

GLICEROL RESIDUAL DA USINA PILOTO DE BIODIESEL DO IFBA – CAMPUS PAULO AFONSO: ANÁLISE DO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO MEDIANTE CONVERSÃO EM BIOGÁS E ETANOL

F. A. Nascimento^{1,2}, P. N. A. Vicente¹, R. A. Nink^{1,2}

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – Campus Paulo Afonso

² Grupo de Pesquisa em Meio Ambiente e Energia

RESUMO

Devido a diversos fatores, principalmente os ambientais, o biodiesel tem se destacado como um dos combustíveis alternativos mais viáveis e por isso tem recebido uma atenção especial. Apesar de ser seguro, renovável e ambientalmente benéfico, a viabilidade econômica do glicerol está comprometida em razão da elevada geração de glicerol como subproduto. Assim, este trabalho consistiu numa análise das alternativas energéticas resultantes do aproveitamento do glicerol, mediante a conversão em biogás e etanol. Ambas as tecnologias foram analisadas sob os aspectos de eficiência energética, *fitness* ambiental, viabilidade técnica e econômica. A produção de biogás a partir do glicerol apresenta baixa eficiência energética devido à perdas durante o processo, porém o uso deste resíduo como adjuvante na

decomposição anaeróbica de outros resíduos (esgoto doméstico, dejetos industriais e agrícolas) é um aspecto ambientalmente relevante. Já a conversão do glicerol em etanol resulta numa eficiência energética superior à obtida mediante a conversão em biogás, possibilitando a autossuficiência, em termos de energia elétrica, da Usina Piloto de Biodiesel. Há de se pontuar ainda o balanceamento neutro da emissão de gases estufa e a redução das emissões de elementos tóxicos, tais como CO e NOx. Os resultados dessa revisão poderão servir como base para elaboração de uma proposta de aproveitamento energético da glicerina oriunda da produção de biodiesel em Usinas Pilotos com fins didáticos.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Propanotriol, Bioconversão, Energia.

Residual glycerol from Biodiesel Pilot Plant of IFBA - Campus Paulo Afonso: analysis of its recovery for energetic proposes by conversion to biogas and ethanol.

Due to several factors, mainly the environmental ones, biodiesel has been standing out as the most viable alternative fuel and so has received special attention. Although it is safe, renewable and environmentally beneficial, the glycerol economic viability is compromised due to the high generation of glycerol as byproduct. This study consisted in an analysis of the energetic alternatives resulting from the reuse of glycerol by the conversion into biogas and ethanol. Both technologies were analyzed from the aspects of energy efficiency, environmental fitness, technical and economic feasibility. Biogas production from glycerol has low energy efficiency due to losses during the conversion process, but the use of this byproduct as an

adjuvant to anaerobic decomposition of different wastes (sewage, industrial and agricultural wastes) comes to a relevant environmental appeal. On the other side, conversion of glycerol into ethanol results in an energetic efficiency higher than the conversion into biogas, giving place to an electricity auto-sufficiency of the Biodiesel Pilot Plant. One has to take into consideration the neutral balance of emissions of the greenhouse gases and the reduction of the toxic elements, such as CO and NOx. The result of this review will serve as a basis for development of an energy recovery proposal for glycerin derived from biodiesel plants with didactic purpose.

KEY-WORDS: Biodiesel, Propanetriol, Bioconversion, Energy.

Glicerol residual da Usina Piloto de Biodiesel do IFBA – *Campus Paulo Afonso*: análise do aproveitamento energético mediante conversão em biogás e etanol.

1. INTRODUÇÃO

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é uma molécula orgânica pertencente à família dos alcoóis, dotado de três grupos hidroxila. É um líquido incolor, viscoso, higroscópico, de sabor doce, inodoro e não tóxico, além de ser solúvel na água e facilmente biodegradado (KENAR, 2007; PAGLIARO et al. 2007; ZHOU et al, 2008; BEATRIZ et al, 2011; BARBOSA, 2009). O glicerol é o subproduto mais abundante decorrente das reações de transesterificação que ocorrem durante os processos de síntese oleoquímica e de produção de biodiesel (KENAR, 2007; ZHOU et al, 2008).

Estima-se que, para cada tonelada de biodiesel produzida, gera-se 0,1 toneladas de glicerol resultante. O Brasil produz atualmente 2,6 bilhões de litros de biodiesel por ano, resultando em cerca de 260 mil toneladas de glicerol residual (MOTA et al, 2009, BUENO & SILVA, 2012; VASCONCELOS, 2012). Apesar de ser um composto largamente empregado por indústrias de higiene pessoal e cosmética, a disponibilidade de glicerol é muito superior à demanda, fazendo deste um mercado desequilibrado (BEHR et al, 2008). Logo, a viabilização comercial de biodiesel deve obrigatoriamente passar pelo consumo da quantidade extra de glicerina.

Diversas possibilidades de utilização do glicerol residual da produção do biodiesel têm sido analisadas e o seu emprego na geração de energia tem se mostrado um campo promissor de investigação científica. O glicerol apresenta características peculiares que o tornam uma excelente alternativa energética, tais como pressão de vapor extremamente baixa, atoxicidade, não ser volátil e não ser inflamável a baixas temperaturas (GUPTA & KUMAR, 2012). O propanotriol possui também razoável densidade energética, em torno de 6,26 kWh/L, sendo superior ao etanol (5,44 kWh/L) e ao metanol (4,04 kWh/L). É também capaz de operar em concentrações de até 98,9% de combustível, devido à sua ótima capacidade de oxidação (ARECHEDERRA et al., 2007; ARECHEDERRA & MINTEER, 2009).

Com relação ao seu poder calorífico, o glicerol contém cerca de 16 MJ/kg de energia química, equivalente à aproximadamente 1/3 da energia química contida em combustíveis nobres, tais como o querosene (42,8 MJ/kg) e a gasolina (44,4 MJ/kg) (METZGER, 2007). Neste contexto, o presente trabalho objetivou analisar duas formas de aproveitamento energético do glicerol mediante bioconversão em metano (biogás) e etanol no contexto da Usina Piloto de Biodiesel do

IFBA – Campus Paulo Afonso. Tais informações são relevantes para o estabelecimento de uma proposta de desenvolvimento sustentável desta usina piloto.

2. CARACTERÍSTICAS DA PLANTA PILOTO DE BIODIESEL DO IFBA – CAMPUS PAULO AFONSO

A usina piloto de biodiesel está localizada na Unidade II – Sal Torrado do IFBA Campus Paulo Afonso, município de Paulo Afonso – Bahia. Trata-se de um modelo da BRASBIO Engenharia Industrial, cujo objetivo de funcionamento é majoritariamente didático, a ser empregado em atividades de ensino, pesquisa, extensão e inovação no setor de biocombustíveis. O galpão onde será instalada a usina piloto ocupa uma área construída de 368,12 m². A demanda elétrica total das instalações de processo é equivalente à 39 kW.

A planta possui uma capacidade produtiva de 2.500 L/dia (ou 912.500 L/ano) de biodiesel quando em pleno funcionamento, mas com uma capacidade produtiva inicial planejada de apenas 288 ton/ano, correspondendo a uma produção de aproximadamente 900 L/dia (328.500 L/ano), com a consequente obtenção de 90 L/dia ou 32.850 L/ano de glicerol residual (aprox. 41,5 ton/ano). A demanda energética projetada para a usina, dadas as estimativas de produção, é de aproximadamente 122.900 kWh/ano.

A usina dispõe de tanques de armazenamento destinados à acomodação do biodiesel, óleo vegetal e álcool, além de tanque de armazenamento de glicerina bruta com capacidade de armazenamento de 14.500 litros; e tanque para acomodação da glicerina purificada com capacidade de 11.500 litros, com uma área de extravasamento de 14 m².

3. CONVERSÃO DO GLICEROL EM BIOGÁS

Uma das alternativas para reaproveitar e agregar valor ao glicerol é usá-lo como substrato em reatores anaeróbios para produção de energia renovável a partir do metano, principal constituinte do biogás (50% a 75% em volume) (VIANA, 2011). O gás metano é um hidrocarboneto inodoro e incolor que tem sua formação atômica representada por um tetraedro

apolar contendo 1 (um) átomo de carbono e 4 (quatro) átomos de hidrogênio (CH₄).

O metano é um gás altamente inflamável. Sua reação de combustão completa apresenta altos valores exotérmicos: cerca de 280 mil calorias ou 1170 mil joules. A combustão parcial deste elemento pode desprender na atmosfera altos volumes de monóxidos de carbono (CO). No entanto, caso não ocorra a combustão do metano e este se dissolva na atmosfera, sua contribuição para o aquecimento global é 21 vezes maior que a do gás carbônico (BAIRD, 2002; VLASSIS et al, 2011; VIANA, 2011). Portanto, é crucial observar os parâmetros de queima do metano a fim de minimizar seus impactos ambientais.

O uso do glicerol se mostrou eficiente ao incrementar a produção de biomassa e biogás durante a transformação de alguns dejetos tais como lodo de esgoto, frações de resíduos sólidos urbanos, água de processamento de batatas em grandes indústrias, água utilizada em grandes matadouros, esterco bovino e suíno, dejetos de aves poedeiras (KOLEŠÁROVÁ et al, 2011). Dessa forma, o glicerol pode ser usado de forma mais ampla, aumentando sua demanda e as possibilidades metodológicas para produção de biogás, além de diminuir significativamente o impacto ambiental gerado por esses dejetos.

Segundo VIANA et al (2012), o biogás produzido em um sistema anaeróbio digerindo glicerol residual pode ser utilizado, por sua vez, para geração de energia térmica ou elétrica. O desempenho energético, bem como sua eficiência, dependem de algumas variáveis importantes que estão intrinsecamente ligadas ao tipo de matéria-prima que passa pela transesterificação durante o processo de produção de biodiesel. Os parâmetros de biodegradação e de potencial de produção de metano (PPM) são ótimos julgadores do processo global da transformação de glicerol em biogás, pois variam de forma considerável de acordo com os grãos ou sementes utilizados. Para fins paramétricos, utilizando alguns tipos diferentes de oleaginosas no processo de transesterificação e um processo único de digestão anaeróbica do glicerol, observou-se que existiu uma variação entre o PPM e a biodegradação total que foram justificados por algumas variáveis presentes na composição físico-química do glicerol, tais como: pH, porcentagem de cinzas, pureza, umidade e taxa de matéria orgânica não glicérica.

Num experimento conduzido por VIANA et al. (2012), foi utilizado glicerol residual oriundo da transesterificação do óleo de mamona pura, óleo de soja puro, óleo de canela puro e óleo misto de soja e de semente de algodão (taxa 3:2). Os resultados demonstraram que os valores de biodegradabilidade variaram entre 65,9% e 85,6% e o PPM de 0,221 a 0,322 litros de CH₄ gerados

a partir de um grama de glicerol. A maior taxa de biodegradabilidade foi do glicerol obtido a partir da transesterificação do óleo de canola, devido à sua alta pureza. O maior PPM foi observado no glicerol obtido do óleo da mamona que, mesmo tendo o menor teor de pureza, apresentou um PPM de 0,322 devido à presença de grande porcentagem de material orgânica não glicérica.

No estudo conduzido por BABA et al (2013), tratou-se da análise energética do metano produzido a partir do glicerol residual (47% de pureza) da produção de biodiesel, tendo como matéria prima o óleo de cozinha usado, e do incremento observado no crescimento de placas de grama quando fertilizadas com o lodo proveniente da biodegradação do glicerol. Utilizando-se de um biodigestor de 50m³ com 30m³ de volume trabalhável, foram acrescentados 1000 Kg de esterco bovino fresco juntamente com 10 m³ de água. Outros insumos foram acrescentados à mistura, junto a uma taxa crescente de glicerol a fim de se determinar a concentração ideal deste subproduto na mistura. O experimento foi conduzido a uma temperatura constante de 35°C e durou 18 meses.

Num outro experimento, conduzido por LEITÃO et al (2011), utilizou-se um reator anaeróbico de manta de lodo e fluxo ascendente tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), em escala laboratorial. Ao reator foram adicionadas uma carga orgânica volumétrica (COV) de 10kg DQO/m³/dia, glicerol residual com 80% de pureza e outros insumos vitais para a biodegradação, resultando na produção de 61,5 L/dia de biogás com concentração média de 60% de metano. Empregando-se os parâmetros estabelecidos por VIANA (2011), pode-se inferir que, nesse processo, foi possível produzir cerca de 0,300 m³ de CH₄/kg de glicerol, resultando, teoricamente, num retorno de 200kW térmicos por tonelada de glicerol convertido em metano.

Analisando os dados de obtenção energética relativa à queima do metano observa-se que, para fins estritamente energéticos, os processos de biodigestão e obtenção de biogás a partir do glicerol residual se mostram relativamente ineficientes. Em um reator anaeróbio com potencial de conversão de 0,221 m³ de CH₄ / kg de glicerol, recupera-se 0,083 kW de energia para cada quilograma de glicerol transformado em metano e queimado posteriormente (a queima produz 0,375 kW/m³).

A geração elétrica de energia a partir do biogás parte do princípio de que o calor gerado pela queima deste gera a movimentação mecânica do motor. Este pode ser, portanto, o combustível principal em motores, turbinas a gás ou microturbinas. Para conhecer a sua eficiência e capacidade de produção é necessário identificar alguns parâmetros do biogás, tais como: sua vazão, composição química e poder calorífico. Dotados da quantificação destes parâmetros, pode-se ainda dimensionar o processo de pré-tratamento do biogás, como a remoção de H₂S (ácido sulfídrico) e da umidade,

com o propósito de evitar danos aos equipamentos da instalação e, assim, aumentar seu poder calorífico (COELHO, 2006).

Se considerarmos o poder calorífico inferior do biogás de $6,5 \text{ kWh/m}^3$, a eficiência de conversão do biogás em energia elétrica com grupos geradores (motores ciclo Otto) de aproximadamente 25% (CCE, 2000) e a taxa de produção de metano relacionado ao glicerol de $0,220 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kg}$, é possível inferir que para produzir 1 kWh de energia são elétrica, necessários 2,80 kg de glicerina residual biodigeridos. Assim, com 1,0 kg de glicerina residual, após digestão anaeróbica, obtém-se 0,357 kWh de energia elétrica. Uma estimativa de geração de energia elétrica pode ser construída considerando a recuperação energética de $0,083\text{kW/kg}$ de glicerol. Para a usina piloto de biodiesel, seria possível gerar cerca de 34.445 kWh/ano de eletricidade, cerca de 28% do total do consumo projetado para a referida planta.

A conversão do glicerol em biogás acarreta perdas energéticas consideráveis, tanto para a geração de energia térmica quanto elétrica, quando comparada à queima direta do glicerol (ver Maturana, 2011). Há que se considerar, no entanto, os aspectos ambientais de ambos os processos. Normalmente, a biodigestão do glicerol ocorre associada a algum outro material orgânico residual como forma de incrementar o processo anaeróbico de biodigestão. Assim, a biodigestão do glicerol residual pode servi para o tratamento complementar de outros tipos de resíduos orgânicos, tais como esgoto, dejetos agrícolas e domésticos ou ainda lodo industrial. O glicerol pode compor proporções 1:1 nos biodigestores, ou ainda ser empregado como um adjuvante indispensável para a geração de metano a partir de outros resíduos orgânicos em maior quantidade.

4. CONVERSÃO DO GLICEROL EM ETANOL

Considerando os processos fermentativos para produção de etanol, o glicerol é uma das fontes de carbono mais promissoras, tendo desempenho superior ao observado para açúcares comumente empregados na fermentação, tais como glicose e xilose. O glicerol não é apenas abundante, mas o seu elevado estado de redução química acarreta um aumento nas taxas de produção de químicos, tais como o etanol, o succinato e os propanedíois, os quais têm sua produção, a partir de xilose e glicose, limitada pela disponibilidade de redutores equivalentes (YAZDANI & GONZALEZ, 2007; DURNIN et al, 2008; DHARMADI et al, 2006).

A fermentação do glicerol por microrganismos é mediada por uma rota bioquímica com duas vias, que resulta na formação dos intermediários glicolíticos di-hidroxicetona (DHA) (**Figura 1**). Este intermediário pode ser convertido à di-hidroxicetona fosfato (DHAP), então em fosfoenolpiruvato e, em seguida em piruvato. O piruvato pode ser transformado em ácido fórmico por algumas linhagens de *Escherichia coli*, por exemplo, ou ser fermentado a etanol para regeneração dos intermediários NAD (MOAT et al, 2002; GONZALEZ et al, 2008).

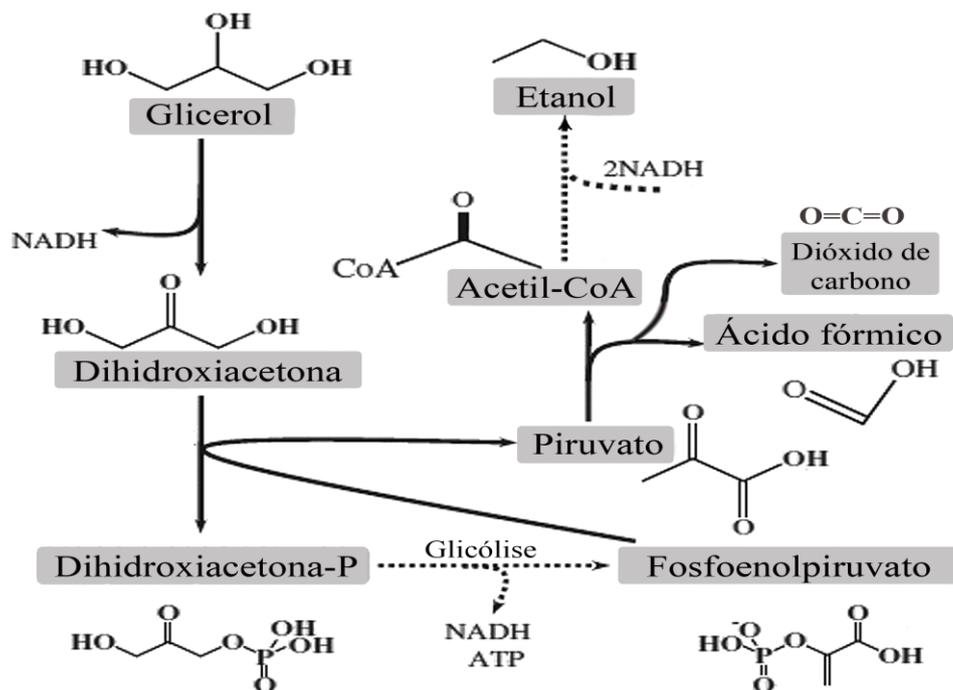


Figura 1. Rotas bioquímicas de produção de etanol via fermentação do glicerol. A oxidação do piruvato a etanol pode resultar na coprodução de CO₂ ou de CH₂O₂. Fonte: modificado de Gonzalez et al. (2008).

Outra vantagem da fermentação alcoólica do glicerol é que o etanol gerado pode ser empregado não apenas como um combustível renovável, ou como aditivo suplementar de outros combustíveis (a exemplo da gasolina), mas também como um reagente na produção do próprio biodiesel. O etanol é empregado para dissolução do catalisador durante o processo de transesterificação dos ácidos graxos para conversão em biodiesel. A geração de etanol a partir do glicerol, um subproduto da produção do biodiesel, e a sua utilização na própria produção do biodiesel, claramente beneficiaria a indústria deste biocombustível (FANG et al, 2010). DORADO

et al (2006) apontam que o aproveitamento correto do glicerol pode reduzir os custos de produção de biodiesel em até 6,5%.

A conversão do glicerol em etanol tem atraído a atenção de diversos pesquisadores. JARVIS et al (1997) conseguiram obter etanol a partir da fermentação da glicerina utilizando uma linhagem de *Klebsiella planticola* oriunda do estômago de cervo vermelho. Este microrganismo atingiu níveis de conversão de 30mmol/L. TEMUDO et al (2008), empregando culturas mistas de microrganismos em meio alcalino, conseguiram determinar que as condições limitantes do substrato foram o principal fator de influência sobre a formação do etanol. Sob estas condições, mais de 60% do substrato foi convertido em etanol e ácido fórmico a uma taxa de 1:1.

DHARMADI et al (2006), constataram que *Escherichia coli* pode fermentar glicerina anaerobicamente, dependendo do pH do meio. Após 48 horas de crescimento, o glicerol foi totalmente consumido, sendo que o etanol respondeu por cerca de 80% (em mol) dos produtos gerados na fermentação, sendo o restante eliminado na forma de CO₂. CHAUDHARY et al (2011), empregando uma cepa de *E. coli* MG1655 num reator de membrana, obtiveram um produção de 0,38g de etanol por grama de glicerol fermentado.

ROSSI et al (2012), por sua vez, isolaram uma linhagem de *Klebsiela pneumoniae* capaz de produzir, cerca de 6,1g de etanol para cada litro de glicerol fermentado, com um rendimento médio de 0,14 mol/mol sob condições anaeróbicas, demonstrando um interessante potencial em termos de bioprocessos. Já ITO et al (2005), empregaram uma cepa de *Enterobacter aerogenes* HU-101 em meio sintético suplementado e constataram que o glicerol purificado foi consumido após apenas 24 horas, atingindo um rendimento de geração de etanol equivalente a 0,8 mol/mol de glicerol. Estes pesquisadores mostraram, no entanto, que a utilização de uma matriz cerâmica porosa como material de suporte para fixar as células microbianas em um reator de fluxo contínuo, permitiu um rendimento médio de produção de etanol de 0,85mol/mol empregando-se glicerol cru, sem qualquer tratamento prévio.

Empregando-se tal rendimento médio de 0,85mol/mol para a conversão do glicerol cru em etanol, estima-se que seria possível produzir aproximadamente 22.354,24 L/ano de etanol na usina piloto do IFBA. Sabendo-se que a energia de 1 L de etanol é equivalente a 6,5 kWh (NGUYEN et al, 2007; SALLA et al, 2010), tem-se que o etanol gerado a partir do glicerol seria suficiente para gerar 145.302,56 kWh/ano, suficientes para atender à demanda da usina piloto com uma sobra

energética de 18%, que poderia ser repassada à distribuidora local ou empregada para atender a demanda de outros setores da instituição. No entanto, vale ressaltar que, neste cálculo, não foi incluída a demanda de energia elétrica da destilação do etanol.

Em termos ambientais, a conversão do glicerol em etanol parece ser benéfica, uma vez que ambos combustíveis são verdes e com emissões nulas de gases estufas, pois são oriundas de fontes renováveis. De acordo com VIANNA et al (2005), o etanol é o combustível com menores índices de emissão de dióxido de carbono, produzindo 0,69 kg de CO₂/kWh de energia gerada; e 1,9 kg de CO₂/kg de etanol consumido, sendo inferior aos valores calculados para a gasolina, diesel, biodiesel e gás natural.

Adicionalmente, o etanol é um combustível praticamente isento de outros componentes, o que resulta em uma combustão mais limpa, com melhor qualidade ambiental que a gasolina, por exemplo. A formação de NO_x durante a combustão, depende da temperatura da combustão, portanto, das condições operacionais do motor. A adoção de estratégias de intervenção na combustão nos motores movidos a etanol permitem reduzir drasticamente as emissões do NO_x (VIANNA et al, 2005).

Do ponto de vista técnico/tecnológico, o IFBA – Campus Paulo Afonso dispõe de uma Planta Piloto de Produção de Bioetanol, especializada na fermentação de matérias-primas amiláceas (amido) para conversão em etanol, com capacidade de produção equivalente à 120 L/dia. Essa planta piloto poderia operar conjuntamente com a Planta Piloto de Biodiesel, recebendo e fermentando glicerol residual (tanto bruto quanto purificado), resultando, após a destilação, em etanol. Este álcool assim produzido poderia ser empregado tanto para geração de energia, quanto para iniciar um novo ciclo de produção de biodiesel, atuando como solvente do catalisador empregado na transesterificação dos lipídeos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos glicéricos são gerados em quantidades significativas durante a transesterificação dos triglicerídeos para produção do biodiesel e faz-se necessário estabelecer novas formas de agregar valor a esse resíduo, otimizando a eficiência do processo de produção e reduzindo os impactos da sua disposição final. Assim, as formas de aproveitamento energético ora elucidadas,

despontam como alternativas interessantes para as usinas de biodiesel sejam em relação aos aspectos econômicos, tanto como socioambientais. As alternativas de aproveitamento energéticos descritas neste trabalho estão resumidas na **Figura 2**.

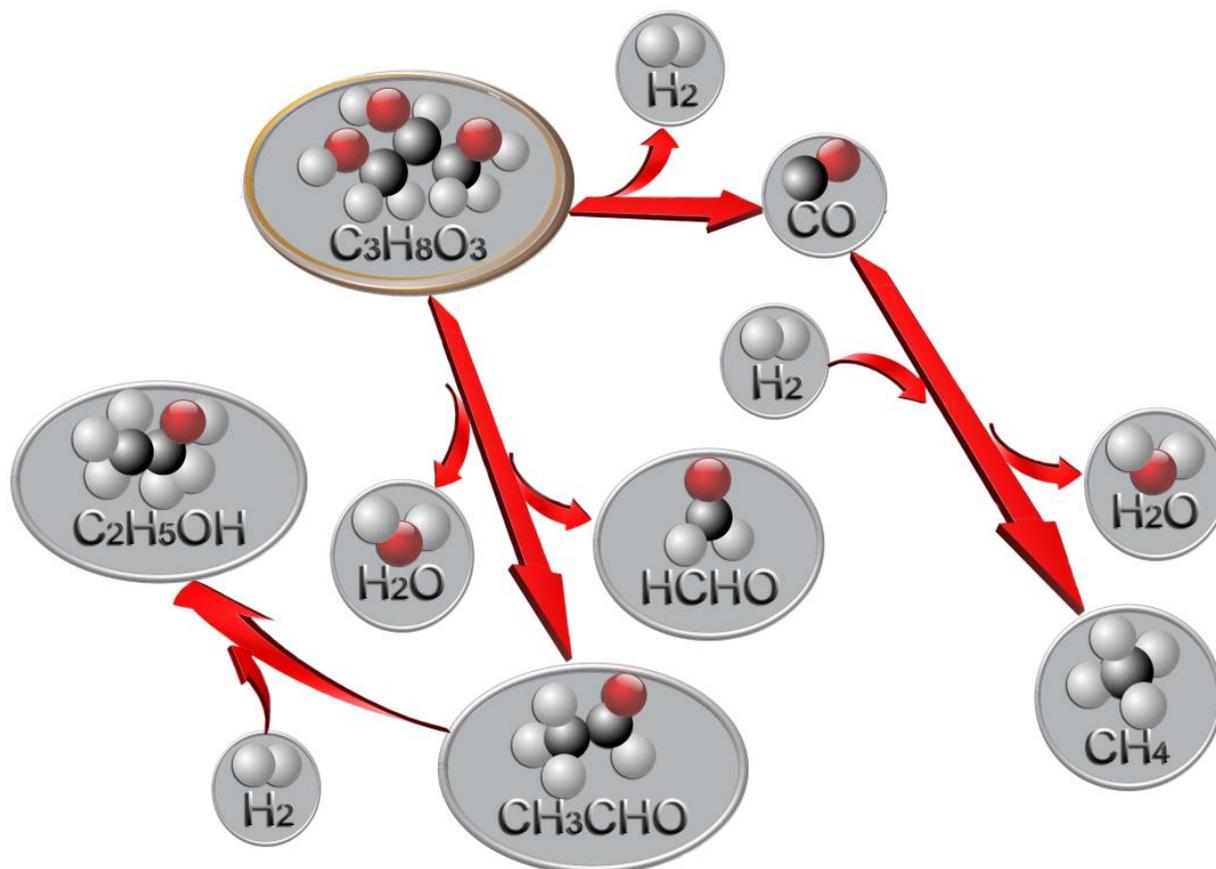


Figura 2. Rotas bioquímicas resumidas da conversão do glicerol em metano (CH_4) via biodigestão e em etanol (C_2H_5OH) via fermentação alcoólica.

Dentre as formas de aproveitamento energético ora elucidadas, a produção de biogás oferece um valor energético muito baixo quando comparado à possibilidade de pirólise direta do glicerol. Entretanto, é interessante destacar a possibilidade de agregar outros resíduos à orgânicos aos biodigestores conjuntamente ao glicerol, agregando valor a esta metodologia do ponto de vista ambiental.

A transformação em etanol, por sua vez, oferece atrativos em termos energéticos e ambientais, pois se trata de um processo capaz de suprir as necessidades energéticas da usina, com emissão neutra de gases estufa e reduzidas quantidades de material particulado e NO_x . A conversão em etanol pode fazer uso da planta piloto de bioetanol já presente no IFBA – Campus Paulo

Afonso, reduzindo eventuais custos com a aquisição de novos equipamentos industriais. Vale ressaltar que o etanol pode ser usado não somente para a geração de energia, mas também como reagente na produção do biodiesel, fazendo desta conversão e reuso um círculo virtuoso.

Há que se pontuar ainda a importância dessas estratégias no contexto pedagógico do IFBA como instituição de ensino, pois estes diferentes métodos de emprego do glicerol residual podem ser ferramentas importantes para a realização de aulas práticas relativas aos cursos técnicos de Biocombustíveis e Eletromecânica e ao curso de graduação em Engenharia Elétrica.

Apesar de não figurar como um combustível ideal, os resíduos de glicerol podem ser usados como fontes energéticas para a geração de energias térmica e elétrica que podem ser empregadas em proveito da própria usina, ou gerar excedentes que podem ser repassados à concessionária de eletricidade local, acarretando uma vantagem estratégica ao possibilitar uma otimização da integração energética. O uso do glicerol como fonte de energia na própria usina elimina os custos com transporte deste resíduo e reduz a dependência de combustíveis fósseis e eletricidade externa para o processamento do biodiesel.

6. AGRADECIMENTOS

O autor Fabiano Almeida Nascimento agradece ao CNPq e ao IFBA pelas bolsas de Iniciação Científica recebidas nos interstícios 2013/2014 e 2014/2015.

7. REFERÊNCIAS

1. ARECHEDERRA, R.L. et al. 2007. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. *J. Power Sources*, 173(1), 156-161
2. ARECHEDERRA, R.L.; MINTEER, S.D. 2009. Complete oxidation of glycerol in an enzymatic biofuel cell. *Fuel Cells*, 1: 63–69.
3. BABA, Y. et al. 2013. Anaerobic digestion of crude glycerol from biodiesel manufacturing using a large-scale pilot plant: Methane production and application of digested sludge as fertilizer. *Biores. Biotech.*, 140: 342-348.

4. BAIRD, C. Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.
5. BARBOSA, C.R. 2009. Avaliação do glicerol proveniente da fabricação do biodiesel como substrato para produção de endotoxinas por *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis*. Dissertação. (Mestrado em Biotecnologia Industrial), UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP.
6. BEATRIZ, A., et al. 2011. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nov.*, 34(2): 306-319.
7. BEHR, A. et al. 2008. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chem.*, 10(6): 13-30.
8. BUENO, T.P; SILVA J.D. 2012. Obtenção e aproveitamento do glicerol durante a produção de biodiesel em um aparato experimental de escalada de bancada a partir de óleos de girassol e soja descartados. *Rev. M. Amb. e Sustent.*, 1: 61-72.
9. CCE - Centro para Conservação de Energia. Guia Técnico do Biogás. Ed. JE92 Projectos de Marketing Ltda, Algés, 2000.
10. CHAUDHARY, N. et al. 2011. Biosynthesis of ethanol and hydrogen by glycerol fermentation using *Escherichia coli*. *Adv. Chem. Eng.Sci.*, 1: 83-89.
11. CHIODO, V. et al. 2010. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. *Appl.Catal. (A: General)*, 381:1-7.
12. COELHO, S. T. et al. 2006. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. In: Anais do 6º Encontro de Energia no Meio Rural. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100070&lng=en&nrm=abn. Acesso em: 17. Jun. 2014.
13. DHARMADI, Y. et al. 2006. Anaerobic fermentation of glycerol by *Escherichia coli*: a new platform for metabolic engineering. *Biotech. Bioeng.*, 94(5): 821-829.
14. DORADO, M.P. et al. 2006. An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain. *Renew. Ener.*, 31: 1231-1237.
15. DURNIN, G. et al. 2008. Understanding and harnessing the microaerobic metabolism of glycerol in *Escherichia coli*. *Biotech. Bioeng.*, 103(1): 148-161.

16. FANG, X., et al. 2010. Glycerol (byproduct of biodiesel production) as a source for fuels and chemicals – Mini review. *The Open Fuels & Ener. Sci. J.*, 3: 17-22.
17. GONZALEZ, R. et al. 2008. A new model for the anaerobic fermentation of glycerol in enteric bacteria: trunk and auxiliary pathways in *Escherichia coli*. *Metabol. Eng.*, 10: 234– 245.
18. GUPTA, M.; KUMAR, N. 2012. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. *Renew. Sustain. Ener. Reviews*, 16: 4551–4556.
19. ITO, T. et al. 2005. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing waste discharged after biodiesel manufacturing process. *J. Biosci. Bioeng.*, 100(3): 260-265.
20. JARVIS, G.N. et al. 1997. Formate and ethanol are the major products of glycerol fermentation produced by a *Klebsiella planticola* strain isolated from red deer. *J. Appl. Microbiol.*, 83: 166-174.
21. KENAR, J.A. 2007. Glycerol as a platform chemical: sweet opportunities on the horizon? *Lipid Technol.*, 19(11): 249-253.
22. KOLESÁROVÁ, N. et al. 2011. Utilization of biodiesel by-products for biogas production. *J. Biomed. Biotech.*, vol. 2011. 15 pp.
23. LEITÃO, R. C. et al. 2011. Produção de biogás a partir do glicerol oriundo do biodiesel. EMBRAPA - Comunicado Técnico 180. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/917900/1/COT11018.pdf>. Acesso em: 12/Jun. 2014.
24. MATURANA, C. A. Y. 2011. Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.
25. METZGER, B. 2007. Glycerol combustion. (Master Thesis). North Carolina State University.
26. MOAT, A.G. et al. 2002. *Microbial Physiology*. 4^a Ed, New York, Wiley.
27. MOTA, C. J. A. et al. 2009. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. *Quim. Nova*, 32(3): 639-648.
28. NGUYEN, T.L.T. et al. 2007. Full chain energy analysis of fuel ethanol from cassava in Thailand. *Environ. Sci. Tech.*, 14(11): 4135–4142.

29. PAGLIARO, M. et al. 2007. From glycerol to value-added products. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 4434-4440.
30. ROSSI, D.M. et al. 2012. Bioconversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol and ethanol by isolated bacteria from environmental consortia. *Renew. Ener.*, 39: 223-227.
31. SALLA, D.A. et al. 2010. Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). *Rev. Bra. Eng. Agr. Amb.*, 14(4): 444-448.
32. TEMUDO, M.F. et al. 2008. Glycerol fermentation by (open) mixed cultures: A chemostat study. *Biotech. Bioeng.*, 100(6): 1088-1098.
33. VASCONCELOS, Y. 2012. Resíduos bem vindos. *Pesq. Fapesp*, 196: 58-63.
34. VLASSIS, T. et al. 2002. Anaerobic treatment of glycerol for methane and hydrogen production. *GLOBALNEST Jour.* Vol. 14 No. 2: 149 – 156.
35. VIANNA, J. N. S. et al. 2005. Reduction of pollutants emissions on SI engines - accomplishments with efficiency increase. *J. Braz. Soc. Mech. Sci.*, 28(3): 217-222.
36. VIANA, B. M. 2011. Produção de biogás a partir do glicerol oriundo do biodiesel. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.
37. VIANA, B. M. et al. 2012. Biodegradability and methane production potential of glycerol generated by biodiesel industry. *Wat. Sci. Tech.*, 66.10.
38. YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. 2007. Engineering *Escherichia coli* for the eficiente conversion of glycerol to ethanol and co-products. *Metab. Eng.*, 10: 340-351.
39. ZHOU, C.H. et al. 2008. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 37(3): 527-5.