

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BIORREFINARIAS: A UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PARA A PRODUÇÃO
DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS, POLIHIDROXIALCANOATOS E BIOCRUDE

Isabella Durante Di Favari

São Carlos, SP
2023

ISABELLA DURANTE DI FAVARI

BIORREFINARIAS: A UTILIZAÇÃO DE LODO DE ESGOTO PARA A PRODUÇÃO
DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS, POLIHIDROXIALCANOATOS E BIOCRUDE

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Engenheira Química pela
Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Silva

São Carlos

2023

D536

Di Favari, Isabella Durante.

Biorrefinarias: a utilização de lodo de esgoto para a produção de ácidos graxos voláteis, polihidroxialcanoatos e biocrude / Isabella Durante Di Favari. — [2023].

61 f.

Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

1. Engenharia Química. 2. Biorrefinarias. 3. Ácidos graxos voláteis. I. Isabella Durante Di Favari. II. Biorrefinarias: a utilização de lodo de esgoto para a produção de ácidos graxos voláteis, polihidroxialcanoatos e biocrude

Biorrefinarias: a utilização de lodo de esgoto para a produção de ácidos graxos voláteis, polihidroxicanoatos e biocrude

Isabella Durante Di Favari

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Aprovado em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Edson Luiz Silva

Orientador

Professor no Departamento de Química - UFSCar

Jose Maria Correa Bueno

Professor no Departamento de Química - UFSCar

Fabio Bentes Freire

Professor no Departamento de Química - UFSCar

DEDICATÓRIA

Agradeço principalmente a minha mãe, Maristela, por sempre ter me apoiado e levantado em todos os momentos, a minha avó, Marlene, por ter ficado em São Carlos comigo em períodos mais difíceis e as minhas tias, Simone e Patrícia pela companhia e suporte.

Ao meu orientador, Tininho, pela inspiração e conselhos que vou levar por toda a vida.

E, por fim, ao DEQ e a UFSCar por terem me proporcionado os melhores anos e amizades da minha vida.

Nothing in life is to be feared. It is only to be understood - Marie Curie.

RESUMO

Este trabalho visa, primeiramente, apresentar uma revisão bibliográfica sobre bioeconomia circular e as biorrefinarias. A economia circular busca ser uma alternativa à economia linear, seu objetivo é minimizar produtos de usos únicos, reafirmando conceitos como reciclagem, transformação de resíduos em produtos e minimização ou extinção completa do desperdício. A bioeconomia circular visa o aproveitamento de matérias-primas de fontes renováveis e sustentáveis. O conceito de biorrefinaria foi proposto a partir da problemática da dependência atual dos derivados de petróleo e combustíveis fósseis e suas consequências políticas e ambientais. Nas biorrefinarias, a partir de uma biomassa que seria descartada, é possível produzir energia e outros produtos, dessa forma, utiliza-se um resíduo para obtenção de produtos de valor agregado e, acima de tudo, sustentáveis. Para uma revisão mais detalhada, escolheu-se o lodo de esgoto como matéria-prima a ser aprofundada, devido a sua grande disponibilidade no país e baixo valor econômico. Em relação aos produtos, o foco são os ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGVs), como ácido acético e ácido láctico, provenientes da fermentação do lodo, pois são extremamente necessários e utilizados em diversos tipos de indústrias, os polihidroxialcanoatos (PHAs), substâncias semelhantes ao poliéster que são resultado do metabolismo de algumas bactérias em substratos ricos em ácidos graxos, podem ser aplicadas em diversas áreas na substituição de polímeros de origem fóssil e, por fim, o biocrude, um óleo obtido da liquefação hidrotérmica do lodo tratado e que tem a possibilidade de ser usado em refinarias para complementação ou substituição do petróleo fóssil. Os produtos escolhidos para um estudo aprofundado apresentam vantagens econômicas, tecnológicas e sustentáveis. Realiza-se também uma visão ampla da situação do lodo de esgoto no Brasil, para, assim, refletir sobre a possibilidade de implantação de biorrefinarias de lodo que produzem AGVs, PHAs e biocrude no Brasil.

Palavras-chave: Biorrefinarias; Bioeconomia circular; Biomassa.

ABSTRACT

This work aims, firstly, to present a bibliographic review on circular bioeconomy and biorefineries. The circular economy seeks to be an alternative to the linear economy, its objective is to minimize single-use products, reaffirming concepts such as recycling, transforming waste into products and minimizing or completely eliminating waste. The circular bioeconomy aims to use raw materials from renewable and sustainable sources. The concept of biorefinery was proposed based on the problem of the current dependence on oil derivatives and fossil fuels and their political and environmental consequences. In biorefineries, using biomass that would otherwise be discarded, it is possible to produce energy and other products. In this way, waste is used to obtain value-added and, above all, sustainable products. For a more detailed review, sewage sludge was chosen as the raw material to be further investigated, due to its wide availability in the country and low economic value. With regard to products, the focus is on short-chain volatile fatty acids (VFAs), such as acetic acid and lactic acid, from sludge fermentation, as they are extremely necessary and used in various types of industries, polyhydroxyalkanoates (PHAs), substances similar to polyester that are the result of the metabolism of some bacteria in substrates rich in fatty acids, can be applied in several areas in the substitution of polymers of fossil origin and, finally, biocrude, an oil obtained from the hydrothermal liquefaction of treated sludge and which has the possibility of being used in refineries to supplement or replace fossil oil. The products chosen for an in-depth study have economic, technological and sustainable advantages. A broad view of the situation of sewage sludge in Brazil is also carried out, in order to reflect on the possibility of implementing sludge biorefineries that produce AGVs, PHAs and biocrude in Brazil.

Keywords: Biorefineries; Circular bioeconomy; Biomass.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 - Extração de recursos globais em bilhões de toneladas por ano.....	15
Figura 2 - Definição da bioeconomia circular	16
Figura 3 - Representação gráfica da bioeconomia circular	17
Figura 4 - Diferentes fontes de resíduos	21
Figura 5 - Tecnologias utilizadas por biorrefinarias.	23
Figura 6 - Resumo dos tipos de biorrefinarias	25
Figura 7 - Exemplo de processo de biorrefinaria de produção, refino e uso final	28
Figura 8 - Demonstração dos materiais, estruvita (A), polihidroxialcanoatos (B) e alginato (C).....	30
Tabela 1 – Preço em dólar por quilograma líquido de produto exportado por ano.....	32
Figura 9 - Comparação entre processo químico e bioprocessos para produção de diferentes AGVS.....	33
Figura 10 - Ilustração dos grânulos de PHAs dentro de bactérias	36
Figura 11 - Estrutura do monômero HA	36
Figura 12 - Ciclo metabólico do acúmulo de PHAs.....	38
Figura 13 - Tabela de comparação dos resultados experimentais de comparação entre biocrudes de diferentes matérias-primas.....	43
Figura 14 - Fluxograma do processo estudado	46
Figura 15 - Fluxograma simplificado do processo estudado	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. Bioeconomia circular	13
3.2. Biorrefinarias	19
3.3. Biorrefinarias do lodo de esgoto	26
3.4. Ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGVs)	31
3.5. Biopolímeros (PHAs).....	35
3.6. Biocrude	41
4. DISCUSSÃO	50
4.1. O lodo de esgoto no Brasil e seu destino atual	50
4.2. Viabilidade e próximos passos	52
5. CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial e a crescente poluição do ar, mares e oceanos, a discussão sobre diminuição das emissões dos gases do efeito estufa, diminuição do uso de combustíveis fósseis e plásticos e melhor manejo de resíduos tomou maiores proporções ao longo das décadas. Já no século XX, discussões sobre possíveis substitutos do petróleo aumentaram, revolucionando o mercado de combustíveis no Brasil, por exemplo, com a campanha Pró Álcool de 1974, transformando o país no maior produtor de um combustível de origem renovável.

Soluções como essa provam que é possível mudar a realidade e a dependência atual em fósseis que nada contribuem para um futuro mais sustentável que será gerido pelas próximas gerações. A economia verde foi um assunto que apresentou extremo valor na conferência ocorrida no Brasil em 2012, a RIO+20, na qual se estabeleceu que uma economia ambientalmente sustentável seria uma ferramenta para o desenvolvimento sustentável, sendo única de cada país com suas características geológicas, industriais, populacionais, climáticas e legislações, o desenvolvimento de uma economia baseada em fontes renováveis seria não somente importante para a diminuição da emissão de gases estufa, acúmulo exacerbado de lixo e resíduos, destruição de áreas florestais e poluição mas também para o desenvolvimento e inclusão social, erradicação da pobreza, criação de oportunidades e crescimento econômico do país em questão. A COP 27, conferência internacional da ONU sobre mudanças climáticas, ocorrida em 2022, ressalta os objetivos e preocupações afirmadas na RIO+20 e no Acordo de Paris, de 2015. O site da conferência disponibiliza diversas ações, princípios e informações da mesma. Uma das iniciativas promovidas da conferência é o melhor gerenciamento de resíduos, uma vez que foi ressaltado pela organização que uma pessoa produz em média 0,74 kg de resíduos sólidos por dia no mundo, com 40% desses materiais terminando em aterros sanitários ou lixões a céu aberto, cujo impacto ambiental é significativo. Foi destacada também a necessidade de diminuir as emissões de gás carbônico principalmente nos setores mais poluentes como a indústria de aço, fertilizantes e gás.

A COP 27 promoveu uma notável importância à ciência e o papel da pesquisa, desenvolvimento e inovação nas tecnologias capazes de ajudar o planeta nesse

embate contra a emissão de gases estufa, disposição de resíduos e exploração de recursos naturais, como informado no site oficial. A economia circular é uma ideia que vem sendo fomentada por grandes empresas como a Braskem, a maior produtora de resinas plásticas do continente americano, que criou um compromisso voluntário de garantir que, até 2040, 100% de todas as embalagens plásticas sejam reutilizadas, recicladas ou recuperadas. Desse modo, resíduos plásticos, como embalagens de alimentos, podem ser reutilizados ou reciclados, aumentando suas possibilidades de uso sem utilização de mais matéria-prima, em oposição a economia linear e sua operação de fazer-usar-dispor (retirado do Site Institucional da Braskem).

Com a ideia de extinguir os resíduos por meio de novos usos, a economia circular é um grande aliado ao desenvolvimento sustentável uma vez que restringe o uso de mais matéria-prima e reduz ou até mesmo elimina a geração de resíduos.

O lixo, efluentes domésticos e industriais, subprodutos de diversas indústrias - como a têxtil - abriram portas para discussões sobre gestão de resíduos com o aumento do acúmulo de lixo em lixões, por exemplo, e a poluição de rios e mares com efluentes líquidos não tratados e sólidos. De acordo com a Abrelpe (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), membro nacional da Associação Internacional de Resíduos Sólidos (Iswa), 42% das milhões de toneladas de lixo urbano recolhidas anualmente possuem destinos inadequados do ponto de vista ambiental, como por exemplo os lixões e aterros.

Dados do projeto Lixo Fora D'água da Abrelpe demonstram que a preocupação com a recuperação de resíduos deve crescer. De acordo com o projeto, só o Brasil deposita nos oceanos anualmente em torno de dois milhões de toneladas de resíduos e, em todo o mundo, cerca de 25 milhões de toneladas de resíduos sólidos são depositados nos oceanos por ano.

A gestão desses resíduos deve ser adequada, e de preferência não somente depositados em ambientes adequados, mas sim reutilizados ou reciclados para diminuir a produção de produtos de usos únicos, grandes colaboradores da poluição.

A Natura é um outro exemplo de empresa que preza a economia circular em suas atividades. Nas embalagens de seus produtos e no site da mesma é possível encontrar informações sobre a retirada de plásticos dos oceanos e reciclagem para a fabricação de embalagens de seus produtos, diminuindo o descarte de produtos de uso único e colocando em prática a circularidade de material. Algumas linhas de

produtos da marca possuem embalagens feitas 100% de plástico PET reciclado.

Em suma, a economia circular é uma grande aliada do desenvolvimento sustentável, reduzindo o consumo desenfreado, regulando produtos de uso único e desincentivando o descarte de resíduos.

Utilizando a premissa da economia circular, surgiu a bioeconomia circular, cujos princípios são os mesmos, diferenciando no foco de reaproveitamento apenas de resíduos biológicos como, por exemplo, utilizar o bagaço da cana de açúcar para a produção do etanol de segunda geração em contrapartida do uso para queima e produção de energia.

A pauta do etanol de segunda geração, vindo de uma biomassa lignocelulósica reaproveitada de resíduos sólidos agrícolas e industriais, aumenta a capacidade do país na produção desse combustível.

A revolução trazida pela bioeconomia circular amplia e diversifica diversos produtos e fontes de energia sem a necessidade de maiores explorações ambientais.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica da bioeconomia circular e biorrefinarias, estudar as biorrefinarias, suas matérias-primas, tecnologias e produtos e refletir sobre a implantação das mesmas no Brasil. Para aprofundamento, será tratado o lodo de esgoto como matéria-prima e os ácidos graxos voláteis, polihidroxicarboxilatos e biocrude como produtos devido a suas vantagens econômicas, tecnológicas e sustentáveis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Bioeconomia circular

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), criado pela ONU em conjunto com a Organização Meteorológica Mundial (OMM), visa fornecer regularmente relatórios científicos sobre as mudanças climáticas. Em seu sexto ciclo de avaliação sobre a Mitigação da Mudança do Clima, foi apontado que as emissões dos gases efeito estufa devem cair pela metade até 2030 para evitar um aumento de

mais de 1,5°C na temperatura global.

Notícias e relatórios científicos apontando para desastres climáticos e a constante preocupação com o uso de matérias primas renováveis para diminuir o consumo de recursos limitados do planeta tornam-se progressivamente mais importantes a nível mundial. A demanda mundial por energia, combustíveis e produtos aumentou com o aumento da população mundial, que atingiu o patamar de oito bilhões de pessoas em 2022.

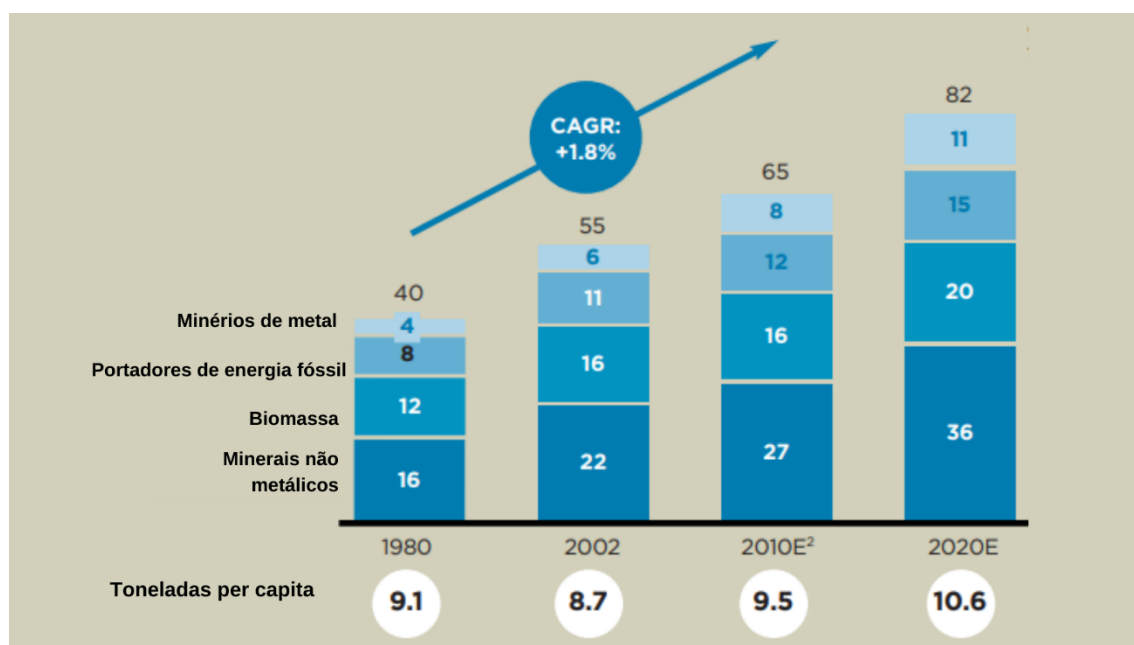
Por esta razão, uma das ideias que está sendo colocada em prática para conter os danos ambientais é o conceito da economia circular, cujo espaço apresenta uma relevância próspera. A economia circular é grande parte do desenvolvimento socioeconômico da sociedade atual e busca ser uma alternativa à economia linear. Seu princípio é minimizar produtos de usos únicos, reafirmando conceitos como reciclagem e utilização de resíduos para fabricação de novos produtos e minimização ou extinção completa do desperdício.

Uma grande colaboradora e incentivadora da ideia da circularidade é a fundação conhecida como Ellen Macarthur Foundation (EMF), esta foi criada em 2010 para fomentar ideias e construir um futuro mais positivo a partir da premissa que os bens de hoje serão as matérias primas de amanhã. No site oficial da fundação é possível encontrar a designação de uma de suas ideias principais:

Uma economia circular é aquela que é regenerativa por design e visa manter produtos, componentes e materiais em sua maior utilidade e valor em todos os momentos, distinguindo entre ciclos técnicos e biológicos. Este novo modelo econômico busca, em última análise, dissociar o desenvolvimento econômico global do consumo de recursos finitos (Ellen Macarthur Foundation, 2015).

A EMF refuta a vigência do modelo econômico atual, o linear, reafirmado na Figura 1, que mostra que cerca de 65 bilhões de toneladas de matérias-primas entraram no sistema econômico em 2010 com tendência de crescimento na década seguinte e, tendo em vista o modelo produção-venda-descarte, baseado somente no consumo e não no reuso de recursos não renováveis, torna-se mais evidente a urgência de adotar uma economia mais sustentável para evitar os efeitos negativos em toda a cadeia material e garantir o futuro do planeta.

Figura 1 - Extração de recursos globais em bilhões de toneladas por ano

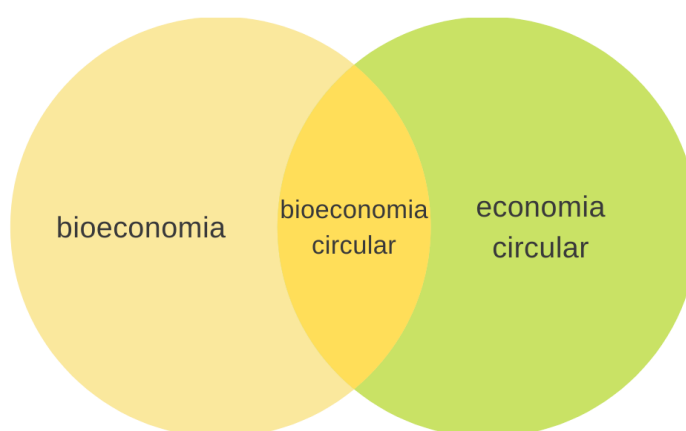


Fonte: Ellen MacArthur Foundation, 2015 (adaptado)

Além da economia circular, existe a bioeconomia circular (CBE, circular bioeconomy, em inglês). A partir de uma revisão da literatura, Stegmann et. al. (2020) buscou estudar e definir a bioeconomia circular esclarecendo que seria uma intersecção entre a bioeconomia e a economia circular, os autores deliberaram que:

A bioeconomia circular concentra-se na valorização sustentável e eficiente de recursos da biomassa em cadeias de produção integradas e com múltiplos resultados (por exemplo, biorrefinarias), ao mesmo tempo em que utiliza resíduos e resíduos e otimiza o valor da biomassa ao longo do tempo (...) (STEGMANN et. al., 2020).

Carus e Dammer (2018) também definem o conceito de bioeconomia circular como a intersecção mencionada anteriormente, como pode ser observado no Figura 2.

Figura 2 - Definição da bioeconomia circular

Fonte: Carus e Dammer, 2018 (adaptado)

De acordo com Carus e Dammer (2018), economia circular e bioeconomia são complementares, mas diferentes. Tanto a bioeconomia quanto a economia circular focam na substituição do carbono fóssil por renovável, porém, a primeira centra-se na utilização de biomassa e a última incentiva o uso de materiais reciclados e a eficiência de recursos nos processos. Ao promover e aplicar essas práticas, é possível reduzir o uso de carbono fóssil adicional incorporado em produtos ou emitido durante os processos de fabricação e extração, a economia circular foca em minimizar a perda de valor em materiais e produtos. Além disso, espera preservar os recursos o maior tempo possível. Somando esses mecanismos ao uso de carbono renovável (biomassa), focando na mitigação das mudanças climáticas e diminuição das emissões dos gases do efeito estufa, nasce a bioeconomia circular, trazendo novas oportunidades de desenvolvimento em diversas áreas.

O foco da bioeconomia é mais amplo, encorajando principalmente a substituição do carbono fóssil pelo renovável, incentivando a produção de energia limpa e produtos de base biológica com valor agregado. Também busca a mudança de práticas e materiais por meio de soluções sustentáveis tais como novos produtos químicos de origem renovável, bioenergia, biocombustíveis, novas práticas agrícolas, implementação de processos que ajudem esse objetivo (como biorrefinarias) e biotecnologia industrial. Um meio de uso otimizado dos recursos de biomassa são as biorrefinarias.

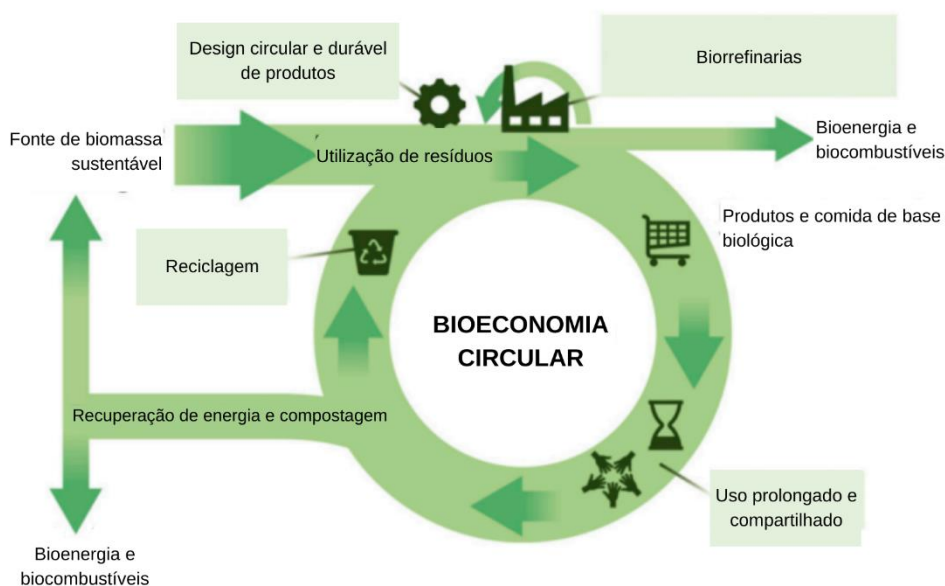
Com o crescimento da implementação da economia circular no mundo em diversas áreas, uma grande parte dos materiais podem ser incorporados na economia circular, não somente produtos orgânicos ou recicláveis.

A energia limpa e os biocombustíveis são exemplos da bioeconomia que não fazem parte totalmente da economia circular, pois não há reutilização ou reciclagem dessas utilizações, portanto, a opção oferecida pela bioeconomia circular é aumentar o potencial de aproveitamento das biomassas na geração de novos químicos ou materiais buscando um uso em cascata onde a conversão em energia ou combustível é a última etapa, ainda de acordo com Carus e Dammer (2018).

Em suma, a bioeconomia e a economia circular são, de fato, complementares. A inserção dos resíduos orgânicos, como os da agricultura, silvicultura e alimentos na economia circular é possível somente através da integração com os processos da bioeconomia, que terá grande proveito econômico dessa circularidade.

Mehta et. al. (2021) descreve a bioeconomia circular de acordo com a Figura 3, dizendo que “A eficiência energética e a sustentabilidade dos recursos são os principais conceitos da CBE e, portanto, a CBE leva o praticante a um método de produção agrícola energeticamente eficiente e renovável”.

Figura 3 - Representação gráfica da bioeconomia circular



Fonte: Mehta et. al., 2021 (adaptado)

A biotecnologia e pesquisas em áreas deste campo como a genética e

bioquímica fornecem uma saída a processos usualmente mais poluentes e que utilizam fontes não renováveis, essas novas tecnologias e uma indústria baseada na biotecnologia permitem a produção de produtos de maior cadeia de valor a partir de resíduos biológicos como por exemplo o lodo da estação de tratamento de esgotos, resíduos agrícolas, lixo comum, esterco de gado, madeira, algas e água residuais agrícolas (Mehta et. al., 2021).

Químicos e energia renováveis são saídas eficientes para o desenvolvimento sustentável dos recursos do planeta e também representam medidas importantes para a geopolítica economia mundial, a inserção da biomassa e a centralização das tecnologias no enriquecimento desses materiais são a chave para o desenvolvimento sustentável e uma tentativa para recuperar o futuro do planeta nas questões de aquecimento global e exploração de recursos.

Outros papéis importantes da bioeconomia circular, segundo Carus e Dammer (2018), são:

a) Emprego de resíduos da agricultura, silvicultura, alimentos, esgoto doméstico e industrial nas biorrefinarias para transformação em diversos tipos de novos químicos e materiais;

b) Manutenção do ciclo de nutrientes através de produtos biodegradáveis;

c) Aplicação de aditivos e da oleoquímica para aumentar a reciclabilidade ou biodegradabilidade de outros materiais;

d) Conectar diferentes setores industriais (como a indústria alimentícia e química). Em resumo, sabe-se que a bioeconomia circular visa a obtenção de bens industriais, como energia por exemplo, a partir de fontes renováveis utilizando como recurso a biotecnologia e outras tecnologias inovadoras, sempre visando diminuir o impacto antrópico no meio ambiente. As biorrefinarias, que serão explicadas no tópico seguinte são ferramentas da bioeconomia circular, uma vez que reaproveitam resíduos de biomassa, ou seja, não há inserção de novas matérias-primas no processo, poupando a exploração de mais recursos. O etanol de segunda geração utiliza o bagaço da cana que seria descartado ou utilizado para queima e produção de vapor para aumentar a produção de etanol, produzindo o bioetanol, um grande exemplo de bioeconomia circular (SOUSA et. al., 2015).

3.2. Biorrefinarias

O mundo enfrenta um grande problema de geração de resíduos, sejam eles agrícolas, industriais ou até mesmo domésticos. A utilização de biomassa como fonte de produtos renováveis tem sido uma aposta e um grande foco de pesquisas recentes, tornando-se uma inovação por parte da bioeconomia circular.

A partir de uma biomassa que seria descartada, como esterco de gado (AWASTHI et. al., 2019), é possível produzir tanto energia como outros produtos finais e sustentáveis, como por exemplo o biogás, dessa forma, utiliza-se um resíduo que seria descartado na produção de energia limpa a partir de uma tecnologia conhecida e evitando o aumento da poluição da atmosfera, corpos aquáticos e da terra.

De acordo com Awasthi et. al. (2019), antes do início do próximo século, a demanda de energia deve aumentar em até seis vezes devido ao aumento populacional. Também segundo esses autores, em 2015, a energia proveniente de combustíveis fósseis representou 86,02% do uso mundial de energia primária sendo 33,12% do petróleo, 28,88% do carvão e 24,01% do gás natural.

Desse modo, a bioeconomia circular, através das biorrefinarias, reduz parcial ou completamente os resíduos de biomassa inserindo-os novamente no ciclo de produção de novos químicos, biocombustíveis ou energia.

O conceito de biorrefinaria foi explorado por Cherubini (2010), a partir da problemática da dependência atual dos derivados de petróleo e combustíveis fósseis e suas consequências

Políticas e ambientais, como a crise do petróleo ocorrida em 1979 e 2014 e o aumento da temperatura global, mencionado anteriormente, devido ao efeito estufa. Cherubini (2010) propôs uma alternativa à dependência do petróleo nos setores de transporte e químicos, uma vez que são os que possuem a demanda em ascensão, e definiu como:

Uma biorrefinaria é uma instalação (ou rede de instalações) que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir biocombustíveis de transporte, energia e produtos químicos a partir de biomassa. Este conceito é análogo à refinaria de petróleo de hoje, que produz vários combustíveis e produtos a partir do petróleo (CHERUBINI, 2010).

Desse modo, idealmente, espera-se que a sociedade use mais bioenergia e bioprodutos produzidos pelas biorrefinarias e não seja mais inteiramente dependente

do uso do petróleo, substituindo por exemplo os combustíveis fósseis por biocombustíveis.

No Brasil, a produção de etanol a partir da cana de açúcar é o principal exemplo desse segmento e o mais popular biocombustível usado. Os biocombustíveis são classificados em primeira e segunda geração, os de primeira geração geram algum desconforto ético por utilizar terra e alimentos (como milho, beterraba, e, aqui, cana-de-açúcar) para a produção de químicos, sendo visto como uma competição. Em contrapartida, os biocombustíveis de segunda geração utilizam de biomassa considerada resíduo para criar um produto ainda mais verde e responsável, estes resíduos podem possuir diversas fontes como proveniente da silvicultura e agricultura.

O Brasil, como mencionado anteriormente, foi pioneiro na produção do etanol de segunda geração que utiliza o bagaço da cana-de-açúcar que seria descartado ou queimado para a produção de energia para fazer uma nova leva de bioetanol, se tornando o segundo maior produtor mundial de etanol de primeira e segunda geração, com aproximadamente 17,8 bilhões de litros por ano (Cherubini, 2010). O próprio etanol segue sendo o maior produto químico derivado de biomassa do mundo, segundo Clark (2019).

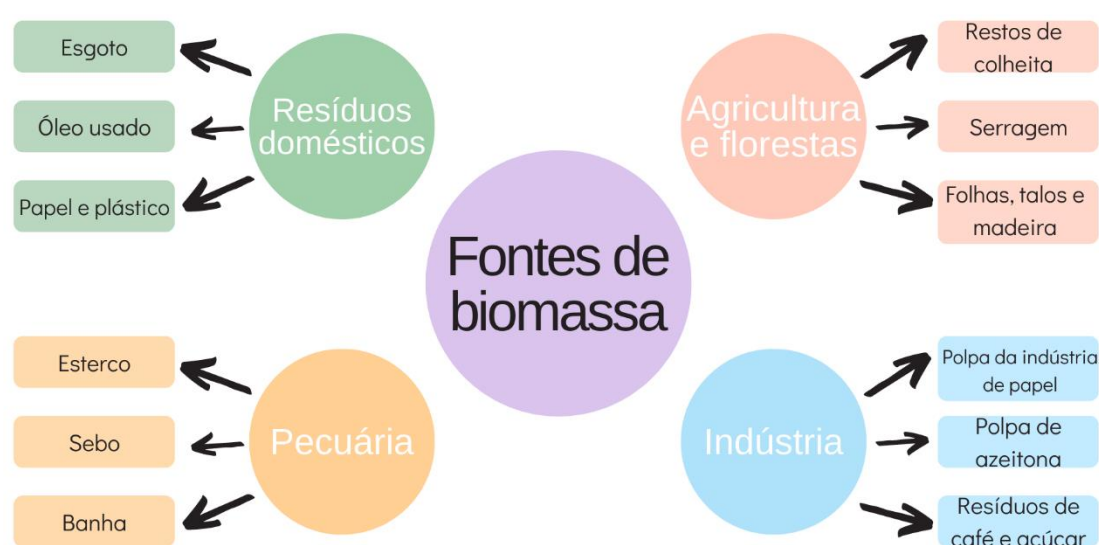
Os biocombustíveis são a categoria de produtos feitos nas biorrefinarias que tem atraído a maior atenção nos últimos anos devido a sua grande aplicação na substituição dos combustíveis fósseis usados no ramo de transporte, atuando na prevenção de emissões de gases de efeito estufa (SADHUKHAN et. al., 2014).

Nizami et. al. (2017) realizou um estudo com as possibilidades de biorrefinarias em países emergentes utilizando lixo municipal como matéria-prima. Nesses países, aproximadamente 90% desse resíduo não é tratado de forma adequada, levando a graves problemas de saúde para a população, além da poluição do ar, água e solo, portanto a biorrefinaria neste caso se propõe como uma solução extremamente viável, usando tecnologias conhecidas como a pirólise e a transesterificação.

Para cada biomassa utilizada, deve-se usar uma tecnologia diferente para obter diferentes resultados, por possuírem composições variadas, às vezes não é possível chegar em um produto de composição fixa como um bio-óleo (biocrude) para substituição do petróleo bruto, por exemplo. Existem diversos tipos de biorrefinarias e diversas formas de se tratar cada matéria-prima, como observa-se na Figura 4, existem diversas fontes de biomassa. As provenientes de resíduos domésticos, como

o lodo de esgoto; da pecuária, como o esterco; de florestas, como serragem; da agricultura, como resíduos de colheita e de indústrias, como polpa de papel. As matérias-primas são a base da biorrefinaria. Elas devem ser necessariamente renováveis e regulares, podem vir de diversas fontes, como observado na Figura 4 e, assim como nas refinarias de petróleo, deve-se separar em frações mais úteis e tratáveis.

Figura 4 - Diferentes fontes de resíduos



Fonte: Nizami et. al., 2017 (adaptado)

As mais comumente utilizadas são aquelas cuja base é de carboidratos ou celulose, como a cana e o milho, e devem ser selecionadas de acordo com a tecnologia usada e de acordo com o produto final desejado.

Por exemplo, Awasthi et. al. (2019) propôs solucionar o problema do expressivo aumento de esterco de gado, suínos e aves na China utilizando-o como fonte de uma biorrefinaria que, a partir de uma liquefação hidrotérmica, poderia produzir bio-óleo (biocrude), um potencial substituto do petróleo, o que poderia levar a diversos subprodutos renováveis como o eteno e propeno. As biomassas, como mostra a Figura 4, podem ser resíduos agrícolas e florestais, madeira, folhas, materiais vegetais verdes, oleaginosas, óleo de cozinha usado e gordura animal, algas marinhas e lixo municipal, esterco e esgoto. Desse modo, elas podem ser

divididas segundo sua natureza química.

As biomassas lignocelulósicas, como por exemplo serragem e resíduos agrícolas, são compostas em sua maioria por celulose (30 a 50%), hemicelulose (20 a 35%) e lignina (10 a 27%). Tal composição é uma razão para a não biodegradabilidade do material, pois sua composição química complexa demanda a utilização de pré-tratamentos e dificulta o rendimento da produção dos produtos desejados (RAHEEM et. al., 2017).

Outros tipos de biomassa incluem os açúcares, como bagaço de cana, amidos, como milho, lipídeos, como glicerol e os resíduos orgânicos, como águas residuais.

O conhecimento da composição química na biomassa é crucial para a escolha do pré-tratamento e das tecnologias utilizadas.

Outras características a serem observadas incluem quantidade de compostos voláteis e frações de carbono. Através dessa análise sabe-se, por exemplo, que a biomassa difere do petróleo bruto, pois possui oxigênio (até 45% m/m) e um menor teor de carbono na composição; desse modo, seu poder calorífico é inferior e produz bio-óleo instável na pirólise. O teor de umidade e cinzas também devem ser conhecidos devido aos tratamentos de conversão térmica.

A densidade, tamanho das partículas e sua distribuição podem afetar a dinâmica dos fluidos no processamento bioquímico e termoquímico, portanto, devem ser explorados. Para os processos bioquímicos, devem ser observados os parâmetros que indicam as propriedades de biodegradabilidade da biomassa utilizada, principalmente na digestão anaeróbica para produção de biogás. Esses parâmetros incluem o teor de matéria seca como sólidos totais, a fração biodegradável ou sólidos voláteis e a proporção de nutrientes carbono:nitrogênio.

Os pré-tratamentos de biomassa devem ser realizados para aumentar a produtividade e biodegradabilidade do processo, assim como a melhoria do substrato e correção de pH e agentes patogênicos. Este último é feito através de compostos inibitórios e processos principalmente térmicos ou químicos. Outros motivos são correção de proporção C:N e redução de tamanho da biomassa (ARESTA et. al., 2012).

Normalmente, os pré-tratamentos podem ser classificados como:

- Mecânico,
- Biológico,

- Químico,
- Térmico.

Nizami et. al. (2017) classifica as biorrefinarias com base nas tecnologias de conversão, podendo ser de primeira ou segunda geração. As de primeira geração utilizam matérias-primas não-processadas e as de segunda se caracterizam pela produção de etanol, biodiesel e biogás. Sadhukhan et. al. (2014) as classifica de acordo com seu grau de complexidade e flexibilidade:

Tipo I - Matéria-prima única, processo fixo e sem diversificação de produtos, exemplo usinas de biodiesel usando óleos vegetais, que não têm flexibilidade de processo e produzem quantidades fixas de combustíveis e coprodutos,

Tipo II - Matéria-prima única, processos múltiplos e flexíveis e diversificação de produtos,

Tipo III - Processos múltiplos, altamente integrados e flexíveis que permitem a conversão de várias matérias-primas de natureza diferente ou da mesma natureza em um portfólio de produtos altamente diversificado. Biorrefinarias flexíveis permitirão alternar entre matérias-primas e mistura de matérias primas para conversão em produtos (SADHUKHAN et. al. 2014).

A Figura 5 resume os diferentes tipos de processos que podem ser feitos nas biorrefinarias, sendo eles de conversão biológica, química, termoquímica ou física.

Figura 5 - Tecnologias utilizadas por biorrefinarias.



Fonte: Nizami et. al., 2017 (adaptado)

A digestão anaeróbia (DA) é uma tecnologia muito conhecida e utilizada em diferentes tipos de biomassa, mas pode sofrer com uma baixa eficiência ao longo do tempo de processo. A fermentação acidogênica é um exemplo de manipulação da digestão anaeróbia, pois nela a última fase da DA, a metanogênese, é suprimida para atingir o produto objetivo. Ambos esses processos são exemplos de tecnologias bioquímicas, ou biológicas, cujo objetivo principal é a conversão de substratos em produtos desejados.

As vias termoquímicas, como a pirólise e gaseificação, melhoraram a eficiência com processamento mais rápido, no entanto, para matéria-prima contendo alta umidade, como lodo úmido, demandam uma quantidade de energia muito maior. Além disso, os gases de combustão (na incineração) e o gás de síntese (na gaseificação) exigem tratamento antes das emissões para a atmosfera.

As conversões físicas tem como finalidade usualmente redução de tamanho ou separação física, como a destilação, de componentes da biomassa.

A hidrólise, transesterificação e hidrólise são exemplos de conversões químicas. Esses processos têm como principal objetivo alterar a estrutura química de um substrato, podendo utilizar meios como altas pressões, temperatura e catalisadores para aumentar a conversão da reação, o rendimento e a pureza desejados do produto.

Idealmente, um sistema integrado de todos os tipos de tecnologias poderia ser projetado com foco em opções de reutilização em vez de caminhos de descarte para gerar energia e recuperar todos os recursos possíveis nas biorrefinarias.

Um exemplo de biorrefinaria que utiliza transesterificação é a da Arkema, um grupo industrial francês, localizada em Marselha, França. Esta biorrefinaria produz um polímero especial desenvolvido pela empresa através da esterificação do óleo de rícino ou mamona, que é uma biomassa não comestível e disponível na localidade devido a fábricas de oleaginosas ao redor, sendo assim uma fonte segura, sustentável e integrada. O processo começa com a transesterificação do óleo de rícino, seguido de craqueamento térmico, hidrólise e purificação para se tornar um monômero de alto valor (ARESTA, et. al., 2012).

Na Figura 6, Nizami et. al. (2017) resumiu alguns tipos de biorrefinarias e seus respectivos produtos. Podendo ser óleos, lignina, hidrogênio, biogás, químicos, entre outros.

Figura 6 - Resumo dos tipos de biorrefinarias

Tipos de biorrefinarias	Recursos	Produtos
Biorrefinaria agrícola	Todos os resíduos provenientes de atividades agrícolas	Metano, biocombustíveis, hidrogênio
Biorrefinaria de oleaginosas	Culturas de sementes de oleaginosas	Óleo vegetal, biodiesel
Biorrefinaria lignocelulósica	Resíduos agrícolas	Bioetanol
Biorrefinaria florestal	Resíduos florestais, cascas, serragem, fibras	Biocombustíveis, energia, produtos químicos
Biorrefinaria de resíduos industriais e municipais	Todos os resíduos de atividades industriais e domésticos	Biogás, hidrogênio, biocombustíveis, produtos químicos

Fonte: Nizami et. al., 2017 (adaptado)

Os principais produtos de biorrefinaria podem ser agrupados entre categorias como transportadores de energia, tal como biocombustíveis, e produtos químicos a serem usados de diversas formas em diferentes indústrias como as farmacêuticas, de fertilizantes, de adesivos, lubrificantes e embalagens.

Estes produtos de origem biológica devem ter seus potenciais de substituição em relação aos produtos menos sustentáveis ou fósseis com características semelhantes que não alterem o resultado final esperado. Desse modo, a purificação e especificação desses produtos é de extrema importância.

O biogás é um dos principais e mais estudados produtos produzidos nas biorrefinarias. Ele é composto principalmente do gás metano e é originado na digestão anaeróbia de biomassa. Possui diversas aplicações, como geração de energia e calor, que são mais comuns. Entretanto, também tem sido estudada sua aplicação como substituto do syngas, o gás natural, proveniente do craqueamento do petróleo bruto. Neste caso, o biogás teria que possuir uma pureza muito maior, sendo mais viável realizar sua produção por outro caminho, a gaseificação da biomassa. O gás hidrogênio também é um biocombustível comum das biorrefinarias. Seus outros usos incluem reagente químico para produção de amônia, a título de exemplo.

Açúcares diversos como glicose, frutose (que possuem seis carbonos,

chamados de C6) e xilose e arabinose (que possuem cinco carbonos, chamados de C5) são produtos liberados pela hidrólise de biomassas de naturezas diferenciadas como amidos, lignocelulósicas e resíduos orgânicos.

Os açúcares, tanto C6 como C5, têm diversas funções nas indústrias químicas, podendo dar origem ao bioetanol, furfural e ácidos carboxílicos.

A lignina é produzida a partir do fracionamento da biomassa lignocelulósica, que pode ser composta por até 30% dessa molécula. Ela pode ser usada como precursora de biocombustíveis e, devido a sua estrutura, pode desempenhar um papel central como uma nova matéria-prima química na formação de materiais supramoleculares aromáticos. Este produto e suas diversas utilizações dependem de um pré-tratamento adequado da biomassa para garantir a maior eficiência na separação da lignina sem afetar sua estrutura (ARESTA et. al., 2012).

Os produtos provenientes de biorrefinarias de oleaginosas, principalmente óleos e gorduras que contém lipídios e triglicerídeos, dão origem a biocombustíveis como o biodiesel e querosene de aviação, e também são aplicados na indústria de lubrificantes como componentes e precursores de lubrificantes biodegradáveis.

As tecnologias e os produtos pretendidos que possuem o valor agregado na idealização das biorrefinarias só são possíveis com uma demanda científica intensa.

A pesquisa e o desenvolvimento das biorrefinarias são um importante passo para a transição gradual do mundo que levará a utilização dos fósseis para os biológicos. Em suma, ainda são necessários muitos avanços para estender os conhecimentos sobre a compreensão e utilização de diferentes biomassas e aperfeiçoar a utilização das mesmas no sentido do processamento delas, aprimorar o desempenho, a conversão e rendimento dos processos com foco nas tecnologias sustentáveis e, por fim, começar e readequar o mercado para novos produtos de base biológica, o que vem acontecendo com força e ganhando cada vez mais espaço.

3.3. Biorrefinarias do lodo de esgoto

As biorrefinarias utilizando o lodo de esgoto como biomassa têm sido estudadas por vários autores, como Ramos-Suarez et. al. (2021), Liu et. al. (2018), Crutchik et. al. (2018), Longo et. al (2015), Frison et. al. (2015), entre muitos outros, e, segundo Sadhukhan et. al. no livro “Biorefineries and Chemical Processes” de

2014:

A mais viável é a biorrefinaria à base de matéria-prima lignocelulósica para o processamento de resíduos agrícolas, palha, madeira; resíduos como lodo de esgoto e resíduos sólidos urbanos ou combustíveis derivados de resíduos, etc. (SADHUKHAN et. al, 2014).

O lodo de esgoto como essa fonte confiável e ininterrupta de uma biorrefinaria pode prevenir diversos tipos de problemas urbanos e ambientais, que serão melhor percorridos nos tópicos seguintes. Esse material possui inúmeros estudos confirmando a eficácia dessa matéria-prima para a produção de diversos tipos de produtos que são possíveis e desejáveis dentro de uma biorrefinaria, além do fato de ser um resíduo de baixo custo e orgânico. Assim sendo, ele foi escolhido para um estudo mais aprofundado de suas possibilidades como matéria-prima de uma biorrefinaria.

Em suma, neste trabalho serão abordadas as biorrefinarias lodo de esgoto, a partir do pré-tratamento da matéria-prima, para formação de ácidos graxos voláteis, biopolímeros, os polihidroxialcanoatos e bio-óleo com potencial energético do petróleo cru fóssil. Para a escolha dos produtos, como será mencionado nos tópicos seguintes, os ácidos carboxílicos de cadeia curta, ou ácidos graxos voláteis, possuem uma enorme gama de utilização em diferentes ramos de indústrias atuais. São produtos exportados pelo Brasil e consumidos a larga escala em todo o mundo, sendo de extrema importância uma inovação no processo de produção na direção da sustentabilidade e uso de resíduos a fim de minimizar impactos ambientais e maior acúmulo de lodo de esgoto não tratado ou descartado. Os biopolímeros são uma grande descoberta e possuem um vasto potencial a ser explorado pela humanidade, com possibilidades na melhoria de próteses e biomateriais usados em cirurgias reconstrutivas, até mesmo no trabalho em conjunto com células tronco e no encapsulamento de medicamentos oncológicos. A produção de um material tão promissor a partir de um resíduo comum como o lodo de esgoto em larga escala tem sido foco de inúmeras pesquisas devido a sua contribuição à comunidade científica e à humanidade. O biocrude, ou bio-óleo, é um produto cuja contribuição é de enorme mérito, uma vez que busca a substituição parcial ou total do petróleo nas refinarias. Como pode ser visto na Figura 7, há diversas outras possibilidades na biorrefinaria de lodo de esgoto, diversos outros produtos podem ser explorados.

para melhorar a acessibilidade da biomassa e, desse modo, valorizar a conversão nos produtos desejados da biorrefinaria em questão. No caso do lodo, é indicado começar a melhoria do mesmo promovendo um pré-tratamento mecânico. Este tratamento visa aumentar o contato das bactérias fermentativas com a matéria orgânica solúvel no lodo; desse modo, ele facilita a fermentação pois torna a matéria orgânica mais disponível. Por um lado, o tratamento mecânico aumenta a relação superfície/volume de microrganismos com o lodo, porém, demanda um alto consumo energético. Outros pré-tratamentos possíveis em relação a facilitação da fermentação e contato com da matéria orgânica com as bactérias estão relacionados ao uso de oxidantes fortes para modificar a estrutura molecular da biomassa a fim de torná-la mais disponível.

Os pré-tratamentos térmicos são habitualmente utilizados com o objetivo de aumentar a produção de ácidos orgânicos. Estes tratamentos são realizados a temperaturas inferiores a 240°C para prevenir a conversão das substâncias através da pirólise e reduzir o consumo de energia. No entanto, durante o tratamento térmico, alguns compostos inibitórios, como os fenóis, podem ser liberados. Por fim, um pré-tratamento químico pode ser promovido com ácidos ou bases com o intuito de possibilitar correção de pH.

Um exemplo de pré-tratamento real feito em lodo de esgoto foi conduzido na planta piloto por Liu et. al. (2018). O processo injetou o lodo em um tanque para correção química e térmica, operando a 70°C e pH 12 por 12 horas.

Após a escolha do lodo de esgoto e a realização dos pré-tratamentos para o seu propósito como matéria-prima de uma biorrefinaria, deve-se entender os tipos de produtos que podem ser obtidos através desse material. Como visto na Figura 7, a partir do lodo, podem ser gerados fertilizantes, biogás, hidrogênio verde, plásticos, combustíveis, entre muitos outros.

Solon et. al. (2019) reuniram informações sobre recuperação de recursos e produtos provenientes de estações de tratamento de água residuais (esgoto doméstico e industrial). Os autores citam como principais produtos obtidos do lodo atualmente o biogás, proveniente da digestão anaeróbia, e a estruvita, um mineral recuperado juntamente do fosfato. Contudo, há um estímulo na pesquisa de outros recursos recuperáveis que possuem potencial de serem usados em larga escala. Outros produtos recuperados podem ser calor, fosfato (recuperado através da

incineração do lodo) e o nitrogênio, um produto de alto valor agregado devido a enorme demanda mundial de amônia e fertilizantes, que depende atualmente do gás natural.

Os autores citam que é possível realizar uma recuperação em grande escala de nitrogênio por meio da biossecagem do lodo das ETEs, um processo que promove a aeração forçada desse material e recupera sulfato de amônio do ar através de depuração de gás ácido e possui eficiência de até 99%.

A recuperação de fosfato, nitrogênio e biopolímeros são igualmente importantes na concepção de uma biorrefinaria que utiliza essa biomassa como matéria-prima na recuperação de produtos fortemente demandados pelo mercado global. Neste processo, a estruvita (mostrada na Figura 8) é normalmente recuperada em grandes quantidades em água residuais.

Solon et. al. (2019) também citam a recuperação de fibras de celulose do lodo de esgoto, porém, considera-se que este estudo foi feito na Europa, onde há o costume do descarte do papel higiênico no vaso sanitário, diferente do Brasil. Desta forma, o lodo nacional tem um teor de celulose muito menor.

Além dos produtos explicados anteriormente, o lodo pode conter também em torno de 20 a 30% de polímeros extra celulares que possuem propriedades semelhantes ao alginato, um polissacarídeo e copolímero linear. Um estudo feito sobre a recuperação desses polímeros a partir do lodo foi realizado por Schambeck (2020) e pode ser comparado com a estruvita e os polihidroxialcanoatos na Figura 8.

Figura 8 - Demonstração dos materiais, estruvita (A), polihidroxialcanoatos (B) e alginato (C)



Fonte: Reproduzido com permissão de Van Loosdrecht e Brdjanovic (adaptado, 2014)

Raheem et. al. (2017) reporta que para causar uma melhoria na eficiência das

biorrefinarias de lodo, é viável realizar uma mistura com outros tipos de biomassa como algas marinhas e madeira. Porém, o lodo possui vantagens em contrapartida dos materiais lignocelulósicos (resíduos agrícolas e florestais) devido a sua natureza semi-sólida e um teor de até 88% m/v de matéria orgânica biodegradável.

Em síntese, Van Loosdrecht e Brdjanovic (2014) ressaltam que a recuperação de produtos de valor agregado de lodo de esgoto que contribuem para a sustentabilidade global devem ser aprofundados e explorados com mais afinco que a recuperação de energia a partir do resíduo.

3.4. Ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGVs)

a) Definição

A digestão anaeróbia é uma tecnologia já estabelecida para a produção de metano e biogás, porém, o uso desse processo para a produção de produtos mais valiosos, como os ácidos graxos de cadeia curta, tem o potencial de ser uma aplicação mais sustentável, tornando-se um processo de recuperação de recursos através das biorrefinarias.

Os ácidos graxos voláteis referem-se aos compostos orgânicos que apresentam o grupo funcional carboxila (-COOH) e possuem de dois a cinco carbonos, sendo eles os ácidos fórmico, acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e láctico, eles são os principais produtos intermediários da digestão anaeróbia, especificamente formados na fase da acidogênese.

Suas aplicações estão relacionadas aos mais diversos tipos de indústrias como farmacêutica, alimentícia e química (RAMOS-SUAREZ et. al., 2021).

b) Finalidades + aspectos econômicos

De acordo com Singhania et. al. (2013), estes compostos podem ser utilizados em diversos processos biotecnológicos como a produção de biodiesel e hidrogênio via fotofermentação. Podem também ser aproveitados na produção de bioenergia e na remoção biológica de nutrientes de águas residuais como fonte de carbono (LIU et. al., 2018).

O ácido fórmico é usado principalmente na indústria têxtil e farmacêutica. Os ácidos acético e propiônico possuem uma enorme gama de utilização, podendo ser usados na produção de alimentos, cosméticos e remédios, como conservantes. O

isobutírico e butírico são usados como emulsificantes, plastificantes e no curtimento do couro. O isovalérico e o valérico são usados principalmente na indústria farmacêutica. O ácido láctico encontra grande valor na indústria de cosméticos, sendo um dos principais produtos usados em produtos para a pele, assim como na alimentícia.

Realizando uma busca no site de estatística sobre exportação no Brasil, é possível encontrar os preços FOB (preços brutos, sem frete) destes ácidos e alguns sais derivados, pode-se observar a valorização dos preços desses produtos ao longo dos anos exceto do ácido acético.

Tabela 1 – Preço em dólar por quilograma líquido de produto exportado por ano

Produto/Ano	Valor FOB (US\$/Kg líquido)			
	2021	2020	2019	2018
Ácido acético	1,288	1,566	1,864	2,080
Ácido valérico e seus outros sais e ésteres	9,334	8,375	8,575	10,003
Acido propiônico	9,161	9,427	0,839	0,823
Acido butírico e seus sais	3,522	3,203	4,298	1,363
Ácido láctico, seus sais e ésteres	0,907	0,870	1,006	1,060

Fonte: Comex Stat, Governo Federal (adaptado)

O uso mais recente do AGVs, especialmente ácidos acético e butírico, inclui seu emprego como materiais para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis (ZACHAROF, LOVITT, 2013) como por exemplo os polihidroxialcanoatos (PHA) e o polihidroxibutirato (PHB), que serão abordados posteriormente neste trabalho. O ácido butírico (produzido por bioprocessos) é uma valiosa fonte de biodiesel.

c) Processo atual

Atualmente, de acordo com Dionisi e Silva (2016), a maior parte dos AGVs são produzidos à base de combustíveis fósseis e envolvem um processo que utiliza altas temperaturas e pressão. Porém, devido a variedade de uso desses compostos e a instabilidade dos preços e fornecimento do petróleo, nos últimos anos, buscou-se processos alternativos para a obtenção dos mesmos, que serão abordados no tópico seguinte.

d) Bioprocessos

A produção dos AGVs via fermentação de biomassa com bactérias acidogênicas é mais eficiente e seguro que o processo petroquímico, de acordo com Kumar et. al. (2019). Eles podem ser obtidos de diversas biomassas como resíduos agrícolas, lodo, lixo orgânico, entre outros, adicionando valor nesse tipo de material e

promovendo uma saída sustentável e econômica para as demandas dos ácidos graxos (SINGHANIA et. al., 2013). A Figura 9 traz um quadro que resume e compara os métodos de produção fóssil e via bioprocesso dos AGVs.

Figura 9 - Comparação entre processo químico e bioprocesso para produção de diferentes AGVS

Ácidos carboxílicos	Síntese química	Bioprocesso
Fórmico	Oxidação de alcanos Hidrogenação de dióxido de carbono Carbonilação de metanol	Fermentação aeróbia ou anaeróbia
Acético	Carbonilação de metanol Oxidação de acetaldeídos Oxidação de etileno	Fermentação aeróbia ou anaeróbia
Propiônico	Hidrocarboxilação de etileno Oxidação aeróbia de propionaldeído	Fermentação anaeróbia
Butírico	Oxidação química de butiraldeído	Fermentação de glicose
Lático	Fermentação síntese química	Fermentação anaeróbia

Fonte: Zacharof e Lovitt, 2013 (adaptado)

Levando em conta a eficiência e vantagem ambiental por ser um processo sustentável, com menor emissão de carbono, o interesse e a pesquisa pela fermentação para a produção de AGVs vem aumentando.

A fermentação anaeróbia para a produção dos AGVs é semelhante a digestão anaeróbia, porém, a última fase desta - a metanogênese - é reprimida por meio de parâmetros de processo como o pH para evitar a decomposição dos ácidos graxos produzidos pelas bactérias na fase acidogênica. Uma variável operacional tão importante quanto os outros parâmetros de processo é o tempo no qual o substrato fica dentro do fermentador, chamado de tempo de retenção hidráulica, e também é uma ferramenta usada no processo para inibir o crescimento de metanogênicos.

Crutchik et. al. (2018) resumiu algumas condições do processo de fermentação do lodo de esgoto para a formação favorável dos AGVs, sendo a temperatura do processo entre 30 e 40°C. Segundo Longo et. al. (2015), a fermentação anaeróbia do lodo de esgoto, uma biomassa rica em carboidratos, e a consequente recuperação e separação dos AGVs, pode levar a uma concentração satisfatória desses compostos, com diferentes proporções entre os ácidos, como por exemplo 40% de ácido acético,

15% de ácido propiônico e 25% de ácido butírico.

Liu et. al. (2018) detalhou um estudo em grande escala do uso de lodo das estações de tratamento de esgoto na cidade de Wuxi, China, que, a partir da fermentação, visou a produção de AGVs. Neste mesmo estudo, concluiu-se que a fermentação alcalina conseguiu controlar a ação de bactérias metanogênicas, assim, favorecendo a acidogênese na fermentação e impedindo a degradação dos AGVs, tornando um processo apto a escala real. O estudo também mostrou a importância do pré-tratamento do esgoto para o favorecimento da fermentação. Houve também a formação de um volume considerável de nitrogênio e fósforo que podem ser separados sem ônus para os produtos objetivo e serem usados na indústria de fertilizantes.

Longo et. al. (2015) também estudou a fermentação de lodo de esgoto, mas ressalta que a adição de hidróxido de sódio e de cálcio para que ocorra a fermentação alcalina “não é desejável em plantas em escala real, pois aumenta o custo e o impacto ambiental do processo. A adição de minerais de silicato alcalino para controlar o pH pode aumentar a sustentabilidade do processo de fermentação”.

Após a fermentação, os AGVs precisam ser separados do restante da mistura reacional. Em um processo ideal, eles estão a altas concentrações no efluente de saída do reator misturado a biomassa (os microrganismos) e aos outros componentes. Assim, deve-se tratar essa separação com processo como a nanofiltração ou a osmose inversa para uma recuperação mais avançada (CRUTCHIK et. al., 2018), deve haver também uma corrente de reciclo da biomassa e outros efluentes.

Outros processos de separação, suas vantagens e desvantagens foram descritos por Zacharof e Lovitt (2013).

A precipitação ocorre quando sais de cálcio são adicionados para neutralizar os ácidos e formar soluções salinas de carboxilatos de cálcio que podem ser evaporadas e cristalizadas para separação do líquido. Suas principais vantagens consistem em rendimento alto de processo com produtos de alta pureza, baixo investimento e custo. Como desvantagens há a geração de resíduos sólidos devido ao uso de ácido sulfúrico para liberar os ácidos carboxílicos dos carboxilatos de cálcio.

A destilação é feita através da utilização da amônia para a neutralização dos ácidos e posterior formação de carboxilato de amônia que forma ésteres quando

misturado a álcool, tornando possível a separação por destilação. Este método obtém produtos de alta pureza e origina um subproduto que pode ser aplicado como biofertilizante. Todavia, é um processo com altos custos de capital e energéticos na etapa de separação do álcool dos ácidos carboxílicos depois que os ésteres são hidrolisados.

A separação por adsorção usa a tecnologia das resinas de troca iônica que capturam os íons carboxilatos do líquido, sendo uma operação de fácil realização. Contudo, há o alto custo inicial das resinas, assim como uma alta demanda de energia para regenerá-las. Há também chances de baixa seletividade e capacidade de adsorção.

A técnica da eletrodialise utiliza uma membrana de troca de ânions capaz de atrair os íons carboxilato em direção ao anodo através de corrente elétrica. Estes íons são concentrados em soluções aquosas sem necessidade de ajuste de pH, porém uma posterior purificação pode ser necessária, além da alta demanda de energia.

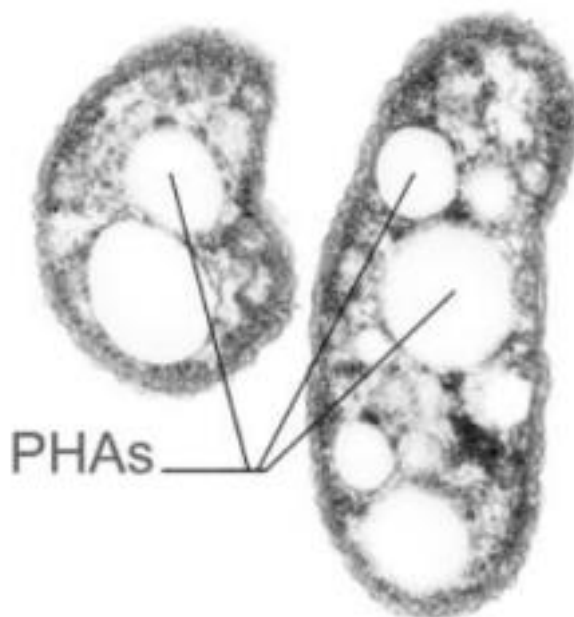
O último método de separação dos AGVs é a extração por solvente por meio de ácidos orgânicos utilizados para extraí-los da corrente, obtendo um alto rendimento a um baixo custo, comparando com os outros métodos. Uma desvantagem é a necessidade de acidificação da corrente de entrada e posterior regeneração por destilação.

3.5. Biopolímeros (PHAs)

a) Definição

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) são intermediários metabólicos intracelulares presentes em diversas bactérias atuando com o armazenamento de carbono na forma de grânulos envoltos por uma única camada de fosfolipídeos, como pode ser visto na Figura 10. Como são polímeros biodegradáveis, são considerados uma alternativa promissora para plásticos não biodegradáveis provenientes do petróleo. São compostos não tóxicos, biocompatíveis, insolúveis em meio aquoso, possuem alto grau de polimerização e natureza cristalina (KUMAR et. al., 2019).

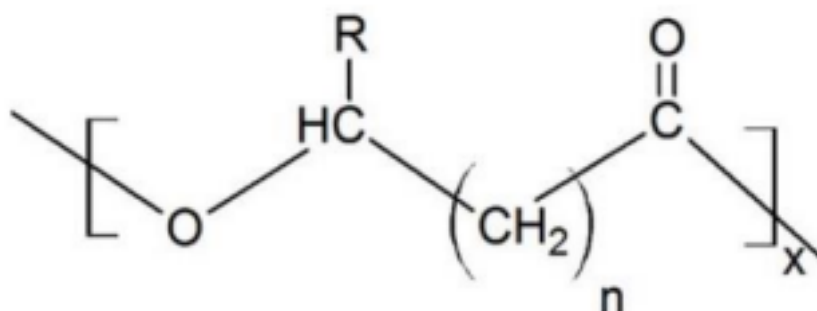
Figura 10 - Ilustração dos grânulos de PHAs dentro de bactérias



Fonte: Site da Empresa Bio-on

Em geral, os PHAs e seus copolímeros são poliésteres lineares biológicos, compostos por monômeros de hidroxialcanoatos (HA), como pode ser visto na Figura 11. Mais de 150 tipos diferentes de PHAs podem ser gerados por mais de 300 gêneros diferentes de bactérias sob diferentes condições de crescimento.

Figura 11 - Estrutura do monômero HA



Fonte: Reproduzido com permissão de Mozejko-Ciesielska e Kiewisz (2016)

A cadeia lateral (R) pode ser saturada ou não, e também pode possuir monômeros ramificados, aromáticos ou halogenados. Mozejko-Ciesielska e Kiewisz (2016) citam que polímeros de PHAs compostos por um grupo brometo e aromático

foram extraídos da bactéria *Pseudomonas putida*. Esses autores também reforçam que modificações químicas das cadeias laterais dos PHAs podem ser usadas para introduzir o grupo funcional desejado para atingir certas propriedades materiais dos polímeros.

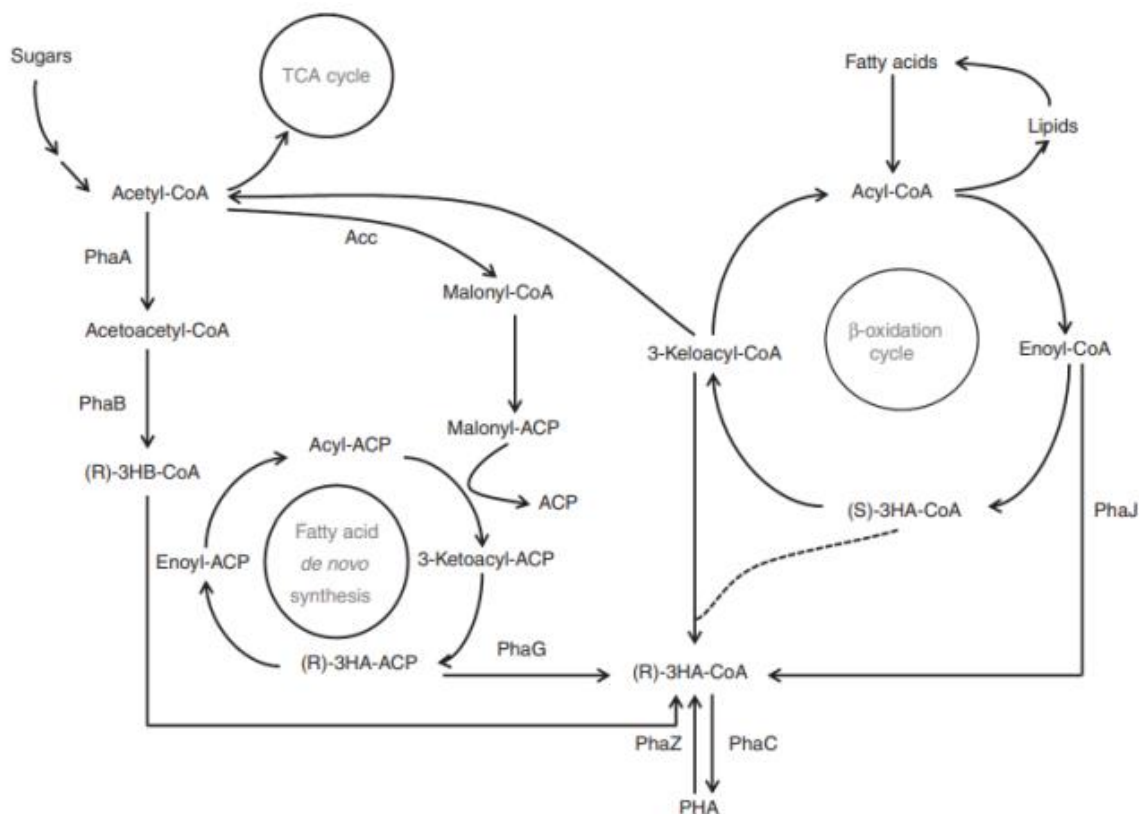
Entre os PHAs mais estudados se encontram o polihidroxibutirato (PHB) e o copolímero poli- (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) (KOURMENTZA, KORNAOS, 2016). O homopolímero PHB é altamente cristalino e, portanto, um material rígido e quebradiço. Com a incorporação de unidades de hidroxivalerato (HV) ao PHB, sua estrutura regular é rompida e, portanto, sua cristalinidade diminui à medida que o teor de HV aumenta, sem afetar a temperatura de degradação. Desse modo, o PHBV torna-se mais flexível e mais amplo para processamento térmico.

Os PHAs podem ser classificados de acordo com o número de carbonos por monômero, sendo cadeia curta (três a cinco), média (seis a catorze) ou longa (mais de catorze). Também são divididos em homopolímeros, quando há apenas um tipo de monômero, ou heteropolímero (copolímeros), quando há mais de um tipo de monômero.

Os PHAs de cadeia média atuam como elastômeros devido à sua baixa temperatura de fusão. Seu ponto de fusão varia de 39 a 61°C e sua temperatura de transição vítrea varia de -43 a - 25°C, e são cerca de 25% cristalinos. Dessa forma, os PHAs de cadeia média são considerados muito mais flexíveis que os de cadeia curta, pois, como mencionado, estes são muito mais cristalinos (55-80%) e com ponto de fusão por volta de 180°C. (MOŽEJKO-CIESIELSKA, KIEWISZ, 2016).

As reações bioquímicas realizadas pelo metabolismo das bactérias estão representadas no fluxograma da Figura 12. Percebe-se que os precursores do ciclo metabólico se iniciam com os carboidratos e os ácidos graxos.

Figura 12 - Ciclo metabólico do acúmulo de PHAs



Fonte: Liu et. al., 2015

Mozejko-Ciesielska e Kiewisz (2016) refletem sobre um grande avanço da engenharia genética mencionando a utilização da *Escherichia coli*, uma bactéria que naturalmente não acumula PHAs, geneticamente modificada conseguiu acumular até 90% de PHB, tornando-se um organismo muito promissor.

b) Utilizações e situação econômica atual

Devido a suas características bastante favoráveis, os PHAs possuem diversas aplicações em potencial em diversas áreas, favorecendo a biodegradabilidade de produtos fósseis. Eles podem ser misturados a materiais como o policloreto de vinila (PVC) e o polipropileno (PP) para a produção de sacolas e produtos de higiene pessoal, como frascos de cosméticos e diversos outros itens descartáveis, assim, percebe-se que os polihidroxicanoatos tem a possibilidade de atuarem como materiais plásticos. (KUMAR et. al., 2019) Suas outras aplicações estão no campo de medicamentos, como comprimidos e encapsulamento para liberação controlada de diversas drogas, inseticidas e herbicidas, como transportadores biodegradáveis para dosagem a longo prazo e podem substituir resinas hidrocarbônicas nas aplicações de

tintas e solventes.

Możejko-Ciesielska e Kiewisz (2016) afirmam que a área mais promissora para a aplicação dos biopolímeros está na biomedicina, podendo ser utilizados na produção de válvulas cardíacas e outros produtos cardiovasculares e em placas ósseas na ortopedia. Estudos com a aplicação de PHAs junto com células-tronco também são explorados na área.

De acordo com Kumar et. al. (2019), o preço dos PHAs é cerca dezoito vezes mais caro que o polipropileno fóssil, mas varia de acordo com o microrganismo produtor e o processo. A taxa de degradação e a natureza dos PHAs dependem principalmente de suas propriedades físicas, estas podem ser melhor manipuladas de acordo com a finalidade utilizando o controle da composição monomérica das moléculas por sua alteração estrutural.

Os biopolímeros já estão sendo produzidos em larga escala por diversas companhias. No Brasil, a Biocycle PHB Industrial SA localizada em Serrana, São Paulo, tem capacidade de produção de 15 mil toneladas de polihidroxibutirato ao ano.

De acordo com Kourmentza e Kornaros (2016), estimava-se que o mercado global de PHA fosse elevado de 10 mil toneladas em 2013 para 34 mil toneladas em 2018. Raheem et. al. (2017) avalia que podem ser acumulados de 0,30 a 22,7 mg de PHAs por grama de lodo com um custo de quatro a seis dólares por quilo de polímero.

c) Bioprocesso

Basicamente, a princípio, a produção de PHAs depende principalmente da composição dos AGVs e da forma de uso das populações microbianas, os biocatalisadores da fermentação. Os AGVs são os principais precursores para a produção de PHAs neste caso, uma vez que são o substrato escolhido.

Os microrganismos produtores dos PHAs podem ser utilizados na forma de cultura pura ou culturas mistas através de diversas vias metabólicas. Sabe-se que a síntese bacteriana de PHA ocorre em condições nas quais o crescimento é restrito por um fator externo (como falta de nutrientes, por exemplo) ou interno. (ALBUQUERQUE et. al., 2011)

O caso mais estudado na obtenção dos PHAs é utilizando culturas microbianas mistas, devido a suas vantagens em contrapartida às monoculturas.

A fim de obter mais variedade em relação ao tamanho e composição química dos PHAs com o objetivo de possuir diferentes polímeros com diferentes propriedades

para, assim, possuir diversas aplicações em diversos campos, é desejado trabalhar com culturas microbianas mistas. Além disso, a estrutura dos PHAs depende também da natureza do substrato para atingir os monômeros desejados (KUMAR et. al., 2019).

De acordo com Albuquerque et. al. (2011), nas culturas microbianas mistas, os parâmetros de processo que afetam diretamente a composição dos poliésteres formados são a composição da população microbiana, o tipo de substrato fornecido durante a fermentação e parâmetros operacionais (como pH e estratégia de cultivo).

Desse modo, a grande vantagem da utilização de diversos microrganismos como biocatalisadores dos poliésteres está relacionada à maior variedade de PHAs obtidos. Essa cultura diversificada alimentada com matérias-primas fermentadas, como os AGVs, produz polímeros com uma gama de diferentes monômeros de HA, como mencionado por Kourmentza e Kornaros (2016).

Em resumo, as etapas de produção são primeiramente a produção dos AGVs por biomassa, segundo enriquecimento da mistura reacional da primeira parte com microrganismos acumuladores de PHAs e terceiro otimização do reator para maior acúmulo dos PHAs em um ambiente aeróbio.

Kourmentza e Kornaros (2016) conduziram um estudo para averiguar a variação da produção dos biopolímeros variando parâmetros de processo como diferentes AGVs, diferentes pHs e diferentes modos de operação.

Outro ponto importante neste caso é analisar a seletividade dos microrganismos. Como mencionado anteriormente, na biossíntese dos PHAs, as bactérias se comportam como catalisadores, utilizando o substrato em que se encontram para realizar suas atividades metabólicas e assim armazenar polímeros como fonte de energia. Fazendo um paralelo com catalisadores químicos, estes microrganismos também possuem uma certa especificidade em relação ao substrato, dessa forma, o mesmo substrato pode ser convertido em diferentes produtos usando bactérias produtoras diferentes devido a essa especificidade.

Além dos parâmetros de processos já mencionados, é de suma importância saber que o processo de produção e recuperação dos PHAs envolve etapas complexas como o crescimento de biomassa, o acúmulo dos polímeros e sua extração e purificação (JIANG et. al., 2016). Estes fatores afetam diretamente a qualidade do polímero produzido e também controlam o rendimento do processo.

A utilização de uma biomassa de baixo valor agregado como o lodo de esgoto

seria uma enorme inovação e tornaria mais viável o processo de produção dos biopolímeros. Jiang et. al. (2016) menciona que 50% do custo total da produção em qualquer bioprocessos é do substrato. Com este fator não encarecendo a produção é possível estudar melhores configurações em larga escala para melhorar a produtividade das plantas industriais.

Jiang et. al. (2016) comparou a produtividade encontrada em cinco anos de estudos sobre a produção dos PHAs e comparou diversas formas de produção. Foi possível verificar que a produção utilizando os ácidos graxos como substrato com o microrganismo *Cupriavidus necator* obteve a maior produtividade de P(3HB-co-3HV) em comparação com outros substratos.

A extração e separação dos polímeros afetam diretamente a qualidade do produto. Bengtsson et. al. (2010) realizou um processo de separação em escala laboratorial. Primeiro, esfriou-se a biomassa (a mistura do substrato com os microrganismos pós-estoque de PHAs) e em seguida é filtrada e a torta é lavada com clorofórmio. Posteriormente, o polímero é precipitado e é lavado com metanol e depois seco.

Kourmentza e Kornaros (2016) também descrevem a separação realizada em seu trabalho após experimentos de acúmulo de PHAs em ambientes com escassez ora de carbono ora de nitrogênio. A biomassa é centrifugada e liofilizada, os polímeros são extraídos da célula utilizando, como no caso anterior, o clorofórmio como solvente, posteriormente eles são filtrados, precipitados com metanol e secados.

A extração e purificação dos PHAs tem sido estudada com o intuito de otimizar a extração ao mesmo tempo em que se busca a reutilização dos microrganismos em uma corrente de reciclo (KUMAR et. al., 2019).

3.6. Biocrude

a) Definição

O petróleo bruto, ou crude oil em inglês, é um recurso fóssil, utilizado para energia, transportes e também em diversos produtos, como por exemplo as olefinas.

O biocrude é um óleo, que pode ser derivado de diversos tipos de processos químicos, de origem orgânica, desse modo, diversos tipos de resíduos orgânicos possuem a capacidade e possibilidade de serem transformados em biocrude.

Pode ser derivado de restos de madeira, serragem, microalgas, lodo de esgoto, esterco, entre diversas outras biomassas.

Idealmente, a utilização do biocrude seria a completa substituição nos crackers de petróleo, desse modo, todas as frações conhecidas como diesel, nafta e gás natural por exemplo, dariam origem a todos os produtos existentes na cadeia do petróleo de origem biológica. Portanto, olefinas, poliolefinas, componentes de lubrificantes, borrachas, tintas, adesivos, solventes, entre muitos outros produtos provenientes de uma petroquímica seriam não mais de origem fóssil. Outra via possível seria uma substituição parcial do petróleo nas refinarias, gerando produtos parcialmente de origem renovável. Aplicando-se o conceito de balanço de massa, é possível mensurar nos produtos finais a matéria-prima renovável, classificando-os de acordo com seu fóssil e renovável. Esse conceito é feito e verificado pela ISCC (International Sustainability & Carbon Certification), uma instituição independente que visa melhorar os processos de certificação que abrangem matérias-primas sustentáveis ao redor do mundo.

A abordagem do balanço de massa, conhecido como "mass balance approach", permite rastrear a quantidade e as características de sustentabilidade do conteúdo circular e/ou de base biológica na cadeia de valor e atribuí-lo com base em escrituração verificável, assim sendo uma alternativa mais viável, transparente e mais próxima de bioeconomia circular.

Entretanto, de acordo com Jarvis et. al. (2018), biocrudes provenientes de biomassas através da liquefação hidrotérmica geralmente possuem um teor de heteroátomos maior em comparação com o petróleo bruto fóssil, tornando-os imiscíveis com o petróleo fóssil e impossibilitando uma mistura dessas duas matérias-primas nas refinarias, assim sendo necessário um pré-tratamento do biocrude para a utilização de maneira integrada.

b) Comparação com o petróleo bruto e utilização atual

Para que o biocrude seja um substituto do petróleo, deve possuir uma composição a fim de garantir o mesmo potencial e densidade energética, no entanto, ele possui, intrinsecamente, diversos compostos orgânicos, compostos cíclicos contendo N, O ou ambos, como amidas, fenóis, ésteres, ácidos graxos que o diferenciam quimicamente do petróleo.

Mishra e Mohanty (2019) realizaram uma comparação entre o biocrude obtido

experimentalmente por eles através das HTLs de microalgas, de lodo de esgoto doméstico e da co-HTL de uma mistura de microalgas e lodo de esgoto. Todos os biocrudes produzidos resultaram em óleos ricos em carbono (73%–77%) e hidrogênio (9%–11%), eles foram comparados com o petróleo bruto em porcentagem de composição em massa e os resultados encontram-se na Figura 13.

Figura 13 - Tabela de comparação dos resultados experimentais de comparação entre biocrudes de diferentes matérias-primas

Propriedades	Biocrude de microalgas	Biocrude de lodo de esgoto	Biocrude de co-HTL (microalgas e lodo de esgoto)	Petróleo bruto
Rendimento (%)	33 ± 1.15	23 ± 1.73	39.26 ± 2.45	-
C (m%)	73.82 ± 1.03	75.3 ± 0.9	76.77 ± 1.05	83–87
H (m%)	9.01 ± 0.3	9.82 ± 0.37	10.6 ± 0.2	10–14
N (m%)	5.8 ± 0.1	4.71 ± 0.18	3.38 ± 0.1	0.1–2.0
S (m%)	0.43 ± 0.03	0.74 ± 0.03	0.4 ± 0.06	0.05–6.0
O (m%)	10.94 ± 0.09	9.43 ± 0.5	8.85 ± 0.3	0.05–1.5
H/C (mol/mol)	1.45	1.55	1.65	1.5–2
O/C (mol/mol)	0.11	0.09	0.09	< 0.02
N/C (mol/mol)	0.07	0.05	0.04	< 0.02

Fonte: Reproduzido com permissão de Mishra e Mohanty (adaptado, 2019)

Os autores encontraram, segundo a tabela de comparação, razões H/C dos biocrudes obtidos experimentalmente parecidas com o petróleo. As maiores divergências em relação à composição estão no teor de oxigênio e nitrogênio, o que aumenta as emissões de gases de nitrogênio quando em combustão, o restante do perfil do biocrude encontrado pelos autores foi semelhante ao perfil do petróleo fóssil.

Jarvis et. al. (2017) reitera a situação dos heteroátomos na composição dos biocrudes, afirmando que o teor destes excede o teor no petróleo assim como no óleo de xisto. Sobre a qualidade dos hidrocarbonetos, os autores apontam uma menor alquilação, deixando o biocrude mais semelhante ao óleo de xisto do que ao petróleo bruto.

As maiores vantagens do biocrude encontradas foram o menor teor de enxofre, limitando emissões de gases desse elemento que favorecem o efeito estufa e afirma o potencial desse biocombustível, e também um menor teor de fenol no biocrude obtido através do co-HTL, sendo menos tóxico.

Qian et. al. (2017) obtiveram biocrude através da liquefação hidrotérmica de lodo de esgoto alterando diversas variáveis de processo como a pressão interna do

reator e o solvente de recuperação, de todas as formas, o biocrude obtido por esses autores continha principalmente frações de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa e ácidos alifáticos. O melhor solvente de recuperação testado foi o diclorometano e também o clorofórmio, ambos solventes de média polaridade.

Shah et. al. (2020) afirmam que o lodo de esgoto tem provado seu grande potencial como matéria prima para a produção do biocrude devido ao seu baixo preço e fácil acessibilidade, assim como a qualidade do produto obtido através de estudos comparativos de composição afirma a eficiência do uso desse material.

Jarvis et. al. (2018) obtiveram experimentalmente biocrudes de microalgas e de lodo de esgoto a fim de realizar uma comparação entre os perfis de composição de cada matéria-prima. Os resultados mostraram que os hidrocarbonetos no biocrude de lodo de esgoto continham menor teor aromático que o petróleo bruto, se assemelhando mais ao óleo de xisto, porém com menos alquilação, já o biocrude de microalgas apresentou hidrocarbonetos menos alquilados e mais aromáticos.

Esses autores, assim como Mishra e Mohanty (2019) afirmam que o biocrude de lodo de esgoto possui maior teor de heteroátomos, tornando-o imiscível com o petróleo comum nas atuais refinarias. Ambos estudos defendem um pré-tratamento do biocrude isolado, como desnitração e desoxigenação catalíticas para a melhora da composição e providenciar um perfil mais parecido com o petróleo fóssil. Utilizando dessa alternativa de atualização catalítica, pode-se usar o biocrude como complemento do petróleo fóssil nas refinarias.

Jarvis et. al. (2017) realizaram um estudo comparativo do biocrude obtido através do HTL do lodo de esgoto com o petróleo cru e o óleo de xisto.

Esses autores defendem o hidroprocessamento catalítico do biocrude a fim de deixá-lo com menores teores de oxigênio e nitrogênio e permitir a mistura com o petróleo e realizar o craqueamento conjunto sem modificações no próprio cracker existente, podendo ser processados em produtos comuns como gasolina, diesel, nafta, combustível de aviação, entre outros.

Geralmente, segundo Jarvis et. al. (2017), o petróleo bruto e o óleo de xisto são compostos de hidrocarbonetos e espécies contendo nitrogênio, enquanto os biocrudes de HTL contém espécies ricas em oxigênio.

Em relação às matérias-primas, esses autores realizaram uma comparação entre o biocrude obtido de uma microalga da *Chlorella sp.* e do lodo de esgoto

doméstico primário a fim de compará-los entre si e entre o petróleo e o óleo de xisto. É afirmado que o lodo é um substituto mais econômico, de mais fácil acesso e não requer cultivo, do outro lado, as composições são semelhantes.

Em suma, de todas as análises e comparações feitas por todos os autores citados neste tópico, é de extrema importância a atualização catalítica do biocrude para elevar a composição deste óleo e o deixar mais próximo do petróleo, possibilitando o craqueamento nas refinarias. Sem uma desoxigenação e/ou desnitrogenação, sabe-se que o biocrude se comporta de maneira muito diferente no processo da refinaria, gerando hidrocarbonetos menores.

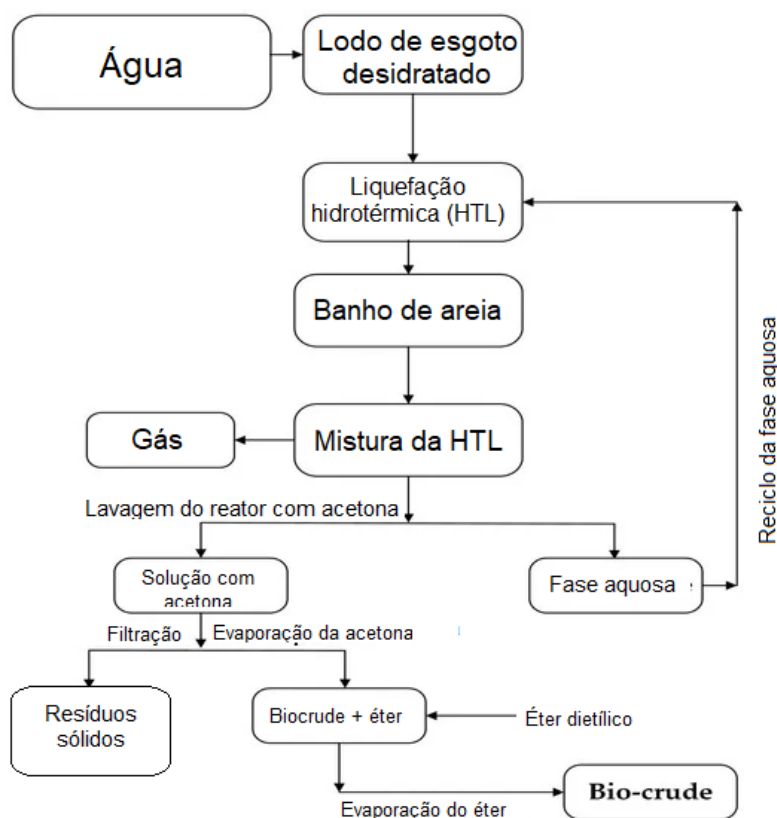
c) Bioprocesso e novas possibilidades

A tecnologia da liquefação hidrotérmica de biomassa para a obtenção de biocrude tem sido estudada desde o século passado, como publicado por Suzuki et. al. (1988). Este estudo buscou otimizar a conversão de lodo de esgoto em um óleo com elevada densidade energética no Japão, a fim de encontrar um melhor destino para esse resíduo com elevado potencial poluidor, concluindo-se que o melhor tipo de lodo para a mencionada finalidade era o primário ou a mistura dos lodos primário e secundário.

Jarvis et. al. (2018) afirma que a liquefação hidrotérmica (HTL) é um processo economicamente viável especialmente quando utiliza-se uma matéria-prima úmida, já que não é necessário para o andamento da conversão a remoção prévia de água, e é o principal e mais desenvolvido processo termoquímico de transformação de biomassa em óleos utilizados como combustível.

Além da liquefação hidrotérmica, o biocrude pode ser obtido através da pirólise (um processo de decomposição da biomassa conduzida em altas temperaturas) ou de reações mais complexas, como, por exemplo, reações de oligomerização, despolimerização e decomposição. De acordo com Shah et. al. (2020), devido ao seu grande teor de água, o melhor processo para a caracterização de biocrude através de lodo de esgoto é a liquefação hidrotérmica. Como mencionado anteriormente, esse fato justifica-se porque esse processo não vê dificuldade de conversão de biomassas com altos teores de umidade. Shah et. al. (2020) conduziu esse processo em escala laboratorial, com um reator de 41 mL, de acordo com o fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma do processo estudado



Fonte: Shah et. al., 2020 (adaptado)

Para obter a mistura resultante da HTL, o reator é lavado com acetona e, posteriormente, realiza-se uma filtração a vácuo para separar o resíduo sólido do biocrude separado com o solvente orgânico, opera-se uma evaporação para evaporar a acetona e então o biocrude é obtido depois de uma lavagem com éter dietílico.

O processo ocorreu em uma batelada; foram adicionados carbonato de potássio e ácido acético como catalisadores. Os reatores foram pré-pressurizados com gás nitrogênio a 15 bar e, posteriormente, submersos em banho de areia pré-aquecido a uma temperatura aproximada de 400°C.

Os autores explicam que, da mistura obtida do HTL, resulta uma corrente gasosa, que não é recuperada, e uma mistura sólido-líquido que é separada a fim de obter o biocrude por extração por um solvente orgânico, no caso, a acetona. A fase aquosa resultante do processo de separação é um efluente que contém compostos orgânicos dissolvidos, porém, esse efluente ainda carece de maiores estudos para sua caracterização, uma vez que a maior parte dos autores foca na recuperação do óleo e da energia do processo.

Shah et. al. (2020) mencionam estudos que caracterizaram quantitativamente esse efluente e encontraram majoritariamente compostos cíclicos e ácidos de cadeia curta, porém sem tentativa de recuperá-los, desse modo, a melhor alternativa atual encontrada para a utilização desse efluente tem sido como mostrado na Figura 15, como uma corrente de reciclo no reator. Na planta piloto testada, essa corrente resultou em um maior rendimento no processo na questão de conversão e recuperação do biocrude.

Depois da extração por solvente, recupera-se um efluente sólido, basicamente composto por cinzas e um baixo teor de carvão, e uma corrente de óleo, o biocrude final. De maneira geral, como demonstrado no processo conduzido por Shah et. al. (2020), a liquefação hidrotérmica é um processo com tecnologia promissora que ocorre a altas temperaturas (280 a 400°C) e pressões (10 a 35 MPa) a fim de converter qualquer tipo de biomassa única em um biocrude de alta qualidade. Os passos gerais dessa conversão são três: despolimerização dos componentes da biomassa, seguida de decomposição de monômeros de biomassa por clivagem, desidratação, descarboxilação e desaminação e, enfim, recombinação de fragmentos reativos (SNOWDEN-SWAN et. al.; 2017)

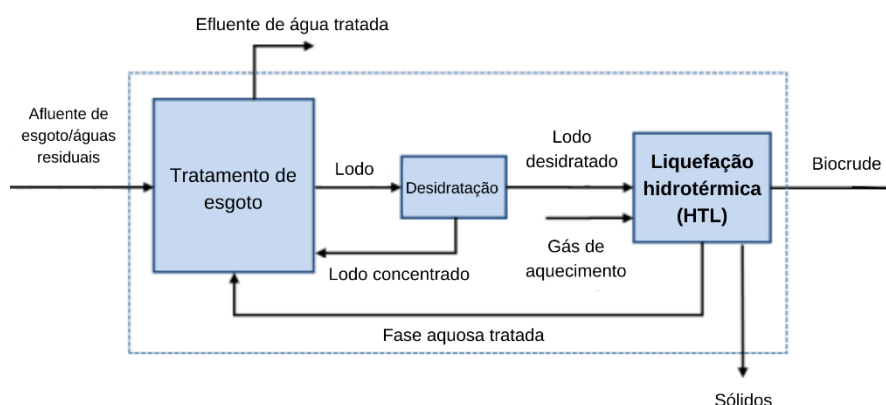
Shah et. al. (2020), que realizaram um estudo de conversão de co-HTL de esterco suíno e lodo de esgoto a biocrude, chegaram a algumas conclusões com a investigação do funcionamento do experimento a nível laboratorial.

As melhores condições de processo encontradas foram quando foi misturado ao esterco uma maior quantidade de lodo de esgoto, chegando a uma proporção 1:1, reafirmando a qualidade e as grandes vantagens da utilização do lodo de esgoto, sendo ele puro ou misturado.

Snowden-Swan et. al. (2017) realizaram um estudo extenso sobre o processo de HTL de lodo de esgoto para o Departamento de Energia do governo dos Estados Unidos. Esses autores usaram uma mistura de lodo primário e secundário. Essa mistura foi concentrada previamente através de uma centrifugação com agentes condicionantes. Ainda sobre a matéria prima escolhida, é reiterado o fato de o lodo de esgoto ser semissólido e não possuir muitas fibras, como seria o caso de restos de madeira e serragem, que são mais difíceis de serem bombeados para o reator, complicando a reação; dessa forma, o lodo não requer um pré tratamento muito específico ou caro.

No caso da planta projetada pelos autores mencionados, o gás de saída do reator é usado juntamente com gás natural para fornecer o calor necessário para o processo de conversão, esse efluente gasoso da HTL tem potencial para prover aproximadamente 20% do calor requerido e é composto de 92% de gás carbônico e 8% de gases C1-C5.

Figura 15 - Fluxograma simplificado do processo estudado



Fonte: Snowden-Swan et. al., 2017 (adaptado)

Os autores validaram, depois do estudo de construção da planta da Figura 15, que após a HTL, obtém-se a corrente de biocrude e a corrente de sólidos, cuja composição principal são cinzas e carvão como já mencionado, e o biocrude tende a aderir a essas partículas, portanto, deve-se estudar meios de separação líquido-sólido mais eficazes que a filtração, como por exemplo lavagem de sólidos, coalescedores.

Esse efluente sólido não apresentou altos teores de metais tóxicos ou perigosos para o meio ambiente de acordo com a validação dos autores, portanto ele pode ser descartado em aterros sanitários, porém, esse teor pode depender do tipo de lodo de esgoto utilizado, o que depende muito da região em que é coletado. Desse modo, é recomendado que os testes de metais como arsênio, chumbo, mercúrio, níquel, entre outros, sejam realizados periodicamente para validar os teores com a legislação local e manter a destinação correta sem perigos ambientais. Uma oportunidade além do descarte seria a recuperação de nutrientes desse efluente para a produção de fertilizantes.

Snowden-Swan et. al. (2017) chegou a alguns pontos a serem melhor

estudados e aprofundados no processo e no produto final, sendo eles um melhor desempenho da atualização do óleo por meio de catalisadores, como já mencionado, e gerar um método possível para alcançar o coprocessamento em uma refinaria de petróleo fóssil, são necessários também mais estudos na caracterização do biocrude e suas frações de destilação, quais seriam os teores de combustível de aviação, diesel, gasolina, gasoil, nafta, teores de octanagem, entre outras propriedades.

No quesito de matérias-primas plausíveis, além do lodo de esgoto e das microalgas mencionadas anteriormente, a utilização de esterco de gado e suínos também é amplamente estudada para a produção do biocrude.

Esterco de gado foi estudado por Awasthi et. al. (2019), porém, uma mistura de lodo de esgoto com esterco de suínos foi estudada por Toor et. al. (2020), obtendo resultados muito favoráveis. Xu et. al. (2018) realizaram uma comparação entre diferentes variáveis de processo na conversão do lodo de esgoto em biocrude e seus subprodutos, encontrando maiores vantagens em altas temperaturas, que, segundo os autores, melhora a qualidade do biocrude e o rendimento de gás a valores máximos a 340 °C e tempo de residência de dez minutos. Foi obtido um biocrude com frações leve e pesada, com alto teor de diversos tipos de componentes orgânicos.

Qian et. al. (2017) concluíram que um maior rendimento do processo de conversão do lodo ocorre quando o teor de água no mesmo é maior, além disso, a recuperação do biocrude se mostra muito mais proveitosa quando utilizados solventes apolares, os solventes polares tendem a recuperar mais hidrocarbonetos com maiores teores de heteroátomos devido a afinidade, portanto, ao utilizar solventes apolares, espera-se uma recuperação de um biocrude de maior qualidade, com menores razões N/C e O/C.

Os autores mencionados anteriormente, em sua maioria, convergem na ideia da atualização do biocrude para a melhora do seu potencial de destilação em frações conhecidas. Jarvis et. al. (2018) afirmam que os biocrudes hidrotratados cataliticamente, ou seja, hidrogênio e catalisadores heterogêneos atuando para a diminuição dos teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre, podem ser destilados a frações análogas às do petróleo bruto ou misturados a esse produto nas refinarias sem perda de especificação. Os autores ainda afirmam que os biocrudes tratados se assemelham mais ao petróleo nos quesitos de densidade, viscosidade e teor de umidade.

Como mencionado por Mishra e Mohanty (2019), o lodo de esgoto e a biomassa de microalgas derivadas do tratamento de águas residuais possuem grandes possibilidades e vantagens na produção dessa alternativa ao petróleo comum. Esses autores afirmam que, embora falte muito a ser explorado e estudado sobre essa finalidade do lodo de esgoto, ele pode ser utilizado como matéria-prima na liquefação hidrotérmica para a produção do biocrude, principalmente quando combinado com outros tipos de biomassas, como as microalgas. Além disso, a co-liquefação hidrotérmica de lodo de esgoto resulta em biocrude e um resíduo sólido que possui aplicações diversas como catalisador, material de construção, biossorção, entre outros usos em biorrefinaria em razão da sua composição possuir metais pesados transferidos do lodo (MISHRA, MOHANTY, 2019).

Mishra e Mohanty (2019) concluem que os desafios na produção do biocrude tendo o lodo de esgoto como matéria-prima se apresentam na composição desse material, uma vez que não possui um alto teor de material volátil, há presença de cinzas e outros elementos minerais, além da presença expressiva de heteroátomos. Para otimizar o processo via liquefação hidrotérmica, deve-se primeiramente otimizar a atualização catalítica do material, deixando-o com maior potencial, para assim, aprimorar os parâmetros de processo e realizar uma caracterização criteriosa do óleo resultante. O lodo de esgoto se provou uma matéria-prima com maiores vantagens que desvantagens, como mencionado anteriormente, possui uma fonte ininterrupta, não necessita de cultivo e é economicamente viável.

Em suma, provam-se necessários estudos mais aprofundados sobre a atualização e tratamento do biocrude para melhoria do perfil de destilação e inserção nas refinarias e posterior identificação das frações desse óleo visando a substituição de combustíveis e outros compostos.

4. DISCUSSÃO

4.1. O lodo de esgoto no Brasil e seu destino atual

O esgoto doméstico é o principal poluente de água nas áreas urbanas, como por exemplo o rio Pinheiros na cidade de São Paulo, que foi considerado como rio morto em 2013 por ser 80% constituído de esgoto segundo a Sabesp. O

gerenciamento e tratamento correto desses resíduos nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) bem como o saneamento básico para todos são soluções de grande complexidade porém necessárias para a população e o meio ambiente.

O tratamento de esgoto municipal e industrial possui diversas etapas e depende fortemente da composição e do nível de tratamento necessário. As ETEs conseguem, depois do tratamento adequado, devolver a água proveniente do esgoto com um elevado grau de pureza, porém, a destinação do lodo residual gerado nas ETEs é um desafio, de acordo com Pedroza et. al. (2013).

O lodo é um resíduo sólido do esgoto e possui composição variada, sendo a maior parte dela orgânica e é definido como os subprodutos sólidos das ETEs.

Pedroza et. al. (2013) estima que a produção de lodo no Brasil está entre 150 e 220 mil toneladas de matéria seca por ano, porém, de acordo com a organização Trata Brasil (uma Organização da Sociedade Civil de Interesse Público), apenas 55% da população brasileira têm rede de esgoto. Desse modo, a geração real de lodo seco estaria entre 270 e 400 mil toneladas ao ano e, de acordo com Martins et. al. (2021), no Brasil, estima-se um total de 5,8 bilhões de metros cúbicos ao ano de esgoto coletado e 4,5 de esgoto tratado.

Nas ETEs há geração do lodo primário, proveniente dos decantadores primários que separam o líquido e os sólidos orgânicos do esgoto bruto, e do lodo secundário, a biomassa proveniente do tratamento biológico do esgoto. A mistura desses lodos é feita frequentemente e é chamada de lodo misto, que seria o substrato das biorrefinarias.

A composição do lodo misto inclui 59-88% (m/v) matéria orgânica, cuja composição varia entre 50-55% carbono, 25-30% oxigênio, 10-15% nitrogênio, 6-10% hidrogênio e pequenas frações de fósforo e enxofre (RAHEEM et. al., 2017)

As ETEs realizam a separação do lodo sólido do resto do esgoto líquido, enquanto a parte líquida vai para tratamentos químicos e físicos, o lodo também é enviado para tratamento, a fim de reduzir seu volume e facilitar a disposição.

Os lodos primário e secundário gerados possuem hoje destinos como disposição em aterros sanitários, incineração ou como fertilizante, porém, para este último destino, segundo a Resolução CONAMA nº. 375/2006, para que o lodo de esgoto possa ser utilizado para fins agrícolas ele deve passar por processos de redução de patógeno.

A reciclagem agrícola desse lodo é atualmente a melhor solução para o resíduo devido a sua composição, repondo os nutrientes e matéria orgânica ao solo. As outras destinações como aterro sanitário e incineração podem iniciar alguns problemas ambientais como a geração de metano e gás carbônico, ambos gases do efeito estufa.

Além da resolução do Conama já mencionada, o lodo de esgoto também é regido pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, a Lei Federal no 12.305 de 2010.

Alguns dos principais objetivos da Lei estão resumidas no artigo sétimo:

- I - Proteção da saúde pública e da qualidade ambiental;
- II - Não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos;
- III - Estímulo à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços;
- IV - Adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais (...) (BRASIL, 2010)

Assim, como previsto em Lei, deve-se priorizar a redução e reutilização do lodo antes da disposição do material. As biorrefinarias do lodo de esgoto valorizariam o resíduo adotando biotecnologia e produzindo produtos sustentáveis e minimizando o impacto ambiental tanto da disposição do lodo quanto dos materiais que seriam produzidos com matérias-primas não renováveis sem essa alternativa.

4.2. Viabilidade e próximos passos

Com a presença de ETEs avançadas no Brasil, torna-se possível providenciar esse material de modo contínuo para uma biorrefinaria. Os produtos estudados possuem viabilidade de processo e também econômica, os AGVs possuem um mercado muito grande e já estabelecido e são essenciais para a indústria atual, os polihidroxicanoatos são estudados desde o século passado e guardam um potencial de revolucionar a utilização de plásticos pela humanidade e já é feito em larga escala, o biocrude ainda é um desafio de engenharia, sua utilização nas refinarias ainda tem que ser mais explorado porém significaria um passo importante para o planeta. Os três produtos provenientes de uma biorrefinaria de lodo de esgoto seriam alternativas altamente sustentáveis e de grande importância econômica para o país.

O tratamento e disposição do lodo representam altas despesas para as ETEs, desse modo, a utilização desse resíduo em uma planta dentro de um raio próximo de uma dessas estações representaria uma significativa diminuição de gastos, assim

como seria uma grande vantagem ecológica pois diminuiria a disposição desse resíduo em aterros ou corpos d'água. Um ponto importante para garantir o funcionamento de uma biorrefinaria de lodo de esgoto é a composição do mesmo, uma vez que ele é composto de água, materiais orgânicos, como carboidratos, e inorgânicos como cinzas, porém os teores e outros tipos de materiais como metais pesados variam de acordo com a região, tipos de tratamento e processos realizados, desse modo, é importante para a biorrefinaria estar perto de uma estação e garantir o fornecimento ininterrupto da matéria-prima. Deve-se garantir também um aprofundamento no estudo dos pré-tratamentos do lodo para garantir a sua plena utilização nos processos a fim de obter os produtos desejados de maneira constante e que garanta os padrões de qualidade do processo.

Do ponto de vista dos processos, todos os produtos estudados são fabricados com tecnologia existente e com condições de processo estudadas, podendo variar de acordo com a composição do lodo mencionada anteriormente.

Os ácidos graxos voláteis de cadeia curta não são produzidos atualmente através de biorrefinarias, há um incentivo feito pelos estudos apresentados e explorados nesse trabalho para o aprofundamento e implementação desse processo, já que foi concluído que é viável e por possuírem utilizações em diversas indústrias e um mercado estabelecido, aumentaria de forma notável a quantidade de produtos mais sustentáveis em circulação.

Os polihidroxicanoatos são produzidos e comercializados atualmente por diversas empresas mundialmente, como a italiana Bio-on, que tem uma produção anual de aproximadamente dez mil toneladas ao ano; porém, ela utiliza o lixo orgânico úmido, dentre outros materiais, como matéria-prima. Contudo, com todos os estudos apresentados anteriormente, conclui-se que seria sim possível a utilização também do lodo do esgoto, além disso, esses biopolímeros apresentam um papel fundamental a caminho de um futuro com plásticos sustentáveis e biodegradáveis.

O biocrude é um material mais complexo devido a sua utilização nas refinarias, porém, possui um potencial imenso a ser explorado pela comunidade científica a fim de melhorar toda a cadeia dominada hoje pelas petroquímicas. Reduzir o consumo de petróleo fóssil e ao mesmo tempo diminuir a emissão de um resíduo como o lodo de esgoto no meio ambiente com o objetivo de criar um material cujo valor ecológico é muito reconhecido como um substituto biológico do plástico fóssil é um processo

enriquecedor em diversas frentes e aspectos, que pode contribuir para um desenvolvimento sustentável do planeta.

A utilização do lodo, com toda sua disponibilidade no Brasil e as possibilidades dos processos, pode desenvolver a indústria brasileira em busca de maiores soluções sustentáveis para as produções atuais, a indústria petroquímica com a implantação de biorrefinarias de lodo de esgoto produzindo biopolímeros e também complementando ou substituindo o petróleo fóssil para a produção de plásticos com teor biológico seria de grande revolução, diminuindo o consumo de plásticos pelo mundo que vem sendo descartados incorretamente causando a poluição nos continentes e oceanos. As indústrias alimentícia e farmacêutica também seriam desenvolvidas utilizando ácidos graxos de fonte renovável, já que são ingredientes de inúmeros alimentos e cosméticos.

As soluções sustentáveis vindo das indústrias devem ser mais exploradas do que apenas bioenergia e biocombustíveis cujos valores são inestimáveis, porém deve-se pensar mais a fundo em produtos de maiores valores agregados e mais específicos e que impactam toda uma cadeia de valor.

5. CONCLUSÃO

A utilização certa de recursos e a disposição e gestão de resíduos provaram seus papéis fundamentais no combate à poluição do planeta, promovendo melhores saídas para questões ambientais vigentes que necessitam de atenção. A partir da revisão bibliográfica, pode-se entender que há inúmeras possibilidades revolucionárias provenientes de resíduos, reforçando o enriquecedor papel da bioeconomia circular na mitigação das mudanças climáticas e preservação dos recursos do planeta, uma vez que são gerados produtos mais sustentáveis e de baixos impactos ambientais sem maiores explorações de novos recursos a partir de matérias-primas normalmente de baixos valores agregados.

A alternativa obtida por exemplo pela Arkema para produção de polímeros não provenientes do petróleo indica a tendência na procura por materiais e soluções sustentáveis, assim como na indústria petroquímica, em que a busca por biorrefinarias para complementar as produções começou a adquirir maiores proporções e focos de pesquisa e desenvolvimento.

Em suma, acredita-se que a demanda por matéria-prima para produtos de base biológica superará a demanda por bioenergia no futuro, garantindo um espaço maior para as biorrefinarias e suas soluções. A utilização do lodo de esgoto no Brasil para a produção de materiais tão especiais e de altos valores agregados como os explorados neste trabalho se provam de enorme valor para a humanidade, para as indústrias e para a comunidade científica, devendo utilizar esse recurso para produções cada vez mais nobres e que tragam cada vez mais benefícios para o planeta e para a humanidade.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. G. E.; MARTINO, V.; POLLET, E.; AVÉROUS, L.; REIS, M. A. M. **Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: Effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity, composition and properties**, p. 66–76, 2011.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; DUMEIGNIL, F. **Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels**. De Gruyter, 2012.

AWASTHI, M. K.; SARSAIYA, S.; WAINAINA, S.; RAJENDRAN, K.; KUMAR, S.; QUAN, W.; DUAN, Y.; AWASTHI, S.K.; CHEN, H.; PANDEY A.; ZHANG, Z.; JAIN, A.; TAHERZADEH, M. J. **A critical review of organic manure biorefinery models toward sustainable circular bioeconomy: Technological challenges, advancements, innovations, and future perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019.

BENGTSSON, S.; PISCO, A. R.; JOHANSSON, P.; LEMOS P.; REIS M. A. M. **Molecular weight and thermal properties of polyhydroxyalkanoates produced from fermented sugar molasses by open mixed cultures**. Journal of Biotechnology, v. 147, p. 172-179, 2010.

BIO-ON. Bio-on.it. Disponível em: <<http://www.bio-on.it/production.php>>. Acesso em: 18 nov. 2022.

BRASIL, **Lei N° 12.305** de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). European Commission, (1996).

CARUS, M.; DAMMER, L. **The Circular Bioeconomy—Concepts, Opportunities, and Limitations**. Industrial Biotechnology, 2018.

CHERUBINI, F. **The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals**. 2010.

CLARK, J. H. **Green biorefinery technologies based on waste biomass**. Green Chemistry, 2019.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 375, 29 de Agosto de 2006. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 2006.

CRUTCHIK, D.; FRISON, N.; EUSEBI, A.L.; FATONE, F. **Biorefinery of cellulosic primary sludge towards targeted Short Chain Fatty Acids, phosphorus and methane recovery**. Water Research, 2018.

DIONISI, D.; SILVA, I. M. O. **Production of ethanol, organic acids and hydrogen: an opportunity for mixed culture biotechnology?**. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, p. 213–242. 2016.

Ellen MacArthur Foundation (EMF). Economic and business rationale for an accelerated transition, 2015. Disponível em: <https://www.werktrends.nl/app/uploads/2015/06/Rapport_McKinsey_Towards_A_Circular_Economy.pdf>. Acesso em: 10 de dez. 2022.

FRISON, N.; KATSOU E.; MALAMIS, S.; OEHMEN, A.; FATONE, F. **Environ Development of a novel process integrating the treatment of sludge reject water and the production of polyhydroxyalkanoates (PHAs)**. Sci. Technol., 2015.

JARVIS, J. M.; BILLING, J. M.; HALLEN, R. T.; SCHMIDT, A. J.; SCHAUB, T. M. **Hydrothermal Liquefaction Biocrude Compositions Compared to Petroleum Crude and Shale Oil**. Energy & Fuels, p. 2896–2906, 2017.

JARVIS, J. M.; ALBRECHT, K. O.; BILLING, J. M.; SCHMIDT, A. J.; HALLEN, R. T.; SCHAUB, T. M. **Assessment of Hydrotreatment for Hydrothermal Liquefaction Biocrudes from Sewage Sludge, Microalgae, and Pine Feedstocks**. Energy & Fuels, 2018.

JIANG, G.; HILL, D.; KOWALCZUK, M.; JOHNSTON, B.; ADAMUS, G.; IRORERE, V.; RADECKA, I. **Carbon Sources for Polyhydroxyalkanoates and an Integrated Biorefinery**. *International Journal of Molecular Sciences*, p. 1157, 2016.

KOURMENTZA, C.; KORNAROS, M. **Biotransformation of volatile fatty acids to polyhydroxyalkanoates by employing mixed microbial consortia: The effect of pH and carbon source**. *Bioresource Technology*, p. 388–398, 2016.

KUMAR, G.; KUMAR P. V., BHOSALE, R. R.; SHOBANA, S.; YOON, J-J.; BHATIA, S. K.; RAJESH BANU, J.; KIM, S-H. **A review on the conversion of volatile fatty acids to polyhydroxyalkanoates using dark fermentative effluents from hydrogen production**. *Bioresource Technology*, 2019.

LIU, C. C.; ZHANG, L. L.; AN, J.; CHEN, B.; YANG, H. **Recent strategies for efficient production of polyhydroxyalkanoates by micro-organisms**. *Letters in Applied Microbiology*, p. 9-15, 2015.

LIU, H.; HAN, P.; LIU, H.; ZHOU, G.; FU, B.; ZHENG, Z. **Full scale production of VFAs from sewage sludge by anaerobic alkaline fermentation to improve biological nutrients removal in domestic wastewater**. *Bioresource Technology*, p. 105– 114, 2018.

LONGO, S.; KATSOU, E.; MALAMIS, S.; FRISON, N.; RENZI, D.; FATONE, F. **A Recovery of volatile fatty acids from fermentation of sewage sludge in municipal wastewater treatment plants**. *Bioresource Technology*, v. 175, p. 436-444, 2015.

MARTINS, S. F.; ESPERANCINI, M. S. T.; QUINTANA, N. R. G.; BARBOSA, F. de S. **Análise econômica da produção de lodo de esgoto compostado para fins agrícolas na estação de tratamento de esgoto de Botucatu-SP**. *Energia na agricultura*, v. 36, p. 218–229, 2021.

MEHTA, N.; SHAH, K. J.; LIN, Y.-I.; SUN, Y.; PAN, S.-Y. **Advances in Circular Bioeconomy Technologies: From Agricultural Wastewater to Value-Added**

Resources. Environments, 2021.

MISHRA; S.; MOHANTY; K. **Co-HTL of domestic sewage sludge and wastewater treatment derived microalgal biomass – An integrated biorefinery approach for sustainable biocrude production.** Energy Conversion and Management, 2019.

MOŻEJKO-CIESIELSKA, J.; KIEWISZ, R. **Bacterial polyhydroxyalkanoates: still fabulous?.** Microbiological Research, 2016.

NIZAMI, A. S. et al. **Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries.** Bioresource Technology, v. 241, p. 1101-1117, 2017.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; DE SOUSA, J. F.; PICKLER, A. de C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. da C. **Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão.** Revista Liberato, p. 147–158, 2013.

QIAN, L.; WANG, S.; SAVAGE, P. E.; **Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge under Isothermal and Fast Conditions.** Bioresource Technology, 2017.

RAHEEM, A.; SIKARWAR, V. S.; HE J.; DASTYAR, W.; DIONYSIOU, D. D.; WANG, W.; ZHAO M. **Opportunities and Challenges in Sustainable Treatment and Resource Reuse of Sewage Sludge: A Review.** Chemical Engineering Journal, 2017.

RAMOS-SUAREZ, M.; ZHANG, Y.; OUTRAM, V. **Current perspectives on acidogenic fermentation to produce volatile fatty acids from waste.** Rev Environ Sci Biotechnol. v. 439–478, 2021.

SADHUKHAN, J.; SIEW NG K.; HERNANDEZ E. M. **Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis.** John Wiley & Sons, Ltd., 2014.

SCHAMBECK, C. M. **Recuperação de polímeros semelhantes ao alginato a partir**

de lodo biológico de esgoto: quantificação, caracterização e aplicação. Tese (Doutorado) - Curso Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

SHAH, A. A.; TOOR, S. S.; SEEHAR, T. H.; NIELSEN, R. S.; H. NIELSEN, A.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A. **Bio-Crude Production through Aqueous Phase Recycling of Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge.** *Energies*, v. 13, p. 493, 2020.

SINGHANIA, R. R.; PATEL, A. K.; CHRISTOPHE, G.; FONTANILLE, P.; LARROCHE, C. **Biological upgrading of volatile fatty acids, key intermediates for the valorization of biowaste through dark anaerobic fermentation.** *Bioresource Technology*, v. 145, p. 166–174, 2013.

SNOWDEN-SWAN, L. J., et. Al. **Conceptual Biorefinery Design and Research Targeted for 2022: Hydrothermal Liquefaction Processing of Wet Waste to Fuels.** United States, 2017.

SOLON, K.; VOLCKE, E.; SPERANDIO, M.; VAN LOOSDRECHT, M. **Resource recovery and wastewater treatment modelling.** *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019.

SOUSA, F.; et al. **A importância do bioetanol dentro do contexto brasileiro, comparação de sua síntese a partir de cana-de-açúcar e milho e bioetanol de segunda geração.** Embrapa, 2015.

STEGMANN P.; LONDO M.; JUNGINGER M. **The Circular Bioeconomy: Its elements and role in European bioeconomy clusters.** *Resources, Conservation and Recycling: X*, v. 6, 2020.

SUZUKI, A.; NAKAMURA, T.; YOKOYAMA, S.; OGI, T.; KOGUCHI, K. **Conversion of sewage sludge to heavy oil by direct thermochemical liquefaction.** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 21, p. 288– 293, 1998.

TOOR, S. S.; SHAH, A. A.; SEEHAR, T. H.; SADETMAHALEH, K. K.; PEDERSEN, T. H.; NIELSEN, A. H.; ROSENDAHL, L. A. **Bio-crude production through co-hydrothermal processing of swine manure with sewage sludge to enhance pumpability.** Fuel, 2020.

VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; BRDJANOVIC, D. **Anticipating the next century of wastewater treatment.** Science, v. 344, p. 1452–1453, 2014.

XU, D.; LIN, G.; LIU, L.; WANG, Y.; JING, Z., WANG, S. **Comprehensive evaluation on product characteristics of fast hydrothermal liquefaction of sewage sludge at different temperatures.** Energy, 2018.

ZACHAROF, M.; LOVITT, R. W. **Complex Effluent Streams as a Potential Source of Volatile Fatty Acids.** Waste Biomass Valor, 2013.