2019). A empresa já testou cerca de trinta matérias-primas diferentes, dentre elas glicerol, resíduos alimentares, bagaço e melão da cana-de-açúcar, lodo de esgoto municipal, resíduos sólidos urbanos celulósicos e estrume de estrume de gado (GRANDA, 2017).

Os rendimentos de produção de ácidos carboxílicos (C2 a C8) reportados pela EER são da ordem de 0,65 ton de ácidos ton<sup>-1</sup> de substrato, com estimativa de custo de produção no máximo \$ 500,00 ton<sup>-1</sup> para uma planta de 90 ton d<sup>-1</sup>. Por outro lado, empresas convencionais como Celanese, BP, BASF, Eastman, OXEA e P&G Chemical, apresentavam custo variando de 400 a 2.500 \$ ton<sup>-1</sup> (GRANDA, 2015).

A *ChainCraft* também desenvolve tecnologias de fermentação de cultura mista para produzir produtos químicos/biológicos sustentáveis, explorando os diferentes mercados de ácidos carboxílicos (C4 a C8) e seus derivados em estreita cooperação com as principais empresas da indústria química, alimentícia e de rações (CHAINCRAFT, 2019).

O mercado de produção de AC via digestão anaeróbia ainda é pouco explorado, mas seu potencial de produção é amplo. Os países que lideram as atividades agroindustriais apresentadas neste trabalho são China, Estados Unidos da América (EUA) e Brasil (BARTH-HAAS GROUP, 2017; EMBRAPA, 2018; FAOSTAT, 2017; RFA, 2019; STATISTA, 2019). Dentre estes países, o Brasil é o que tem condições ambientais mais favoráveis ao tratamento anaeróbio e por isso tem um grande potencial de

implantação de biorrefinarias. Na **Tabela 5.3** encontra-se o percentual de contribuição do Brasil nas atividades agroindustriais trabalhadas no presente capítulo.

Visto que há bastante matéria-prima disponível (ARA) e rendimentos de produção de AC satisfatórios, fica clara a potencialidade do processo de produção biológica de AC a partir de águas residuárias agroindustriais e a necessidade de se investir em estudos que promovam a otimização deste processo, a fim de que o mesmo seja realizado em larga escala com viabilidade econômica. Entretanto, outras variáveis, como valor agregado bruto, consolidação das técnicas de produção e recuperação, escalas de produção e possibilidade de instalação em ambientes urbanos e rurais, devem ser avaliadas para adotar a melhor opção de plataforma de recuperação de recursos, conforme apresentado na **Tabela 5.5**.

**Tabela 5.5** – Comparação entre as plataformas de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos.

Plataforma	Metano	Hidrogênio	Ácidos Carboxílicos
Valor agregado bruto	+	++	+++
Consolidação da técnica de produção	+++	+	++
Consolidação da técnica de recuperação	+++	++	++
Uso para diferentes escalas de produção	+++	+	++
Instalação em meio urbano	+++	+++	+++
Instalação em meio rural	+++	+	+

Fonte: Da Autora (2020).

Nota: (+) (++) (+++).

## 5.5 Conclusão

Verificou-se que as ARA estudadas apresentam excelentes potenciais econômicos para a produção de metano, hidrogênio e ácidos carboxílicos. Entretanto, a plataforma de AC mostra-se mais vantajosa sob o ponto de vista econômico, principalmente quando há processo de alongamento de cadeia.

Contudo, devem ser feitos estudos econômicos mais aprofundados contabilizando os custos de recuperação desses produtos por uma melhor análise com base em valor agregado líquido, haja visto que a digestão anaeróbia tradicional é mais simples em termos de controle de processo e a purificação do metano é mais barata. Além disso, é preciso analisar outros fatores como consolidação da técnica de produção e recuperação, uso para diferentes escalas de produção, possibilidade de instalação em meio urbano e rural, entre outros, para uma correta escolha da plataforma de recuperação de recursos a ser adotada.

## 6 CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

ABDEL-RAHMAN, M. A.; TASHIRO, Y.; SONOMOTO, K. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 6, p. 877–902, 2013.

AGLER, M. T. et al. Chain elongation with reactor microbiomes: Upgrading dilute ethanol to medium-chain carboxylates. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 8, p. 8189–8192, 2012.

AGLER, M. T. et al. Development of a highly specific and productive process for n-caproic acid production: Applying lessons from methanogenic microbiomes. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 1, p. 62–68, 2014.

AHMADI, N.; KHOSRAVI-DARANI, K.; MORTAZAVIAN, A. M. An overview of biotechnological production of propionic acid: From upstream to downstream processes. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 28, p. 67–75, 2017.

AKAIKE, H. Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle. In: [s.l: s.n.]. p. 199–213.

ANGENENT, L. T. et al. Chain Elongation with Reactor Microbiomes: Open-Culture Biotechnology to Produce Biochemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 2796–2810, 2016.

ANGENENT, L. T.; AGLER, M. T. **Production of carboxylates and methane from biomass waste** United States, 2017. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US9650652B2/en>>. Acesso em: 2 nov. 2019

ANP, A. N. DO P. G. N. E B. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario\\_2018.pdf](http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf)>.

ARANTES, M. K. et al. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 42, p. 26243–26256, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL (ABPA). Relatório anual 2018. 2018.

ATASOY, M. et al. Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. **Bioresource Technology**, v. 268, n. July, p. 773–786, 2018.

BABA, Y. et al. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: Methane production and application of digested sludge as fertilizer. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 342–348, 2013.

BAKARE, B. F.; SHABANGU, K.; CHETTY, M. Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 128–134, 2017.



BANKS, C. J.; WANG, Z. Treatment of Meat Wastes. In: **Waste Treatment in the Food Processing Industry**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2006. p. 67–100.

BARBIRATO, F.; CHEDAILLE, D.; BORIES, A. Propionic acid fermentation from glycerol: Comparison with conventional substrates. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, n. 4, p. 441–446, 1997.

BARTH-HAAS GROUP. **HOPS 2016/2017**. Nuremberg: [s.n.].

BASTIDAS-OYANEDEL, J. R. et al. Dark fermentation biorefinery in the present and future (bio)chemical industry. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 3, p. 473–498, 2015.

BASTIDAS-OYANEDEL, J. R.; SCHMIDT, J. E. Increasing profits in food waste biorefinery—a techno-economic analysis. **Energies**, v. 11, n. 6, 2018.

BAYR, S. et al. Effect of additives on process stability of mesophilic anaerobic monodigestion of pig slaughterhouse waste. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 120, p. 106–113, 2012.

BEUX, S.; NUNES, E.; BARANA, A. C. Effect of temperature on two-phase anaerobic reactors treating slaughterhouse wastewater. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, n. 6, p. 1061–1072, 2007.

BHATIA, S. K.; YANG, Y.-H. Microbial production of volatile fatty acids: current status and future perspectives. **Rev Environ Sci Biotechnol**, v. 16, p. 327–345, 2017.

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, 2017.

BRAR, S. K.; SARMA, S. J.; PAKSHIRAJAN, K. **Platform chemical biorefinery: future green chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2016.

BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 287–302, 2015.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A. C.; PEREIRA, E. L. Kinetic parameters of biomass growth in a UASB reactor treating wastewater from coffee wet processing (WCWP). **Arquivos Brasileiros de Psicologia**, v. 9, n. 4, 2014.

CAVALCANTE, W. DE A. et al. Anaerobic fermentation for n-caproic acid production: A review. **Process Biochemistry**, v. 54, p. 106–119, 2017.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA). **Relatório PIB-Agro Brasil**. [s.l.: s.n.].

CHAINCRAFT. **No Title**. Disponível em: <<http://www.chaincraft.nl/home-en/>>.

CHANAKYA, H. N.; DE ALWIS, A. A. P. Environmental Issues and Management in Primary Coffee Processing. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 82, n. 4, p. 291–300, 1 jul. 2004.

CHANDRA, R. et al. A biorefinery approach for dairy wastewater treatment and product recovery towards establishing a biorefinery complexity index. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1184–1196, 2018.

CHEN, W. S. et al. Methanol as an alternative electron donor in chain elongation for butyrate and caproate formation. **Biomass and Bioenergy**, v. 93, p. 201–208, 2016.

CHEN, W. S. et al. Production of Caproic Acid from Mixed Organic Waste: An Environmental Life Cycle Perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 12, p. 7159–7168, 2017.

CHENG, D. L. et al. Problematic effects of antibiotics on anaerobic treatment of swine wastewater. **Bioresource Technology journal**, v. 263, n. March, p. 642–653, 2018.

CHENG, D. L.; NGO, H. H.; GUO, W. S. Microalgae biomass from swine wastewater and its conversion to bioenergy. **Bioresource Technology**, v. 275, n. October 2018, p. 109–122, 2019.

CHERNICHARO, C. A. DE L. et al. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. **Revista DAE**, v. 66, 2018.

CHOOKAEW, T.; O-THONG, S.; PRASERTSAN, P. Biohydrogen production from crude glycerol by two stage of dark and photo fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7433–7438, 29 jun. 2015.

CHOWDHARY, P. et al. Distillery Wastewater: A Major Source of Environmental Pollution and Its Biological Treatment for Environmental Safety. In: **Green Technologies and Environmental Sustainability**. [s.l.: s.n.]. p. 409–435.

COELHO, M. M. H. et al. Potential assessment and kinetic modeling of carboxylic acids production using dairy wastewater as substrate. **Biochemical Engineering Journal**, v. 156, p. 107502, abr. 2020.

COMA, M. et al. Product Diversity Linked to Substrate Usage in Chain Elongation by Mixed-Culture Fermentation. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 12, p. 6467–6476, 2016.

COMA, M. et al. Organic waste as a sustainable feedstock for platform chemicals. **Faraday Discussions**, v. 202, p. 175–195, 2017.

DA SILVA, V. G. et al. Start-up and steady-state conditions of an anaerobic hybrid reactor (AHR) using mini-filters composed with two types of support medium operating under low loading rates. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 5, p. 973–982, 2011.

DAMS, R. I. et al. Fermentation of residual glycerol by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 in pure and mixed cultures. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 37, n. 23, p. 2984–2992, 2016.

DAMS, R. I. et al. Production of medium-chain carboxylic acids by anaerobic fermentation of glycerol using a bioaugmented open culture. **Biomass and Bioenergy**, v. 118, n. August 2016, p. 1–7, 2018.

- DANESHVAR, E. et al. Sequential cultivation of microalgae in raw and recycled dairy wastewater: Microalgal growth, wastewater treatment and biochemical composition. **Bioresource Technology**, v. 273, n. October 2018, p. 556–564, 2019.
- DE GROOF, V. et al. Medium Chain Carboxylic Acids from Complex Organic Feedstocks by Mixed Culture Fermentation. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 398, 2019.
- DING, W. et al. Chemosphere Effective swine wastewater treatment by combining microbial fuel cells with flocculation. **Chemosphere**, v. 182, p. 567–573, 2017.
- DOLLHOFER, V. et al. Accelerated biogas production from lignocellulosic biomass after pre-treatment with *Neocallimastix frontalis*. **Bioresource Technology**, v. 264, n. May, p. 219–227, 2018.
- DU, G.; LIU, L.; CHEN, J. White Biotechnology for Organic Acids. In: **Industrial Biorefineries and White Biotechnology**. [s.l.] Elsevier B.V., 2015. p. 409–444.
- DUBER, A. et al. Exploiting the real wastewater potential for resource recovery – n-caproate production from acid whey. 2018.
- DWIDAR, M. et al. The future of butyric acid in industry. **The Scientific World Journal**, v. 2012, n. May 2014, 2012.
- EER. **Earth Energy Renewables**. Disponível em: <<http://www.ee-renewables.com/>>. Acesso em: 8 jul. 2019.
- ELANGOVAN, C.; SEKAR, A. S. S. Application of Upflow Anaerobic Sludge Blanket ( UASB ) Reactor Process for the Treatment of Dairy Wastewater – A Review. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 11, n. 3, 2012.
- EMBRAPA. Anuário Leite 2018. p. 116, 2018.
- ESPAÑA-GAMBOA, E. et al. Pretreatment of vinasse from the sugar refinery industry under non-sterile conditions by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor and its effect when coupled to an UASB reactor. **Journal of Biological Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2017.
- FANG, H. H. P.; YU, H. Q. EFFECT OF HRT ON MESOPHILIC ACIDOGENESIS OF DAIRY WASTEWATER. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**, v. 126, n. December, p. 1145–1148, 2000.
- FAOSTAT. **Livestock Primary**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QL>>. Acesso em: 18 jul. 2019.
- FDEZ.-GÜELFO, L. A. et al. The use of thermochemical and biological pretreatments to enhance organic matter hydrolysis and solubilization from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 249–254, 2011.
- FERRAZ JÚNIOR, A. D. N. et al. Effect of organic loading rate on hydrogen production from sugarcane vinasse in thermophilic acidogenic packed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16852–16862, 2014.
- FERRAZ JÚNIOR, A. D. N. et al. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**, v. 89, p. 245–252, 1 abr. 2016.

FIA, F.; BORGES, A.; MATOS, A. Development of biofilm in anaerobic reactors treating wastewater from coffee grain processing. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 210–217, 2010.

FIA, R. et al. Start-up of anaerobic reactors for slaughterhouse wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 35, n. 2, p. 331–339, 2015.

FIRMINO, P. I. M. et al. Understanding the anaerobic BTEX removal in continuous-flow bioreactors for ex situ bioremediation purposes. **Chemical Engineering Journal**, 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **THE STATE OF FOOD AND AGRICULTURE**. Rome: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-I7658e.pdf>>.

FORREST, A. K.; SIERRA, R.; HOLTZAPPLE, M. T. Effect of biodiesel glycerol type and fermentor configuration on mixed-acid fermentations. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 9185–9189, 2010.

FUTURE MARKET INSIGHTS. **Caproic Acid Market: Global Industry Analysis 2012–2016 and Opportunity Assessment; 2017–2027**.

GARCIA-AGUIRRE, J. et al. Selective VFA production potential from organic waste streams: Assessing temperature and pH influence. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1081–1088, 2017.

GE, S. et al. Long-term n-caproic acid production from yeast-fermentation beer in an anaerobic bioreactor with continuous product extraction. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 13, p. 8012–8021, 2015.

GRANDA, C. B. **Production of Highly Pure Fatty Acids from Anaerobic Digestion**. World Congress on Industrial Biotechnology. **Anais...Montréal**: 2015

GRANDA, C. B. **Production of Naturally Occurring Carboxylic Acids from Anaerobic Digestion of Organic Materials**. Bio Economy U.S. Department of Energy. **Anais...Washington DC**: 2017

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. et al. Chain elongation of acetate and ethanol in an upflow anaerobic filter for high rate MCFA production. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 440–445, 2012.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. et al. High rate heptanoate production from propionate and ethanol using chain elongation. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 715–718, 2013a.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. et al. Improving medium chain fatty acid productivity using chain elongation by reducing the hydraulic retention time in an upflow anaerobic filter. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 735–738, 2013b.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. et al. Two-stage medium chain fatty acid (MCFA) production from municipal solid waste and ethanol. **Applied Energy**, v. 116, p. 223–229, 2014.

GRUHN, M.; FRIGON, J. C.; GUIOT, S. R. Acidogenic fermentation of *Scenedesmus* sp.-AMDD: Comparison of volatile fatty acids yields between mesophilic and

thermophilic conditions. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 624–630, 2016.

HAO, J.; WANG, H. Volatile fatty acids productions by mesophilic and thermophilic sludge fermentation: Biological responses to fermentation temperature. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 367–373, 2015.

HAO, L. et al. Response of anaerobes to methyl fluoride, 2-bromoethanesulfonate and hydrogen during acetate degradation. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 5, p. 857–864, 2013.

HE, M. et al. Influence of Temperature on Hydrolysis Acidification of Food Waste. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 85–94, 2012.

HERRMANN, A. P.; JANKE, H. D. Cofermentation of rutin and hesperidin during two-stage anaerobic pre-treatment of high-loaded brewery wastewater. **Wat. Res.**, v. 35, n. 11, p. 2583–2588, 2001.

HIMMI, E. H. et al. Propionic acid fermentation of glycerol and glucose by *Propionibacterium acidipropionici* and *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *shermanii*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 53, n. 4, p. 435–440, 2000.

HOARAU, J. et al. Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, n. January, p. 11–25, 2018.

HUNG, C.-H.; CHANG, Y.-T.; CHANG, Y.-J. Roles of microorganisms other than *Clostridium* and *Enterobacter* in anaerobic fermentative biohydrogen production systems--a review. **Bioresource technology**, v. 102, n. 18, p. 8437–44, set. 2011.

IBGE. **Em 2018, abate de bovinos e suínos continua em alta**. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/23989-em-2018-abate-de-bovinos-e-suinos-continua-em-alta>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Total crop year production by exporting countries**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://www.ico.org/trade\\_statistics.asp?section=Statistics](http://www.ico.org/trade_statistics.asp?section=Statistics)>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY BIOENERGY. **IEA Bioenergy Task 37–Country Reports Summary 2016**. [s.l: s.n.].

ISLAM, M. N.; PARK, K. J.; ALAM, J. Treatment of Swine Wastewater using Sequencing Batch Reactor \*. **Engineering in Agriculture, Environment and Food**, v. 4, n. 2, p. 47–53, 2011.

JAHEDSARAVANI, A.; MARHABAN, M. H.; MASSINAEI, M. Prediction of the metallurgical performances of a batch flotation system by image analysis and neural networks. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 137–145, 2014.

JANKE, L. et al. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 10–20, 2016.

JANKOWSKA, E. et al. Effect of pH and retention time on volatile fatty acids production

- during mixed culture fermentation. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 274–280, 2015.
- JARVIS, G. N.; MOORE, E. R. B.; THIELE, J. H. Formate and ethanol are the major products of glycerol fermentation produced by a *Klebsiella planticola* strain isolated from red deer. **Journal of Applied Microbiology**, v. 83, n. 2, p. 166–174, 1997.
- JAYAKRISHNAN, U.; DEKA, D.; DAS, G. Enhancing the volatile fatty acid production from agro-industrial waste streams through sludge pretreatment. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 5, n. 2, p. 334–345, 2019.
- JENSEN, P. D. et al. Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 97, p. 132–141, 2015.
- JIANG, J. et al. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 525–530, 2013.
- JUNG, K. W. et al. Two-stage UASB reactor converting coffee drink manufacturing wastewater to hydrogen and methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7473–7481, 2012.
- JUNG, K. W.; KIM, D. H.; SHIN, H. S. Continuous fermentative hydrogen production from coffee drink manufacturing wastewater by applying UASB reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 24, p. 13370–13378, 2010.
- JÜRGENSEN, L. et al. A combination anaerobic digestion scheme for biogas production from dairy effluent—CSTR and ABR, and biogas upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 111, p. 241–247, 2018.
- KADAM, R.; PANWAR, N. L. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. February, p. 892–903, 2017.
- KAMALI, M. et al. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes - An overview of the developments and improvement opportunities. **Chemical Engineering Journal**, v. 298, p. 162–182, 2016.
- KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 114, p. 326–42, 2015.
- KOTHARI, R. et al. Sequential hydrogen and methane production with simultaneous treatment of dairy industry wastewater: Bioenergy profit approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 8, p. 4870–4879, 2017.
- KREUTZ, T. et al. Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 7, p. 769–784, jul. 2005.
- KUCEK, L. A.; NGUYEN, M.; ANGENENT, L. T. Conversion of L-lactate into n-caproate by a continuously fed reactor microbiome. **Water Research**, v. 93, p. 163–171, 2016.
- LAKSHMIDEVI, R.; MUTHUKUMAR, K. Enzymatic saccharification and

fermentation of paper and pulp industry effluent for biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3389–3400, 2010.

LAPPA, K. et al. Continuous acidogenesis of sucrose, raffinose and vinasse using mineral kissiris as promoter. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 43–48, 2015.

LEATHERHEAD FOOD RESEARCH. **Global propionic acid market by application (animal feed, calcium & sodium propionate, cellulose acetate propionate) expected to reach US\$ 1.53 billion by 2020.**

LENG, L. et al. Thermodynamic and physiological study of caproate and 1,3-propanediol co-production through glycerol fermentation and fatty acids chain elongation. **Water Research**, v. 114, p. 200–209, 2017.

LI, Y. et al. The effect of pH on continuous biohydrogen production from swine wastewater supplemented with glucose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, n. 5, p. 1286–1296, 2010.

LIM, S. J. et al. Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 16, p. 7866–7874, 2008.

LIMA, D. R. S. et al. Influence of different thermal pretreatments and inoculum selection on the biomethanation of sugarcane bagasse by solid-state anaerobic digestion: A kinetic analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 111, n. May 2017, p. 684–693, 2018.

LIU, Q. et al. Hydrogen production by glycerol reforming in supercritical water over Ni/MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 665–670, 2013a.

LIU, S. et al. Butyric acid from anaerobic fermentation of lignocellulosic biomass hydrolysates by *Clostridium tyrobutyricum* strain RPT-4213. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 322–329, 2013b.

LIU, Y. et al. Significant enhancement by biochar of caproate production via chain elongation. **Water Research**, v. 119, p. 150–159, 2017.

LONKAR, S.; FU, Z.; HOLTZAPPLE, M. Optimum alcohol concentration for chain elongation in mixed-culture fermentation of cellulosic substrate. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 113, n. 12, p. 2597–2604, 2016.

LU, Q. et al. Bioresource Technology Mitigating ammonia nitrogen deficiency in dairy wastewaters for algae cultivation. **Bioresource Technology**, v. 201, p. 33–40, 2016.

LYBERATOS, G.; SKIADAS, I. V. Modelling of anaerobic digestion - A review. **Global Nest**, v. 1, n. 2, p. 63–76, 1999.

MARKETS AND MARKETS. **Butyric Acid Market by Application (Animal Feed, Chemicals Intermediate, Food & Flavors, Pharmaceuticals, Perfumes, Others), by Type (Synthetic Butyric Acid, Renewable Butyric Acid) by Geography (APAC, North America, Europe, Row) - Global Analysis and For.**

MATHURIYA, A. S.; SHARMA, V. N. Bioelectricity production from various wastewaters through microbial fuel cell technology. **J Biochem Tech**, v. 2, n. 1, p. 133–137, 2009.

- MENDES, A. A. et al. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296–305, 2005.
- MEYER, T.; EDWARDS, E. A. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. **Water Research**, v. 65, p. 321–349, 2014.
- MOLINUEVO-SALCES, B.; RIAÑO, B.; VANOTTI, M. B. Gas-Permeable Membrane Technology Coupled With Anaerobic Digestion for Swine Manure Treatment. v. 2, n. June, p. 1–12, 2018.
- MONTEIRO, C. et al. Interference of anesthetics in blood alcohol analysis by HS-GC-FID: A case report. **Forensic Science International**, v. 265, p. 65–69, 2016.
- MORAES, B. S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, 2014.
- MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.
- MORAIS, N. W. S. et al. Kinetic modeling of anaerobic carboxylic acid production from swine wastewater. **Bioresource Technology**, p. 122520, nov. 2019.
- MOSCOVIZ, R. et al. The environmental biorefinery: State-of-the-art on the production of hydrogen and value-added biomolecules in mixed-culture fermentation. **Green Chemistry**, v. 20, n. 14, p. 3159–3179, 2018.
- MURALI, N.; FERNANDEZ, S.; AHRING, B. K. Fermentation of wet-exploded corn stover for the production of volatile fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 227, n. 2017, p. 197–204, 2017.
- MURALI, N.; SRINIVAS, K.; AHRING, B. K. Biochemical Production and Separation of Carboxylic Acids for Biorefinery Applications. **Fermentation**, v. 3, n. 2, p. 22, 2017.
- NAYAK, J.; PAL, P. Transforming Waste Cheese-Whey into Acetic Acid through a Continuous Membrane-Integrated Hybrid Process. 2013.
- NING, Y. Y. et al. Evaluation of the stability of hydrogen production and microbial diversity by anaerobic sludge with chloroform treatment. **Renewable Energy**, v. 38, n. 1, p. 253–257, 2012.
- NOVITA, E. Biodegradability Simulation of Coffee Wastewater Using Instant Coffee. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 9, p. 217–229, 2016.
- NOWAK, O.; ENDERLE, P.; VARBANOV, P. Ways to optimize the energy balance of municipal wastewater systems: Lessons learned from Austrian applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 88, p. 125–131, 2015.
- OECD/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025**. Paris: [s.n.]. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1787/agr\\_outlook-2016-en](http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2016-en)>.
- OLIVEIRA, J. V.; ALVES, M. M.; COSTA, J. C. Optimization of biogas production from *Sargassum* sp. using a design of experiments to assess the co-digestion with glycerol



and waste frying oil. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 480–485, 2015.

OMIL, F. et al. Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 57, n. 6, p. 676–685, 1998.

OUTRAM, V.; ZHANG, Y. Solvent-free membrane extraction of volatile fatty acids from acidogenic fermentation. **Bioresource Technology**, v. 270, n. August, p. 400–408, 2018.

PALATSI, J. et al. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: Main process limitations and microbial community interactions. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2219–2227, 2011.

PAN, C. et al. Two-stage microbial conversion of crude glycerol to 1,3-propanediol and polyhydroxyalkanoates after pretreatment. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 615–624, 15 fev. 2019.

PEREIRA, E. L. et al. Sterilization of swine wastewater treated by anaerobic reactors using UV photo-reactors. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 36, n. 4, p. 607–615, 2014.

PEREIRA, E. L. et al. Factors Influencing Anaerobic Biodegradation of Biodiesel Industry Wastewater. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 6, 2017.

PEREIRA, E. L. et al. Central composite rotatable design for startup optimization of anaerobic sequencing batch reactor treating biodiesel production wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, 1 jun. 2019.

PEREIRA, E. L.; DE PAIVA, T. C. B.; DA SILVA, F. T. Physico-chemical and Ecotoxicological Characterization of Slaughterhouse Wastewater Resulting from Green Line Slaughter. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 6, 2016.

PERSISTENCE MARKET RESEARCH. **Valeric Acid Market: Global Industry Trend Analysis 2013 to 2017 and Forecast 2018 – 2028**. Disponível em: <Persistence Market Research>. Acesso em: 10 fev. 2019.

PHAM VAN, D. et al. Kinetics of carbon dioxide, methane and hydrolysis in co-digestion of food and vegetable wastes. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 4, n. 4, p. 401–412, 2018.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review. **Science of the Total Environment**, v. 333, n. 1-3, p. 37–58, 2004.

RAMIÓ-PUJOL, S. et al. How can alcohol production be improved in carboxydrotrophic clostridia? **Process Biochemistry**, v. 50, n. 7, p. 1047–1055, 2015.

RATTAN, S. et al. A comprehensive review on utilization of wastewater from coffee processing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 9, p. 6461–6472, 20 maio 2015.

REDDY, M. V.; ELMEKAWY, A.; PANT, D. Bioelectrochemical synthesis of caproate through chain elongation as a complementary technology to anaerobic digestion. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 12, n. 6, p. 966–977, 2018.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION (RFA). **Annual Fuel Ethanol Production: U.S. and World Ethanol Production.** Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

REUNGSANG, A.; SITTIJUNDA, S.; O-THONG, S. Bio-hydrogen production from glycerol by immobilized *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048 on heat-treated UASB granules as affected by organic loading rate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 17, p. 6970–6979, 2013.

ROBERT A. LEWIS, G. G. H. **Hawley's condensed chemical dictionary.** [s.l.] John Wiley & Sons, 2016.

ROGHAIR, M. et al. Granular sludge formation and characterization in a chain elongation process. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 10, p. 1594–1598, 2016.

ROGHAIR, M. et al. Controlling Ethanol Use in Chain Elongation by CO<sub>2</sub> Loading Rate. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 1496–1506, 2018.

RUGGERI, B.; TOMMASI, T.; SANFILIPPO, S. Ecological Mechanisms of Dark H<sub>2</sub> Production by a Mixed Microbial Community. In: GREEN ENERGY AND TECHNOLOGY (Ed.). **BioH<sub>2</sub> & BioCH<sub>4</sub> Through Anaerobic Digestion.** London: Springer, 2015. p. 1–24.

SAINI, M. et al. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for production of n-butanol from crude glycerol. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 1, p. 173, 2017.

SANTOS, S. C. et al. Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of diluted sugar cane stillage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 17, p. 9000–9011, 2014.

SARAPHIROM, P.; REUNGSANG, A. Optimization of biohydrogen production from sweet sorghum syrup using statistical methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 24, p. 13435–13444, 2010.

SCARASSATI, D. et al. Tratamento De Efluentes De Matadouros E Frigoríficos. **III Fórum de Estudos Contábeis**, v. d, p. 9, 2003.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; FAHL, F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v. 129, p. 457–472, 2018.

SEEDORF, H. et al. The genome of *Clostridium kluyveri*, a strict anaerobe. **Pnas**, v. 15, n. 6, p. 2128–2133, 2008.

SILVA, A. N. DA et al. Biohydrogen production from dairy industry wastewater in an anaerobic fluidized-bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 257–264, 1 jan. 2019.

SILVA, F. M. S. et al. Hydrogen production through anaerobic co-digestion of food waste and crude glycerol at mesophilic conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 36, p. 22720–22729, 7 set. 2017.

SIMATE, G. S. et al. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. **Desalination**, v. 273, n. 2-3, p. 235–247, 2011.

SITTIJUNDA, S.; REUNGSANG, A. Biohydrogen production from waste glycerol and sludge by anaerobic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13789–13796, 1 set. 2012.

STATISTA. **Paper Industry - Statistics & Facts**. Disponível em: <<https://www.statista.com/topics/1701/paper-industry/>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

STEINBUSCH, K. J. J. et al. Biological formation of caproate and caprylate from acetate: fuel and chemical production from low grade biomass. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 1, p. 216, 2011.

SUN, X.; LI, M.; CHEN, Y. Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. **Bioresource Technology**, p. 122252, 2019.

SUTO, R. et al. Chemosphere Anammox bio film in activated sludge swine wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 167, p. 300–307, 2017.

SYDNEY, E. B. et al. Economic process to produce biohydrogen and volatile fatty acids by a mixed culture using vinasse from sugarcane ethanol industry as nutrient source. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 380–386, 2014.

TAMIS, J. et al. Pilot-Scale Polyhydroxyalkanoate Production from Paper Mill Wastewater: Process Characteristics and Identification of Bottlenecks for Full-Scale Implementation. v. 144, n. 10, p. 1–9, 2018.

TAO, Y. et al. Complete genome sequence of Ruminococcaceae bacterium CPB6: A newly isolated culture for efficient n-caproic acid production from lactate. **Journal of Biotechnology journal**, v. 259, p. 91–94, 2017.

TECHNAVIO. **Global Butyric Acid Market 2016-2020**. Disponível em: <<https://www.technavio.com/report/global-specialty-chemicals-global-butyric-acid-market-2016-2020>>. Acesso em: 10 fev. 2019.

TECHNAVIO. **Global Propionic Acid Market 2017-2021**. Disponível em: <<https://www.technavio.com/report/global-propionic-acid-market>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

TECHNAVIO. **Global Acetic Acid Market 2018-2022**. Disponível em: <<https://www.technavio.com/report/global-acetic-acid-market-analysis-share-2018>>. Acesso em: 10 fev. 2019.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Product Safety Assessment: Valeric Acid**. Disponível em: <[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_096d/0901b8038096dc2e.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00420.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_096d/0901b8038096dc2e.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00420.pdf&fromPage=GetDoc)>. Acesso em: 12 mar. 2019.

TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, n. November 2016, p. 764–772, 2017.

ULLAH KHAN, I. et al. Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, v. 150, n.

July, p. 277–294, 2017.

USDA. **Livestock and Poultry: World Markets and Trade**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock\\_poultry.pdf](https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock_poultry.pdf)>.

VALMIR DARTORA, CARLOS C. PERDOMO, I. L. T. Manejo de dejetos de suínos. **Boletim informativo pesquisa EMBRAPA-CNPSA**, v. 7, n. 11, p. 1–33, 1998.

VASUDEVAN, D.; RICHTER, H.; ANGENENT, L. T. Upgrading dilute ethanol from syngas fermentation to n-caproate with reactor microbiomes. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 378–382, 2013.

VERAS, S. T. S. et al. Anaerobic production of valeric acid from crude glycerol via chain elongation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, n. 0123456789, 2019.

VERGINE, P. et al. Synthetic soft drink wastewater suitability for the production of volatile fatty acids. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 8, p. 1308–1312, 2015.

VIANA, M. B. et al. Anaerobic digestion of crude glycerol : a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 81–92, 2012.

VIDRA, A.; NÉMETH, Á. Bio-produced propionic acid: A review. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 1, p. 57–67, 2018.

VLASSIS, T. et al. Methane production via anaerobic digestion of glycerol: A comparison of conventional (CSTR) and high-rate (PABR) digesters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 11, p. 2000–2006, 2013.

WAKI, M. et al. Treatment of swine wastewater in continuous activated sludge systems under different dissolved oxygen conditions: Reactor operation and evaluation using modelling. **Bioresource Technology**, v. 250, n. September 2017, p. 574–582, 2018.

WALLENIS, J. et al. Continuous propionic acid production with *Propionibacterium acidipropionici* immobilized in a novel xylan hydrogel matrix. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 1–6, 2015.

WANG, D. et al. Multiple factors influencing anaerobic acidogenic pretreatment in an up-flow non-woven biofilm reactor. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 221, p. 37–43, 2013.

WANG, K. et al. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 395–401, 2014.

WANG, S. et al. Treatment of slaughterhouse blood waste using pilot scale two-stage anaerobic digesters for biogas production. **Renewable Energy**, v. 126, p. 552–562, 2018.

WANG, S.; JENA, U.; DAS, K. C. Biomethane production potential of slaughterhouse waste in the United States. **Energy Conversion and Management**, v. 173, n. July, p. 143–157, 2018.

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, G. et al. Hydrogen production via glycerol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of nickel precursors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 8, p. 1052–1062, 2013.

XIAO, J. et al. Effect of adding brewery wastewater to pulp and paper mill effluent to enhance the photofermentation process: wastewater characteristics, biohydrogen production, overall performance, and kinetic modeling. p. 10354–10363, 2017.

XIE, Q. GUANGH et al. Separation of oily sludge and glycerol from biodiesel processing waste by coagulation. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 699–703, 2011.

XU, J. et al. 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, 2018.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 213–219, 2007.

YILMAZ, T.; YUCEER, A.; BASIBUYUK, M. A comparison of the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating papermill wastewater. v. 99, p. 156–163, 2008.

YIN, Y. et al. Biological caproate production by *Clostridium kluyveri* from ethanol and acetate as carbon sources. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 638–644, 2017.

YU, H. A. N. Q.; FANG, H. H. P. ACIDIFICATION OF MID- AND HIGH-STRENGTH DAIRY WASTEWATERS. v. 35, n. 15, p. 3697–3705, 2001.

ZACHAROF, M. P.; LOVITT, R. W. Complex effluent streams as a potential source of volatile fatty acids. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 3, p. 557–581, 2013.

ZAUBA TECHNOLOGIES PVT LTD. **Analysis of Import of: n valeric acid**. Disponível em: <<https://www.zauba.com/importanalysis-n+valeric+acid/hs-code-29156020-report.html>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

ZHANG, F. et al. Fatty acids production from hydrogen and carbon dioxide by mixed culture in the membrane biofilm reactor. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6122–6129, 2013.

ZHANG, P.; CHEN, Y.; ZHOU, Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH. **Water Research**, v. 43, n. 15, p. 3735–3742, 2009.

ZHOU, M. et al. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 68–78, 2018.

ZHU, X. et al. The synthesis of n-caproate from lactate: A new efficient process for medium-chain carboxylates production. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015.