



### III-005 - AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO LIMITE DE LACTATO PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPRÓICO A PARTIR DO RESÍDUO DE ALIMENTOS

#### **Fabício Eduardo Silva de Lima<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Escola Politécnica de Pernambuco (POLI/ UPE). Mestrando em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFPE).

#### **Felipe Filgueiras de Almeida<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Civil pelo Centro de Tecnologia e Geociências (CTG/ UFPE). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFPE). Doutorando em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFPE).

#### **José Lucas Soares Victor<sup>(3)</sup>**

Aluno de Engenharia Civil pela Escola Politécnica de Pernambuco (POLI/ UPE).

#### **Osmar Luiz Moreira Pereira Fonseca de Menezes<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Civil (Magna cum Laude) pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre e Doutor em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFPE). Professor visitante pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

#### **Sávia Gavazza dos Santos<sup>(5)</sup>**

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Doutora em Engenharia Civil Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Professor visitante pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Professora Titular da Universidade Federal de Pernambuco. Professora Associada da Universidade de Toronto (*status only*).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. da Arquitetura, s/n - Cidade Universitária, Recife - PE, CEP: 50740-550 - Brasil - Tel: (81) 2126-8000 - e-mail: [fabricao.eduardo@ufpe.br](mailto:fabricao.eduardo@ufpe.br)

#### **RESUMO**

Em vista do crescente aumento da demanda global e dos desafios relacionados à escassez de recursos naturais, a produção sustentável de produtos químicos e biocombustíveis torna-se crucial. Um método biológico promissor é o alongamento da cadeia de carbono, através da plataforma carboxilato, realizado por vias bioquímicas, que convertem substratos com alta matéria orgânica em ácidos carboxílicos de cadeia média (ACCM), como o ácido caproico. Este último é amplamente utilizado em diversas indústrias, mas sua produção convencional apresenta desafios ambientais. O aproveitamento de resíduos alimentares para a produção de ácido caproico surge como uma alternativa sustentável e de alto valor agregado. No entanto, é crucial determinar a concentração limite adequada desses resíduos, pois altas concentrações podem levar à formação de ácido propiônico em detrimento do caproico ou algum composto pode inibir sua formação. Este trabalho tem por objetivo, avaliar a concentração limite adequada do resíduo de alimentos destilado para o alongamento da cadeia carbônica para o ácido caproico. Os resultados destacam que a produção máxima de ácido caproico foi alcançada com diluição a 40%, sendo produzido 66,98 mmol C L<sup>-1</sup>. Diluições menores apresentaram rendimentos superiores. A presença de etanol inibiu a formação de ácido propiônico, invalidando a hipótese de alongamento de cadeia ímpar na presença de lactato nas condições desse estudo. Estudos futuros deverão investigar possíveis compostos que inibem o processo de alongamento de cadeia, quando presente em grandes quantidades.

**PALAVRAS-CHAVE:** Resíduo de alimentos, Ácido caproico, Alongamento de cadeia, Ácidos carboxílicos e Plataforma carboxilato.

#### **INTRODUÇÃO**

Em virtude da demanda global em constante aumento e dos desafios associados à disponibilidade restrita de recursos naturais, a escassez de combustíveis e produtos químicos emerge como uma questão significativa.



(Warner, 2020). Dentre os métodos biológicos para a produção de subprodutos químicos de alto valor agregado e biocombustíveis, destaca-se o processo de extensão da cadeia de carbono, a partir da plataforma carboxilato. A plataforma carboxilato consiste na formação de produtos de valor agregado a partir de subprodutos com alta matéria orgânica. O alongamento da cadeia de carbono é alcançado mediante algumas rotas metabólicas, como, principalmente, a via  $\beta$ -oxidação reversa (RBO) e síntese dos ácidos graxos entre ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACC) e doadores de elétrons, resultando em ácidos carboxílicos de cadeia média (ACCM) (ex: caproico e caprilato) (Spirito et al., 2014).

Dentre os ACCM, o ácido caproico tem sido amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, incluindo a indústria de alimentos, cosméticos, farmacêutica e de polímeros. Normalmente, o ácido caproico é obtido através do craqueamento do petróleo ou extraído de óleos de plantas e animais. No entanto, sua produção em pequena escala e os possíveis impactos ambientais associados a essa prática são questões a serem consideradas (Yin, Wang, 2018). A busca por novas fontes sustentáveis para a fabricação de elementos químicos é importante para reduzir os impactos ambientais e promover a sustentabilidade. Nesse contexto, é essencial procurar por novas fontes de matérias-primas que sejam mais sustentáveis e ecologicamente responsáveis (Zhang *et al.*, 2022).

O desperdício de alimentos tem aumentado de forma alarmante em todo o mundo, representando um desafio significativo para a segurança alimentar e a sustentabilidade ambiental, cerca de 40% da fração orgânica do resíduo sólido urbano é constituída de Resíduos de Alimentos (RA) (FAO, 2019; Karmee, 2016). O resíduo de alimentos contém diversos componentes, como lipídios, carboidratos, proteínas, cinzas, lignina, aminoácidos, fosfatos, vitaminas e extrativos (como ceras e carboidratos de baixo peso molecular) (Matsakas *et al.*, 2014; Sharma *et al.*, 2021). Esses resíduos podem ser utilizados como matéria prima na produção de subprodutos químicos com alto valor agregado, a partir do alongamento de cadeia (Chen *et al.*, 2017). Várias pesquisas têm explorado o aproveitamento de resíduos alimentares como base para a síntese de ácido caproico, utilizando o processo de alongamento da cadeia de carbono em diferentes cenários fatoriais. Um exemplo desses estudos é representado pelo trabalho conduzido por Jiang (2013).

Um aspecto de notável importância no contexto do processo de alongamento da cadeia para a síntese do ácido caproico, mediante a utilização do lactato como doador de elétrons, é a necessidade de avaliar cuidadosamente a concentração limite adequada. Tal consideração é essencial, uma vez que a acumulação excessiva desse substrato pode induzir à formação de ácido propiônico, em detrimento do ácido butírico, resultando na formação de ácido enântico, devido ao caráter par do processo de alongamento de cadeia (Prabhu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2023).

## OBJETIVOS

Objetivo principal:

Avaliar a concentração limite adequada do resíduo de alimentos destilado para o alongamento da cadeia carbônica para o ácido caproico.

Objetivos específicos:

- I. Fazer uma revisão literária relativa às vias e condições de produção e de ácido caproico a partir do resíduo de alimentos.
- II. Caracterizar o substrato.
- III. Determinar a diluição ideal do substrato para produção de ácido caproico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira etapa do projeto foi feita a hidrólise ácida do resíduo de alimentos, utilizando uma concentração de 1,5% de ácido sulfúrico, 15% de carga de sólidos, 1 hora de tempo de processo e 127 °C de temperatura, conforme especificado por Abreu (2022). Posteriormente, foi realizada a etapa da fermentação alcoólica do hidrolisado ácido através de leveduras. Por fim, a partir do resíduo fermentado foi realizada a destilação de

parte do etanol obtido, a partir de um evaporador rotativo, sendo o cenário descrito por Romão (2011), 1 hora de tempo de processo, 80 °C de temperatura e 80 rotações por minuto.

Em relação à segunda etapa, a partir do destilado de resíduo de alimentos foi feita a avaliação da concentração limite adequada para o alongamento da cadeia carbônica para o ácido caproico, sendo realizado um experimento para a avaliação da melhor concentração para o alongamento. Para tal experimento, foram utilizados 5 cenários de diluição: 1:1 (Não diluído - ND), 4:5 (80%), 3:5 (60%), 2:5 (40%) e 1:5 (20%), em duplicata, a partir de microcosmos de 120 mL com volume de reacional de 65 mL, onde foi utilizado como inóculo a manipueira (1g SSV/L). Os microcosmos foram mantidos com temperatura de 35 °C e agitação de 100 rpm. O rendimento da reação foi calculado a partir Romans-Casas *et al.* (2021), sendo a razão entre a quantidade efetivamente produzida e a quantidade que poderia ter sido produzida teoricamente, com base no consumo de substrato.

Quanto a etapa analítica dos experimentos, as caracterizações físico-químicas de DQO e Sólidos Voláteis Totais de todos os produtos foram feitas de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods (AWWA, 1998), já para as análises de cátions e íons foram utilizados cromatógrafos de íons (modelo Dionex ICS-1100, cátions; modelo Metrohm 930 Compact IC Flex, ânions). Já a medição de hidrogênio, metano e dióxido de carbono foi realizada por meio de um cromatógrafo a gás (modelo Shimadzu GC-2014) utilizando o método descrito em Adorno e Tomita (2014).

Os AGV foram medidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA) modelo 7890A. Uma coluna Agilent DB-WAXETR (30m X 0,53 mm, 1,0 micron) foi usada para quantificar os ácidos. Os parâmetros são os seguintes: Temperatura do Injetor: 250°C; Volume de injeção: 2 uL; Modo de injeção: Split 10:1; Gás de arraste: Hidrogênio; Fluxo: 1 mL/min; Temperatura do Detector: 300 °C; Rampa de temperatura: Temperatura inicial de 100°C por 1 minuto, seguida de 8°C/min até 150°C por 1 minuto e 35°C/min até 200°C por 1 minuto. Cada corrida durou 11 minutos.

Os açúcares foram medidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Shimadzu, Kyoto, Japão) modelo LC-20AT com detector de índice de refração (RID). Uma coluna Aminex HPX-87H separou os compostos para análise de ácido carboxílico (Bio-Rad, Hercules, CA, EUA) em temperatura de forno de 40°C com fluxo de 0,6 mL/min de ácido sulfúrico 5mM como fase móvel e 20 uL de volume de injeção.

## RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA: PRODUÇÃO DO DESTILADO DE RESÍDUO DE ALIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO INICIAL

Inicialmente, foram produzidos 10 L de hidrolisado a partir de 150 g de resíduos de alimentos ressecados e triturados. Após a filtração, o volume foi reduzido para 8,83 L, com um rendimento de 88,3%. Na etapa seguinte, envolvendo fermentação alcoólica e nova filtração, o volume foi reduzido para 7,48 L, resultando em um rendimento de 84,71% para esta fase, totalizando 74,8% de rendimento para todo o processo até então. Finalmente, na etapa de destilação, foram obtidos 540 mL de etanol hidratado e 6,90 litros de subproduto destilado, conhecido como vinhaça de resíduo de alimentos.

A tabela 1 apresenta o resultado das caracterizações físico-químicas do fermentado de resíduo de alimentos e do destilado de resíduo de alimentos:

**Tabela 1: Caracterizações físico-químicas**

Parâmetros	Fermentado de Resíduo de alimentos	Destilado do fermentado do Resíduo de alimentos
DQO bruta	102.227,57±4997,08	81.079,57±2661,065
Sólidos Totais (ST) (mg ST.L <sup>-1</sup> )	86.895±487,90	88.576,67±1039,45
Sódio (mg.L <sup>-1</sup> )	252.599	225.082
Amônio (mg.L <sup>-1</sup> )	11.466	12.996
Potássio (mg.L <sup>-1</sup> )	35.390	34.784



Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	30.150	36.765
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	10.613	14.761
Cloreto (mg.L <sup>-1</sup> )	651	1.275
Fosfato (mg.L <sup>-1</sup> )	1.047,50	1.170,50
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	22.937,50	21.086,50

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado demonstra um DQO elevada, porém reduzida em 20,07% com o processo de destilação. Um dado a ser observado com atenção é a concentração de sulfatos que apesar de uma leve diminuição com a destilação ultrapassou 20 mg.L<sup>-1</sup>. Exceto a DQO o processo de destilação manteve as demais caracterizações estatisticamente inalteradas.

A tabela 2 apresenta o resultado das caracterizações de açúcares e álcoois do hidrolisado ácido, fermentado e destilado de resíduo de alimentos:

**Tabela 2: Caracterizações de açúcares e álcoois**

Açúcares e álcoois (mg.L <sup>-1</sup> )	Hidrolisado ácido do resíduo de alimentos	Fermentado do resíduo de alimentos	Destilado do resíduo de alimentos
Sacarose	2674	0	0
Glicose	28903,279	0	0
Lático	4344,346	9538,96	11099,274
Acético	227,86	980,94	1221,239
1,3 propanodiol	37,861	58,763	99,063
propanoico	498,503	956,026	1103,093
etanol	0	24615,495	8360,636
Butanoico	0	111,203	195,471

Fonte: Elaborado pelo autor

Diante das concentrações de lactato e etanol, é visto que o alongamento de cadeia carbônica para ácidos carboxílicos de cadeia média e longa é possível através de rotas metabólicas, como por exemplo a beta oxidação reversa ou a síntese de ácidos graxos, onde esses elementos são utilizados como doadores de elétrons.

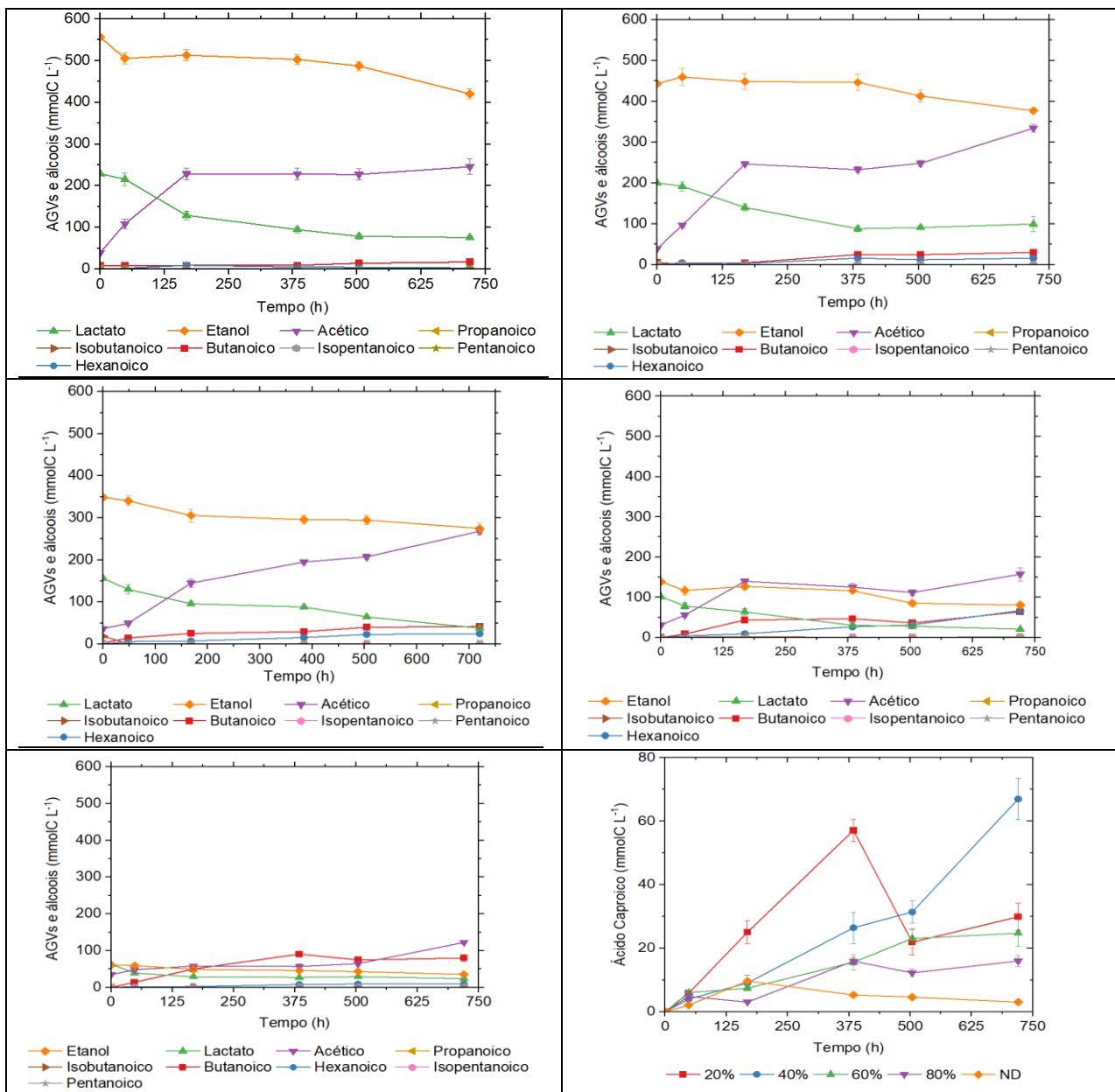
## RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA: PRODUÇÃO DO DESTILADO DE RESÍDUO DE ALIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO INICIAL

A Figura 1 apresenta o resultado das caracterizações físico-químicas do fermentado de resíduo de alimentos e do destilado de resíduo de alimentos.

Os resultados revelam que a produção máxima total de ácido caproico foi alcançada às 720 horas de diluição a 40%, resultando em 66,98 mmol C L<sup>-1</sup>. Considerando a conversão estequiométrica teórica dos substratos (lactato e etanol) para ácido caproico, observa-se que o rendimento da reação foi de 68,5% em relação ao rendimento teórico esperado, caso houvesse a conversão completa em caproico do substrato que foi consumido.

A diluição de 20% revelou a segunda maior produção de ácido caproico, atingindo um pico de 57,01 mmol C L<sup>-1</sup> ao longo de 384 horas, o rendimento desse microcosmo nesse ponto específico alcançou 66,0%, porcentagem bastante próxima da diluição de 40%. Nas demais diluições, 60%, 80% e ND, os rendimentos foram menores, registrando-se 18,4%, 13,6% e 1,5%, respectivamente.

Torna-se evidente que o rendimento da produção de ácido caproico em relação ao substrato é ligado à diluição. Exceto os microcosmos de 20 e 40% que tiveram rendimento muito próximo um do outro, provou-se que microcosmos mais diluídos apresentaram rendimentos superiores para essa produção. A questão sobre essa relação pode ser vista a partir da investigação da presença de algum composto não identificado na vinhaça do resíduo de alimentos, que em determinadas concentrações parece inibir o alongamento de cadeia.



**Figura 1: Produção e consumo de AGVs e álcoois: (a) Reator não diluído; (b) Diluição 4:5; (c) Diluição 3:5; (d) Diluição 2:5; (e) Diluição 1:5; (f) Resumo da produção de ácido caproico por microcosmo**

Também é evidenciado que houve conversão substancial entre os substratos e a formação de ácido butanoico, precursor do ácido caproico, que apesar de não existir inicialmente, foi produzido em todos os microcosmos e antecedeu a produção de caproico, sendo a sua maior produção na diluição de 20%, com 90,52 mmol C L<sup>-1</sup>, sua produção e rendimento, todavia, foi diminuindo em relação a diluições maiores, com o comportamento semelhante ao que aconteceu com o ácido caproico.



O destino para o ácido caproico consumido, deve ser justamente a sua conversão de retorno ao butanoico, tendo em vista que em concentrações maiores que  $20 \text{ mmol C L}^{-1}$  o caproico pode se tornar tóxico para os próprios microrganismos que o produziram por alongamento anteriormente. Tal toxicidade, entretanto, pode variar em relação às condições do ambiente, como pH e os tipos de microrganismos, pois geralmente culturas abertas têm uma sensibilidade menor em relação às variações. Esse fato pode explicar o motivo produção de caproico ter caído logo após atingir  $60 \text{ mmol C L}^{-1}$  no microcosmo de maior diluição (20%).

Em sistemas de alongamento de cadeia carbônica, os substratos (lactato e etanol) são convertidos uma parte em acetato, transformando-se em aceptores de elétrons e outra parte em doadores de elétrons. Essa conversão também seguiu a mesma ordem em relação à diluição dos outros compostos, obtendo-se 49,32% de rendimento na reação de 20%. Entretanto, dos compostos formados pela fermentação, foi o que obteve e média, o maior rendimento, 32,12%.

Nenhuma das diluições produziu ácido propiônico, o que invalida a hipótese de alongamento de cadeia ímpar na presença de lactato, a partir de uma rota conhecida como via do acrilato. Nessa via, o lactato normalmente é convertido primeiramente em ácido propiônico e, posteriormente, em ácido pentanoico. Essa ausência pode ser explicada pela relação molar média entre o lactato e o etanol, de aproximadamente 1:0,4, indicando que a presença de etanol pode inibir a formação de ácido propiônico. Essa via costuma ocorrer apenas na ausência quase total de etanol, quando apenas o lactato atua como doador inicial de elétrons, o que acaba por favorecer essa rota concorrente (Dong *et al.*, 2023). Outra explicação pode ser dada a isso é a composição dos microrganismos presentes no inóculo, que não tinham a capacidade de fazer o alongamento pela rota do acrilato. Os resultados também corroboram com Wu *et al.* (2018), que indicaram que a presença simultânea entre etanol e ácido láctico como doadores de elétrons, pode permitir a conversão dos substratos em ácidos carboxílicos de cadeia média, pois há limitações quando há apenas um doador de elétrons.

## CONCLUSÕES

Após a realização do trabalho, constatou-se que a maior produção de ácido caproico foi obtida após 720 horas de diluição de 40%, atingindo nível de concentração de  $66,98 \text{ mmol C L}^{-1}$ . Diluições menores exibiram rendimentos consideravelmente mais elevados de ácido caproico, enquanto diluições maiores resultaram em rendimentos significativamente mais baixos. Isto ocorre porque os níveis de concentração foram considerados fatais para os microrganismos que constituem a cultura e, conseqüentemente, levam à reconversão em ácido butanoico; portanto, níveis baixos são mais vantajosos do que concentrações elevadas no que diz respeito à produtividade.

A formação de acetato e ácido butanoico resultou parcialmente dos substratos lactato e etanol; com o primeiro desempenhando o papel de aceitador de elétrons, enquanto o último atua como doador de elétrons. O ácido propiônico não foi produzido em nenhuma das diluições, sinal que torna inválida a hipótese de alongamento ímpar da cadeia na presença de lactato. Esta situação deve-se ao etanol presente, pois pode ter um efeito inibitório na formação de ácido propiônico. Além disso, esta situação também é influenciada pela natureza dos microrganismos no inóculo.

Existe a possibilidade de que investigações futuras possam revelar um composto não reconhecido na vinhaça dos resíduos alimentares. O mesmo composto parece inibir o alongamento da cadeia quando presente em níveis específicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adorno, M. A. T.; Tomita, I. Desenvolvimento e validação de método para determinação de nitrogênio, hidrogênio, metano e gás carbônico por CG / DCT. Natal. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, 2014. Disponível em: <<http://www.sbq.org.br/37ra/cdrom/resumos/T2239-1.pdf>>
- Abreu, Í. B. S. **Produção de bioetanol com resíduo de alimentos: avaliação de hidrólises ácida, enzimática e fermentação com diferentes leveduras**. 2022. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em tecnologias energéticas e nucleares do Nordeste, Universidade Federal de Pernambuco, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/44987>>. Acesso em: 10 Jan. de 2024.



3. AWWA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Water Works Association and Water Environmental Federation**, Washington DC, 1998.
4. Chen, H.; Ding, Y.; Cong, N. T.; Dou, B. Dupont, V. Ghadiri, M.; Williams, P. T. A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. **Renewable Energy**, v. 36, p. 779-788, 2011.
5. Dong, W. et al. **Caproic acid production from anaerobic fermentation of organic waste - Pathways and microbial perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, 1 abr. 2023.
6. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. The state of food and agriculture: Moving forward on food loss and waste reduction. Roma, 2019.
7. Jiang, J. et al. Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 525–530, 2013.
8. Karmee, S. K. Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 945–953, 2016.
9. Maintinguer, S. I. *et al.* Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4309–4317, 2008.
10. Matsakas, L. et al. Utilization of household food waste for the production of ethanol at high dry material content. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2014.
11. Prabhu, R.; Altman, E.; Eitemana, M. A. Lactate and acrylate metabolism by *Megasphaera elsdenii* under batch and steady-state conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 78, n. 24, p. 8564–8570, dez. 2012.
12. Romans-Casas, M., Blasco-Gómez, R., Colprim, J., Balaguer, M. D., & Puig, S. (2021). Bio-electro CO<sub>2</sub> recycling platform based on two separated steps. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105909>
13. Romão, B. B. **Produção de etanol por hidrólise ácida de melão de soja**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em engenharia química, Universidade Federal de Uberlândia, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15167>. Acesso em: 10 Jan. de 2024.
14. Sharma, P. *et al.* Sustainable processing of food waste for production of bio-based products for circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 325, n. January, p. 124684, 2021.
15. Spirito, C. M. *et al.* Chain elongation in anaerobic reactor microbiomes to recover resources from waste. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 27, p. 115–122, 2014.
16. Warner, J. Prosperity without Growth: Foundations for the Economy of Tomorrow. **The European Legacy**, v. 25, n. 2, p. 231–233, 2020.
17. Wu, Q. et al. Upgrading liquor-making wastewater into medium chain fatty acid: Insights into co-electron donors, key microflora, and energy harvest. **Water Research**, v. 145, p. 650–659, 15 nov. 2018.
18. Yang, G.; wang, J. Various additives for improving dark fermentative hydrogen production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.95, p. 130–146, 2018.
19. Zhang, K. et al. Hybrid electron donors of ethanol and lactate stimulation chain elongation in microbial electrosynthesis with different inoculants. **Renewable Energy**, v. 202, p. 942–951, 1 jan. 2023.
20. Zhang, Y. et al. Production of n-caproate using food waste through thermophilic fermentation without addition of external electron donors. **Bioresource Technology**, v. 343, 2022.